

Wydział Inżynierii Środowiska

Politechnika Wroclawska

Rozprawa doktorska

Zastosowanie procesu Fentona do stabilizacji

odpadów z przemysłu mięsnego

mgr inż. Anna Janda

Promotorzy pracy:

prof. dr hab. inż. Tadeusz Marcinkowski

prof. dr hab. inż. Małgorzata Kabsch-Korbutowicz

Wrocław, 2022r.

PODZIĘKOWANIA

Pani profesor Małgorzacie Kabsch-Korbutowicz oraz doktor Emilii den Boer – za przejęcie opieki nad realizacją niniejszej rozprawy.

Ani Solipiwno-Pieścik – za podzielenie się swoją wiedzą z zakresu chemii oraz pomoc w interpretacji wyników.

Siostrze Iwonie – za wsparcie merytoryczne z zakresu wiedzy rolniczej.

Wszystkim pracownikom laboratoryjnym katedry K40, a w szczególności Kasi, Ani, Lucynie i pani Ani – za wdrożenie w prace laboratoryjne oraz pomoc w wykonaniu niektórych analiz i oznaczeń.

Mojej rodzinie i przyjaciołom oraz Adamowi – za nieustanne wsparcie okazywane podczas realizacji studiów doktoranckich oraz w czasie tworzenia tej pracy.

Niniejszą pracę dedykuję profesorowi Tadeuszowi Marcinkowskiemu.

Dziękuję za wszystko...

STRESZCZENIE

Wzrost produkcji żywności, w tym mięsa i produktów pochodnych, wiąże się z powstawaniem coraz większych ilości odpadów organicznych. Wysoka zawartość wody i frakcji organicznej w odpadach z przemysłu mięsnego powoduje, że stwarzają one poważne zagrożenie sanitarne, przez co wymagają odpowiedniego przetwarzania.

Celem pracy było określenie skuteczności chemicznej stabilizacji odpadów poubojowych jako metody alternatywnej względem obecnie stosowanych technologii biochemicznych i termicznych. Wykonano eksperymenty stabilizacji preparowanych odpadów mięsnych o wysokim udziale masy organicznej, składającej się głównie z białek i tłuszczów. Jako podstawową metodę stabilizacji wykorzystano reakcję Fentona realizowaną w wariantach klasycznym, tj. z utleniaczem w postaci nadtlenu wodoru, oraz zmodyfikowanym, tj. z utleniaczem w postaci nadtlenu wapnia. Katalizator reakcji stanowiły jony Fe^{2+} dawkowane w formie siarczanu żelaza II. Dodatkowo wykonano analizy stabilizacji odpadów z samodzielnym wykorzystaniem poszczególnych reagentów reakcji. Badania obejmowały również określenie wpływu wstępnego zakwaszenia odpadów, ich temperatury i uwodnienia na uzyskiwaną efektywność stabilizacji.

Zrealizowane badania nie pozwoliły na zidentyfikowanie zachodzących chemizmów stabilizacji odpadów oraz jednoznaczne potwierdzenie lub wykluczenie zajścia reakcji Fentona. Przypuszcza się, że rozkład frakcji organicznej był efektem indywidualnych bądź synergicznych procesów utleniania oraz procesów fizykochemicznych inicjowanych jonami Fe^{2+} , $Ca(OH)_2$ i/lub wysoką wartością odczynu.

Przeprowadzone badania wykazały, że największy wpływ na uzyskiwaną skuteczność rozkładu związków organicznych ma dawka siarczanu żelaza II. Hydroliza siarczanu żelaza II prowadzi do samoistnego zakwaszenia odpadów, co umożliwia pominięcie etapu ich wstępnego zakwaszenia bez negatywnego wpływu na uzyskiwaną efektywność stabilizacji. Zwiększenie uwodnienia odpadów powoduje obniżenie zawartości białek i tłuszczów jednak nie skutkuje intensyfikacją pełnej mineralizacji związków organicznych. Ilość wody zwiększa również dynamikę reakcji dysocjacji i utleniania oraz powoduje bardzo gwałtowny przebieg zachodzących procesów. Powolne dozowanie utleniacza, regulowane temperaturą odpadów, w pewnych warunkach pozwala na zwiększenie skuteczności rozkładu związków organicznych. Zastosowanie alternatywnego utleniacza reakcji Fentona w postaci nadtlenu wapnia pozwala na zwiększenie efektywności stabilizacji odpadów względem procesu z wykorzystaniem nadtlenu wodoru.

Wyniki badań wykazały, że stosowanie nawet bardzo dużych dawek reagentów nie pozwala na uznanie analizowanych procesów chemicznych jako samodzielnych metod stabilizacji odpadów. Wydaje się, że optymalnym ekonomicznie rozwiązaniem jest wykorzystanie analizowanych procesów

jedynie do częściowego rozkładu związków organicznych, np. jako metody wstępnego przetwarzania odpadów. Analizowane procesy chemicznej stabilizacji mogą zostać wykorzystane również jako doraźne metody awaryjne.

ABSTRACT

The increase in the food production, including meat and related products, is associated with increasing amounts of organic waste. The high water and organic fraction content in waste from the meat industry causes a serious sanitary hazard. Therefore waste from meat industry require appropriate treatment.

The aim of this work was to determine the effectiveness of chemical stabilization of slaughterhouse waste as an alternative method to the currently used biochemical and thermal technologies. In experiments prepared slaughterhouse waste with high organic fraction content, mainly fats and proteins, were used. The basic method of stabilization was the Fenton reaction carried out in the classic variant, i.e. with the oxidant in the form of hydrogen peroxide, and in the modified variant, i.e. with calcium peroxide as the oxidant. The catalyst for the reaction was Fe^{2+} ions dosed in the form of iron II sulphate. Additionally, analyses of waste stabilization with the individual use of reaction reagents were performed. The research also included the determination of the influence of waste initial acidification, their temperature and hydration on the obtained stabilization efficiency.

The conducted research didn't allow to identify the occurring waste stabilization chemisms and to clearly confirm or rule out the occurrence of the Fenton reaction. It is presumed that the decomposition of the organic fraction was the result of individual or synergistic occurrence of oxidation processes and physicochemical processes initiated by Fe^{2+} ions, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and/or a high pH value.

The conducted research has shown that the dose of iron II sulphate has the greatest impact on the efficiency of organic compounds decomposition. The hydrolysis of iron II sulphate leads to a spontaneous decrease in the waste pH value, which makes it possible to omit the stage of their initial acidification without adversely affecting the obtained stabilization efficiency. Increasing the hydration of waste causes a reduction in the content of proteins and fats, however, it doesn't result in the intensification of fully mineralization of organic compounds. The amount of water also increases the dynamics of the dissociation and oxidation reactions, and causes a very violent course of the processes. Slow dosing of the oxidant, regulated by the temperature of the waste, under certain conditions allows to increase the efficiency of organic compounds decomposition. The use of an alternative oxidant of the Fenton reaction in the form of calcium peroxide allows to increase the efficiency of waste stabilization compared to the classic process using hydrogen peroxide.

The results of the research showed that even the use of very high doses of reagents doesn't allow to consider analysed chemical processes as independent methods of waste stabilization. It seems that it is economically viable to use the analysed processes only for partial decomposition of organic

compounds, e.g. as a method of the waste pre-treatment. The analysed chemical stabilization processes can also be used as *ad hoc* emergency methods.

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE.....	3
ABSTRACT	5
SPIS TREŚCI	7
SPIS STOSOWANYCH OZNACZEŃ I SKRÓTÓW	10
1. Wstęp	11
CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	12
2. Odpady	12
2.1. Informacje ogólne	12
2.2. Przetwarzanie odpadów.....	13
2.3. Odpady organiczne.....	18
2.4. Odpady z przemysłu mięsnego.....	20
3. Metody pogłębionego utleniania	27
3.1. Procesy zachodzące w układzie jednofazowym	29
3.2. Procesy zachodzące w układzie dwufazowym	30
3.3. Fotokataliza heterogeniczna	31
3.4. Pogłębione utlenianie w technologiach ochrony środowiska.....	31
4. Reakcja Fentona	32
4.1. Chemizmy klasycznej reakcji Fentona	33
4.2. Parametry wpływające na przebieg reakcji Fentona	34
4.3. Konkurencyjne reakcje rodników hydroksylowych.....	36
4.4. Modyfikacje reakcji Fentona	36
4.5. Procesy współzachodzące z reakcją Fentona	38
4.6. Reakcja Fentona w technologiach ochrony środowiska	39
4.7. Potencjał reakcji Fentona do stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego	44
5. Uzasadnienie podjęcia tematu stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego z wykorzystaniem reakcji Fentona.....	46

TEZA, CEL I ZAKRES BADAŃ WŁASNYCH	49
6. Tezy pracy.....	49
7. Cel i zakres badań własnych	49
7.1. Cel badań.....	49
7.2. Zakres badań	50
CZĘŚĆ BADAWCZA.....	52
8. Metodyka badań	52
8.1. Materiał badawczy	52
8.2. Stanowisko badawcze	53
8.3. Analizy fizykochemiczne i reagenty chemiczne.....	54
8.4. Przebieg badań.....	55
WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH ANALIZA	58
9. Wpływ korekty odczynu na skuteczność chemicznej stabilizacji odpadów	58
9.1. Sposób prowadzenia badań	58
9.2. Wyniki i obserwacje.....	59
9.2.1. Wpływ dawkowania kwasu H ₂ SO ₄ na skład odpadów	59
9.2.2. Serie ze wstępnym zakwaszeniem odpadów	60
9.2.3. Serie z pominięciem etapu wstępnego zakwaszenia odpadów	66
9.3. Dyskusja wyników	72
10. Wpływ uwodnienia odpadów na skuteczność chemicznej stabilizacji odpadów	74
10.1. Sposób prowadzenia badań	75
10.2. Wyniki i obserwacje.....	76
10.3. Dyskusja wyników	81
11. Wpływ dawki siarczynu żelaza II oraz sposobu dawkowania utleniacza na przebieg chemicznej stabilizacji odpadów	83
11.1. Sposób prowadzenia badań	83
11.2. Wyniki i obserwacje.....	85
11.2.1. Próby kontrolne z samodzielnym zastosowaniem utleniacza reakcji Fentona	85

11.2.2. Stabilizacja odpadów przy początkowym uwodnieniu równym 79,0%	86
11.2.3. Stabilizacja odpadów przy początkowym uwodnieniu 84,0%.....	93
11.3. Dyskusja wyników	102
12. Badania chemicznej stabilizacji odpadów w procesach pogłębionego utleniania z wykorzystaniem alternatywnego utleniacza	107
12.1. Sposób prowadzenia badań	108
12.2. Wyniki i obserwacje.....	110
12.2.1. Stabilizacja odpadów na drodze utleniania z wykorzystaniem nadtlenu wapnia i siarczanu żelaza II	110
12.2.2. Porównanie wyników stabilizacji odpadów uzyskanych dla samodzielnego zastosowania siarczanu żelaza II oraz w procesie Fentona z utleniaczem w postaci nadtlenu wapnia	118
12.2.3. Porównanie wyników stabilizacji odpadów uzyskanych w procesie Fentona z utleniaczem w postaci nadtlenu wapnia oraz dla samodzielnego zastosowania utleniacza	121
12.3. Dyskusja wyników	125
PODSUMOWANIE I WNIOSKI	129
13. Podsumowanie	129
14. Potencjalne kierunki zastosowania chemicznej stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego	134
14.1. Bezpośrednie zastosowanie procesów chemicznej stabilizacji	135
14.2. Wstępne przetwarzanie odpadów przed fermentacją.....	135
14.3. Wykorzystanie nawozowe.....	137
15. Wnioski.....	139
16. Dalsze kierunki badań.....	140
LITERATURA.....	142
SPIS TABEL	152
SPIS RYSUNKÓW	154

SPIS STOSOWANYCH OZNACZEŃ I SKRÓTÓW

AOPs – metody pogłębionego utleniania (*ang. Advanced Oxidation Processes*)

BZT₅ – pięciodobowe biochemiczne zapotrzebowanie tlenu

ChZT – chemiczne zapotrzebowanie tlenu

Eh – Potencjał oksydacyjno-redukcyjny; [V]

GOZ – gospodarka o obiegu zamkniętym

HO[•] – rodnik hydroksylowy

LH – lipidy

LKT – lotne kwasy tłuszczowe

m_{org} – masa organiczna

O₂^{•-} – anionorodnik nadadtlenkowy

ORC – związki posiadające zdolność do uwalniania tlenu (*ang. oxygen release compounds*)

PCB – polichlorowane bifenyle

pp. – punkty procentowe

pr_x – próba x odpadów preparowanych

R[•] – karborodnik

RCOOH – kwasy tłuszczowe

RDF – paliwo alternatywne z odpadów (*ang. Refuse-derived Fuel*)

ROO[•] – organiczny rodnik nadadtlenkowy

%_{s.m.} – udział procentowy w suchej masie odpadów

1. Wstęp

Działalność człowieka ma znaczący wpływ na stan środowiska naturalnego. Nasze działania ingerują w każdy z komponentów środowiska – wody powierzchniowe i podziemne, glebę i atmosferę oraz mają wpływ na stan ekosystemów i żyjących w nich organizmów. Nieodpowiednie postępowanie w zakresie prowadzenia procesów wydobycia surowców, produkcji i dystrybucji towarów, a następnie przetwarzania odpadów negatywnie wpływa na jakość środowiska naturalnego. Ze względu na ww. zagrożenia konieczne jest podejmowanie działań prowadzących do eliminacji lub minimalizacji szkodliwego wpływu działalności człowieka na środowisko. Działania podejmowane w tym zakresie można podzielić na prewencyjne (zapobiegawcze) i aktywne.

Grupa działań prewencyjnych obejmuje m.in. kwestie ustanawiania prawodawstwa międzynarodowego, unijnego i krajowego, regulującego postępowanie w zakresie ochrony środowiska. Kolejnym, równie ważnym aspektem działań zapobiegawczych jest edukacja społeczeństwa skupiająca się na propagowaniu wiedzy dotyczącej ochrony środowiska. Działania aktywne obejmują przede wszystkim odpowiednie planowanie, projektowanie i wdrażanie procesów produkcyjnych i przetwórczych w przemyśle, skupiające się na ograniczeniu emisji zanieczyszczeń, zużycia wody oraz produkcji ścieków i odpadów. Drugim zakresem działań aktywnych jest minimalizacja szkód środowiskowych których nie udało się uniknąć.

Jednym z kluczowych wyzwań współczesnej ochrony środowiska jest efektywna gospodarka odpadami. Zwiększająca się liczba ludności na świecie oraz podwyższający się poziom życia mieszkańców powoduje wzrost masy wytwarzanych odpadów. Zaspokojenie potrzeb żywieniowych społeczeństwa wiąże się z koniecznością intensyfikacji produkcji rolniczej, co zwiększa m.in. strumień odpadów organicznych. W krajach wysokorozwiniętych znaczna część wyprodukowanej żywności jest marnowana i również przekształca się w strumień odpadów wymagający odpowiedniego zagospodarowania.

Jednym ze strumieni bioodpadów są odpady z przemysłu mięsnego, powstające przy uboju zwierząt oraz przetwarzaniu surowców mięsnych. Odpady z przemysłu mięsnego składają się głównie z białek i tłuszczów. Ich niekontrolowany rozkład, wynikający ze złego magazynowania i transportowania oraz nieodpowiedniego przetwarzania, stwarza wysokie zagrożenie sanitarne – odpady te mogą powodować uciążliwości odorowe oraz stać się pożywką dla mikroorganizmów patogennych i chorobotwórczych. Prawodawstwo Unii Europejskiej reguluje zagospodarowanie odpadów pochodzenia zwierzęcego, jednak liczne ograniczenia stosowania dopuszczalnych obecnie metod przetwarzania tych odpadów skłaniają do poszukiwania alternatywnych rozwiązań technologicznych.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

2. Odpady

W związku z dynamicznym rozwojem przemysłu, postępującą urbanizacją oraz podwyższającym się poziomem życia społeczeństwa co roku na świecie powstaje coraz większa masa odpadów. Zgodnie z danymi Eurostatu [1] średnia masa odpadów generowanych w Unii Europejskiej w przeliczeniu na jednego mieszkańca zwiększyła się na przestrzeni lat 2008-2018 z 4 400 do 4 900 kg. Ze względu na swoje właściwości odpady stwarzają zagrożenie dla społeczeństwa i środowiska, i wymagają odpowiedniego przetwarzania. Szeroko pojęta gospodarka odpadami, obejmująca zbieranie, transport, przetwarzanie odpadów i działania pokrewne, bez wątpienia stanowi jedno z kluczowych zagadnień współczesnej ochrony środowiska.

2.1. Informacje ogólne

Zgodnie z Ustawą z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach z późniejszymi zmianami [2] jako odpady definiuje się „każdą substancję lub przedmiot, których posiadacz pozbywa się, zamierza się pozbyć lub do których pozbycia się jest obowiązany”. Ze względu na miejsce powstawania odpady można podzielić na dwie podstawowe grupy:

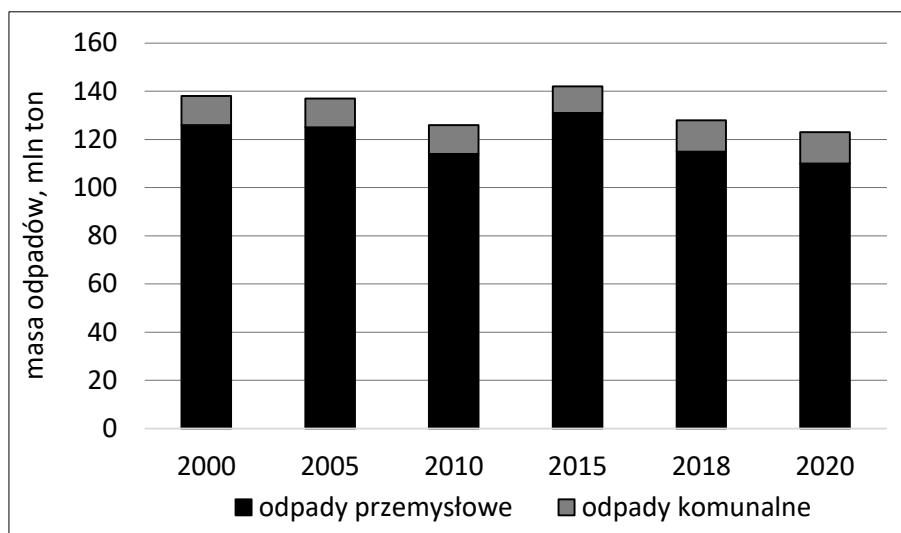
- odpady komunalne, tj. powstające w miejscach bytowania ludzi (głównie w gospodarstwach domowych),
- odpady przemysłowe, tj. powstające podczas wydobycia i obróbki surowców oraz w procesach produkcyjnych.

Podział odpadów na poszczególne grupy, podgrupy i rodzaje został zawarty w Rozporządzeniu Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów [3]. Katalog uwzględnia podział odpadów na 20 podstawowych grup zgodnie z miejscem ich powstawania oraz ogólną charakterystyką fizykochemiczną. Grupy od 1. do 19. obejmują odpady przemysłowe, a grupa 20. odpady komunalne. Wśród wszystkich grup znajdują się odpady wykazujące właściwości niebezpieczne: szkodliwe, toksyczne, drażniące, żrące, łatwopalne, wybuchowe, utleniające, zakaźne, kancero- i mutagenne oraz szkodliwie wpływające na rozrodczość.

Ze względu na stan skupienia odpady można podzielić na stałe, płynne i półpłynne. Podział uwzględniający zawartość frakcji organicznej obejmuje odpady organiczne, mineralne i organiczno-mineralne.

Powstające w Polsce odpady są objęte ewidencją ilościowo- jakościową publikowaną przez Główny Urząd Statystyczny. W roku 2020 w Polsce wytworzono łącznie 123 mln ton odpadów, z czego 89,3% ich masy stanowiły odpady przemysłowe [4]. Dane statystyczne z lat 2000 - 2020 przedstawione

na rysunku 1 jednoznacznie wykazują, że rokrocznie odpady komunalne stanowią około 10% całkowitego strumienia generowanych odpadów.



Rysunek 1. Masa odpadów przemysłowych i komunalnych wytworzonych w Polsce na przestrzeni lat 2000-2020 [4].

Największa ilość odpadów przemysłowych powstaje w procesach wydobycia i wzbogacania kopalin (grupa 01) oraz podczas procesów termicznych, tj. w sektorze energetyki i hutnictwa (grupa 10). W roku 2020 48% wytworzonych odpadów przemysłowych zostało poddanych odzyskowi, a kolejne 48% zostało unieszkodliwionych, w tym aż 42% masy odpadów przemysłowych zostało skierowanych do składowania.

2.2. Przetwarzanie odpadów

Hierarchia postępowania z odpadami

Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach [2] poprzez wprowadzenie hierarchii postępowania z odpadami określa pożądane kierunki przetwarzania odpadów komunalnych i przemysłowych. Zgodnie z hierarchią w pierwszej kolejności powinno się dążyć do zapobiegania powstawania odpadów. Cel ten ma być realizowany zarówno na poziomie przemysłu, poprzez odpowiednie projektowanie procesów wydobycia i przetwarzania surowców oraz właściwy transport i magazynowanie produktów, jak i na poziomie konsumenta, poprzez świadomy wybór produktów.

Jeżeli odpady już powstaną, to ich przetwarzanie powinno wpisywać się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ, *ang. circular economy*), dążącej do zminimalizowania zużycia surowców oraz produkcji odpadów [5]. GOZ promuje odejście od modelu „weź-wyprodukuj-zużyj-wyrzuć” na rzecz modelu 5R (*ang. reduce, reuse, recycle, recover, renew*) [6]. W ramach tych działań wyróżnia się:

- przygotowanie odpadów do ponownego użycia,
- recykling odpadów (w tym recykling organiczny),
- inne formy odzysku odpadów (w tym odzysk energii).

Ww. działania obejmują różne rodzaje odzysku. Zgodnie z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE [7] przygotowanie odpadów do ponownego użycia polega na odzysku obejmującym sprawdzanie, czyszczenie i naprawę, dzięki czemu odpady lub ich składniki mogą być ponownie wykorzystane bez konieczności stosowania zaawansowanych procesów obróbki. Recykling to forma odzysku polegająca na przetworzeniu odpadów na produkty, substancje lub materiały, które mogą zostać wykorzystane w pierwotnym bądź innym celu. Do recyklingu kierowane są głównie odpady selektywnie zbierane u źródła oraz frakcje wysortowywane ze strumienia odpadów zmieszanych podczas mechanicznego przetwarzania w zakładach mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów. Procesy odzysku energii realizowane są poprzez spalanie odpadów w spalarniach bądź współspalanie odpadów w procesach przemysłowych (np. w cementowniach). Odzysk energii pozwala na wykorzystanie potencjału energetycznego odpadów oraz zmniejsza wykorzystanie konwencjonalnych surowców energetycznych.

Realizowanie założeń GOZ pozwala nie tylko na zmniejszenie zużycia samych surowców naturalnych, ale również energii potrzebnej na ich wydobycie oraz przetworzenie. Mniejsze zużycie energii (pozyskiwanej w Polsce głównie z konwencjonalnych elektrowni węglowych) jest równoznaczne z mniejszą emisją gazów cieplarnianych do atmosfery. Idea GOZ pozwala więc na równoległą ochronę wielu komponentów środowiska naturalnego.

Ostatnim poziomem hierarchii jest unieszkodliwianie odpadów, które powinno być stosowane tylko i wyłącznie dla odpadów z których uprzednio wysortowano frakcje nadające się do recyklingu oraz odpadów których odzysk lub recykling nie był możliwy lub uzasadniony technologicznie, ekologicznie i/lub ekonomicznie.

Metody przetwarzania odpadów

Odpady komunalne i przemysłowe są poddawane różnym procesom przetwarzania. Wśród technologii przetwarzania odpadów można wyróżnić procesy mechaniczne, biologiczne, termiczne, chemiczne i fizykochemiczne.

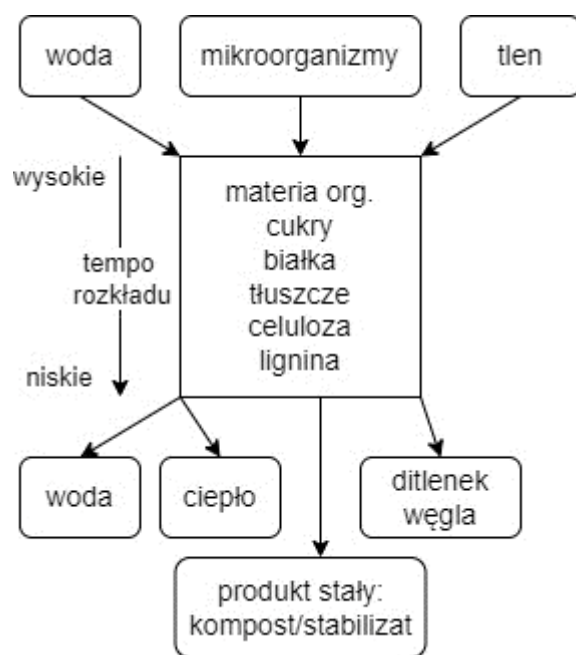
Odpady komunalne przetwarzane są w zakładach mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów. Jak podaje literatura, w Polsce funkcjonuje obecnie około 130 takich zakładów [8]. Zakłady te swoim działaniem obejmują sortowanie odpadów w części mechanicznej, polegające na wydzieleniu frakcji materiałowych nadających się do recyklingu. Pozostałe po wysortowaniu frakcje odpadów kierowane są do dalszych procesów przetwarzania, w tym do procesów biologicznych lub termicznych oraz produkcji paliwa alternatywnego RDF (*ang. Refuse-derived fuel*).

Procesy biologiczne stosowane są do przetwarzania odpadów komunalnych i przemysłowych o wysokiej zawartości frakcji organicznej, np. bioodpadów kuchennych i ogrodowych oraz odpadów z przemysłu spożywczego. Technologie biologicznego przetwarzania odpadów polegają na wykorzystaniu populacji mikroorganizmów do rozkładu związków organicznych. Wśród technologii biologicznego przetwarzania odpadów wyróżnić można procesy tlenowe oraz beztlenowe. Na biologiczny rozkład podatnych jest około 95% substancji organicznych [9]. Znaczący wpływ na biodegradowalność substancji ma zawartość tlenu oraz budowa chemiczna związku, np. długość łańcucha lub liczba pierścieni, struktura przestrzenna, obecność i położenie podstawników.

Do procesów tlenowego rozkładu frakcji organicznej odpadów zalicza się kompostowanie oraz tlenową stabilizację. Oba procesy różnią się między sobą rodzajem materiału wsadowego oraz uzyskiwanym produktem końcowym. Kompostowanie traktowane jest jako proces recyklingu organicznego. Kierowane są do niego odpady organiczne dobrej jakości, np. selektywnie zbierane bioodpady lub odpady z przemysłu spożywczego [10]. Końcowym produktem procesu jest kompost, który może być wykorzystywany rolniczo jeśli spełni wymagania jakościowe określone ustawodawstwem krajowym [11]. Tlenowa stabilizacja jest procesem unieszkodliwiania odpadów polegającym na wytworzeniu stabilizatu o zmniejszonym udziale frakcji organicznej, co umożliwia jego bezpieczne składowanie. Proces ten jest stosowany m.in. dla odpadów komunalnych po wysortowaniu frakcji nadających się do recyklingu oraz produkcji paliwa RDF.

Procesy tlenowego rozkładu odpadów organicznych mogą być realizowane jedno- lub dwustopniowo w napowietrzanych bioreaktorach lub pryzmach. Rozkład frakcji organicznej odbywa się przy udziale mikroorganizmów – bakterii aerobowych, pierwotniaków i grzybów, w kilku fazach temperaturowych procesu. Czynnikiem decydującym o skuteczności procesu są odpowiednia wilgotność, natlenienie i odczyn materiału, dostępność substratów pokarmowych (stosunek C:N:P),

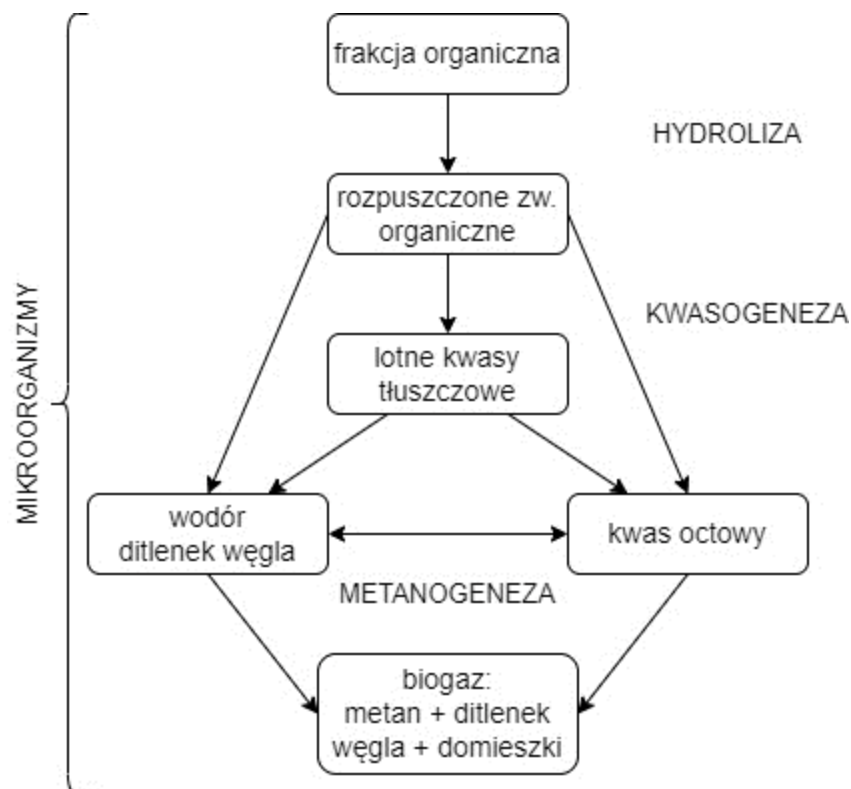
liczebność i bioróżnorodność mikroorganizmów oraz obecność substancji inhibujących, np. związków toksycznych dla mikroorganizmów. Produktami pełnego tlenowego rozkładu frakcji organicznej są ditlenek węgla i woda. Ze względu na egzotermiczny charakter reakcji utleniania związków organicznych dodatkowym produktem procesu jest ciepło powodujące wzrost temperatury materiału odpadowego. Uzyskanie wysokich temperatur (>55°C) pozwala na usunięcie organizmów patogennych i ich form przetrwalnikowych [12]. Ideowy schemat przebiegu procesów tlenowego rozkładu frakcji organicznej odpadów przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Ideowy schemat przebiegu procesów tlenowego rozkładu związków organicznych [13].

Procesem beztlenowym, stosowanym w technologii przetwarzania odpadów, jest fermentacja metanowa. Technologia ta obejmuje zespół procesów biochemicznych prowadzących do rozkładu wielkocząsteczkowych związków organicznych do alkoholi i niższych kwasów organicznych, a następnie do powstania gazu fermentacyjnego (biogazu). Biogaz składa się z metanu, ditlenku węgla oraz śladowych ilości siarkowodoru, amoniaku, azotu, wodoru i tlenu. W zależności od jakości materiału wsadowego procesu fermentacji biogaz może zawierać do 80% metanu. Przed wykorzystaniem energetycznym biogaz musi zostać poddany oczyszczaniu obejmującemu odsiarczenie i osuszenie. Oprócz biogazu produktem fermentacji jest poferment - silnie uwodnione odpady stałe o obniżonej zawartości frakcji organicznej [14].

W odróżnieniu od procesów tlenowego rozkładu odpadów, fermentacja metanowa może być stosowana dla odpadów o dużym uwodnieniu. Minimalna wymagana zawartość wody we wsadzie do procesu fermentacji wynosi 65% (fermentacja sucha). Wśród mikroorganizmów anaerobowych przeprowadzających poszczególne fazy fermentacji wyróżnić można bakterie hydrolizujące, acetogenne oraz metanogenne produkujące biogaz na drodze metanogenezy klasycznej (z kwasu octowego) i wodorotroficznej. Ideowy schemat przebiegu fermentacji metanowej przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3. Ideowy schemat przebiegu fermentacji metanowej [13].

Termiczne przetwarzanie odpadów obejmuje zarówno proces odzysku energii, jak i procesy unieszkodliwiania. Do procesów termicznego przetwarzania kierowane są odpady komunalne i przemysłowe charakteryzujące się wysokim udziałem frakcji palnej. Do technologii termicznego przetwarzania odpadów zalicza się spalanie zupełne, pirolizę i zgazowanie. Procesy te różnią się warunkami przebiegu oraz uzyskiwanymi produktami. Spalanie to proces egzotermiczny obejmujący gwałtowne łańcuchowe reakcje utleniania. Substratami procesu spalania są materiał palny (paliwo) oraz tlen, natomiast produkty to pozostałości stałe (popioły i żużle), spaliny oraz energia cieplna.

Zgazowanie polega na termicznej transformacji stałego lub ciekłego paliwa bogatego w węgiel, w palny gaz syntezowy. Czynnikiem zgazującym jest powietrze i/lub para wodna w ilości niższej niż stechiometryczna. Uzyskiwany gaz syntezowy jest następnie wykorzystywany w konwencjonalnych procesach spalania. Poza gazem syntezowym produktem zgazowania jest również mineralna frakcja stała. Piroliza jest to endotermiczny proces odgazowania paliwa stałego w warunkach beztlenowych. Produktami pirolizy są gaz pirolityczny, karbonizat oraz frakcja ciekła (smoła, oleje i inne). Proces pirolizy jest szeroko stosowany w produkcji koksu (proces koksowania węgla) [15].

Do stabilizacji i unieszkodliwiania odpadów wykorzystywane są również procesy chemiczne obejmujące stosowanie utleniaczy (chlor, ozon, nadmanganian potasu i in.), związków silnie kwasowych lub zasadowych. Szeroko stosowanymi procesami stabilizacji i odkażania, m.in. osadów ściekowych, są wapnowanie i alkalizacja. Procesy te polegają na zastosowaniu odpowiednio tlenku wapnia (wapno palone) lub wodorotlenku wapnia (wapno gaszone) powodujących wzrost wartości pH osadów. Silnie alkaliczny odczyn przyspiesza hydrolizę związków organicznych, a następnie inicjuje ich dalszy rozkład oraz działa toksycznie na mikroorganizmy. W procesie wapnowania dodatkowym czynnikiem odkażającym jest ciepło powstające w reakcji gaszenia tlenku wapnia wodą zawartą w osadach [16]. Poza stabilizacją odpadów ww. procesy wykorzystywane są również jako technologia kondycjonowania osadów ściekowych.

Kolejną grupą procesów stabilizacji odpadów są procesy fizykochemiczne. Do tej grupy zalicza się m.in. technologię stabilizacji/zestalania odpadów mineralnych, w tym również odpadów niebezpiecznych. Procesy zestalania polegają na ich mechanicznym mieszaniu ze spoiwem hydraulicznym – mieszaniną cementu, wapna, popiołów lotnych i/lub żużli wielkopieczowych. Mieszanina po zarobieniu wodą ulega związaniu w monolitycznych blokach charakteryzujących się odpowiednią wytrzymałością mechaniczną. Dzięki temu uzyskany produkt jest odporny na działanie agresywnych czynników środowiskowych. W procesie dochodzi również do chemicznego związania zanieczyszczeń i ich kapsułacji w matrycy spoiwa oraz adsorpcji zanieczyszczeń na ziarnach spoiwa [17].

2.3. Odpady organiczne

Do grupy odpadów organicznych zalicza się odpady, których dominującą składową jest materia organiczna. Ustawa o odpadach [2] wprowadza pojęcie bioodpadów, tj. odpadów z ogrodów i parków, odpadów spożywczych i kuchennych z gospodarstw domowych, gastronomii, zakładów zbiorowego żywienia, jednostek handlu detalicznego, a także porównywalnych (składem) odpadów z zakładów produkujących lub wprowadzających do obrotu żywność. Odpady organiczne określa się również mianem odpadów ulegających biodegradacji, czyli tlenowemu bądź beztlenowemu rozkładowi przy

udziale mikroorganizmów. Wysoka zawartość wody zwiększa podatność odpadów na biologiczny rozkład.

Odpady organiczne, komunalne i przemysłowe, stanowią znaczący strumień odpadów. Jedną ze składowych strumienia odpadów organicznych jest odpadowa żywność. Straty żywności powstają przy jej magazynowaniu, produkcji i przetwarzaniu, natomiast marnotrawstwo żywności ma miejsce głównie na etapie handlu i dystrybucji oraz konsumpcji. Według Organizacji Narodów Zjednoczonych ds. Wyżywienia i Rolnictwa [18] rocznie na świecie marnuje się około 1 300 mln ton żywności, co stanowi 1/3 wielkości światowej produkcji. Największe straty żywności w Polsce powstają na etapie produkcji i przetwórstwa, i wynoszą 6,6 mln ton. Pozostałe straty i marnotrawstwo żywności, na etapie transportu i handlu oraz bezpośrednio przez konsumentów, wynoszą około 2,8 mln ton.

Do grupy przemysłowych odpadów organicznych zalicza się odpady z produkcji rolnej oraz odpady z przemysłu spożywczego. W katalogu odpadów [3] odpady z przemysłu rolno-spożywczego zostały zawarte w grupie 02, tj. grupie odpadów z rolnictwa, ogrodnictwa, upraw hydroponicznych, rybołówstwa, leśnictwa, łowiectwa oraz przetwórstwa żywności. Przetwórstwo żywności obejmuje przetwarzanie produktów roślinnych i zwierzęcych oraz produkcję napojów i wyrobów piekarniczych.

Do odpadów z przetwórstwa produktów roślinnych zalicza się przede wszystkim odpady z przemysłu owocowo-warzywnego i cukrowniczego, tj. odpady poekstrakcyjne, wytloki, wysłodki oraz ścieki powstające głównie przy myciu surowców owocowo-warzywnych. Jak podaje literatura, odpady z przemysłu owocowo-warzywnego stanowią około 30% wejściowej masy surowców [19], [20]. W przemyśle krajowym dominującym rodzajem odpadów z przemysłu owocowo-warzywnego są wytloki jabłkowe [21]. Świeże wytloki jabłkowe zawierają do 75% wody, a sucha masa składa się głównie z włókien roślinnych (celulozy, hemicelulozy, ligniny i pektyn) oraz cukrów prostych [22].

Przetwórstwo produktów zwierzęcych obejmuje działalność sektorów przemysłu mięsnego, rybnego i mleczarskiego. Odpady z przetwórstwa surowców pochodzenia zwierzęcego charakteryzują się wysokim uwodnieniem oraz wysoką zawartością białek i tłuszczów. Szacuje się, że odpady z przetwórstwa rybnego stanowią nawet do 50% masy surowców. Odpady z procesu filetowania – głowy, kręgosłupy, płetwy i wnętrzości, zawierają do 71% wody, a białka i tłuszcze stanowią nawet do 75%_{s.m.} odpadów [23]. Podobne właściwości wykazują odpady z przemysłu mięsnego powstające w rzeźniach, ubojniach i zakładach przetwórstwa mięsa. Jak podaje literatura [24], zakłady przetwórstwa mięsa są uznawane za obiekty szczególnie uciążliwe zapachowo. Do substancji odorowych emitowanych z ww. zakładów należą m.in. amoniak, siarkowodór, aldehydy, merkaptany,

indol i skatol. Stężenie zapachowe w strumieniu gazów z zakładu drobiarskiego może wynosić nawet $1000 \text{ ou}_E^1 \cdot \text{m}^{-3}$.

Ze względu na wysoką zawartość wody i frakcji organicznej odpady organiczne samoistnie ulegają procesom biodegradacji. Nieodpowiednie magazynowanie, transport i przetwarzanie tych odpadów stwarza zagrożenie sanitarne i odorotwórcze. Odpowiednie przetwarzanie odpadów organicznych jest więc istotnym i ciągle aktualnym wyzwaniem w gospodarce odpadami.

2.4. Odpady z przemysłu mięsnego

Odpady organiczne z przygotowania i przetwórstwa produktów spożywczych pochodzenia zwierzęcego (grupa 02 02) obejmują odpady stałe, półstałe i ciekłe. Odpady te generowane są zarówno na etapie uboju zwierząt, jak również podczas przetwarzania pozyskanych surowców mięsnych. W 2019 roku w przemyśle mięsnym w Polsce funkcjonowało około 1 200 małych, średnich i dużych przedsiębiorstw oraz ponad 2 100 mikro firm [25]. Tak duża liczba zakładów świadczy o silnym rozdrobnieniu przemysłu mięsnego, a co za tym idzie, o dużej ilości źródeł powstawania odpadów.

Odpady powstające w rzeźni i zakładach przetwórstwa mięsa, ze względu na strukturę, można podzielić na twarde i miękkie. Do odpadów twardych zalicza się: szczecinę, włosie i pierze, kopyta, racice i łapy oraz kości, rogi i głowy. Do odpadów miękkich należą: krew poubojowa, skrawki skór, błony śluzowe i surowicze, zawartość przewodów pokarmowych, wnętrzności i podroby, jelita, wole i przetyki oraz gnojowica, ścieki i osady ściekowe powstające w przyzakładowych oczyszczalniach ścieków [26].

Wielkość strumienia odpadów z przemysłu mięsnego

Masa odpadów powstających w przemyśle mięsnym jest bezpośrednio związana z wielkością produkcji mięsa. Polska jest liderem produkcji mięsa drobiowego oraz jednym z czołowych producentów mięsa wieprzowego i wołowego w Unii Europejskiej (UE). Według danych Głównego Urzędu Statystycznego w roku 2019 w Polsce wyprodukowano 2,7 mln ton mięsa drobiowego, 1,9 mln ton wieprzowiny oraz 0,6 mln ton wołowiny [27]. Produkcja mięsa w Polsce i na świecie bardzo dynamicznie wzrasta. W 2018 roku światowa produkcja mięsa wyniosła 340 mln ton, co stanowiło wartość ponad 3-krotnie większą niż w latach 70. XX wieku [28]. Wraz ze wzrostem produkcji mięsa zwiększa się masa generowanych odpadów poubojowych.

¹ europejska jednostka zapachowa; zgodnie z PN-EN 13725:2007: takie stężenie odoranta lub mieszaniny odorantów, które odpowiada zespołowemu progowi wyczuwalności zapachu; $1 \text{ ou}_E \cdot \text{m}^{-3}$

Szacuje się, że odpady z przemysłu mięsnego stanowią około 30% wejściowej masy zwierząt [29], [30]. Jak podaje Sadecka [31] rocznie w Polsce generowanych jest około 660 tys. ton odpadów z przetwórstwa mięsa. Według Krajowego Planu Gospodarki Odpadami 2022 [32] łączna masa odpadów z przygotowania i przetwórstwa produktów spożywczych pochodzenia zwierzęcego wytworzonych w latach 2011-2013 kształtowała się na poziomie od 540 do 800 tys. ton. Szczegółowe dane dotyczące masy wytworzonych odpadów zawarto w tabeli 1.

Jak podaje literatura, w UE rocznie powstaje około 20 mln ton ubocznych produktów pochodzenia zwierzęcego (UPPZ), z czego znaczna część stanowi strumień odpadów wymagających odpowiedniego zagospodarowania [33]. Analizując najnowsze dane dotyczące wielkości produkcji mięsa w Polsce oraz przyjmując średnie wskaźniki wydajności poubojowej definiowane przez Główny Urząd Statystyczny dla poszczególnych gatunków hodowlanych [34] można szacować, że w roku 2019 masa ubocznych produktów pochodzenia zwierzęcego z przemysłu krajowego wyniosła 1,5 mln ton.

Tabela 1. Masa odpadów z grupy 02 02 wytworzonych w Polsce w latach 2011-2013 [32].

Lp.	Kod odpadów	Rodzaj odpadów	Ilość wygenerowanych odpadów, tys. t·rok ⁻¹		
			2011	2012	2013
RAZEM DLA GRUPY 02 02		Odpady z przygotowania i przetwórstwa produktów spożywczych pochodzenia zwierzęcego	800	770	540
w tym:					
1.	02 02 01	Odpady z mycia i przygotowania surowców	20	20	10
2.	02 02 02	Odpadowa tkanka zwierzęca	660	600	390
3.	02 02 03	Surowce i produkty nienadające się do spożycia i przetwórstwa	30	40	40
4.	02 02 04	Osady z zakładowych oczyszczalni ścieków	90	100	100

Odpady z przemysłu mięsnego a uboczne produkty pochodzenia zwierzęcego

Gospodarka odpadami z przemysłu mięsnego regulowana jest Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1069/2009 [7], gdzie ww. odpady definiowane są jako uboczne produkty pochodzenia zwierzęcego. W rozumieniu ww. Rozporządzenia jako produkty uboczne rozumie się produkty nie przeznaczone do spożycia przez ludzi, powstające przy uboju zwierząt i produkcji wyrobów z surowców odzwierzęcych oraz przy usuwaniu padłych zwierząt i ognisk chorób zakaźnych. Ze względu na zagrożenia stanowiące dla zdrowia ludzi i zwierząt oraz środowiska uboczne produkty pochodzenia zwierzęcego podzielone zostały na 3 kategorie:

- materiał kategorii 1 (szczególnego ryzyka),

- materiał kategorii 2 (wysokiego ryzyka),
- materiał kategorii 3 (niskiego ryzyka).

Zgodnie z Rozporządzeniem unijnym nr 1069/2009 [7] po minimalizacji zagrożenia dla zdrowia oraz środowiska produkty uboczne mogą i powinny stanowić surowce przemysłowe, np. w przemyśle farmaceutycznym, paszowym i skórzanym. Działania te są związane z wdrażaniem założeń GOZ dążącej do minimalizacji strumienia powstających odpadów. W przypadku braku możliwości eliminacji zagrożeń lub braku zapotrzebowania na produkty wytworzone z ubocznych produktów pochodzenia zwierzęcego materiały te należy zakwalifikować jako strumień odpadów poubojowych i usuwać w bezpieczny sposób.

Podsumowując, w praktyce wszystkie materiały odpadowe (tj. nie nadające się do bezpośredniego spożycia przez ludzi) powstające podczas uboju i przetwarzania produktów pochodzenia zwierzęcego traktowane są jako produkty uboczne. Jeżeli produkty te stanowią zagrożenie dla zdrowia i/lub życia ludzi lub ich przetwarzanie nie jest opłacalne ze względu na aktualną sytuację rynkową, stają się one odpadami wymagającymi unieszkodliwienia.

Charakterystyka strumienia odpadów z przemysłu mięsnego

Największy udział w strumieniu odpadów z przemysłu mięsnego stanowi odpadowa tkanka zwierzęca twarda i miękka. Odpady powstające podczas produkcji i przetwarzania mięsa charakteryzują się wysoką zawartością frakcji organicznej, której udział może stanowić nawet 80%_{s.m.} [25]. Największą grupę związków organicznych stanowią białka i tłuszcze, których udział w odpadach rzeźnych może wynosić odpowiednio od 5 do 68%_{s.m.} oraz od 3 do 38%_{s.m.}. Wysoka zawartość związków organicznych powoduje niestabilność biologiczną tych odpadów. Białka i tłuszcze to związki podatne na autooksydację wywoływaną czynnikami fizycznymi i chemicznymi. Niekontrolowany rozkład związków organicznych wiąże się z uciążliwościami odorowymi spowodowanymi powstawaniem pośrednich produktów rozkładu, np. kwasów tłuszczowych. Frakcja organiczna odpadów z przemysłu mięsnego stanowi również dobrą pożywkę dla mikroorganizmów, w tym patogenów [35].

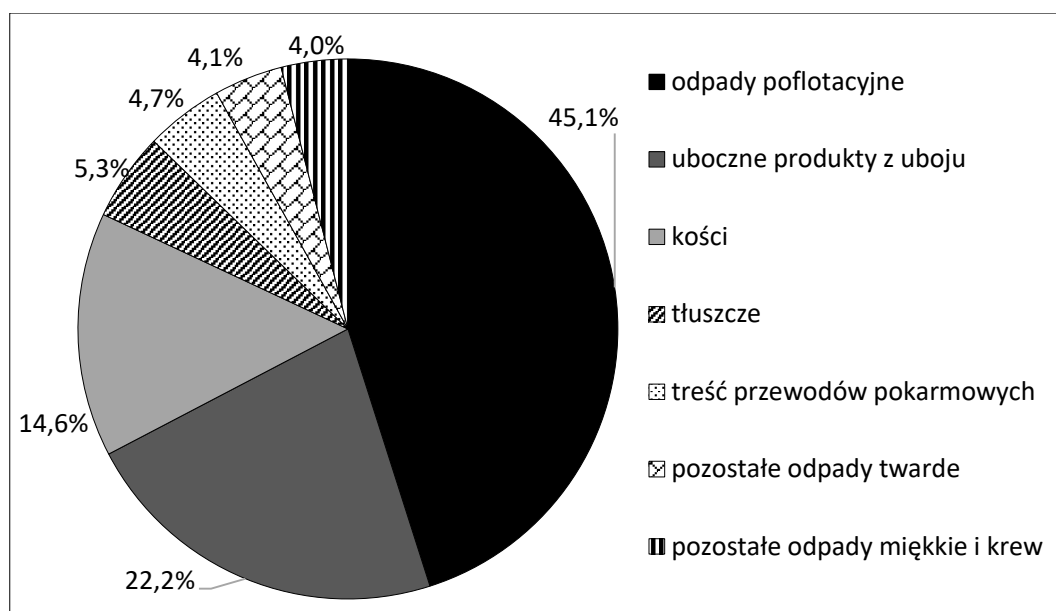
Odpady miękkie takie jak skóry, tkanka tłuszczowa i narządy wewnętrzne stanowią od 25% do 42% masy tusz zwierzęcych [35]. Tworzą one zarówno strumień odpadów stałych, jak również przedostają się do strumienia ścieków poprocesowych. Tkanki miękkie składają się głównie z wody oraz frakcji organicznej (białek i tłuszczów).

Krew poubojowa stanowi od 2,5 do 8% masy zwierząt [35]. Powstaje w rzeźniach i ubojniach podczas wykrwawiania tusz zwierzęcych. Szacuje się, że podczas uboju można odzyskać do 70% krwi,

reszta płynu ustrojowego pozostaje w tkankach i narządach wewnętrznych. Część krwi przedostaje się do strumienia ścieków zwiększając ich ładunek ChZT. Krew w ponad 80% składa się z wody [36][37]. Dominującym składnikiem suchej masy krwi są związki organiczne, w tym największą ich część stanowią białka (głównie hemoglobina).

Kości stanowią do 16% masy tusz zwierzęcych [35]. Dominującym składnikiem kości są związki nieorganiczne (70%), nadające im odpowiednią twardość i wytrzymałość. Głównym składnikiem mineralnym kości jest hydroksyapatyt ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Do związków organicznych kości należą głównie białka tworzące tkankę chrzęstną (kolagen) oraz domieszki tłuszczów [29], [38].

Na rysunku 4 przedstawiono uśredniony skład strumienia odpadów z przemysłu mięsnego powstających w krajowych rzeźniach oraz zakładach przetwórstwa mięsa. Odpady poflotacyjne stanowią głównie tłuszcze oraz inne tkanki miękkie wydzielone ze strumienia ścieków poprocesowych.



Rysunek 4. Struktura strumienia odpadów z zakładów mięsnych w Polsce
(opracowano na podstawie [25]).

Przetwarzanie ubocznych produktów pochodzenia zwierzęcego i unieszkodliwianie odpadów z przemysłu mięsnego

Jak wcześniej wspomniano, materiały odpadowe powstające podczas przetwarzania surowców mięsnych powinny być traktowane jako uboczne produkty pochodzenia zwierzęcego i stosowane, o ile to możliwe, w przemyśle.

Odpadowa tkanka zwierzęca, kości i rogi stanowią podstawowy surowiec do wytwarzania mączek mięsnych i mięsno-kostnych. Pierwotnie mączki wykorzystywane były jako komponenty do produkcji pasz dla zwierząt gospodarskich. W związku z ryzykiem rozprzestrzeniania się gąbczastej encefalopatii bydła w ostatnich trzech dekadach paszowe wykorzystanie mączek zostało rygorystycznie ograniczone [39], a rozporządzenie unijne nr 1069/2009 [7] zakazuje skarmiania zwierząt lądowych przetworzonym białkiem zwierzęcym pochodzącym ze zwierząt tego samego gatunku. Obecnie mączki wykorzystywane są głównie jako surowiec energetyczny w procesach spalania i współspalania [40]. Literatura podaje, że średnia ilość energii, jaką można pozyskać z tłuszczu zwierzęcego i mączek zwierzęcych wynosi odpowiednio $3,98 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ oraz $1,85 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ [41]. Dodatkowo z popiołów po spaleniu mączek można odzyskiwać hydroksyapatyt. Szacuje się, że ze spalania 1 tony mączek można uzyskać około 250 kg popiołów zawierających do 18% fosforu oraz do 33% wapnia [42].

Poza wykorzystaniem energetycznym produkty uboczne znajdują również zastosowanie w innych gałęziach przemysłu, tj. przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym, nawozowym, tekstylnym, skórzanym i wielu innych [43]. Produkty twarde oraz skóry są stosowane do produkcji żelatyny i kolagenu [44], organy wewnętrzne, w tym gruczoły, są wykorzystywane do produkcji hormonów (insuliny, estrogeny, progesteronu) oraz enzymów (trypsyny) [45], zaś skóry i ich skrawki oraz włosie, wełna i szczecina to surowce do produkcji odzieży i innych tekstyliów, instrumentów muzycznych oraz sprzętu sportowego [45]. Kierunki zagospodarowania wybranych rodzajów ubocznych produktów pochodzenia zwierzęcego zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Kierunki zagospodarowania ubocznych produktów pochodzenia zwierzęcego [43].

Rodzaj produktów	Kierunek zagospodarowania
Skóry	Przemysł spożywczy, tekstylny, skórzany
Kości, kopyta, rogi	Przemysł spożywczy, energetyczny, paszowy, odzieżowy
Krew	Przemysł spożywczy, farmaceutyczny, paszowy
Jelita	Przemysł spożywczy, paszowy, kosmetyczny, muzyczny, energetyczny
Organy i gruczoły	Przemysł farmaceutyczny, kosmetyczny; transplantacje
Wełna, włosie, szczecina, pierze	Przemysł tekstylny, odzieżowy, energetyczny

Gdy ze względu na zagrożenie stanowiące dla zdrowia i życia ludzi oraz zwierząt, słabą jakość materiału lub z powodów rynkowych uboczne produkty pochodzenia zwierzęcego nie mogą stanowić surowca w ww. procesach produkcyjnych konieczne jest ich unieszkodliwienie. Rozporządzenie unijne nr 1069/2009 [7], w zależności od kategorii produktów, określa możliwe metody unieszkodliwiania odpadów z przemysłu mięsnego. Do metod tych zalicza się spalanie i współspalanie, sterylizację ciśnieniową, przekształcanie w biogaz, kiszenie, kompostowanie oraz składowanie. Rozporządzenie wykonawcze [46] określa wymagane warunki prowadzenia procesów unieszkodliwiania. Szczegółowe informacje zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Warunki prowadzenia procesów unieszkodliwiania odpadów z przemysłu mięsnego zgodnie z unijnym rozporządzeniem wykonawczym nr 142/2011 [46].

Proces	Warunki prowadzenia
Spalanie i współspalanie	Temperatura gazu powstającego w wyniku przetwarzania musi wzrastać liniowo i w kontrolowany sposób, i osiągnąć wartość 850°C przez co najmniej 2s lub 1100°C przez co najmniej 0,2s.
Sterylizacja ciśnieniowa (metoda standardowa)	Materiał musi być rozdrobniony do cząstek nie większych niż 50 mm i podgrzewany do temperatury 133°C przez co najmniej 20 min* (bez przerwy), przy ciśnieniu bezwzględnym co najmniej 3 barów.
Kompostowanie i przekształcanie w biogaz	Do procesu skierowane zostać mogą odpady rozdrobnione do 12mm przetworzone wstępnie w zamkniętym reaktorze w temperaturze min. 70°C przez okres 1h. Wyjątek stanowią odpady kategorii 2 lub 3 przetworzone w procesie sterylizacji ciśnieniowej. Proces musi być prowadzony w zamkniętym reaktorze wyposażonym w instalację do stałego pomiaru temperatury w czasie.
* wielkość cząstek i temperatura prowadzenia procesu mogą się różnić od wartości wymaganych w metodzie standardowej; wymagany czas sterylizacji zwiększa się wraz ze wzrostem wielkości cząstek oraz wraz ze spadkiem temperatury	

Powszechnie wykorzystywanym sposobem unieszkodliwiania odpadów z przemysłu mięsnego jest stabilizacja biologiczna prowadzona w warunkach tlenowych lub beztlenowych.

Ze względu na wysoki udział frakcji organicznej strumień odpadów z przemysłu mięsnego może stanowić substrat do procesu kompostowania. Badania kompostowania mieszaniny odpadów biodegradowalnych z gospodarstw domowych (65% wsadu) oraz odpadów z zakładów przetwórstwa

mięsa (35% wsadu) wykazały, że uzyskany produkt spełnia normy prawne dla kompostów wykorzystywanych rolniczo [47]. Dodatek odpadów przemysłowych znacząco zwiększył zawartość azotu organicznego w kompostowanych odpadach. W fazie dojrzewania kompostu odnotowano również wyższe temperatury materiału niż dla procesu kompostowania czystej frakcji bioodpadów, co polepszyło efekty higienizacji. W innych badaniach [48] jako materiał kompostowy wykorzystano mieszaninę słomy kukurydzianej, odpadów z fermy kurzej oraz odpadów z przetwórstwa drobiu (w stosunku masowym 10:12:5). Odpady z przetwórstwa drobiu stanowiła mieszanina tkanek miękkich, tłuszczu, krwi i pierza. Uzyskany kompost spełniał kryteria dotyczące zawartości frakcji organicznej oraz pierwiastków NPK (azot, fosfor, potas) określone dla nawozów organicznych [49]. Autorzy ww. publikacji zwrócili uwagę na problem zachwiania stosunku C:N:P w przypadku zbyt dużego udziału odpadów rzeźnych w masie kompostowej. Literatura podaje [50], że kompostowanie odpadów zawierających tłuszcz jest możliwe, gdy udział tłuszczów nie przekracza 15%_{s.m.} odpadów. Kompostowanie odpadów poubojowych zawierających wysoki udział azotu i fosforu powoduje niedobór węgla organicznego, będącego podstawowym substratem pokarmowym mikroorganizmów aerobowych. Z tego względu odpady z przemysłu mięsnego mogą być kompostowane tylko jako jeden z substratów wsadu do procesu, którego dominującym składnikiem jest łatwo biodegradowalna frakcja organiczna.

Ze względu na korzyści energetyczne odpady poubojowe kierowane są również do unieszkodliwiania w procesie fermentacji metanowej. Literatura podaje [51], że ilość metanu powstająca z 1 kg_{s.m.} odpadów mięsnych wynosi od 0,62 do 0,85 m³·kg_{s.m.}⁻¹. Najwięcej metanu powstaje z beztlenowego rozkładu tłuszczów – około 1,01 m³·kg_{s.m.}⁻¹, co stanowi wartość dwukrotnie wyższą niż dla rozkładu białek (0,50 m³·kg_{s.m.}⁻¹). Biogaz powstający w procesie fermentacji odpadów z przemysłu mięsnego zawiera około 65% metanu [52]. Liczne badania wykazały, że dodatek odpadów poubojowych do wsadu procesu fermentacji metanowej osadów ściekowych skutkuje osiągnięciem większej produkcji biogazu oraz większym udziałem metanu w biogazie [53]. Zbyt wysoka zawartość białek i tłuszczów prowadzi jednak do zachwiania przebiegu procesu fermentacji, w szczególności fazy metanogennej. Wysokie stężenie amoniaku, będącego produktem rozkładu białek, jest toksyczne dla mikroorganizmów procesu fermentacji [30]. Koncentracja lotnych kwasów tłuszczowych (LKT), powstających na etapie hydrolizy tłuszczów oraz kwasogenezy, powoduje zachwianie proporcji pomiędzy ilością bakterii acetogennych i metanogennych [54]. Z tego względu, w praktyce, odpady z uboju zwierząt i przetwórstwa surowców mięsnych stanowią zazwyczaj od kilku do maksymalnie kilkunastu procent materiału wsadowego komory fermentacyjnej [55]. Badania współfermentacji osadów nadmiernych oraz odpadów z przemysłu mięsnego wykazały, że największy wzrost produkcji biogazu oraz metanu uzyskano przy udziale odpadów równym 2 i 3% [56]. Udział odpadów rządu

8 i 15% zahamował przebieg fazy metanogennej procesu. Niestety, dla wszystkich analizowanych w badaniach prób, dodatek odpadów poubojowych skutkowało obniżeniem stopnia prefermentowania wsadu określanego poprzez ubytek masy organicznej. Rozwiązaniem umożliwiającym zwiększenie udziału odpadów z przemysłu mięsnego we wsadzie do komory fermentacyjnej jest wstępna dezintegracja odpadów metodami fizycznymi, termicznymi lub chemicznymi, w celu częściowej hydrolizy tłuszczów przed rozpoczęciem właściwego procesu stabilizacji beztlenowej [57].

Czas trwania procesów biologicznej stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego oraz konieczność zapewnienia odpowiedniego składu i jakości materiału wejściowego stanowi podstawowe ograniczenie możliwości ich stosowania. Z tego względu obecnie intensywnie poszukuje się nowych metod stabilizacji tej grupy odpadów. Alternatywne rozwiązanie mogą stanowić metody chemicznej stabilizacji, pozwalające na natychmiastową likwidację zagrożeń związanych z niekontrolowanym rozkładem frakcji organicznej odpadów. Rozporządzenie unijne nr 1069/2009 [7], uwzględniając ciągły postęp nauki i techniki, dopuszcza wprowadzanie nowych technologii unieszkodliwiania odpadów z przemysłu mięsnego poza obecnie stosowanymi metodami. Co więcej, dla zakładów przetwórczych o małej produkcji rozporządzenie dopuszcza usuwanie ubocznych produktów pochodzenia zwierzęcego, niestanowiących zagrożenia dla zdrowia ludzi i zwierząt, na drodze innych metod, nieujętych w rozporządzeniu. Procesy te muszą być objęte nadzorem urzędowym. Rozporządzenie wykonawcze nr 142/2011 [58] obecnie dopuszcza metody chemicznej stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego w procesie hydrolizy zasadowej z wykorzystaniem wodorotlenków NaOH i/lub KOH.

3. Metody pogłębionego utleniania

Metody pogłębionego (zaawansowanego) utleniania, funkcjonujące w literaturze zagranicznej pod nazwą AOPs (*ang. Advanced Oxidation Processes*), to procesy wykorzystujące do utleniania i mineralizacji związków organicznych czynniki bardziej reaktywne od tlenu. Chemizmy pogłębionego utleniania opierają się na generowaniu wolnych rodników. Zgodnie z definicją *Kompendium Terminologii Chemicznej* [59] rodnik to jednostka molekularna posiadająca niesparowany elektron. W zależności od atomu rdzenia posiadającego niesparowany elektron, rodniki można podzielić na scentrowane na atomie węgla, azotu, tlenu lub metalu [60]. Ze względu na występowanie na orbitalu niesparowanego elektronu rodniki są wysoko reaktywne, ponieważ dążą do oddania nadmiarowego lub przyłączenia dodatkowego elektronu.

Większość metod AOPs koncentruje się na generowaniu rodników hydroksylowych (HO^{\bullet}), charakteryzujących się niemal najwyższą wartością potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (Eh) spośród

znanych utleniaczy. W literaturze rodniki hydroksylowe charakteryzowane są jako silne, nieselektywne utleniacze [61], [62]. Zestawienie wartości potencjału Eh wybranych utleniaczy przedstawia tabela 4.

Tabela 4. Potencjał oksydacyjno-redukcyjny wybranych utleniaczy [63].

Utleniacz	Wzór chemiczny	Eh, V
Fluor	F ₂	3,03
Rodnik hydroksylowy	HO [•]	2,76
Atom tlenu	O	2,42
Ozon	O ₃	-
środowisko kwasowe		2,07
środowisko zasadowe		1,24
Nadtlenek wodoru	H ₂ O ₂	-
środowisko kwasowe		1,77
środowisko zasadowe		0,85
Rodnik hydroksynadtlenkowy	HO ₂ [•]	1,70
Chlor	Cl ₂	1,36
Tlen	O ₂	-
środowisko kwasowe		1,23
środowisko zasadowe		0,40

Ze względu na warunki przebiegu reakcji utleniania oraz sposoby generowania rodników HO[•] metody AOPs można podzielić na trzy grupy [63]:

- procesy przebiegające w układzie jednofazowym,
- procesy przebiegające w układzie jednofazowym z wykorzystaniem promieniowania elektromagnetycznego (UV),
- procesy fotokatalityczne przebiegające w układzie dwufazowym z udziałem półprzewodnika oraz promieniowania elektromagnetycznego (UV).

Pierwsza grupa procesów koncentruje się na wykorzystaniu ozonu i nadtlenku wodoru oraz kombinacji tych dwóch reagentów. Procesy drugiej grupy wykorzystują promieniowanie UV jako czynnik generujący rodniki HO[•], zaś ostatnia grupa wykorzystuje procesy heterogenicznej fotokatalizy [64].

Utlenianie związków organicznych poprzez rodniki HO[•] zachodzi według jednego z trzech podstawowych mechanizmów:

- poprzez reakcję przeniesienia elektronu, tj. pobranie przez rodnik HO^{*} elektronu od substancji organicznej, skutkujące utworzeniem rodnika organicznego i redukcją rodnika HO^{*} do jonu hydroksylowego,
- poprzez odszczepienie atomu wodoru, co skutkuje powstaniem rodnika organicznego i wody,
- poprzez addycję rodnika hydroksylowego, tj. przyłączenie rodnika do związków posiadających wielokrotne wiązanie węgiel-węgiel, prowadzące do powstania rodnika scentrowanego na atomie węgla (karborodnika).

3.1. Procesy zachodzące w układzie jednofazowym

Procesy wykorzystujące nadtlenek wodoru

Nadtlenek wodoru (H₂O₂) to reaktywna forma tlenu, posiadająca wysokoenergetyczne wiązanie w grupie nadtlenowej. Jest to substancja nietrwała, która w kontakcie z wybranymi metalami, promieniowaniem nadfioletowym lub wodą oraz pod wpływem ciepła ulega szybkiemu, egzotermicznemu rozkładowi. Czysta forma nadtlenku wodoru jest substancją wybuchową, dlatego handlowo dostępne są roztwory maksymalnie o stężeniu 70%. W procesach AOPs najczęściej wykorzystywane są roztwory o stężeniu od 30 do 35% (perhydrol). W odniesieniu do chemizmu utleniania zanieczyszczeń, nadtlenek wodoru jest kluczowym substratem do tworzenia rodników hydroksylowych. Najbardziej rozpowszechnionym procesem pogłębionego utleniania wykorzystującym nadtlenek wodoru jest reakcja Fentona (Fe²⁺/H₂O₂). Proces ten zostanie opisany w rozdziale 4.

Procesy wykorzystujące ozon

Utlenianie związków organicznych ozonem może zachodzić w sposób bezpośredni lub pośredni. Działanie bezpośrednie polega na elektrofilowym oddziaływaniu ozonu cząsteczkowego O₃ na konkretne grupy funkcyjne związków organicznych, gdzie w pierwszej kolejności reaguje on z bogatymi w elektrony pierścieniami i wiązaniami podwójnymi. Działanie pośrednie ozonu polega na jego rozkładzie do rodników hydroksylowych zgodnie z reakcją (1) co inicjuje dalsze, zachodzące łańcuchowo reakcje utleniania, prowadzące do powstawania rodników o słabszym potencjale Eh [65]:



Kolejną możliwością zastosowania ozonu w procesach pogłębionego utleniania jest prowadzenie procesu w alkalicznym odczynie środowiska reakcji (O_3/OH^-). Wraz ze wzrostem pH zwiększa się szybkość rozpadu cząsteczki ozonu oraz ilość generowanych rodników HO^\bullet . Najkrótszy czas połowicznego rozkładu cząsteczki ozonu obserwuje się przy pH 11,8 [63]. Reakcję ozonowania wspomaganego jonami OH^- przedstawia równanie sumaryczne (2).



Procesy wykorzystujące ozon i nadtlenek wodoru

Rozpad cząsteczki ozonu zachodzący zgodnie z reakcją (1) w środowisku kwasowym i obojętnym jest stosunkowo wolny, a ilość powstających rodników jest mała. W celu zwiększenia efektywności procesu utleniania opracowana została technologia *Peroxone*, wykorzystująca synergiczne działanie ozonu oraz nadtlenku wodoru [66]. W kombinowanej technologii O_3/H_2O_2 H_2O_2 dysocjuje do anionu nadtlenohydroksylowego (HO_2^-) (reakcja 3), który katalizuje reakcję rozkładu O_3 do rodników HO^\bullet i $O_2^{\bullet-}$ (reakcja 4) [67].



3.2. Procesy zachodzące w układzie dwufazowym

Procesy utleniania zachodzące w układzie dwufazowym wykorzystują promieniowanie UV, gdzie tworzenie rodników HO^\bullet inicjowane jest fotolizą. Do tej grupy procesów zaliczyć można utlenianie ozonem (O_3/UV), nadtlenkiem wodoru (H_2O_2/UV) oraz proces *Peroxone* wspomagany promieniowaniem UV. Kolejnym procesem jest również fotokatalityczna reakcja Fentona ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$), określana w literaturze mianem procesu UV-Fenton.

Procesy O_3/UV i H_2O_2/UV

Proces H_2O_2/UV polega na generowaniu rodników HO^\bullet na drodze fotolizy nadtlenku wodoru, (reakcja 5). Proces fotokatalizowanej hydrolizy nadtlenku wodoru prowadzi do utworzenia dwóch rodników z jednej cząsteczki H_2O_2 . Maksymalna absorpcja promieniowania UV przez H_2O_2 ma miejsce przy długości fal $\lambda=213nm$ [63].



Technologia O₃/UV to połączenie procesów fotolizy i ozonowania. Tworzenie rodników HO[•] zachodzi dwustopniowo. Pierwszy etap procesu to bezpośrednia fotoliza ozonu, prowadząca do powstania produktu pośredniego w postaci H₂O₂ (reakcja 6). Drugi etap procesu obejmuje fotokatalityczną dysocjację H₂O₂ do rodników HO[•] (reakcja 5) [68].



Połączenie procesów fotolizy i ozonowania zwiększa ilość generowanych rodników. To rozwiązanie sprawdza się w utlenianiu związków opornych na samodzielny proces ozonowania. Proces O₃/UV może być prowadzony jednostopniowo, tj. z jednoczesnym naświetlaniem i dozowaniem ozonu lub dwustopniowo, tj. procesami ozonowania i naświetlania następującymi bezpośrednio po sobie.

Proces O₃/H₂O₂/UV

Wzbogacenie procesu O₃/UV o zastosowanie H₂O₂ zwiększa szybkość reakcji rozkładu ozonu, co pozwala na zwiększenie efektywności utleniania względem samodzielnego zastosowania procesów O₃/UV i H₂O₂/UV. W procesie tym wykorzystuje się promieniowanie o długości fali 254nm [69].

3.3. Fotokataliza heterogeniczna

Do ostatniej grupy procesów pogłębionego utleniania zaliczyć można procesy wykorzystujące promieniowanie UV oraz półprzewodniki, pełniące rolę katalizatora reakcji. Mechanizmy procesu fotokatalizy heterogenicznej opierają się na wykorzystaniu energii promieniowania UV na powierzchni katalizatora, co skutkuje generowaniem aktywnych form tlenu, głównie rodników HO[•] oraz anionorodników O₂^{•-}. Wszystkie fotoindukowane reakcje chemiczne oraz przemiany cząsteczkowe zachodzą na powierzchni katalizatora. Fotokatalizatory to najczęściej tlenki metali o właściwościach półprzewodnikowych, np. ZnO, SnO₂, WO₃ oraz TiO₂. Rzadziej wykorzystuje się selenki, siarczki oraz tellurki metali. Ze względu na fotostabilność, odporność chemiczną w szerokim zakresie pH oraz nietoksyczność dla środowiska najczęściej stosowanym fotokatalizatorem procesu jest tlenek tytanu TiO₂ [70].

3.4. Pogłębione utlenianie w technologiach ochrony środowiska

Ze względu na wysoką reaktywność rodników oraz ich zdolność do utleniania nawet najbardziej złożonych związków organicznych i nieorganicznych metody AOPs są powszechnie stosowane

w technologiach związanych z ochroną środowiska. Metody AOPs są wykorzystywane w szerokorozumianych procesach oczyszczania, uzdatniania, stabilizacji i remediacji, jak również są stosowane do selektywnego usuwania wybranych grup zanieczyszczeń.

Bilińska i Gmurek [71] dokonały przeglądu około 200 publikacji dotyczących efektywnego zastosowania różnych metod AOPs, w tym metod kombinowanych, do oczyszczania ścieków z przemysłu tekstylnego. Podobne publikacje przeglądowe, bazujące na obszernym zestawieniu i porównaniu aktualnych doniesień literaturowych dotyczących wykorzystania AOPs, można bez trudu odnaleźć również dla oczyszczania innych rodzajów ścieków [72], oczyszczania odcieków ze składowisk odpadów [73], [74], oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia [65], [75] oraz remediacji zanieczyszczonych gruntów i wody gruntowej [76].

W mniejszym zakresie metody AOPs są wykorzystywane w przetwarzaniu osadów ściekowych oraz odpadów stałych i półstałych. W publikacji [77] dokonano obszernego przeglądu metod pogłębionego utleniania stosowanych do kondycjonowania osadów ściekowych oraz usuwania z nich mikrozanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych. Liang i wsp. [78] wykazali, że metody AOPs stosowane jako czynniki wspomagające odwadnianie osadów niosą ze sobą dodatkowe korzyści w postaci obniżenia ich fitotoksyczności oraz zawartości metali ciężkich. Almomani i wsp. [79] wykorzystali pogłębione utlenianie jako metodę wstępnego przetwarzania stałych odpadów organicznych z przemysłu rolniczego i drzewnego, kierowanych w kolejnym kroku do procesu fermentacji metanowej. Wstępna dezintegracja odpadów pozwoliła na zwiększenie produkcji biogazu oraz zwiększenie udziału metanu w biogazie, w porównaniu do samodzielnego zastosowania procesu fermentacji. Dzięki wstępnemu utlenianiu w pofermencie odnotowano również niższy udział związków organicznych. Ci sami autorzy w innych badaniach [80] zastosowali ozonowanie jako proces pośredni pomiędzy dwuetapową fermentacją metanową bioodpadów rolniczych, co pozwoliło na zwiększenie produkcji biogazu oraz znaczące skrócenie czasu trwania fermentacji.

4. Reakcja Fentona

Reakcja Fentona, jako jedna z metod pogłębionego utleniania, prowadzi do powstania rodników HO^\bullet . W porównaniu do pozostałych metod AOPs do głównych zalet tej reakcji można zaliczyć niski koszt reagentów (H_2O_2 i Fe^{2+}) oraz prostotę układu technologicznego we wdrożeniach przemysłowych, dzięki brakowi konieczności naświetlania oczyszczanego medium.

4.1. Chemizmy klasycznej reakcji Fentona

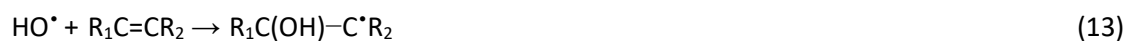
Reakcja nadtlenu wodoru z solami żelaza (reakcja 7), nazywana obecnie reakcją Fentona, została odkryta w 1894r. przez H.J.H Fentona [81]. Brytyjski chemik zaobserwował, że produkt reakcji wykazuje silnie utleniające właściwości względem wybranych kwasów organicznych. Czynn timerleniający nie został jednak przez niego zidentyfikowany. Redukcję H₂O₂ katalizowaną jonami żelaza Fe²⁺ prowadzącą do powstania rodników HO• po raz pierwszy opisano dopiero w 1932 r. [82]. Haber i Weiss stwierdzili, że rozkład H₂O₂ zachodzi na drodze wielu reakcji łańcuchowych (reakcje 7-10), gdzie produkty reakcji Fentona stanowią substraty kolejnych reakcji, w wyniku których powstają produkty rodnikowe i/lub nierodnikowe.



Jak podaje literatura [83], [84], rozkład H₂O₂ do rodników może być katalizowany przez kationy innych metali (Mⁿ⁺), np. miedzi, niklu, kobaltu, tytanu, chromu i wanadu. Reakcja Fentona zachodzi analogicznie jak dla katalizatora w postaci jonów Fe²⁺ (reakcja 11).



Jak podają Nawrocki [85] oraz Barbusiński [63] rodnik HO• może reagować ze związkami organicznymi (RH) na trzy sposoby: przez odszczepienie atomu wodoru (reakcja 12), addycję elektrofilową (reakcja 13) lub przez przeniesienie elektronu (reakcja 14). Reakcja przeniesienia elektronu zachodzi również dla jonów nieorganicznych, np. katalizatora reakcji Fentona (reakcja 15).



Wszystkie ww. chemizmy prowadzą do powstania karborodników (R•), tj. rodników organicznych z niesparowanym elektronem zlokalizowanym przy atomie węgla. Karborodniki szybko reagują z tlenem, prowadząc do powstania organicznych rodników nadtlenkowych (ROO•) (reakcja 16). Rodnik ROO• odrywa atom wodoru z kolejnego substratu organicznego (R₁H) tworząc kolejny karborodnik organiczny (R₁•) oraz wodorotlenek organiczny (ROOH) (reakcja 17).



Przywołane reakcje utleniania oraz dalsze chemizmy rozkładu związków organicznych są niezwykle złożone, a ich przebieg do dnia dzisiejszego nie został jednoznacznie zidentyfikowany. Przebieg łańcuchowych reakcji utleniania zainicjowanych poprzez reakcję Fentona jest w dużej mierze uzależniony od dostępnych substratów organicznych i nieorganicznych oraz warunków środowiska reakcji. W uproszczeniu, reakcja Fentona i następujące chemizmy rodnikowe, przekształcają trudno biodegradowalne związki organiczne do form mniej złożonych, np. krótkołańcuchowych kwasów organicznych, wodorotlenków organicznych oraz soli nieorganicznych. Niektóre źródła literaturowe podają, że możliwe jest osiągnięcie całkowitej mineralizacji związków organicznych do CO_2 i H_2O [61].

Poza rozkładem H_2O_2 do rodników HO^{\bullet} możliwa jest również jego dysocjacja bezpośrednio do tlenu zgodnie z reakcją (18). Produkty dysocjacji reagentów reakcji Fentona zawsze stanowi mieszanina rodników HO^{\bullet} oraz tlenu, a ilość poszczególnych produktów jest uzależniona od parametrów środowiska reakcji [85]. W kontekście usuwania związków trudno biodegradowalnych rozkład H_2O_2 do tlenu stanowi utratę potencjału utleniającego.

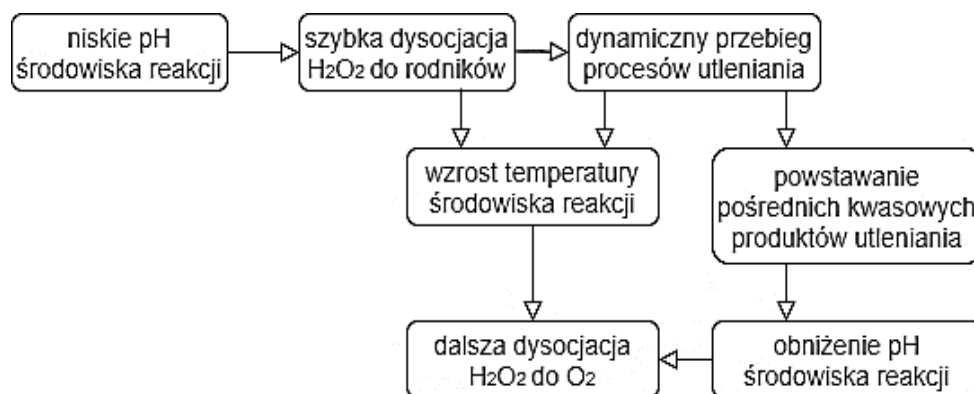


4.2. Parametry wpływające na przebieg reakcji Fentona

Podstawowym parametrem decydującym o przebiegu i efektywności reakcji Fentona jest odczyn środowiska reakcji. Klasycznie reakcja prowadzona jest w środowisku kwasowym przy wartościach pH w zakresie od 3 do 5 [86]. Wysokie stężenie jonów H^+ jest zasadne z kilku powodów. Kluczowym aspektem jest wartość potencjału Eh rodników HO^{\bullet} , zmieniająca się wraz z odczynem. W środowisku kwasowym wartość potencjału Eh rodników HO^{\bullet} jest najwyższa i wynosi 2,76 V. Wraz ze wzrostem pH wartość potencjału Eh rodników zmniejsza się, osiągając w warunkach silnie alkalicznych wartość 1,50 V [87]. Kolejną funkcją jonów wodorowych jest utrzymywanie katalizatora reakcji w formie rozpuszczonej. Powstające w wyniku reakcji (7) jony Fe^{3+} w $pH > 5$ przechodzą w formę koloidalną, pogarszając termodynamiczne warunki do dalszej dysocjacji H_2O_2 do rodników HO^{\bullet} [88]. Rozpuszczone formy żelaza są bardziej reaktywne, co w przypadku funkcji katalizowania reakcji Fentona zwiększa ilość generowanych rodników. Kwasowy odczyn środowiska reakcji promuje również dysocjację reagentów zgodnie z pożądaną reakcją (7). Wraz ze wzrostem pH ilość powstających rodników zmniejsza się na korzyść tlenu, zgodnie z reakcją (18) [89]. Odczyn środowiska decyduje zarówno o rodzaju zachodzącej reakcji dysocjacji substratów, jak i o szybkości

jej przebiegu. Odczyn kwasowy przyspiesza dynamikę procesów dysocjacji H_2O_2 oraz następujących po nich procesów utleniania. Pośrednie kwasowe produkty rozkładu związków organicznych mogą dodatkowo obniżyć pH i zwiększać szybkość przebiegu reakcji.

Temperatura również znacząco wpływa na przebieg dysocjacji reagentów reakcji Fentona. Literatura podaje, że optymalny zakres temperatur dla prowadzenia reakcji obejmuje wartości od 293 do 313 K [90]. Przy wyższych wartościach temperatury dochodzi do szybkiego rozkładu H_2O_2 , co skutkuje utratą rodników HO^\bullet . Wzrost temperatury promuje niepożądany rozkład H_2O_2 bezpośrednio do tlenu zgodnie z reakcją (18). Egzotermiczny charakter dysocjacji reagentów reakcji Fentona oraz reakcji utleniania związków organicznych przyczynia się do samoistnego wzrostu temperatury środowiska reakcji, będącego efektem ubocznym kumulacji ciepła w układzie [91]. Zależności pomiędzy pH a temperaturą środowiska przebiegu reakcji przedstawiono na rysunku 5.



Rysunek 5. Zależności pomiędzy pH a temperaturą środowiska przebiegu reakcji Fentona.

Zapewnienie niskiego pH, promującego rozkład H_2O_2 do rodników, sprawdza się jedynie w początkowej fazie procesu. Ze względu na powstawanie pośrednich kwasowych produktów utleniania odczyn może się obniżyć, osiągając wartości promujące zachodzenie konkurencyjnych reakcji [92]. Dodatkowo, wskutek wydzielania się ubocznych produktów reakcji takich jak ciepło, dochodzi do zmiany początkowych parametrów środowiska reakcji. Silnie kwasowy odczyn przyspiesza rozkład substratów, nasilając wzrost temperatury. Zmiany te bardzo często determinują niepożądaną drogę dysocjacji pozostałych substratów reakcji Fentona i w konsekwencji prowadzą do obniżenia efektywności utleniania zanieczyszczeń.

4.3. Konkurencyjne reakcje rodników hydroksylowych

Jednocześnie z utlenianiem zanieczyszczeń organicznych przy udziale rodników HO[•] dochodzi również do ich zużycia na drodze konkurencyjnych reakcji z substancjami nazywanymi „zmiataczami” lub akceptorami rodników. Do grupy akceptorów rodników zalicza się substancje chemiczne, które szczególnie łatwo wchodzi w reakcje z wolnymi rodnikami, stając się ich ostatecznymi akceptorami. Do grupy zmiataczy rodników HO[•] należą przede wszystkim substraty reakcji Fentona w zbyt wysokich stężeniach, tj. H₂O₂ oraz jony H⁺ i Fe²⁺ [63].

Jony wodorowe są kluczowym czynnikiem wpływającym na rozkład H₂O₂ oraz wartość Eh powstających rodników. Jeżeli jednak stężenie jonów H⁺ jest zbyt duże, stają się one głównym akceptorem rodników, zgodnie z reakcją (19).



Podobną zależność można zaobserwować dla jonów Fe²⁺, które wiążą rodniki na drodze reakcji przeniesienia elektronu (reakcja 15). Nadmiarowa ilość H₂O₂ reaguje z rodnikami HO[•] zgodnie z reakcją cyklu Habera-Weissa (reakcja 8) prowadząc do powstania anionorodnika ponadtlenkowego o niższym potencjale utleniającym i selektywnym działaniu w porównaniu z rodnikiem HO[•].

Stężenie substratów reakcji Fentona decyduje o ilości powstających rodników hydroksylowych, co bezpośrednio wpływa na efektywność utleniania. Zbyt wysokie stężenie zarówno H₂O₂, jak i jonów Fe²⁺ przekształca je w czynniki wiążące wolne rodniki, zmniejszając tym samym potencjał utleniający środowiska reakcji. Ze względu na ww. zależności stosowane dawki reagentów powinny być każdorazowo wyznaczone empirycznie. Wymagana dawka nadtlenu wodoru uzależniona jest od rodzaju i stężenia zanieczyszczeń, natomiast dawka żelaza musi umożliwiać katalizowanie reakcji. Wzrost stężenia jonów Fe²⁺ pozwala na zwiększenie efektywności usuwania zanieczyszczeń aż do osiągnięcia stężenia granicznego, które kształtuje się na poziomie około 50% stężenia H₂O₂ [63].

4.4. Modyfikacje reakcji Fentona

Utrzymanie temperatury i odczynu środowiska reakcji na odpowiednim poziomie jest kluczowym elementem umożliwiającym efektywne utlenianie zanieczyszczeń trudno biodegradowalnych. Ze względu na egzotermiczny charakter reakcji dysocjacji i utleniania oraz powstawanie pośrednich kwasowych produktów rozkładu jest to jednak trudne w realizacji, a zapewnienie odpowiednich parametrów początkowych procesu nie jest wystarczające. Alternatywnym rozwiązaniem jest wdrożenie modyfikacji klasycznej reakcji Fentona, pozwalających na ograniczenie ww. problemów technologicznych. Modyfikacje obejmują zastosowanie

alternatywnego źródła tlenu i/lub katalizatora reakcji, wykorzystanie dodatkowych reagentów reakcji, wykorzystanie promieniowania nadfioletowego oraz procesów elektrochemicznych.

Alternatywne źródło tlenu

Jedną z przyczyn niskiej efektywności utleniania zanieczyszczeń na drodze reakcji Fentona jest niestabilność H_2O_2 , prowadząca do gwałtownego wytworzenia rodników HO^\bullet i ich utraty na drodze konkurencyjnych reakcji. Modyfikacja klasycznej reakcji Fentona obejmująca wykorzystanie alternatywnego źródła tlenu polega na zastąpieniu H_2O_2 substancją pochodną o większej stabilności, ulegającą powolnemu rozkładowi do H_2O_2 . Jako alternatywne źródło tlenu wykorzystuje się związki z grupy ORC (*ang. oxygen release compounds*), tj. głównie nadtlenki metali – magnezu (MgO_2), wapnia (CaO_2) i cynku (ZnO_2) oraz nadwęglan sodu ($Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$) [93]. Pożądane jest aby związki ORC charakteryzowały się słabą rozpuszczalnością w wodzie oraz dużą zawartością tlenu. Przebieg rozkładu nadtlenków metali (MeO_2) zachodzi zgodnie z reakcją (20). Tak jak w przypadku H_2O_2 , nadtlenki metali mogą również ulegać rozkładowi bezpośrednio do tlenu zgodnie z reakcją (21).



Alternatywna forma katalizatora

Kolejny rodzaj modyfikacji reakcji Fentona polega na zastąpieniu klasycznego katalizatora reakcji, tj. jonów Fe^{2+} , innymi formami żelaza. Działania te obejmują zarówno katalizę heterogeniczną, jak i homogeniczną. W systemach heterogenicznych katalizator stanowią najczęściej naturalne minerały zawierające żelazo – magnetyt, getyt, piryt, hematyt lub zeolity, a kataliza zachodzi na ich powierzchni. Takie rozwiązania są najczęściej stosowane przy remediacji gleb bogatych w ww. minerały, co pozwala usprawnić proces remediacji oraz obniżyć koszty eksploatacyjne [94]. W systemach homogenicznych kataliza zachodzi w całej objętości oczyszczanego medium. Rolę katalizatora pełnią jony Fe^{3+} w połączeniach organicznych. Ligandy żelazowo-organiczne charakteryzują się większą rozpuszczalnością przy wyższym pH niż jony Fe^{3+} , co zwiększa zakres stosowalności reakcji. Jak podaje literatura, stosowanie żelaza w połączeniach organicznych promuje również zachodzenie reakcji z H_2O_2 [95]. Do wytworzenia kompleksów żelazowo-organicznych wykorzystuje się środki chelatujące, tj. związki zawierające więcej niż dwie grupy funkcyjne zdolne do oddania pary

elektronów. Funkcję chelatorów pełnią m.in. kwasy organiczne – cytrynowy, etylenodiamino-N,N-dibursztynowy (EDDS) oraz etylenodiaminotetraoctowy (EDTA) [88].

Reakcja UV-Fenton

Aby zwiększyć ilość generowanych rodników możliwe jest zastosowanie dodatkowego katalizatora reakcji w postaci promieniowania UV. Fotokatalityczna reakcja Fentona, w uproszczeniu nazywana mianem reakcji UV-Fenton lub foto-Fenton, obejmuje fotoredukcję jonów Fe^{3+} powstających w wyniku katalizowanego rozkładu H_2O_2 (reakcja 7) do jonów Fe^{2+} . Dzięki temu, w odróżnieniu od klasycznej reakcji Fentona, wyczerpanie jonów Fe^{2+} nie skutkuje zahamowaniem procesu. Dodatkowym produktem reakcji są rodniki HO^\bullet (22).



Promieniowanie nadfioletowe można wykorzystać w procesach hetero- i homogenicznych. Większa ilość rodników HO^\bullet generowanych w procesie UV-Fenton zwiększa skuteczność usuwania zanieczyszczeń w porównaniu z klasyczną reakcją Fentona [86]. W krajach o dużym rocznym nasłonecznieniu do procesu UV-Fenton możliwe jest wykorzystanie promieniowania słonecznego [96].

Reakcja Elektro-Fenton

Reakcja Elektro-Fenton należy do grupy elektrochemicznych procesów AOPs. Ideą reakcji jest generowanie H_2O_2 bezpośrednio w oczyszczanym medium poprzez ciągłą, dwuelektronową reakcję redukcji tlenu na odpowiedniej katodzie (23). Eliminacja konieczności dawkowania H_2O_2 oraz regeneracja źródła żelaza zachodząca w wyniku redukcji jonów Fe^{3+} (24) stanowi dużą zaletę w porównaniu do klasycznej reakcji Fentona [97].



4.5. Procesy współzachodzące z reakcją Fentona

Katalizatorem klasycznej reakcji Fentona są jony żelaza Fe^{2+} dawkowane głównie w postaci soli $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. W technologiach oczyszczania wody siarczan żelaza II jest jednym z najczęściej stosowanych koagulantów.

Produktem reakcji Fentona są rodniki HO[•] oraz jony żelaza Fe³⁺ i jony OH⁻. Jak podaje Szpyrkowicz [98], jonowe produkty reakcji mogą tworzyć hydrokompleksy żelazowe wykazujące silne tendencje do polimeryzacji. Niektóre źródła literaturowe podają [99], [100], że reakcja Fentona obejmuje dwa równoległe chemizmy: pogłębionego utleniania i koagulacji, a jony żelaza pełnią jednocześnie funkcję katalizatora i koagulantu [98]. Aspekt koagulacji w reakcji Fentona jest wykorzystywany m.in. przy kondycjonowaniu osadów ściekowych, gdzie powstające aglomeraty ułatwiają proces odwadniania [101].

Znaczącą kwestią w kontekście koagulacji współzachodzącej z reakcją Fentona jest odczyn środowiska reakcji. Klasyczna reakcja Fentona prowadzona jest przy pH w zakresie od 3,0 do 5,0 [86] natomiast optymalny zakres pH dla prowadzenia koagulacji siarczanem żelaza II wynosi od 9,0 do 11,0 [102]. Aby zoptymalizować synergiczne działanie pogłębionego utleniania i koagulacji zanieczyszczeń na drodze reakcji Fentona możliwe jest modyfikowanie odczynu stabilizowanego medium. W badaniach [99] pierwszy etap oczyszczania ścieków z przemysłu tekstylnego obejmował pogłębione utlenianie przy pH 3,5-4,0, a następnie koagulację przy pH 8,0. Inne doniesienia literaturowe potwierdzają, że do efektywnego zajścia koagulacji konieczna jest neutralizacja odczynu stabilizowanego materiału [103]. Szpyrkowicz [98] z kolei podaje, że za proces koagulacji odpowiedzialne są hydrokompleksy żelazowe tworzące się przy pH w zakresie od 3,0 do 7,0.

W przypadku stosowania reakcji Fentona zmodyfikowanej o źródło tlenu w postaci CaO₂ może dochodzić do współzachodzących procesów koagulacji, strącania i adsorpcji zanieczyszczeń. W wyniku reakcji rozkładu CaO₂ do H₂O₂ (25) powstaje wodorotlenek Ca(OH)₂, stosowany jako reagent w chemicznym oczyszczaniu wody i ścieków oraz odnowie wody. Jak podaje literatura Ca(OH)₂ pozwala na usunięcie zanieczyszczeń koloidalnych oraz organicznych związków rozpuszczonych [104].



4.6. Reakcja Fentona w technologiach ochrony środowiska

Potencjał reakcji Fentona w technologiach ochrony środowiska dostrzeżono w latach 60. XX wieku. Wysoki potencjał oksydacyjny rodników HO[•] umożliwia utlenianie substancji trudno biodegradowalnych, co w procesach biologicznych jest trudne lub niemożliwe do osiągnięcia ze względu na ograniczoną przyswajalność substancji przez mikroorganizmy lub ich silną toksyczność [105]. Liczne badania literaturowe wykazały [106]–[108] że utlenieniu przy zastosowaniu klasycznej i zmodyfikowanej reakcji Fentona ulegają bardzo złożone i odporne na biologiczny rozkład związki organiczne, takie jak fenole, ketony, toluen, ksylen, benzen i nitrobenzen, polichlorowane bifenylole (PCB), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), pestycydy i wiele innych. Reakcja

Fentona jest najczęściej wykorzystywana do oczyszczania wody, ścieków i odcieków ze składowisk odpadów, w procesach remediacji gruntów oraz do odwadniania i stabilizacji osadów ściekowych.

Reakcja Fentona w technologiach oczyszczania wody i ścieków

Reakcja Fentona pozwala na usuwanie szkodliwych substancji z wody. W badaniach [109] wykorzystano zmodyfikowany chemizm reakcji z utleniaczem w postaci CaO_2 do usuwania benzenu. Analizowano skuteczność procesu przy wartościach stosunków molowych $\text{CaO}_2:\text{Fe}^{2+}:\text{benzen}$ równych 1:1:1, 2:2:1, 4:4:1, 8:8:1 i 10:10:1. Efektywność usuwania benzenu zwiększała się wraz ze wzrostem zastosowanych dawek reagentów, osiągając wartości na poziomie kolejno 26, 48, 89, 100 i 98%, a usuwanie benzenu zachodziło najbardziej dynamicznie w ciągu pierwszych 5 minut procesu. Analizy przeprowadzone z wykorzystaniem elektronowego rezonansu paramagnetycznego wykazały, że usuwanie benzenu zachodziło przy udziale rodników HO^\bullet oraz anionorodników $\text{O}_2^{\bullet-}$.

Reakcja Fentona została również wykorzystana w badaniach nad usuwaniem z wód gruntowych trichloroetylenu (TCE) – kiedyś popularnego i szeroko stosowanego rozpuszczalnika tłuszczów, wykazującego właściwości narkotyczne i rakotwórcze. Przeprowadzone badania wykazały kolejno 30 i 94 procentową skuteczność usuwania TCE w ciągu 15 minut trwania procesu przy stosunku molowym reagentów i zanieczyszczeń $\text{CaO}_2:\text{Fe}^{2+}:\text{TCE}$ odpowiednio 2:2:1, 4:4:1 i 8:8:1 [110].

Wykazano także, że reakcja Fentona umożliwia odbarwienie ścieków przemysłowych. Klasyczny odczynnik Fentona wykorzystano m. in. do odbarwienia ścieków z przemysłu tekstylnego. Pogłębione utlenianie pozwoliło na osiągnięcie obniżenia intensywności barwy o 86% przy dawkach reagentów Fe^{2+} i H_2O_2 wynoszących odpowiednio 50 i 500 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ i czasie reakcji równym 20 min. Proces prowadzono w temperaturze 293 K przy pH 3,5 [111].

Technologia UV-Fenton została z powodzeniem wykorzystana w procesie oczyszczania ścieków z tłoczenia oliwy z oliwek, charakteryzujących się wysokim ładunkiem związków organicznych [112]. Efektywność usuwania związków organicznych w procesie UV-Fenton była uzależniona od zastosowanych dawek reagentów oraz typu lampy UV. W przeprowadzonych badaniach najwyższy stopień zmniejszenia ChZT oraz mętności ścieków (powyżej 90%) uzyskano dla dawki $\text{H}_2\text{O}_2 > 8 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ z zastosowaniem średniociśnieniowej lampy UV.

Barbusiński [63] wykorzystał klasyczną i zmodyfikowaną reakcję Fentona do oczyszczania silnie stężonych ścieków koksowniczych zawierających cyjanki, rodanki i fenole. ChZT ścieków mieściło się w zakresie od 3341 do 4332 $\text{mg O}_2\cdot\text{dm}^{-3}$. W badaniach jako reagenty reakcji wykorzystano 35% roztwór H_2O_2 oraz handlowo dostępne preparaty Ixper, Drillox, PermeOx i PermeOx Plus, o zawartości

nadtlenków metali (CaO_2 lub MgO_2) w zakresie od 35% do 75%. Najlepszą efektywność usuwania zanieczyszczeń w zakresie od 70% (rodanki) do niemal 100% (fenole) uzyskano dla substancji PermeOx Plus zawierającej 75% CaO_2 .

Rekcja Fentona jako technologia oczyszczania odcieków ze składowisk odpadów

Göde i wsp. [113] wykorzystali reakcję Fentona katalizowaną jonami Fe^{2+} i Fe^{3+} jako technologię doczyszczania odcieków ze składowiska odpadów komunalnych oczyszczanych w konwencjonalnych procesach biologicznych i chemicznych. Katalizatorem reakcji były reagenty $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oraz FeCl_3 . Wyniki badań jednoznacznie wykazały, że lepszą efektywność procesu utleniania uzyskano dla procesu katalizowanego jonami Fe^{2+} . Dla dawki reagentów $8,3 \text{ gH}_2\text{O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ i $6,2 \text{ gFeSO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$ uzyskano 61% zmniejszenia BZT_5 , 15% zmniejszenia ChZT oraz ponad 90% obniżenie intensywności barwy. Proces pozwolił również na całkowite usunięcie bakterii *E. Coli*.

W badaniach [114] do oczyszczania odcieków ze składowisk odpadów wykorzystano heterogeniczną reakcję Fentona i proces Elektro-Fenton katalizowane zeolitami modyfikowanymi tlenkami żelaza i manganu. Uzyskane obniżenie ChZT odcieków dla obu procesów było bardzo zbliżone i wynosiło odpowiednio 89 i 88%. Dla procesu Elektro-Fenton prowadzonego przy napięciu 4 V utlenienie związków organicznych osiągnięto przy 28-krotnie niższym stężeniu katalizatora reakcji w porównaniu do klasycznej reakcji Fentona.

W wyniku utleniania na drodze klasycznej reakcji Fentona Pieczykolan i wsp. [115] uzyskali 70 i 72% skuteczności zmniejszenia odpowiednio wartości BZT_5 i ChZT oczyszczanych odcieków ze składowisk odpadów. Proces prowadzono przez 120 min przy pH 3. Optymalna dawka H_2O_2 wynosiła $3,5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, a stosunek molowy $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ był równy 4:10.

Reakcja Fentona w technologiach przetwarzania osadów ściekowych

W badaniach Mo i wsp. [116] wykazano, że reakcja Fentona jest efektywną metodą kondycjonowania komunalnych osadów ściekowych. Proces kondycjonowania przeprowadzono przy pH 3. W badaniach wykorzystano dawki reagentów w ilości $500 \text{ gFe}^{2+} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ w postaci soli $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oraz $30 \text{ gH}_2\text{O}_2 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ w postaci roztworu 30%. Dodatkowym reagentem stosowanym do neutralizacji osadów po procesie było wapno w ilości $500 \text{ gCa}^{2+} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$. Dzięki kondycjonowaniu osadów osiągnięto zmniejszenie oporu właściwego filtracji o 96% w porównaniu do osadów surowych. Po odwodnieniu na prasie filtracyjnej końcowe uwodnienie osadów zmniejszyło się z 96% do 55%. Czynnikiem najsilniej

wpływającym na uzyskaną efektywność kondycjonowania była dawka jonów Fe^{2+} . Badania wykazały również, że odczynnik Fentona pełnił rolę utleniacza i koagulantu.

W badaniach [101] zastosowanie reakcji Fentona katalizowanej jonami Fe^{2+} i Fe^{3+} pozwoliło na obniżenie czasu ssania kapilarnego osadów, będącego miarą podatności na odwadnianie, z 288s do maksymalnie 24 i 23s, w zależności od zastosowanych dawek reagentów. Końcowe uwodnienie placka osadowego po procesie kondycjonowania i filtracji dla najlepszych wariantów procesu „ $\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$ ” i „ $\text{Fe}^{3+}+\text{H}_2\text{O}_2$ ” wynosiło odpowiednio 68% i 67% i było o 10 i 11 pp. niższe niż dla osadów odwodnionych bez procesu kondycjonowania.

Li i Zhang [117] wykorzystali klasyczną reakcję Fentona do usuwania czterech rodzajów estrogenów z osadów nadmiernych. Badania wykazały, że pogłębione utlenianie pozwoliło na zmniejszenie stężenia estrogenów w zakresie od 70% do 98%. Najlepszą efektywność procesu uzyskano dla dawki H_2O_2 równej $366 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ oraz stosunku $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ wynoszącego 10:1,67.

Reakcja Fentona w technologiach remediacji gruntów

Klasyczna reakcja Fentona okazała się być efektywna w usuwaniu WWA z gruntu. W badaniach [118] analizowano efektywność usuwania WWA lekkich (o liczbie pierścieni < 5) oraz ciężkich (o liczbie pierścieni ≥ 5) z zanieczyszczonych gleb. W testach laboratoryjnych wykorzystano próbkę gleby o stężeniu WWA lekkich $1600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ oraz ciężkich $1200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. W czasie 12h remediacji osiągnięto efektywność procesu na poziomie odpowiednio 96 i 91%, obniżając końcowe stężenie WWA do wartości poniżej $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Jonsson i wsp. [119] dowiedli, że głównym parametrem wpływającym na podatność utleniania WWA jest ich rozpuszczalność w wodzie lub, w przypadku gleb, w roztworze glebowym. Lipofilowe WWA o liczbie pierścieni od 4 do 6 są trudniej rozkładalne niż WWA o liczbie pierścieni w zakresie od 2 do 3. W cytowanych badaniach efektywność utleniania WWA o liczbie pierścieni 2 i 3 wyniosła odpowiednio 89 i 59%, natomiast dla WWA ciężkich mieściła się w zakresie od 0 do 38%. Goi i wsp. [120] wykazali wysoką skuteczność zmodyfikowanej reakcji Fentona, wykorzystującej jako źródło tlenu CaO_2 i MgO_2 , w usuwaniu z gleby syntetycznych olejów izolujących przewody elektryczne zawierających PCB. Syntetyczne oleje izolujące to mieszaniny chloropochodnych difenyli, których rolą jest zapobieganie utlenianiu miedzi. Ze względu na ich zastosowanie oleje izolujące mogą łatwo przenikać do gruntu i wód gruntowych poprzez awarie i niekontrolowane wycieki. W przedstawionych badaniach gleba była zanieczyszczona głównie olejami składającymi się z 2- i 3-pierścieniowych PCB. Dla obu zastosowanych utleniaczy przy stosunku molowym utleniacz : olej wynoszącym 3:10, osiągnięto całkowite usunięcie zanieczyszczeń po 3 d trwania procesu.

Reakcja Fentona w technologiach łączonych

Reakcja Fentona może zostać wykorzystana jako proces wspomagający powszechnie stosowane fizyczne, chemiczne i biologiczne technologie oczyszczania wody i ścieków, remediacji gruntów oraz stabilizacji osadów.

Krzemińska i wsp. [121] zbadali możliwość dwuetapowego oczyszczania ścieków z przemysłu mleczarskiego, wykorzystującego połączenie metod chemicznych i biologicznych. Uzyskane wyniki badań wykazały, że poprzedzenie tlenowego oczyszczania ścieków w procesie osadu czynnego utlenianiem chemicznym umożliwia znaczący wzrost skuteczności obniżenia wartości ChZT ścieków. Zaobserwowano również niemal trzykrotny wzrost wartości stosunku BZT₅:ChZT ścieków po chemicznym utlenianiu, będącego miarą podatności związków na biologiczny rozkład. Wyniki te jednoznacznie świadczą o zwiększeniu podatności związków organicznych na biologiczny rozkład poprzez ich częściowe utlenienie i/lub przekształcenie do form łatwiej przyswajalnych dla mikroorganizmów. Changotra i wsp. [122] analizowali przydatność wstępnego chemicznego oczyszczania ścieków z przemysłu farmaceutycznego jako procesu wspomagającego ich dalsze, biologiczne oczyszczanie. Jako proces chemicznego oczyszczania zastosowano klasyczną reakcję Fentona, proces UV-Fenton wykorzystujący energię słoneczną oraz proces Elektro-Fenton. Wyniki badań wykazały, że kombinacja procesów UV-Fenton – oczyszczanie biologiczne pozwoliła na osiągnięcie najwyższego stopnia obniżenia wartości ChZT ścieków.

Reakcja Fentona znalazła zastosowanie jako technologia wspomagająca fermentację metanową osadów ściekowych. Badania przeprowadzone przez Zawieję i Brzeską wykazały [123], że chemiczna dezintegracja osadów nadmiernych na drodze reakcji Fentona, użyta jako proces wstępnej obróbki przed właściwą stabilizacją beztlenową, skutkowała zwiększeniem produkcji biogazu o 35%. Osiągnięto również wyższy stopień przefermentowania osadów, tj. wyższą efektywność rozkładu związków organicznych.

Reakcja Fentona została wykorzystana przez Smaoui i wsp. [124] jako proces wspomagający układ fizyczno-chemicznego oczyszczania odcieków ze składowiska odpadów komunalnych. Przeprowadzone przez nich badania wykazały, że połączenie metod koagulacji-flokulacji oraz pogłębionego utleniania pozwoliło na wzrost skuteczności obniżenia wartości ChZT o 16 pp. oraz mętności o 23 pp. w porównaniu z samodzielnym zastosowaniem procesów fizyczno-chemicznych.

Gomes i wsp. [125] wykazali, że wstępne oczyszczenie ścieków przemysłowych z wykorzystaniem procesu UV-Fenton pozwoliło na obniżenie toksyczności ścieków z produkcji pestycydów, oczyszczanych w klasycznym układzie koagulacja-flokulacja-sedymentacja.

4.7. Potencjał reakcji Fentona do stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego

Głównym składnikiem odpadów z przemysłu mięsnego są białka i tłuszcze. Związki te są podatne na utlenianie i w warunkach naturalnych ulegają autooksydacji inicjowanej czynnikami fizycznymi i/lub chemicznymi.

Tłuszcze zwierzęce, należące do grupy lipidów prostych (LH), to mieszaniny triacylogliceroli, tj. estrów glicerolu oraz wyższych kwasów tłuszczowych (RCOOH). O stabilności lipidów decyduje głównie rodzaj kwasów tłuszczowych, będących produktami ich hydrolizy (25). Kwasy tłuszczowe jedno- i wielonienasycone, ze względu na wiązania podwójne węgiel-węgiel, łatwiej ulegają procesom utleniania (w tym autooksydacji) niż kwasy nasycone. Czynnikiem inicjującym procesy autooksydacji lipidów prostych są m.in. temperatura, ciśnienie, promieniowanie słoneczne, enzymy, metale ciężkie oraz wolne rodniki [126].



Produktem reakcji autooksydacji są rodniki lipidowe (L^\bullet) (26).



Utlenianie lipidów zachodzi w wyniku licznych reakcji łańcuchowych. Procesy utleniania można podzielić na 3 podstawowe etapy [127]:

- etap inicjacji – wymagający wysokiej energii aktywacji, prowadzi do powstania rodników L^\bullet (27),
- etap propagacji – wolnorodnikowe procesy utleniania prowadzące do powstania lipidowego rodnika nadtlenkowego (LOO^\bullet) oraz wodorotlenków lipidowych ($LOOH$) (28-29),
- etap terminacji – pozostałe w nadmiarze rodnikowe formy lipidowe reagują ze sobą prowadząc do powstania nierodnikowych produktów utleniania (30-32).



Procesy utleniania lipidów zachodzą zgodnie z dwiema regułami – produktem reakcji substratu rodnikowego i nierodnikowego jest kolejna forma rodnikowa, natomiast produktem reakcji dwóch substratów rodnikowych jest produkt nierodnikowy. Formy rodnikowe mogą reagować z nienasyconymi kwasami tłuszczowymi poprzez reakcję odszczepienia wodoru z grupy allilowej oraz poprzez zerwanie podwójnego wiązania C=C na drodze reakcji eliminacji – reakcji będącej odwrotnością reakcji addycji elektrofilowej. Reakcje te prowadzą do powstania karborodników inicjujących dalsze procesy utleniania lipidów do wodorotlenków lipidowych. Szybkość reakcji odszczepienia wodoru i następujących procesów utleniania jest uzależniona od dostępności wodorów allilowych oraz siły wiązań C-H [128].

Głównym pośrednim produktem pierwszego etapu utleniania lipidów są wodorotlenki lipidowe. Powstające wodorotlenki są związkami niestabilnymi i ulegają dalszym procesom utleniania. Procesy te są bardzo złożone, a ich przebieg determinowany jest składem elementarnym lipidów oraz czynnikami zewnętrznymi. Przyjmuje się, że w pierwszym etapie rozkładu wodorotlenków lipidowych dochodzi do homolitycznego rozpadu wiązania O-O w wyniku którego generowane są dwa rodniki: aloksylowy (RO[•]) oraz hydroksylowy HO[•]. W kolejnych etapach dochodzi do rozerwania wiązań C-C i C-O, skutkujących powstawaniem aldehydów, estrów oraz różnych rodzajów izomerów wodorotlenków. Końcowym produktem utleniania wodorotlenków lipidowych są węglowodory, aldehydy, ketony, estry, etery, alkohole, laktony. Wszystkie produkty utleniania lipidów mogą występować w formie nasyconej lub nienasyconej oraz lotnej lub nielotnej [126].

Białka to wielkocząsteczkowe biopolimery zbudowane z α -aminokwasów połączonych ze sobą wiązaniami peptydowymi [129]. Aminokwasy zawierają zasadową grupę aminową oraz grupę kwasową, często karboksylową. Główne składowe białek to węgiel (50-55%), tlen (19-24%), azot (15-18%) i wodór (6-8%) [130]. Białko jest podstawowym budulcem tkanki mięśniowej [131] – mięso wołowe zawiera średnio od 16 do 23% białka, mięso wieprzowe od 11 do 23% białka, a drób około 20% białka. Z tego względu białko stanowi główny składnik odpadów z przemysłu mięsnego.

Utlenienie białek zachodzi w wyniku kontaktu z zewnętrznymi czynnikami inicjującymi, którymi mogą być również rodnikowe produkty reakcji utleniania lipidów. Czynniki determinującymi reakcje aminokwasów z produktami utlenienia tłuszczów są m.in. różnica temperatur, odczyn środowiska oraz zawartość tłuszczów [132].

Przebieg procesów utleniania białek inicjowanych reaktywnymi formami tlenu jest zbliżony do procesów utleniania lipidów. Pierwszym etapem utleniania jest reakcja oderwania atomu wodoru przy węglu α -aminokwasu. Produktem reakcji jest rodnik alkilowy, który reagując z tlenem tworzy rodnik alkilonadtlenkowy, a następnie wodorotlenek alkilowy. Homolityczny rozkład wodorotlenków,

tak jak w przypadku wodorotlenków lipidowych, prowadzi do powstania rodników aloksylowych, a w konsekwencji do fragmentacji łańcucha polipeptydowego. Do fragmentacji może prowadzić również reakcja rodnika HO^{\bullet} z resztami bocznych łańcuchów peptydowych. Reakcje te prowadzą do powstania karbonylowych produktów utleniania [133].

Jak opisano powyżej, białka i tłuszcze są podatne na procesy autooksydacji inicjowanej m.in. przez wolne rodniki. Z tego względu reakcja Fentona, której głównym produktem są rodniki HO^{\bullet} , może okazać się efektywną metodą stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego o wysokiej zawartości białek i tłuszczów.

5. Uzasadnienie podjęcia tematu stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego z wykorzystaniem reakcji Fentona

Odpady z przemysłu mięsnego charakteryzują się wysokim uwodnieniem oraz wysoką zawartością frakcji organicznej. Skład odpadów powoduje, że są one niestabilne biologicznie, przez co wymagają odpowiedniego magazynowania, transportu i przetwarzania. Źle prowadzona gospodarka odpadami z przemysłu mięsnego stanowi poważne zagrożenie sanitarne i odorotwórcze. Jak podaje literatura, zakłady przetwórstwa mięsa oraz zagospodarowania ubocznych produktów pochodzenia zwierzęcego należą do przedsiębiorstw najbardziej uciążliwych odorowo [24]. Podstawowym warunkiem zapewnienia bezpieczeństwa sanitarnego w gospodarce odpadami z przemysłu mięsnego jest przetwarzanie jak najbardziej świeżego strumienia odpadów.

Silna decentralizacja krajowego przemysłu mięsnego stanowi główne utrudnienie poprawnego prowadzenia gospodarki odpadami mięsnymi. W roku 2019 w Polsce funkcjonowało około 3 300 przedsiębiorstw związanych z przemysłem mięsnym od etapu uboju zwierząt do wytwarzania gotowych produktów i przetwarzania ubocznych produktów pochodzenia zwierzęcego. Dominującym typem przedsiębiorstw były mikro firmy zatrudniające do 9 osób [134]. Duża liczba przedsiębiorstw wiąże się ze znacznym rozproszeniem miejsca powstawania odpadów. Dla małych i mikroprzedsiębiorstw realizacja procesów gospodarki odpadami zgodna z rozporządzeniami unijnymi [7], [58] jest trudna w realizacji ze względu na wysokie koszty prowadzenia takich procesów. Transport do zakładów unieszkodliwiania niestabilnych biologicznie odpadów powstających w małych przedsiębiorstwach może generować problemy z zagniwaniem odpadów.

Obecnie do przetwarzania odpadów poubojowych wykorzystuje się m.in. procesy termiczne oraz biochemiczne, tj. stabilizację tlenową lub beztlenową. Procesy te posiadają pewne ograniczenia do których należą przede wszystkim:

- długi czas trwania procesów,
- konieczność zapewnienia odpowiedniego składu i jakości materiału wejściowego,
- skomplikowany układ technologiczny,
- wysokie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne.

Jak wspomniano w rozdziale 2.4, ze względu na skład frakcji organicznej odpadów z przemysłu mięsnego ich przetwarzanie w procesach kompostowania i fermentacji posiada wiele ograniczeń. W procesach tlenowych wysoki udział białek i tłuszczów powoduje zachwianie stosunku C:N, tj. stosunku substratów pokarmowych do budulcowych dla mikroorganizmów aerobowych. W procesie fermentacji metanowej przekroczenie granicznego stężenia amoniaku, będącego produktem rozkładu białek, jest toksyczne dla mikroorganizmów przez co inhibituje proces fermentacji. Dodatkowo koncentracja lotnych kwasów tłuszczowych powstających na etapie hydrolizy tłuszczów oraz kwasogenezy powoduje zachwianie proporcji pomiędzy ilością bakterii acetogennych i metanogennych, i w efekcie może doprowadzić do załamania procesu. Z tego względu odpady z przemysłu mięsnego nie stanowią zazwyczaj więcej niż kilkanaście % wsadu do procesu kompostowania lub fermentacji. Efektywna biochemiczna stabilizacja odpadów poubojowych wymaga dostarczenia łatwo biodegradowalnej frakcji organicznej o wysokiej zawartości węgla, np. odpadów z rolnictwa. Innym rozwiązaniem, pozwalającym na zwiększenie udziału odpadów z przemysłu mięsnego we wsadzie do procesu fermentacji, jest wstępna dezintegracja odpadów metodami termicznymi, fizycznymi lub chemicznymi. Wymienione procesy pozwalają na częściową hydrolizę tłuszczów przed rozpoczęciem właściwego procesu stabilizacji beztlenowej, co zapobiega silnej koncentracji kwasów tłuszczowych hamujących metanogenezę.

Reakcja Fentona, jako jedna z metod AOPs, może stanowić alternatywę dla procesów biochemicznej i termicznej stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego. Jak dotąd w literaturze przedstawiono niewiele badań dotyczących stabilizacji odpadów stałych lub półstałych na drodze reakcji Fentona [79],[135]–[137]. Liczne doniesienia literaturowe dotyczące zastosowania reakcji Fentona jako metody usuwania związków organicznych z wody, ścieków i osadów ściekowych przedstawione w rozdziale 4.6 pozwalają jednak przypuszczać, że proces ten może okazać się skuteczną metodą stabilizacji stałych odpadów poubojowych. Jak opisano w rozdziale 4.7 białka i tłuszcze, będące głównymi składnikami odpadów poubojowych, są podatne na utlenianie, w tym również utlenianie inicjowane rodnikami HO[•]. Dodatkowo rodnikowe produkty utleniania tłuszczów mogą inicjować utlenianie i rozkład białek. W zależności od osiągniętej efektywności rozkładu

frakcji organicznej reakcja Fentona może stanowić samodzielną metodę stabilizacji odpadów lub pełnić rolę wstępnego przetwarzania odpadów przed tlenowym lub beztlenowym procesem biochemicznym. Reakcja Fentona może stanowić również wstępną metodę stabilizacji odpadów powstających w małych przedsiębiorstwach, umożliwiającą ich bezpieczny transport lub czasowe magazynowanie.

Zaletami chemicznej stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego na drodze reakcji Fentona są przede wszystkim krótki czas trwania procesu, prosty układ technologiczny wymagany do jego realizacji, relatywnie niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne oraz łatwa dostępność reagentów chemicznych.

TEZA, CEL I ZAKRES BADAŃ WŁASNYCH

6. Tezy pracy

Przystępując do badań nad stabilizacją odpadów z przemysłu mięsnego z wykorzystaniem reakcji Fentona sformułowano następujące tezy:

- I. Stabilizacja stałych odpadów z przemysłu mięsnego jest możliwa poprzez pogłębione utlenianie na drodze reakcji Fentona.
- II. Produktem procesu stabilizacji są odpady o znacząco obniżonym udziale masy organicznej.
- III. Temperatura i odczyn środowiska reakcji oraz początkowe uwodnienie odpadów mają wpływ na uzyskiwaną skuteczność stabilizacji.
- IV. Ze względu na zastosowanie katalizatora reakcji w postaci siarczynu żelaza II możliwe jest pominięcie etapu wstępnego zakwaszenia odpadów bez znaczącego wpływu na uzyskiwaną skuteczność stabilizacji odpadów.
- V. Do stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego z wykorzystaniem reakcji Fentona możliwe jest zastosowanie nadtlenu wapnia jako alternatywnego źródła tlenu.

7. Cel i zakres badań własnych

7.1. Cel badań

Podstawowe cele realizowanych badań obejmowały:

- określenie skuteczności stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego poprzez pogłębione utlenianie na drodze reakcji Fentona,
- określenie optymalnych dawek reagentów reakcji, tj. stężenia utleniacza oraz katalizatora reakcji,
- określenie wpływu odczynu i temperatury środowiska reakcji oraz uwodnienia odpadów na uzyskiwaną efektywność procesu,
- porównanie skuteczności stabilizacji uzyskiwanej poprzez utlenianie na drodze klasycznej reakcji Fentona oraz reakcji zmodyfikowanej o zastosowanie alternatywnego źródła tlenu, tj. CaO_2 ,
- porównanie skuteczności stabilizacji uzyskiwanej poprzez utlenianie na drodze reakcji Fentona oraz w wyniku samodzielnego zastosowania reagentów reakcji, tj. H_2SO_4 , H_2O_2 , CaO_2 oraz $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

7.2. Zakres badań

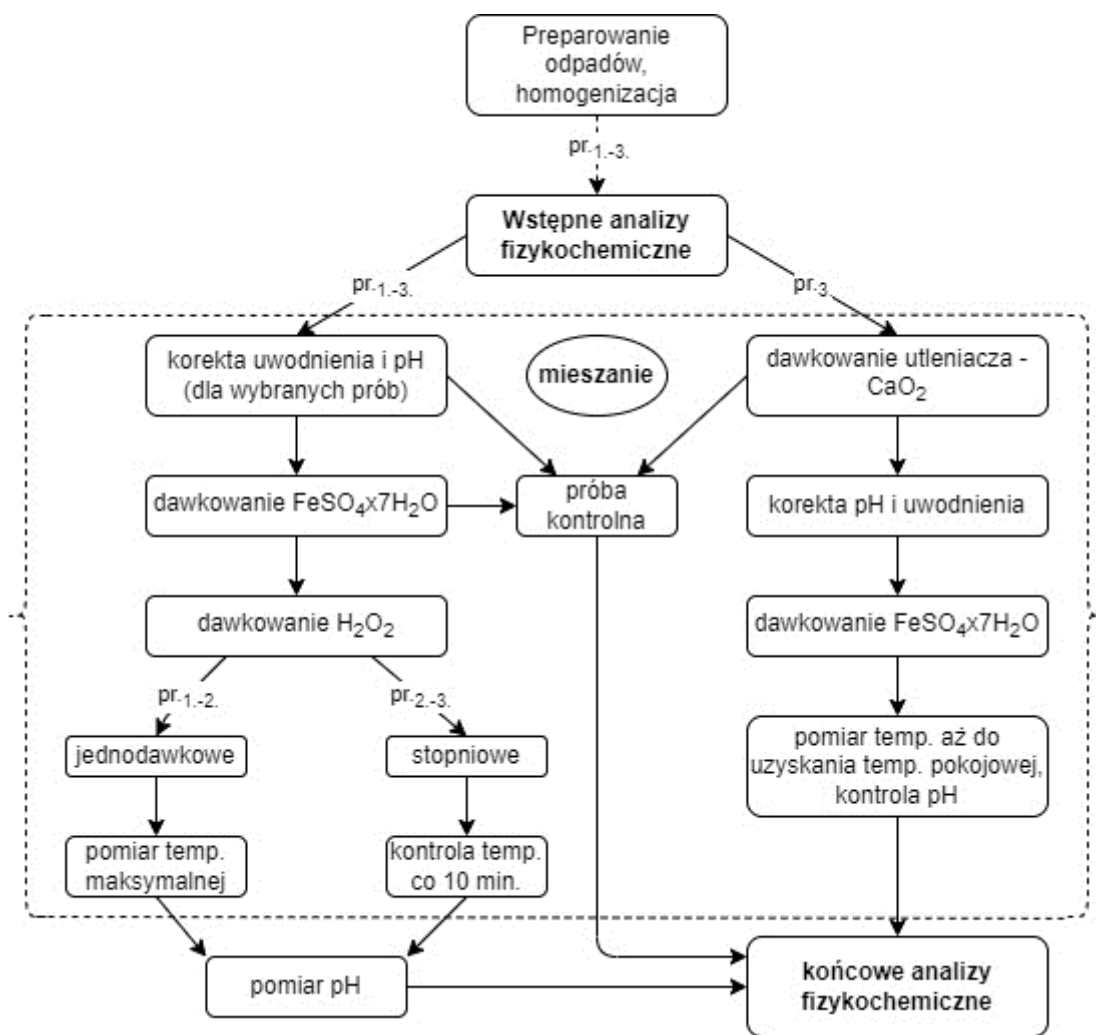
Badania zostały przeprowadzone w skali laboratoryjnej z wykorzystaniem preparowanych odpadów mięsnych. Masa prób odpadów poddawanych stabilizacji wynosiła od 0,2 kg do 0,5 kg. Badania obejmowały:

- preparowanie prób odpadów do stabilizacji oraz ich homogenizację,
- wykonanie analiz fizykochemicznych odpadów surowych,
- korektę uwodnienia oraz wstępne zakwaszenie odpadów (dla wybranych prób),
- dawkowanie reagentów reakcji przy ciągłym mieszaniu odpadów na mieszadle mechanicznym,
- pomiar temperatury i pH stabilizowanych odpadów w trakcie procesu i/lub bezpośrednio po zakończeniu procesu stabilizacji,
- wykonanie analiz fizykochemicznych odpadów po 1 d stabilizacji dla klasycznej reakcji Fentona lub bezpośrednio po zakończeniu procesu oraz po 1, 3 i 7 d stabilizacji dla procesu zmodyfikowanego.

Szczegółowy schemat zakresu badań przedstawiono na rysunku 6. Poza główną procedurą badawczą równolegle wykonano również próby kontrolne dla samodzielnego zastosowania katalizatora reakcji i samodzielnego zastosowania utleniacza oraz dla odpadów zakwaszonych do pH 4, 3 i 2. Celem tych analiz było określenie stopnia rozkładu białek i tłuszczów oraz ubytku masy organicznej zachodzących na skutek:

- hydrolizy wzmożonej kwasowym odczynem środowiska reakcji, wywołanym zastosowaniem reagentów reakcji Fentona,
- reakcji rodnikowych inicjowanych samodzielnym zastosowaniem H_2O_2 ,
- procesów fizykochemicznych inicjowanych produktami rozkładu CaO_2 .

Zakres wykonanych analiz fizykochemicznych odpadów omówiono w rozdziale 8.3.



Rysunek 6. Zakres zrealizowanych badań własnych.

CZĘŚĆ BADAWCZA

8. Metodyka badań

8.1. Materiał badawczy

Materiał badawczy w zrealizowanych badaniach stanowiły preparowane odpady z przemysłu mięsnego. Główną zaletą wykorzystania odpadów preparowanych do realizacji badań był stały skład odpadów oraz możliwość ich łatwej homogenizacji. Odpady preparowano ze zwierzęcych tkanek miękkich z przetwórstwa drobiu oraz wieprzowiny, tj. skóry i tkanki podskórnej, tkanki tłuszczowej, mięsa oraz wnętrzności i podrobów. Do preparacji odpadów wykorzystano również karmę dla psów składającą się z mięsa wieprzowego i wołowego oraz zbóż. Homogenizację odpadów prowadzono w młynie nożowym *Grindomix* o prędkości obrotowej w zakresie 10 000 do 14 000 obr·min⁻¹.

Spreparowano trzy rodzaje odpadów (pr₁- pr₃), których charakterystykę przedstawiono w tabeli 5. Opis metod analitycznych wykorzystanych do określenia składu materiału badawczego opisano w rozdziale 8.3. Dla odpadów pr₂ i pr₃ wykonano również analizy składu elementarnego pierwiastków N, C, H i S, które zestawiono w tabeli 6. Wiedząc, że sucha masa odpadów surowych składała się głównie z białek i tłuszczów zbudowanych z węgla, azotu, wodoru i tlenu, na podstawie wyników analizy elementarnej oraz poniższego wzoru wyznaczono również przybliżony udział tlenu.

$$O = 100\% - C [\%] - N [\%] - H [\%] - S [\%], [\%]$$

Tabela 5. Skład preparowanych odpadów surowych.

Parametr / Próba	Jednostka	Odpady 1 pr ₁ .	Odpady 2 pr ₂ .	Odpady 3 pr ₃ .
Uwodnienie, u	%	62,2	68,4	68,0
Udział masy organicznej, m _{org}	% _{s.m.}	93,6	82,3	80,7
pH	-	6,0	6,2	5,9
Zawartość białek	g·kg _{s.m.} ⁻¹	264	388	382
Udział białek w masie organicznej	% m _{org}	28,3	47,2	47,4
Zawartość tłuszczów	g·kg _{s.m.} ⁻¹	582	269	218
Udział tłuszczów w masie organicznej	% m _{org}	62,2	32,7	27,1

Tabela 6. Skład elementarny odpadów pr₂ i pr₃.

Pierwiastek	Udział, %	
	pr ₂	pr ₃
C	44,9	42,8
N	6,1	6,5
H	6,8	6,5
S	0,2	0,4
O*	42,0*	43,9*
* przybliżona wartość, wyznaczona jako pozostały składnik elementarny		

Odpady będące przedmiotem badań charakteryzowały się wysokim udziałem masy organicznej. Dominującym rodzajem związków organicznych w preparowanych odpadach były białka i tłuszcze, które stanowiły w sumie od 74,5 do 90,4% masy organicznej. Odczyn odpadów był słabo kwasowy, a uwodnienie wynosiło od 62,2 do 68,4%. Zhomogenizowane odpady miały strukturę jednorodnego ciała stałego. Skład frakcji organicznej odpadów preparowanych był zbliżony do składu odpadów rzeczywistych, który został opisany w rozdziale 2.4.

8.2. Stanowisko badawcze

Badania stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego prowadzone były w skali laboratoryjnej w zlewkach szklanych o pojemności od 1 do 2 dm³. W celu uniknięcia zajścia fotokatalitycznych reakcji rodnikowych zlewki były osłonięte nieprzeźroczystą folią izolującą. Zawartość zlewki była mieszana mieszadłem mechanicznym *Heidolph* wyposażonym w mieszadło łopatkowe z prędkością obrotową ~ 100 obr·min⁻¹. Utleniacz w postaci roztworu H₂O₂, w zależności od wariantu stabilizacji, dodawano pipetą lub biuretą. Pozostałe reagenty dawkowano w postaci stałej (ziarnistej lub pylistej) bezpośrednio po zważeniu.

Ze względu na wydzielające się podczas procesu stabilizacji odpadów gazy i gwałtowny wzrost temperatury odpadów, jak również z uwagi na właściwości łatwopalne i wybuchowe stosowanych reagentów chemicznych, procesy stabilizacji były prowadzone pod wyciągiem.

Do realizacji badań oraz oznaczeń analitycznych wykorzystywano szkło oraz sprzęty laboratoryjne stanowiące podstawowe wyposażenie laboratorium chemicznego, tj. wagę techniczną

i analityczną, pipety jedno- i wielomiarowe, biurety, cylindry miarowe, kolby stożkowe i okrągłodenne, krystalizatory, eksykatory i inne.

8.3. Analizy fizykochemiczne i reagenty chemiczne

Wszystkie wykorzystane w procesie stabilizacji reagenty były substancjami o poziomie czystości czda. Jako utleniacze wykorzystano:

- 30% roztwór H_2O_2 (Chempur) oraz
- CaO_2 o zawartości nadtlenu na poziomie min. 75% (Sigma-Aldrich), dawkowy w formie pylistej.

Katalizator reakcji Fentona stanowiły jony żelaza Fe^{2+} w postaci soli $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Chempur) dawkowane w formie ziarnistej. Korektę pH prowadzono przy wykorzystaniu 96% H_2SO_4 (P.P.H Stanlab).

W odpadach surowych oraz stabilizowanych określano zawartość białek i tłuszczów oraz uwodnienie i udział masy organicznej. Oznaczenia ww. wskaźników wykonane zostały z wykorzystaniem standardowych procedur analitycznych w 2- lub 3-krotnym powtórzeniu. Wyniki uzyskiwane w poszczególnych próbkach uśredniono. Przy wykonywaniu analiz chemicznych wykorzystywano poniższe reagenty chemiczne:

- K_2SO_4 (EUROCHEM BGD Sp. z o.o.),
- Se o czystości >99,99% (Aldrich chemistry),
- NaOH czda. (P.P.H Stanlab) – roztwór 35%,
- H_3BO_3 czda. (EUROCHEM BGD Sp. z o.o.) – roztwór 4%,
- HCl (Chempur) – rozcieńczenie 1:2,
- HCl (Chempur) – roztwór 0,2n,
- eter naftowy 40/60 (Chempur).

Uwodnienie odpadów wyznaczano jako różnicę masy odpadów surowych i wysuszonych w $105^\circ C$, zgodnie z procedurą PN-EN 12880:2004. Udział masy organicznej w odpadach surowych oraz stabilizowanych oznaczano na podstawie straty prażenia w $550^\circ C$, zgodnie z normą PN-EN 15935:2013 i wyrażono w %_{s.m.}.

Zawartość tłuszczów oznaczano poprzez ekstrakcję eterem naftowym metodą Soxhleta w automatycznym aparacie Soxhleta *BÜCHI*. Próby do ekstrakcji zakwaszono HCl 1:2 do pH < 1 i odparowano na łaźni wodnej. Następnie wysuszoną naważkę przenoszono ilościowo do gilzy

ekstrakcyjnej. Kolby ekstrakcyjne przed i po procesie suszono w temperaturze 105°C. Zawartość tłuszczów ($\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$) oznaczano wagowo na podstawie różnicy masy kolby ekstrakcyjnej przed procesem ekstrakcji oraz po procesie.

Zawartość białek wyliczano na podstawie ilości azotu organicznego oznaczonego metodą miareczkową Kjeldahla. Próby mineralizowano zgodnie z zaleceniami procedury AOAC 981.10 z wykorzystaniem 96% H_2SO_4 , 30% H_2O_2 , K_2SO_4 oraz Se jako czynników mineralizujących. Mineralizację prowadzono w koszach grzewczych. Następnie próby destylowano w silnie alkalicznym środowisku do 4% H_3BO_3 na automatycznym aparacie do destylacji z parą wodną *VELP*. Destylat miareczkowano 0,2n HCl względem indykatora Taschiro. Zawartość azotu organicznego przeliczono na zawartość białek ($\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$) z wykorzystaniem zalecanego dla produktów mięsnych przelicznika 6,25 [138], [139].

Dla wybranych prób w laboratorium zewnętrznym (Laboratorium Analiz Elementarnych Uniwersytetu Wrocławskiego) wykonano ilościowe analizy składu elementarnego pierwiastków C, N, H i S. Analizy wykonano na aparacie *Vario El Cube* w oparciu o wzorce:

- acetanilide 99% (Sigma Aldrich) – C, H, N, oraz
- sulfanilamid (Elementar) – S.

Analizy wykonywano w 2- lub 3-krotnym powtórzeniu. Wykorzystując znane udziały procentowe pierwiastków C, N, H i S obliczono również przybliżony udział tlenu w odpadach surowych.

Pomiary pH i temperatury wykonano miernikiem MT F3 z elektrodami umożliwiającymi pomiar w odpadach półstałych i stałych. Dla wybranych wariantów stabilizacji pH oznaczono w cieczy po odwirowaniu próbki odpadów w wirówce laboratoryjnej o prędkości obrotowej 5 000 obr·min⁻¹. Pomiaru pH dokonywano z wykorzystaniem pH-metru cieczowego *Elmetron* z elektrodą typu ERH11 zgodnie z normą PN-EN ISO 10523-2012. Do kontroli pH odpadów w trakcie trwania stabilizacji wykorzystywano papierki lakmusowe o skali pomiaru od 0 do 12 (Chempur, Lach-ner), które pozwalały na oszacowanie wartości odczynu.

8.4. Przebieg badań

Badania przeprowadzono w trzech głównych etapach badawczych. Zestawienie podstawowych parametrów prowadzenia procesu stabilizacji w poszczególnych seriach badawczych przedstawiono w tabeli 7.

Badania wstępne obejmowały wykonanie eksperymentów stabilizacji odpadów pr₁ z wykorzystaniem klasycznej reakcji Fentona w dwóch seriach badawczych. Serie A i B obejmowały stabilizację przy dawkach H_2O_2 w zakresie od 100 do 1000 $\text{cm}^3\cdot\text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ oraz stosunku wagowym

$\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ wynoszącym 3:10, 6:10 i 12:10. Dla tych serii badań do odpadów najpierw dodawano katalizator, a w dalszej kolejności H_2O_2 . Odpady wstępnie zakwaszono do pH 3 przy użyciu H_2SO_4 (seria A) lub poddawano stabilizacji z pominięciem etapu zakwaszenia (seria B). W serii C dla wybranych wariantów stabilizacji z serii A i B modyfikowano wartość uwodnienia stabilizowanych odpadów w zakresie od 79,0 do 88,5%. Wykonano również badania kontrolne dla zakwaszenia odpadów poprzez dawkowanie H_2SO_4 oraz dla samodzielnego zastosowania soli $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Szczegółowy opis przebiegu badań w seriach badawczych A, B i C zawarto w rozdziałach 9.1 i 10.1.

Kolejny etap badań obejmował stabilizację odpadów pr_2 i pr_3 na drodze klasycznej reakcji Fentona w dwóch seriach badawczych (seria D i E) przy stopniowym dawkowaniu H_2O_2 z kontrolą temperatury środowiska reakcji. Prędkość dodawania utleniacza była regulowana w taki sposób, aby temperatura odpadów nie przekraczała 45°C . Początkowe uwodnienie odpadów wynosiło 79,0% (seria D) i 84,0% (seria E). Podobnie jak w pierwszym etapie badań do odpadów najpierw dodawano katalizator, a w dalszej kolejności H_2O_2 . Stabilizację przeprowadzono dla 3. dawek H_2O_2 w zakresie od 750 do $1250 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ oraz 4. stosunków wagowych $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ (od 3:10 do 24:10). Równoległe wykonano serie kontrolne dla samodzielnego zastosowania soli $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oraz samodzielnego zastosowania H_2O_2 w dawkach 750, 1000 i $1250 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$. Szczegółowy opis przebiegu badań w seriach badawczych D i E zawarto w rozdziale 11.1.

Dalsze badania obejmowały stabilizację odpadów pr_3 z wykorzystaniem reakcji Fentona zmodyfikowanej o alternatywną formę utleniacza – CaO_2 (seria F). Odpady stabilizowano przy ciągłej kontroli wartości pH. Dawki reagentów zmodyfikowanej reakcji wyznaczono w odniesieniu do serii badawczej E. Dla serii F, ze względu na alkaliczny charakter CaO_2 , jako pierwszy dodawano utleniacz, a następnie katalizator reakcji. Równoległe wykonano serie kontrolne dla samodzielnego zastosowania CaO_2 w dawkach odpowiadających procesom stabilizacji na drodze reakcji Fentona. Szczegółowy opis przebiegu badań w zrealizowanych w serii badawczej F zawarto w rozdziale 12.1.

Przed rozpoczęciem stabilizacji odpady poddawano wstępnym analizom fizykochemicznym. W kolejnym kroku, przy ciągłym mieszaniu odpadów, dawkowano reagenty reakcji Fentona. Kolejność dawkowania reagentów była uzależniona od wariantu stabilizacji. Po 1 d stabilizacji w odpadach wykonywano oznaczenia fizykochemiczne. Dla serii badawczej F analizy uwodnienia i masy organicznej wykonywano dodatkowo po upływie 3 i 7 d stabilizacji oraz bezpośrednio po zakończeniu dozowania reagentów (0 d).

Tabela 7. Przebieg badań w poszczególnych seriach badawczych.

Nazwa serii	Opis serii
A	<p>Stabilizacja odpadów (pr_1) wstępnie zakwaszonych do pH 3,0 z wykorzystaniem 5. dawek utleniacza i 3. stosunków $Fe^{2+}:H_2O_2$.</p> <p>Równoległe przeprowadzenie procesu kontrolnego dla odpadów zakwaszonych H_2SO_4 do pH 4, 3 i 2.</p>
B	<p>Stabilizacja odpadów (pr_1) z pominięciem etapu wstępnego zakwaszenia z wykorzystaniem 5. dawek utleniacza i 3. stosunków $Fe^{2+}:H_2O_2$.</p>
C	<p>Stabilizacja odpadów (pr_2) dla czterech wartości początkowych uwodnienia równych 79,0, 82,0, 86,0 i 88,5%.</p> <p>Równoległe przeprowadzenie procesu kontrolnego z samodzielnym zastosowaniem $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.</p>
D	<p>Stabilizacja odpadów (pr_2) przy początkowym uwodnieniu 79,0% ze stopniowym dawkowaniem H_2O_2 z wykorzystaniem 3. dawek utleniacza i 4. stosunków $Fe^{2+}:H_2O_2$.</p> <p>Równoległe prowadzenie procesu kontrolnego z samodzielnym zastosowaniem $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.</p>
E	<p>Stabilizacja odpadów (pr_3) przy początkowym uwodnieniu 84,0% ze stopniowym dawkowaniem H_2O_2 z wykorzystaniem 3. dawek utleniacza i 4. stosunków $Fe^{2+}:H_2O_2$.</p> <p>Równoległe prowadzenie procesu kontrolnego z samodzielnym zastosowaniem $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ oraz z samodzielnym zastosowaniem utleniacza.</p>
F	<p>Stabilizacja odpadów (pr_3) z wykorzystaniem reakcji Fentona zmodyfikowanej o źródło tlenu w postaci CaO_2 z wykorzystaniem 3. dawek utleniacza i 3. stosunków $Fe^{2+}:H_2O_2$.</p> <p>Równoległe prowadzenie procesu kontrolnego z samodzielnym zastosowaniem $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ oraz samodzielnym zastosowaniem CaO_2.</p>

WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH ANALIZA

9. Wpływ korekty odczynu na skuteczność chemicznej stabilizacji odpadów

Głównym celem badań wstępnych było określenie skuteczności rozkładu związków organicznych uzyskiwanej w procesie pogłębionego utleniania, mierzonej stopniem zmniejszenia zawartości białek i tłuszczów oraz ubytkiem masy organicznej. Badania miały również na celu określenie wpływu wstępnego zakwaszenia odpadów na uzyskiwaną efektywność stabilizacji odpadów.

9.1. Sposób prowadzenia badań

Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej na próbach odpadów pr₁ o masie 500g. Skład odpadów zawarto w tabeli 5. Materiał badawczy charakteryzował się bardzo wysoką zawartością tłuszczów (582 g·kg_{s.m.}⁻¹) i białek (265 g·kg_{s.m.}⁻¹), które łącznie stanowiły powyżej 90% masy organicznej odpadów. Uwodnienie odpadów wynosiło 62,2%, a udział masy organicznej kształtował się na poziomie 93,6%_{s.m.}. Odczyn odpadów był kwasowy (pH 6,0). Początkowa temperatura stabilizowanych odpadów mieściła się w zakresie od 17,0 do 20,0°C. Stabilizację przeprowadzono w dwóch różnych wariantach odczynu środowiska reakcji. Seria badawcza A (A1-A3) obejmowała zakwaszenie odpadów do pH 3 w początkowej fazie procesu, natomiast w serii B (B1-B3) pominięto etap wstępnego zakwaszenia. Dla obu wariantów proces utleniania prowadzono z wykorzystaniem 5. dawek utleniacza równych 100, 250, 500, 750 i 1000 cm³·kg_{s.m.}⁻¹. Wielkość stosunku Fe²⁺:H₂O₂ wyznaczono w oparciu o doniesienia literaturowe [62], gdzie zalecane wartości stosunku wynoszą od 1:10 do 10:10. Autor publikacji podkreśla jednak, że w przypadku obecności związków chelatujących jony żelaza konieczne może okazać się zwiększenie dawek katalizatora. Ze względu na wysoki udział związków organicznych w stabilizowanych odpadach, które mogą wiązać jony Fe²⁺, zdecydowano o zastosowaniu standardowych oraz zwiększonych dawek Fe²⁺. Wyznaczony stosunek wagowy Fe²⁺: H₂O₂ wynosił 3:10, 6:10 i 12:10. Reagenty chemiczne dawkowano w kolejności H₂SO₄ → Fe²⁺ (FeSO₄·7H₂O) → H₂O₂. W trakcie dodawania odczynników zawartość reaktorów intensywnie mieszano. Utleniacz dawkowano po 0,5h od dodania siarczanu żelaza II w celu umożliwienia jego hydrolizy. W wyniku hydrolizy FeSO₄·7H₂O jako soli mocnego kwasu następowało zakwaszenie środowiska reakcji.

Ze względu na wysokie uwodnienie odpadów, wpływające na szybkość dysocjacji H₂O₂ oraz dynamikę utleniania związków organicznych, przyjęty czas stabilizacji wynosił 1 d. Parametry procesu stabilizacji zestawiono w tabeli 8. Oznaczenia literowo-liczbowe serii badawczych (A1-A3 i B1-B3) odnoszą się do stosunków Fe²⁺:H₂O₂, a cyfry (1-5) symbolizują zastosowaną dawkę utleniacza.

Przykładowo dla próby A1.1 zastosowano $250 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$, a stosunek wagowy $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ wynosił 3:10.

Równolegle dla badań właściwych przeprowadzono serię kontrolną A0 obejmującą sprawdzenie skuteczności ubytku masy organicznej, białek i tłuszczów przy zakwaszeniu odpadów z wykorzystaniem kwasu H_2SO_4 do pH 4,0, 3,0 i 2,0.

Tabela 8. Parametry stabilizacji odpadów w seriach badawczych A i B.

Pró- ba	Dawka H_2O_2 , $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$	Dawka H_2O_2 $\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$	Seria A (A1-A3) ze wstępnym zakwaszeniem					Seria B (B1-B3) bez wstępnego zakwaszenia				
			pH*	Iloraz $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ (g : g)	Dawka Fe^{2+} $\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$			pH*	Iloraz $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ (g : g)	Dawka Fe^{2+} $\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$		
					A1	A2	A3			B1	B2	B3
1	100	33	3,0	A1→3:10 A2→6:10 A3→12:10	10	20	40	6,0	B1→3:10 B2→6:10 B3→12:10	10	20	40
2	250	83			25	50	100			25	50	100
3	500	166			50	100	200			50	100	200
4	750	250			75	150	300			75	150	300
5	1000	333			100	200	400			100	200	400
* pH przed dodaniem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$												

9.2. Wyniki i obserwacje

9.2.1. Wpływ dawkowania kwasu H_2SO_4 na skład odpadów

Przed przystąpieniem do badań nad analizą wpływu wstępnego zakwaszenia odpadów na uzyskiwaną skuteczność stabilizacji odpadów z wykorzystaniem reakcji Fentona przeprowadzono eksperymenty (seria A0) mające na celu określenie wpływu dawkowania H_2SO_4 do odpadów na zmianę ich składu. Zakwaszenie odpadów do pH 4,0, 3,0 i 2,0 nie skutkowało osiągnięciem znaczącej efektywności rozkładu związków organicznych. Maksymalny ubytek białek i tłuszczów wynoszący odpowiednio 6,9 i 3,0% odnotowano dla najsilniej zakwaszonych odpadów. Zmniejszenie udziału masy organicznej dla żadnej z prób nie przekroczyło 0,6 pp. Szczegółowe wyniki badań zestawiono w tabeli 9.

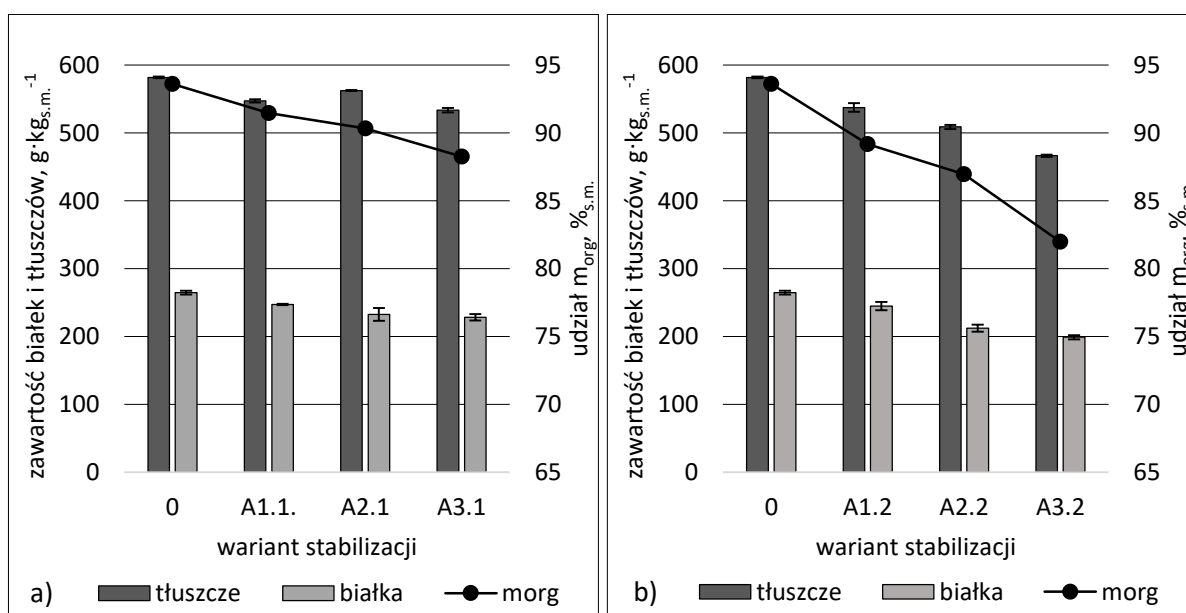
Tabela 9. Skład odpadów surowych i odpadów po 1 d od zakwaszenia.

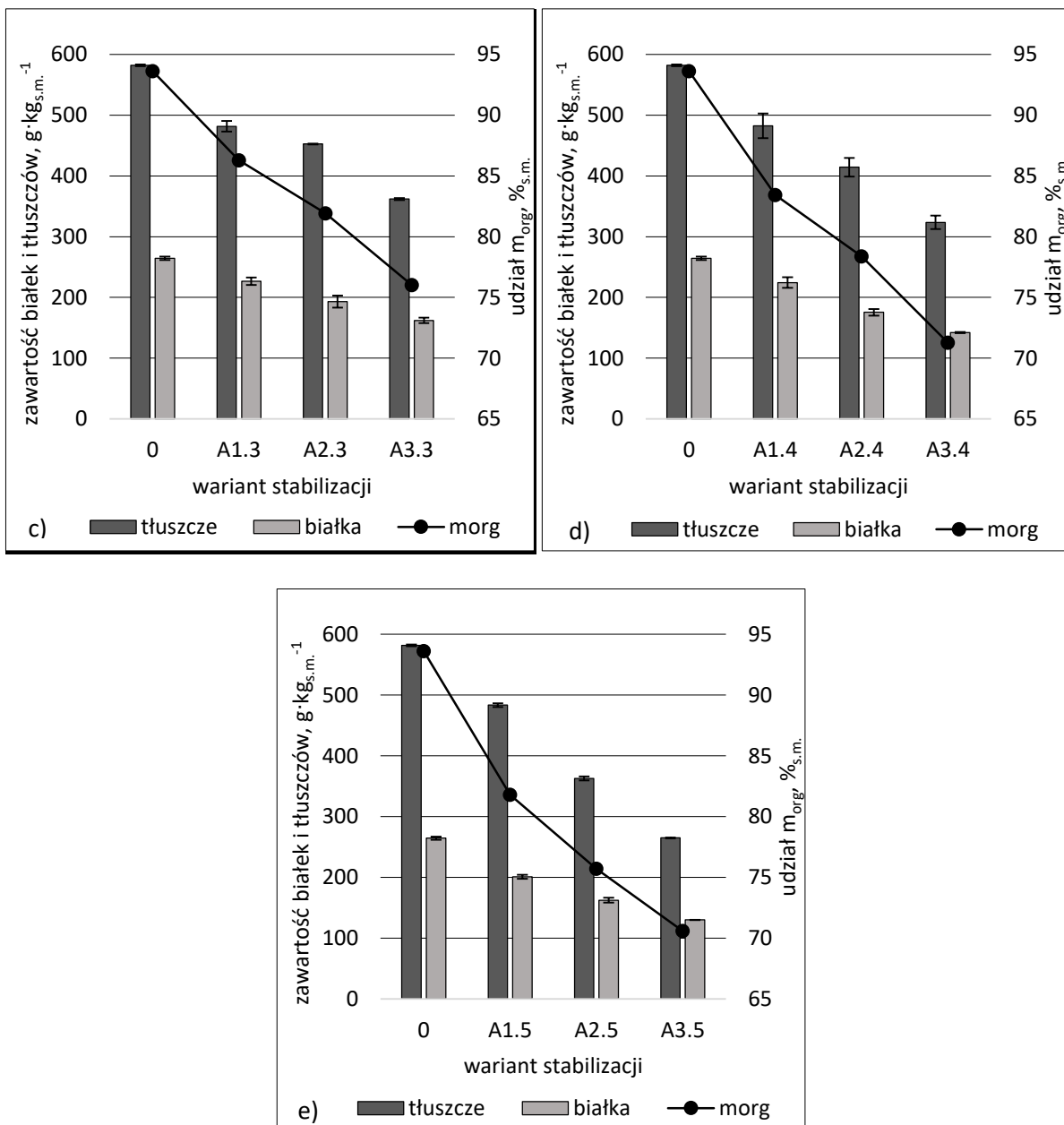
Odpady	pH	Udział m_{org} , % _{s.m.}	Zawartość białek, $g \cdot kg_{s.m.}^{-1}$	Zawartość tłuszczów, $g \cdot kg_{s.m.}^{-1}$
Surowe	6,0	93,6	264	582
Zakwaszone	4,0	93,6	260	582
	3,0	93,5	259	570
	2,0	93,0	256	542

9.2.2. Serie ze wstępnym zakwaszeniem odpadów

Ze względu na hydrolizę $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ po jego dodaniu ustalona po korekcie wartość pH 3,0 odpadów ulegała obniżeniu do wartości w zakresie od 2,0 do 2,8, w zależności od dawki katalizatora. Dla próbek A2.5 oraz A3.3-A3.5 po dodaniu soli żelaza zaobserwowano wydzielenie się cieczy z odpadów surowych. Podczas dawkowania utleniacza odnotowano gwałtowny wzrost temperatury odpadów z jednoczesnym wydzielaniem gazów. Struktura odpadów po 1 d stabilizacji ze stałej jednorodnej zmieniała się w półstałą niejednorodną (ziarnistą).

Wyniki uzyskane w serii badawczej A1-A3 przedstawiono na rysunkach 7a-e. Zestawienie wyników wykonano dla stałej dawki roztworu H_2O_2 i zmiennej dawki jonów Fe^{2+} , definiowanej poprzez określony stosunek wagowy $Fe^{2+}:H_2O_2$.



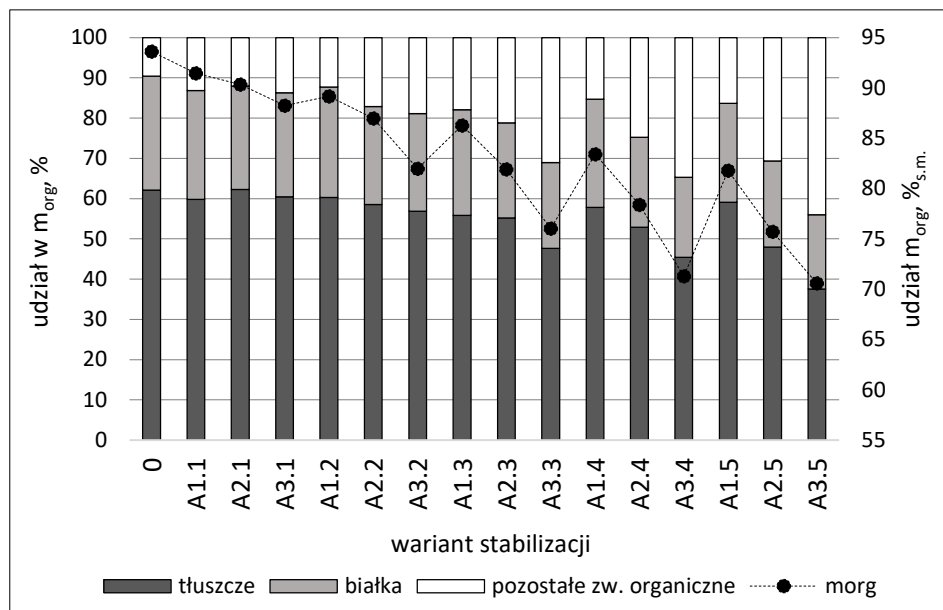


Rysunek 7. Zawartość białek i tłuszczów oraz udział masy organicznej odpadów po 1 d stabilizacji w seriach badawczych ze wstępnym zakwaszeniem odpadów (A1-A3) dla dawki utleniacza: a) 100 cm³·kg_{s.m.}⁻¹, b) 250 cm³·kg_{s.m.}⁻¹, c) 500 cm³·kg_{s.m.}⁻¹, d) 750 cm³·kg_{s.m.}⁻¹, e) 1000 cm³·kg_{s.m.}⁻¹.

Jak wynika z rysunków 7a-e wzrost stosunku wagowego Fe²⁺:H₂O₂, a co za tym idzie zwiększenie dawki jonów Fe²⁺, powodował wzrost efektywności rozkładu białek i tłuszczów oraz ubytku ogólnej masy organicznej. Dawki Fe²⁺ dla serii A2 były dwukrotnie większe niż dla serii A1 natomiast dla serii A3 dwukrotnie większe niż dla serii A2. Dla wszystkich wykonanych wariantów stabilizacji zaobserwowano blisko liniowy wzrost skuteczności procesu wraz ze wzrostem dawki jonów Fe²⁺.

Dla każdej dawki H_2O_2 najwyższą efektywność procesu uzyskano w serii A3, tj. w próbach z najwyższym stężeniem katalizatora reakcji. Najniższą skuteczność stabilizacji odpadów odnotowano dla dawki roztworu H_2O_2 wynoszącej $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$. Dla prób A1.1 i A2.1 nie zaobserwowano znaczącej efektywności stabilizacji odpadów – obniżenie udziału masy organicznej wyniosło odpowiednio 2,2 i 3,2 pp. Dla próby A3.1 odnotowano zmniejszenie zawartości białek i tłuszczów o kolejno 36 i 48 $\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$, a ubytek masy organicznej wyniósł 5,7%. Udział masy organicznej w suchej masie odpadów po 1 d stabilizacji dla dawki utleniacza $250 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ wynosił od 82,0 do 89,2%_{s.m.}, dla dawki $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ od 76,0 do 86,3%_{s.m.}, a dla dawki $750 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ od 71,3 do 83,4%_{s.m.}. Najlepszą efektywność stabilizacji odpadów odnotowano dla próby A3.5, tj. dla dawki roztworu H_2O_2 równej $1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ oraz dawki jonów Fe^{2+} równej $400 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$. Zawartość białek i tłuszczów wyniosła odpowiednio 130 i 265 $\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$, co stanowiło ubytek o 50,7 i 54,5%. Udział masy organicznej wynosił 70,6%_{s.m.}, co stanowiło ubytek o 30,4% względem odpadów surowych. Zbliżony końcowy udział masy organicznej oraz stopień usunięcia białek odnotowano dla próby A3.4 przy niższych dawkach reagentów reakcji wynoszących $750 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ oraz $300 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$. Dla ww. próby końcowa zawartość tłuszczów była o $59 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ wyższa niż dla próby A3.5.

Omówione powyżej wyniki badań wykazują, że w wyniku stabilizacji odpadów dochodziło do znaczącego rozkładu białek i tłuszczów, natomiast udział masy organicznej zmalał maksymalnie o 23 pp. Wyniki te sugerują, że w wyniku zastosowania reagentów chemicznych dochodziło do częściowego rozkładu białek i tłuszczów do innych form organicznych. Udział białek i tłuszczów oraz pozostałych związków organicznych w odpadach po 1 d stabilizacji przedstawiono na rysunku 8.



Rysunek 8. Udział białek, tłuszczów i pozostałych związków organicznych w masie organicznej odpadów po procesie stabilizacji dla serii A1-A3.

Odpady surowe charakteryzowały się udziałem masy organicznej równym 93,6%_{s,m}. gdzie dominującą grupę związków organicznych stanowiły białka i tłuszcze. Następnie w wyniku utleniania dochodziło do częściowego lub całkowitego rozkładu związków organicznych. Miarą całkowitego rozkładu związków organicznych jest zmniejszenie udziału masy organicznej wyrażane jako strata prażenia. Jak przedstawiono na rysunku 8 oraz rysunku 7a-e ubytek białek i tłuszczów nie był jednak współmierny z całkowitym obniżeniem udziału masy organicznej. Dane przedstawione na rysunku 8 dowodzą, że w wyniku utleniania odpadów zwiększał się udział pozostałych związków organicznych. Zjawisko to jest najbardziej widoczne dla dawki roztworu H₂O₂ w zakresie od 500 do 1000 cm³·kg_{s,m}⁻¹. Dla próby A3.5 udział organicznych produktów pośrednich wynosił ponad 44% przy ponad 50% ubytku białek i tłuszczów oraz obniżeniu udziału masy organicznej o 23 pp.

W związku z ustaleniem stosunku Fe²⁺:H₂O₂ jako wzajemnych krotności – 3:10 w serii A1, 6:10 w serii A2 i 12:10 w serii A3 – dla wybranych prób zastosowane dawki jonów Fe²⁺ były takie same przy zmiennej dawce H₂O₂. W tabeli 10 zestawiono wyniki uzyskane dla tych prób, aby określić wpływ zwiększenia dawki utleniacza na zmiany składu odpadów.

Tabela 10. Skład odpadów po 1 d stabilizacji dla wariantów z jednakową dawką jonów Fe^{2+} i zmienną dawką H_2O_2 w seriach badawczych A1-A3.

Wariant	Dawka H_2O_2	Dawka Fe^{2+}	Udział m_{org}	Zawartość tłuszczów	Zawartość białek
	$\text{cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$	$\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$	$\%_{\text{s.m.}}$	$\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$	$\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$
A2.2	250	50	87,0	509	212
A1.3	500		86,3	482	227
A3.2	250	100	82,0	466	199
A2.3	500		81,9	452	193
A1.5	1000		81,8	484	201
A3.3	500	200	76,0	363	162
A2.5	1000		75,7	362	162

Wyniki zestawione w tabeli 10 jednoznacznie wykazują, że zwiększenie dawki utleniacza nie spowodowało zauważalnego wzrostu rozkładu związków organicznych. Dla wszystkich analizowanych prób końcowy udział masy organicznej, dla określonego stężenia katalizatora reakcji, był bardzo zbliżony. Dla dawki jonów Fe^{2+} równej 50 i 200 $\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ zastosowanie dwukrotnie większej dawki utleniacza skutkowało obniżeniem udziału masy organicznej odpowiednio o 0,7 i 0,3 pp., co mieści się w granicy błędu analitycznego. Dla dawki katalizatora równej 100 $\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ czterokrotne zwiększenie objętości dodawanego utleniacza również spowodowało nieznaczący spadek końcowego udziału masy organicznej o 0,2 pp. Większe rozbieżności wyników można zaobserwować dla końcowej zawartości białek i tłuszczów. Zestawione w tabeli 10 wyniki badań nie pozwalają na wyznaczenie jednoznacznych zależności pomiędzy zastosowaną dawką utleniacza a końcową zawartością białek i tłuszczów. Dla dawki katalizatora równej 100 $\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ najniższą zawartość białek i tłuszczów uzyskano dla próby A2.3 przy dawce H_2O_2 wynoszącej 500 $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$, a najwyższą zawartość dla próby A1.5 przy dawce H_2O_2 równej 1000 $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$. Zastosowanie dwukrotnie większej objętości dodawanego roztworu utleniacza dla dawki siarczanu żelaza II równej 50 $\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ skutkowało zwiększeniem stopnia rozkładu tłuszczów, natomiast zawartość białek była o 15 $\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ wyższa. Wyjątek stanowią wyniki uzyskane dla prób A3.3 i A3.5, gdzie dla dawki Fe^{2+} równej 200 $\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ zawartość białek i tłuszczów była niemal jednakowa dla obu zastosowanych dawek H_2O_2 .

Podczas procesu stabilizacji kontrolowano temperaturę i pH odpadów. Szczegółowe wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Zmiany temperatury oraz odczynu odpadów dla serii A1-A3. (t_0 - temperatura początkowa, t_{max} - temperatura maksymalna, pH_0 - pH odpadów przed dodaniem $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, pH_{1d} - pH odpadów po 1 d stabilizacji)

Próba	Temperatura		Odczyn	
	t_0 , °C	t_{max} , °C	pH_0	pH_{1d}
A1.1	18,9	35,0	3,0	1,9
A2.1	18,7	38,2		2,0
A3.1	17,0	48,0		1,9
A1.2	18,7	70,9		1,8
A2.2	18,5	86,1		1,9
A3.2	17,0	70,0		2,2
A1.3	18,8	93,0		2,5
A2.3	17,2	90,7		2,2
A3.3	17,0	>90,0		2,2
A1.4	18,2	>90,0		2,6
A2.4	17,5	90,4		2,7
A3.4	16,9	94,8		2,1
A1.5	18,0	96,0		2,0
A2.5	17,5	94,4		3,1
A3.5	17,0	95,0		2,7

Ze względu na egzotermiczny charakter procesu dysocjacji H_2O_2 oraz łańcuchowych reakcji utleniania pomiaru temperatury dokonywano bezpośrednio po dodaniu utleniacza reakcji. Wzrost temperatury stabilizowanych odpadów był bardzo gwałtowny i niemal natychmiastowy. Dla dawek utleniacza w zakresie od 500 do 1000 $cm^3 \cdot kg_{s.m.}^{-1}$ dla większości prób przebieg reakcji dysocjacji H_2O_2 zachodził od razu w momencie kontaktu z odpadami doprowadzając do wrzenia cieczy odpadowej. Maksymalne zmierzone temperatury były temperaturami odpadów po ich wymieszaniu z utleniaczem i wynosiły $>90^\circ C$ natomiast maksymalne chwilowe temperatury osiągały wartości bliskie $100^\circ C$. Dynamika zachodzących procesów była największa dla prób w których w wyniku hydrolizy katalizatora reakcji doszło do wydzielania się cieczy z odpadów (próby zaznaczono w tabeli 11 poprzez wytłuszczenie).

Przed skierowaniem odpadów do stabilizacji dokonywano korekty pH do wartości 3,0. Następnie, w wyniku dodania katalizatora reakcji Fentona w postaci siarczanu żelaza II, dochodziło do dalszego zakwaszenia odpadów do pH w zakresie od 2,8 do 2,0. Jak przedstawiono w tabeli 11 pH odpadów po 1 d stabilizacji wynosiło od 1,8 do 3,1. Najniższe wartości pH odnotowano dla prób A1.1, A3.1, A1.2 i A2.2 dla których dawki Fe^{2+} wynosiły od 10 do 50 $g \cdot kg_{s.m.}^{-1}$. Najwyższe końcowe wartości

pH odpadów odnotowano dla prób A2.5, A3.5 i A2.4 dla których dawki katalizatora reakcji były największe.

9.2.3. Serie z pominięciem etapu wstępnego zakwaszenia odpadów

Barbusiński podaje, że w związku z samoistnym obniżaniem się odczynu stabilizowanych odpadów możliwe jest pominięcie etapu ich wstępnego zakwaszenia. Takie rozwiązanie pozwala uniknąć drastycznego obniżenia wartości pH w dalszych etapach procesu, co minimalizuje ryzyko zużywania rodników HO[•] na drodze konkurencyjnych reakcji z jonami H⁺ [63]. Dodatkową korzyścią wynikającą z braku konieczności zakwaszenia odpadów jest obniżenie kosztów procesu.

W wyniku zastosowania soli FeSO₄·7H₂O oraz powstawania pośrednich kwasowych produktów rozkładu związków organicznych końcowe pH odpadów po 1 d stabilizacji w seriach A1-A3 osiągało wartości w zakresie od 1,8 do 3,1. Przekroczenie granicznej wartości odczynu (pH < 2) mogło spowodować obniżenie możliwej do uzyskania skuteczności utleniania związków organicznych. Z tego względu zdecydowano o przeprowadzeniu stabilizacji odpadów w seriach B1-B3 z pominięciem etapu wstępnego zakwaszenia odpadów i porównaniu uzyskanych efektywności stabilizacji frakcji organicznej. Procedura stabilizacji, poza etapem zakwaszenia odpadów, oraz analizowane parametry były takie same jak dla serii badawczych A1-A3.

Początkowe pH odpadów surowych wynosiło 6,0, a po dodaniu siarczanu żelaza II obniżało się do wartości w zakresie od 4,0 do 2,7, osiągając wartości zalecane dla prowadzenia klasycznej reakcji Fentona. Analogicznie do przebiegu procesu w serii A3, w próbach B3.3-B3.5 po dodaniu siarczanu żelaza II również zaobserwowano wydzielenie się cieczy z odpadów surowych. Zależności tej nie zaobserwowano dla próby B2.5. Dla ww. prób proces dysocjacji H₂O₂ i utleniania związków organicznych zachodził najbardziej gwałtownie. Struktura odpadów po 1 d stabilizacji była niejednorodna (ziarnista). Odpady w próbie B3.4 i B3.5 po 1 d stabilizacji zmieniły konsystencję na kłaczkowatą z wyraźnym oddzieleniem wody wolnej.

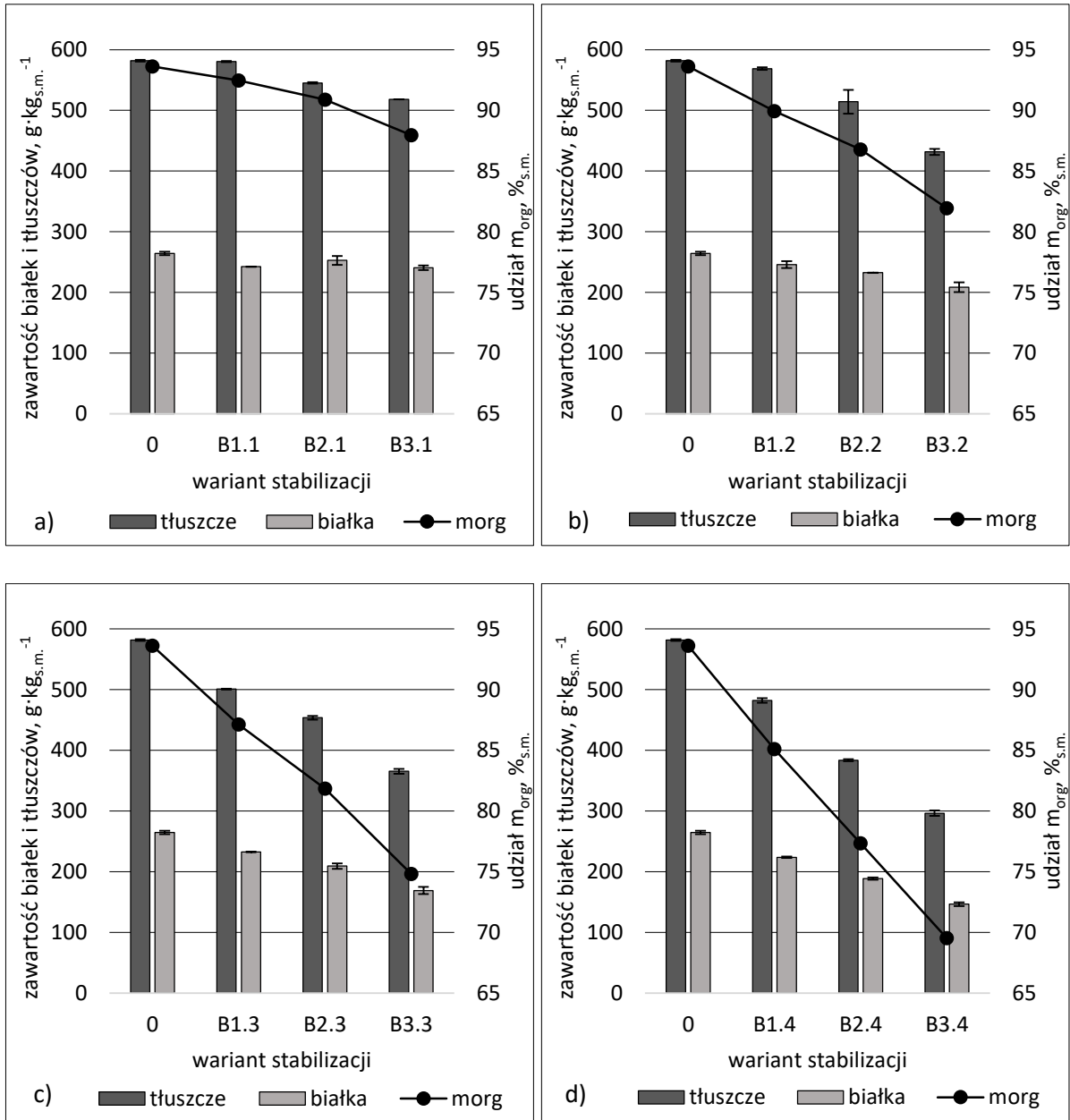
Tabela 12. Zmiany temperatury oraz odczyn odpadów dla serii badawczych B1-B3. (t_0 - temperatura początkowa, t_{max} - temperatura maksymalna, pH_0 - pH odpadów przed dodaniem $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, pH_{1d} - pH odpadów po 1 d stabilizacji)

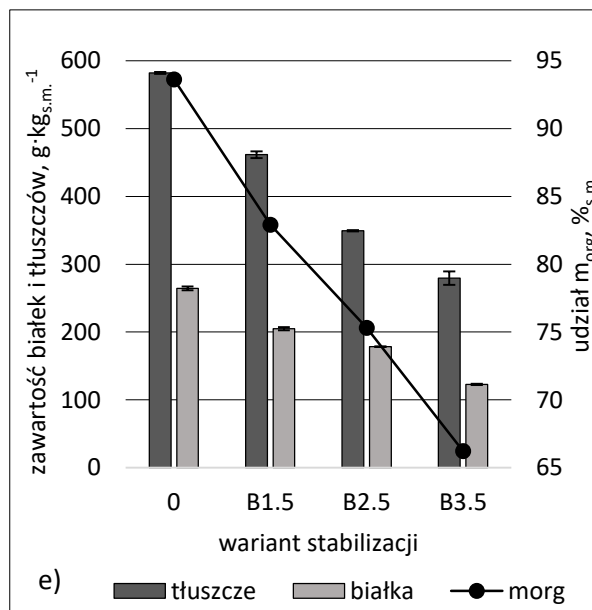
Próba	Temperatura		Odczyn	
	t_0 , °C	t_{max} , °C	pH_0	pH_{1d}
B1.1	20,0	24,8	6,0	3,4
B2.1	19,5	35,8		3,2
B3.1	17,0	37,0		2,6
B1.2	19,7	73,2		2,3
B2.2	19,0	65,0		2,3
B3.2	17,0	69,0		2,2
B1.3	19,4	88,6		2,1
B2.3	18,7	98,1		2,4
B3.3	17,0	>90,0		2,4
B1.4	18,2	93,6		2,0
B2.4	17,6	>90,0		2,5
B3.4	17,5	>90,0		2,7
B1.5	18,0	92,4		2,0
B2.5	17,0	89,0		2,4
B3.5	17,8	>90,0		2,7

Jak przedstawiono w tabeli 12, pomimo pominięcia etapu silnego zakwaszenia odpadów w początkowej fazie procesu ich końcowy odczyn samoistnie ulegał obniżeniu do wartości w zakresie od 3,4 do 2,0. Najniższe wartości pH odpadów po 1 d stabilizacji odnotowano dla prób B1.3-B1.5, tj. dla prób z najmniejszymi dawkami katalizatora oraz dawkami H_2O_2 w zakresie od 500 do 1000 $cm^3 \cdot kg_{s.m.}^{-1}$.

Schemat przebiegu i szybkość reakcji rozkładu H_2O_2 były różne dla poszczególnych serii badawczych. Dla prób B1.1-B1.3 oraz B2.1-B2.2 zaobserwowano, że reakcja dysocjacji utleniacza zachodziła z opóźnieniem w porównaniu do serii badawczych A1 i A2. Zaobserwowano, że dla ww. prób temperatura odpadów bezpośrednio po dodaniu H_2O_2 wzrastała stopniowo przez kilkadziesiąt sekund, a następnie dochodziło do gwałtownego wzrostu temperatury i osiągnięcia wartości maksymalnej. Przykładowo dla próby B1.2 po dodaniu utleniacza temperatura odpadów wzrastała przez około 60s osiągając wartość 38,1°C, a następnie w ciągu kilku sekund osiągnęła wartość maksymalną, tj. 73,2°C. W porównaniu do serii badawczych A1-A3 tylko w serii B1 osiągnięto zauważalnie niższe temperatury maksymalne. Dla dawek utleniacza w zakresie od 500 do 1000 $cm^3 \cdot kg_{s.m.}^{-1}$ ciecz zawarta w odpadach została doprowadzona do wrzenia. Tak jak w seriach badawczych z etapem wstępnego zakwaszenia odpadów (serie A) dynamika zachodzących procesów była największa dla prób w których w wyniku hydrolizy katalizatora reakcji doszło do wydzielenia się cieczy z odpadów (próby zaznaczone w tabeli

12 poprzez wyfłuszczenie). Skład odpadów po 1 d stabilizacji w seriach B1-B3 przedstawiono na rysunku 9a-e.





Rysunek 9. Zawartość białek i tłuszczów oraz udział masy organicznej odpadów po 1 d stabilizacji w seriach badawczych bez wstępnego zakwaszenia odpadów (B1-B3) dla dawki utleniacza: a) 100 cm³·kg_{s.m.}⁻¹, b) 250 cm³·kg_{s.m.}⁻¹, c) 500 cm³·kg_{s.m.}⁻¹, d) 750 cm³·kg_{s.m.}⁻¹, e) 1000 cm³·kg_{s.m.}⁻¹.

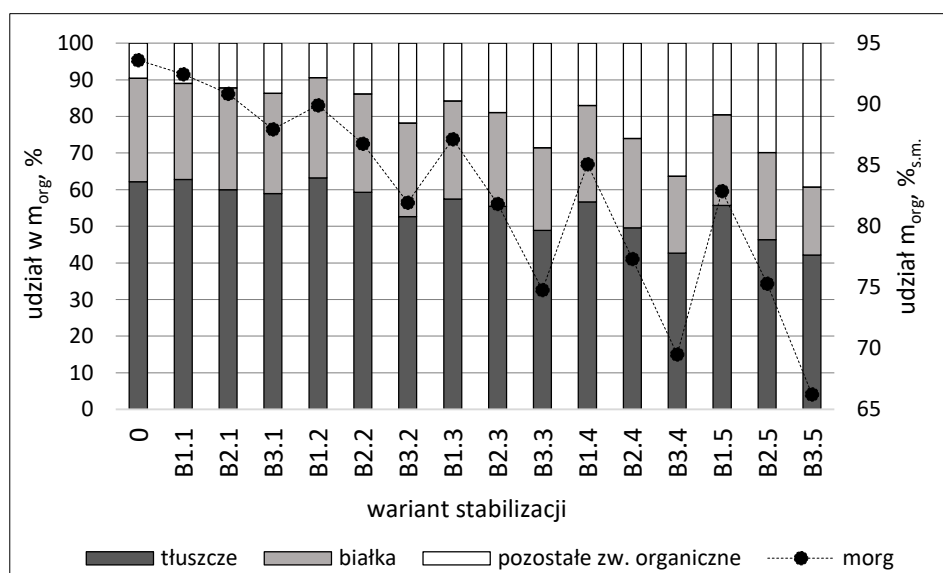
Tendencje zmian wyników uzyskanych dla serii B1-B3 są analogiczne jak dla serii badawczych A1-A3. Wzrost zastosowanych dawek reagentów reakcji Fentona skutkowało wzrostem uzyskanej skuteczności stabilizacji. Dla każdej z analizowanych dawek utleniacza najlepszą efektywność stabilizacji uzyskano dla prób z serii B3, tj. dla prób z najwyższymi dawkami katalizatora reakcji.

Dla dawki roztworu H₂O₂ wynoszącej 100 cm³·kg_{s.m.}⁻¹ nie zaobserwowano znaczącej efektywności stabilizacji odpadów, natomiast dla dawki 250 cm³·kg_{s.m.}⁻¹ zauważalne zmniejszenie zawartości białek i tłuszczów oraz ogólnej masy organicznej odnotowano dla stosunku Fe²⁺:H₂O₂ równego 6:10 i 12:10. W wyniku stabilizacji odpadów dla dawek utleniacza równych 250, 500 i 750 cm³·kg_{s.m.}⁻¹ osiągnięto obniżenie udziału masy organicznej o wartości w zakresie od 3,7 do 11,7 pp., od 6,5 do 18,8 pp. oraz od 8,5 do 24,1 pp. Najintensywniejszy rozkład związków organicznych odnotowano dla próby B3.5 dla której zawartość białek i tłuszczów wyniosła odpowiednio 123 i 279 g·kg_{s.m.}⁻¹, co stanowiło stopień usunięcia tych frakcji odpowiednio o 53,6 i 52,0%. Udział masy organicznej został obniżony o 30,4% i wynosił 66,2%_{s.m.}. Porównując wyniki stabilizacji uzyskane w seriach badawczych A i B nie odnotowano negatywnego wpływu pominięcia etapu wstępnego zakwaszenia odpadów na uzyskiwaną efektywność rozkładu masy organicznej. Dla 9. z 15. prób badawczych ubytek masy organicznej w odpadach niezakwaszonych był wyższy niż w odpadach z serii badawczej A. Największe różnice w obniżeniu udziału masy organicznej na korzyść procesu bez etapu wstępnego zakwaszenia

uzyskano dla wariantu B1.4 i wynosiły -1,7 pp. względem próby A1.4. Z kolei w próbie badawczej B3.5 osiągnięto obniżenie udziału masy organicznej odpadów o 4,4 pp. większe niż w próbie A3.5 – ze wstępnym zakwaszeniem odpadów.

Pominięcie etapu wstępnego zakwaszenia odpadów skutkowało pogorszeniem skuteczności rozkładu białek i tłuszczów. Zawartość tłuszczów w seriach badawczych B1-B3 była niższa tylko dla 6. z 15. przeprowadzonych prób stabilizacji w porównaniu z wariantem stabilizacji z etapem wstępnego zakwaszenia odpadów. W przypadku białek ich zawartość była niższa jedynie dla trzech prób. Zawartość białek dla prób z serii B1-B3 różniła się od wyników uzyskanych w seriach A1-A3 w zakresie od -21 do +8 g·kg_{s.m}⁻¹. Dla tłuszczów różnice te wynosiły od -33 do +35 g·kg_{s.m}⁻¹.

Udział pozostałych związków organicznych, będących m.in. pośrednimi produktami rozkładu białek i tłuszczów, zwiększał się wraz ze wzrostem zastosowanych dawek reagentów reakcji, jak również wraz ze wzrostem stężenia jonów Fe²⁺ dla stałej dawki utleniacza. Udział organicznych produktów pośrednich dla serii B1 wynosił od 9,4 do 19,6% masy organicznej, dla serii B2 od 12,2 do 29,9% masy organicznej oraz dla serii B3 od 13,7 do 39,3% masy organicznej. Najwyższy udział produktów pośrednich, wynoszący 39,3%, odnotowano dla próby B3.5. Szczegółowe dane przedstawiono na rysunku 10.



Rysunek 10. Udział białek, tłuszczów i pozostałych związków organicznych w masie organicznej odpadów po procesie stabilizacji dla serii B1-B3.

W tabeli 13 zestawiono wyniki stabilizacji odpadów uzyskane dla stałych dawek katalizatora reakcji i zmiennych objętości dodanego roztworu utleniacza w testach przeprowadzonych bez wstępnego zakwaszania odpadów. Dla eksperymentów przeprowadzonych z jednakową dawką jonów Fe^{2+} , tak jak w seriach badawczych A1-A3, nie zaobserwowano znaczących różnic w uzyskanej efektywności stabilizacji związanych ze wzrostem dawki utleniacza.

Tabela 13. Skład odpadów po 1 d stabilizacji dla testów realizowanych z jednakową dawką jonów Fe^{2+} i zmienną dawką H_2O_2 w seriach badawczych B1-B3.

Próba	Dawka H_2O_2	Dawka Fe^{2+}	Udział m_{org}	Zawartość tłuszczów	Zawartość białek
	$cm^3 \cdot kg_{s.m.}^{-1}$	$g \cdot kg_{s.m.}^{-1}$	$\%_{s.m.}$	$g \cdot kg_{s.m.}^{-1}$	$g \cdot kg_{s.m.}^{-1}$
B2.2	250	50	86,8	514	233
B1.3	500		87,1	501	232
B3.2	250	100	81,9	432	209
B2.3	500		81,8	454	209
B1.5	1000		82,9	462	205
B3.3	500	200	74,8	365	169
B2.5	1000		75,3	349	178

Udział masy organicznej dla określonej dawki katalizatora był nieznacznie wyższy dla większych dawek utleniacza. Oznacza to, że zwiększenie objętości dodanego roztworu H_2O_2 skutkowało obniżeniem uzyskanego poziomu stabilizacji odpadów. Największe rozbieżności w końcowym udziale masy organicznej odnotowano dla dawki katalizatora równej $100 g \cdot kg_{s.m.}^{-1}$ gdzie dla dawki H_2O_2 równej $500 cm^3 \cdot kg_{s.m.}^{-1}$ udział masy organicznej był o ponad 1 pp. niższy niż dla dawki równej $1000 cm^3 \cdot kg_{s.m.}^{-1}$.

Dla analizowanych prób nie można określić jednoznacznej tendencji zmian zawartości białek i tłuszczów w stabilizowanych odpadach. Dla dawki katalizatora wynoszącej $50 g \cdot kg_{s.m.}^{-1}$ zwiększenie dawki utleniacza z 250 do $500 cm^3 \cdot kg_{s.m.}^{-1}$ skutkowało obniżeniem zawartości tłuszczów o $13 g \cdot kg_{s.m.}^{-1}$. Dla dawki katalizatora równej $200 g \cdot kg_{s.m.}^{-1}$ niższą o $16 g \cdot kg_{s.m.}^{-1}$ zawartość tłuszczów uzyskano dla dawki H_2O_2 równej $1000 cm^3 \cdot kg_{s.m.}^{-1}$, a w przypadku białek niższą o $9 g \cdot kg_{s.m.}^{-1}$ zawartość uzyskano dla dawki H_2O_2 równej $500 cm^3 \cdot kg_{s.m.}^{-1}$. Dla dawki siarczanu żelaza II równej $100 g \cdot kg_{s.m.}^{-1}$ najniższą zawartość białek uzyskano dla najmniejszej zastosowanej dawki utleniacza ($250 cm^3 \cdot kg_{s.m.}^{-1}$), a najniższą zawartość tłuszczów uzyskano dla dawki największej ($1000 cm^3 \cdot kg_{s.m.}^{-1}$).

9.3. Dyskusja wyników

Celem badań przeprowadzonych w seriach badawczych A i B było określenie skuteczności reakcji Fentona jako czynnika stabilizującego frakcję organiczną oraz określenie wpływu wstępnego zakwaszenia odpadów na uzyskiwaną efektywność ich stabilizacji. Głównym narzędziem wykorzystywanym do oceny ww. założeń było obniżenie zawartości białek i tłuszczów oraz udziału masy organicznej.

Wyniki uzyskane w serii kontrolnej A0 wykazały nieznaczny ubytek zawartości białek i tłuszczów oraz obniżenie udziału masy organicznej odpadów w procesie zakwaszenia do odczynu silnie kwasowego. Wyniki te pozwalają przypuszczać, że w silnie kwasowym odczynie jony H^+ mogą w małym stopniu samodzielnie degradować frakcję organiczną. Proces ten zachodzi głównie na drodze wzmożonej hydrolizy i dalszego rozkładu tłuszczów i białek. Proces ten nie jest jednak znaczącym czynnikiem stabilizującym frakcję organiczną.

W wyniku hydrolizy $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, jako soli mocnego kwasu, dochodziło do samoistnego obniżania się wartości pH odpadów poddawanych stabilizacji. Wyniki uzyskane w wariancie ze wstępnym zakwaszeniem odpadów i z pominięciem etapu zakwaszenia nie wykazały znaczących różnic w uzyskiwanych efektywnościach stabilizacji frakcji organicznej. Dla obu wariantów stabilizacji uzyskiwana skuteczność procesu zwiększała się wraz ze wzrostem zastosowanych dawek reagentów chemicznych, a w obrębie stałej dawki H_2O_2 wraz ze wzrostem dawki katalizatora. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi [63] możliwe jest więc pominięcie etapu wstępnego zakwaszenia odpadów bez negatywnego wpływu na uzyskiwaną efektywność procesu stabilizacji. Nieznaczny wzrost ubytku masy organicznej odpadów dla procesu bez wstępnego zakwaszenia może świadczyć o pełniejszej mineralizacji związków organicznych, będącej efektem zapewnienia korzystniejszych warunków odczynu stabilizowanych odpadów.

Porównanie wyników uzyskanych dla stałych dawek katalizatora reakcji przy zmiennych objętościach dodawanego roztworu utleniacza wykazało, że zwiększenie dawki H_2O_2 nie skutkowało zwiększeniem skuteczności stabilizacji odpadów. Wyniki te pozwalają przypuszczać, że prawdopodobnie to dostępność jonów Fe^{2+} była głównym czynnikiem limitującym generowanie rodników HO^\bullet , które utleniają frakcję organiczną odpadów.

Zastosowane w badaniach dawki jonów Fe^{2+} określono względem dawek H_2O_2 (3:10, 6:10 i 12:10). Stosunek wagowy żelaza do utleniacza równy 12:10 przekraczał zalecane w literaturze wartości [62] i teoretycznie nie powinien intensyfikować przebiegu katalitycznej reakcji Fentona. Jak wykazały wyniki przeprowadzonych badań w seriach z najwyższymi stężeniami katalizatora reakcji, tj. seriach A3 i B3, odnotowano jednak wzrost efektywności rozkładu związków organicznych zarówno

względem serii A1/B1, jak i A2/B2. Zależność ta mogła być efektem wiązania części jonów Fe^{2+} w połączeniach organicznych z produktami częściowego rozkładu białek i tłuszczów, co uniemożliwiło ich uczestnictwo w reakcji dysocjacji H_2O_2 [140]. W seriach z mniejszymi stężeniami katalizatora mogło to doprowadzić do obniżenia ilości powstających rodników HO^\bullet .

Wysoki stopień usunięcia białek i tłuszczów, osiągający dla wybranych prób wartości $>50\%$, przy jednoczesnym niskim ubytku masy organicznej świadczy o ich częściowym rozkładzie do organicznych produktów pośrednich. W czasie stabilizacji odpadów dochodziło prawdopodobnie do zahamowania procesu utleniania dominujących grup związków organicznych na pośrednich etapach. W wyniku tego rozkładu powstawały pośrednie organiczne produkty rozkładu, co potwierdza spadek udziału białek i tłuszczów w ogólnej masie organicznej odpadów po stabilizacji. Udział produktów pośrednich zwiększał się wraz ze wzrostem zastosowanych dawek reagentów chemicznych i był współmierny z ubytkiem białek i tłuszczów. Zastosowane dawki reagentów chemicznych były prawdopodobnie niewystarczające do pełnej mineralizacji związków organicznych.

Wyniki pomiaru pH odpadów po 1 d stabilizacji wykazały, że w wyniku prowadzonego procesu dla wybranych prób dochodziło do silnego zakwaszenia odpadów. W seriach badawczych A1-A3 w czterech wariantach utleniania przekroczona została graniczna wartość $\text{pH}=2$ uznawana w licznych doniesieniach literaturowych za niekorzystną do prowadzenia reakcji Fentona ze względu na konkurencyjny charakter jonów H^+ względem generowanych rodników HO^\bullet [61], [62], [118]. Zakwaszenie odpadów mogło być wynikiem hydrolizy katalizatora reakcji Fentona. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały jednak, że najniższe końcowe wartości pH odpadów odnotowano dla prób z małymi dawkami $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, natomiast wartości najwyższe odnotowano dla prób z największymi dawkami katalizatora. Dowodzi to, że hydroliza katalizatora reakcji Fentona nie jest dominującym czynnikiem kształtującym odczyn odpadów po stabilizacji. Obniżenie wartości pH odpadów po procesie stabilizacji mogło być wynikiem częściowego rozkładu frakcji organicznej. Akumulacja kwasowych produktów organicznych doprowadziła do zakwaszenia odpadów. Zjawisko to było spowodowane prawdopodobnie niepełnym utlenianiem białek i tłuszczów do kwasów mono- i polikarboksylowych.

Dla wybranych prób w seriach A2, A3 i B3 po dodaniu do odpadów soli żelaza zaobserwowano wydzielenie się cieczy. W próbach tych dysocjacja H_2O_2 zachodziła najbardziej dynamicznie doprowadzając do gwałtownego wzrostu temperatury i wrzenia fazy ciekłej odpadów. Osiągnięcie wysokich temperatur podczas procesu stabilizacji może mieć korzystny wpływ na higienizację odpadów z przemysłu mięsnego.

Zgodnie z kartą charakterystyki rozpuszczalność $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w wodzie o temperaturze 20°C wynosi $400 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Uwzględniając masę próbek odpadów poddawanych stabilizacji (500g) oraz ich uwodnienie (62,1%) maksymalna stechiometryczna ilość rozpuszczalnego w odpadach żelaza wynosi około 124g. Wartość ta została wyznaczona przy założeniu, że cała ciecz wchodząca w skład odpadów będzie stanowiła rozpuszczalnik dla soli żelaza. Dla prób A2.4-A2.5 i A3.3-A3.5 oraz B2.4-B2.5 i B3.3-B3.5 zastosowano katalizator w dawkach od 141 do 376 g, co przekraczało maksymalną stechiometryczną wartość rozpuszczalności nawet trzykrotnie. To dla tych prób zaobserwowano wydzielenie się wolnej cieczy z odpadów po dodaniu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Pomimo przekroczenia poziomu rozpuszczalności dla ww. prób odnotowano wzrost efektywności stabilizacji względem prób z mniejszymi dawkami reagentów reakcji. Możliwe więc, że doszło do zwiększenia rozpuszczalności jonów Fe^{3+} , będących produktem reakcji Fentona, poprzez ich chelatację w połączeniach żelazowo-organicznych z kwasami organicznymi będącymi pośrednimi produktami rozkładu białek i tłuszczów [140]. Jony Fe^{3+} mogły stanowić alternatywny katalizator reakcji Fentona [95].

Zbyt mała ilość rozpuszczalnika dla dodanej soli $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mogła przyczynić się do obniżenia uzyskanej skuteczności procesu stabilizacji odpadów poprzez niezapewnienie odpowiedniego stężenia katalizatora reakcji. Z tego względu w kolejnej serii badawczej (seria C) zwiększono wartość początkowego uwodnienia odpadów.

Uzyskane w badaniach obniżenie udziału masy organicznej odpadów maksymalnie o 30,4% nie pozwala na uznanie procesu Fentona, realizowanego w zastosowanych w eksperymentach warunkach, jako wystarczająco efektywnej metody do samodzielnej stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego.

10. Wpływ uwodnienia odpadów na skuteczność chemicznej stabilizacji odpadów

W związku z wykazaniem w seriach badawczych A i B przekroczeniem maksymalnej stechiometrycznej rozpuszczalności katalizatora reakcji Fentona, mogącym skutkować obniżeniem efektywności stabilizacji badanych odpadów, w serii badawczej C przeprowadzono eksperymenty przy modyfikowanym początkowym uwodnieniu odpadów. Celem badań było sprawdzenie wpływu ilości wody w odpadach, będącej m.in. rozpuszczalnikiem dla katalizatora reakcji Fentona, na uzyskiwaną skuteczność rozkładu związków organicznych. Ze względu na fakt, że zgodnie z doniesieniami literaturowymi dotychczas reakcja Fentona stosowana była głównie w technologiach związanych z oczyszczaniem wody i ścieków przypuszcza się, że zawartość wody może mieć znaczący wpływ na uzyskiwaną efektywność procesu stabilizacji odpadów.

10.1. Sposób prowadzenia badań

Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej na próbach odpadów pr₂ o masie 500g. Szczegółowe parametry odpadów surowych zawarto w tabeli 5. Materiał badawczy różnił się od odpadów pr₁, tj. charakteryzował się niższą zawartością tłuszczów (269 g·kg_{s.m.}⁻¹) i białek (396 g·kg_{s.m.}⁻¹), które łącznie stanowiły 79,9% masy organicznej odpadów. Uwodnienie odpadów surowych wynosiło 68,4% a udział masy organicznej kształtował się na poziomie 82,3%_{s.m.}. Odczyn odpadów był kwasowy (pH 6,2). Badania przeprowadzono dla odpadów w temperaturze pokojowej, tj. ±20°C. Proces utleniania prowadzono w szklanych zlewkach osłoniętych nieprzezroczystą folią. Stabilizację przeprowadzono dla czterech wartości uwodnienia odpadów w zakresie od 79,0 do 88,5%. Korekty uwodnienia dokonywano poprzez dodanie odpowiedniej objętości wody destylowanej w zakresie od 250 do 850 cm³ do 500g odpadów. Na podstawie wyników serii A i B pominięto etap wstępnego zakwaszenia odpadów, a stabilizację przeprowadzono z wykorzystaniem dawek utleniacza równych 500, 750 i 1000 cm³·kg_{s.m.}⁻¹ przy stosunku wagowym Fe²⁺: H₂O₂ równym 12:10. Reagenty chemiczne dawkowano do prób po wcześniejszej korekcie uwodnienia w kolejności Fe²⁺ (FeSO₄·7H₂O) → H₂O₂. W trakcie dodawania odczynników zawartość reaktorów intensywnie mieszano. Utleniacz aplikowano jednodawkowo po 0,5h od dodania siarczanu żelaza II. Przyjęty czas stabilizacji wynosił 1 d. Parametry procesu stabilizacji zestawiono w tabeli 14. Symbole literowo-cyfrowe (C1-C4) określają początkowe uwodnienie odpadów, a cyfry (3-5) odnoszą się do zastosowanych dawek reagentów. Przykładowo dla próby C1.3 początkowe uwodnienie odpadów wynosiło 79,0%, a dawki reagentów zastosowanych w procesie stabilizacji wynosiły 500 cm³ H₂O₂·kg_{s.m.}⁻¹ i 200 g Fe²⁺·kg_{s.m.}⁻¹.

Równoległe do badań właściwych przeprowadzono serię kontrolną (C0) obejmującą sprawdzenie efektywności ubytku masy organicznej, białek i tłuszczów przy samodzielnym zastosowaniu katalizatora reakcji dla uwodnienia odpadów wynoszącego 79,0%.

Tabela 14. Parametry procesu stabilizacji w seriach badawczych C1-C4 i serii kontrolnej C0.

Seria badawcza	Objętość dodanej H ₂ O	Uwodnienie	Dawka H ₂ O ₂	Dawka H ₂ O ₂	Stosunek Fe ²⁺ : H ₂ O ₂	Dawka Fe ²⁺
	cm ³ ·500g _{odp.} ⁻¹		%	cm ³ ·kg _{s.m.} ⁻¹		g·kg _{s.m.} ⁻¹
C1	250	79,0	3*→500 4→750 5→1000	3*→166 4→250 5→333	12:10	3*→ 200 4→300 5→400
C2	375	82,0				
C3	625	86,0				
C4	875	88,5				
C0 (kontrola)	250	79,0	-	-	-	-

*numery prób (3-5) przyjęto względem objętości H₂O₂ z serii badawczych A i B

10.2. Wyniki i obserwacje

Po zwiększeniu uwodnienia ilość wody w próbach – związanej chemicznie i wolnej, dodanej przy korekcie uwodnienia – dla stałej suchej masy w seriach badawczych C1-C4 wynosiła kolejno 592, 717, 966 i 1217 g H₂O. Szacunkowa objętość wody wymagana do rozpuszczenia przyjętych dawek katalizatora (tabela 14), wyliczona na podstawie stechiometrycznej rozpuszczalności FeSO₄·7H₂O, wynosiła odpowiednio 392, 588 i 784 g H₂O. Oznacza to, że jedynie dla prób C1.5 i C2.5 teoretycznie dostępna ilość wody była niewystarczająca do pełnej hydrolizy zastosowanej dawki katalizatora reakcji.

Po dodaniu wody konsystencja stabilizowanych odpadów zmieniała się ze stałej w półstałą. Dla serii C2, C3 i C4 po dodaniu FeSO₄·7H₂O struktura odpadów zmieniała się z bezpostaciowej w ziarnistą z widocznym oddzieleniem się wolnej cieczy. Ilość cieczy była największa dla odpadów w serii C4, tj. prób z największą objętością wody dodanej w początkowej fazie procesu. Po 1 d stabilizacji dla serii C3 i C4 zaobserwowano zmianę struktury odpadów z wyraźnym rozdzieleniem na fazę ciekłą i stałą - kłaczkowatą. W wyniku procesu stabilizacji uwodnienie odpadów, wyznaczone dla zhomogenizowanej próbki, zmniejszało się wraz ze wzrostem zastosowanych dawek reagentów reakcji. Końcowe uwodnienie odpadów w serii kontrolnej C0 dla dwóch prób było niższe niż w odpadach po stabilizacji na drodze reakcji Fentona w serii C1. Końcowe wartości uwodnienia odpadów zestawiono w tabeli 15.

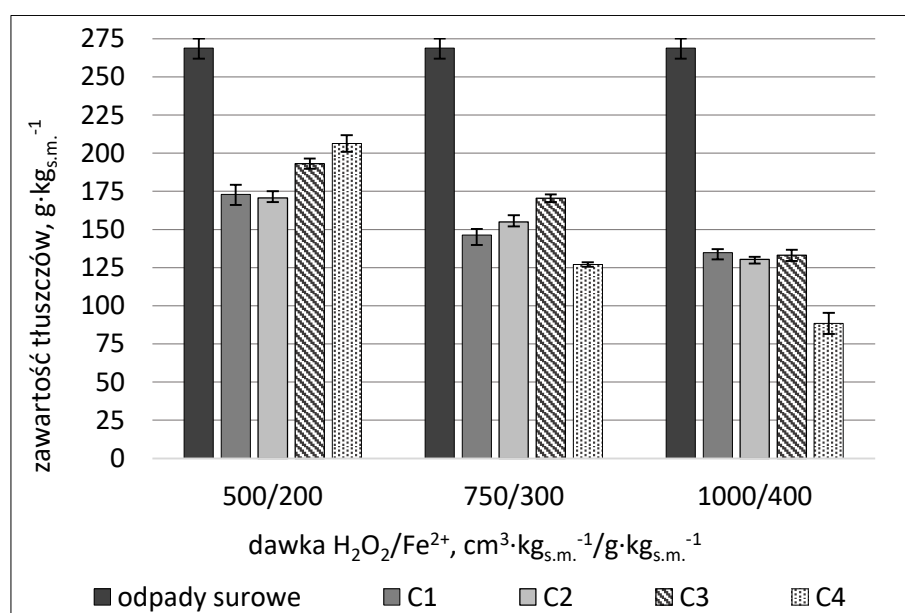
Tabela 15. Uwodnienie początkowe odpadów (u_0) i po 1 d stabilizacji (u_{1d}) oraz pH odpadów bezpośrednio po dodaniu FeSO₄·7H₂O (pH₀) i po 1 d stabilizacji (pH_{1d}) w seriach badawczych C0-C4.

Seria badawcza	Próba	Uwodnienie		Odczyn	
		u_0 , %	u_{1d} , %	pH ₀	pH _{1d}
C0 (kontrola)	3	79,0	77,9	4,5	4,2
	4		70,3	4,0	4,4
	5		67,6	3,6	4,4
C1	3	79,0	76,0	4,6	2,8
	4		72,9	4,1	3,5
	5		71,8	3,7	3,2
C2	3	82,0	77,9	4,2	2,6
	4		76,4	3,8	3,4
	5		75,1	3,6	3,0
C3	3	86,0	82,6	4,2	3,1
	4		80,5	4,0	3,1
	5		79,1	4,0	2,6
C4	3	88,5	84,4	4,5	2,5
	4		82,4	4,5	3,5
	5		81,8	4,3	3,2

W wyniku hydrolizy $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ jako soli mocnego kwasu następowało zakwaszenie odpadów do pH_0 w zakresie od 4,6 do 3,6. W obrębie stałej wartości uwodnienia najniższy początkowy odczyn odpadów odnotowano dla prób z najwyższym stężeniem katalizatora reakcji (próby nr 5). Dla wszystkich dawek katalizatora najniższe początkowe pH odpadów odnotowano dla uwodnienia 82,0%. Po 1 d procesu dla serii badawczych C1-C4 pH odpadów obniżało się do wartości w zakresie od 3,5 do 2,5. Najniższe końcowe wartości pH odnotowano dla serii C1 i C2. Dla próby kontrolnej C0 pH odpadów po 1 d było wyższe niż bezpośrednio po dodaniu siarczanu żelaza II.

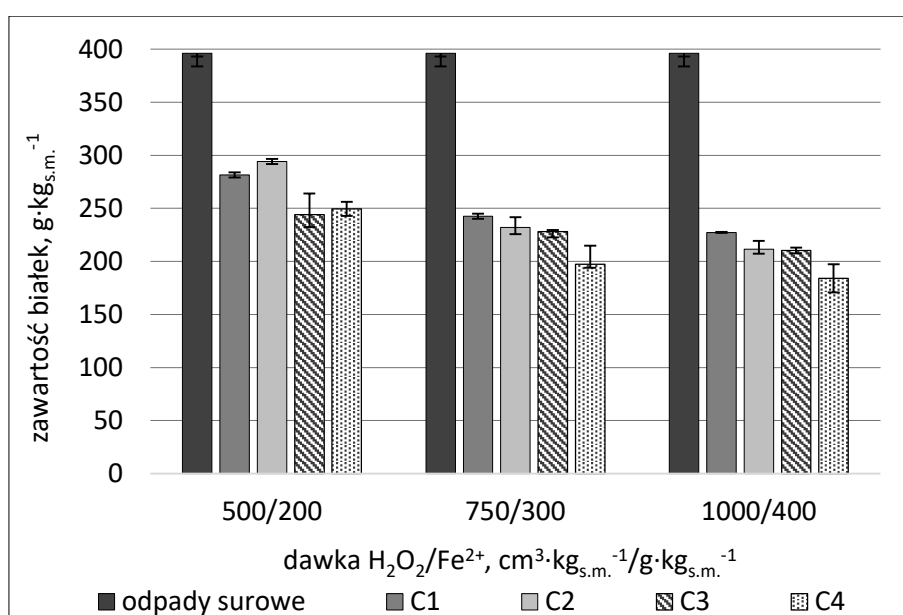
Dynamika procesu stabilizacji zwiększała się wraz ze wzrostem początkowego uwodnienia odpadów oraz zastosowaną dawką H_2O_2 . Podczas dodawania utleniacza temperatura odpadów gwałtownie wzrastała, osiągając wartości bliskie 100°C z jednoczesnym burzeniem się i pienieniem odpadów. Pomiar dokładnych wartości temperatur odpadów podczas dawkowania H_2O_2 był niemożliwy ze względu na natychmiastowe doprowadzenie odpadów do wrzenia. W porównaniu z seriami badawczymi A i B maksima temperaturowe w seriach C1-C4 były osiągane w znacznie krótszym czasie. Najbardziej gwałtownie proces zaszedł w serii badawczej C4, gdzie dodawany utleniacz natychmiastowo reagował z wolną cieczą wydzieloną z odpadów po dodaniu katalizatora reakcji.

Na rysunkach 11, 12 i 13 porównano zawartość białek i tłuszczów oraz udział masy organicznej odpadów po 1 d stabilizacji dla serii badawczych C1-C4.



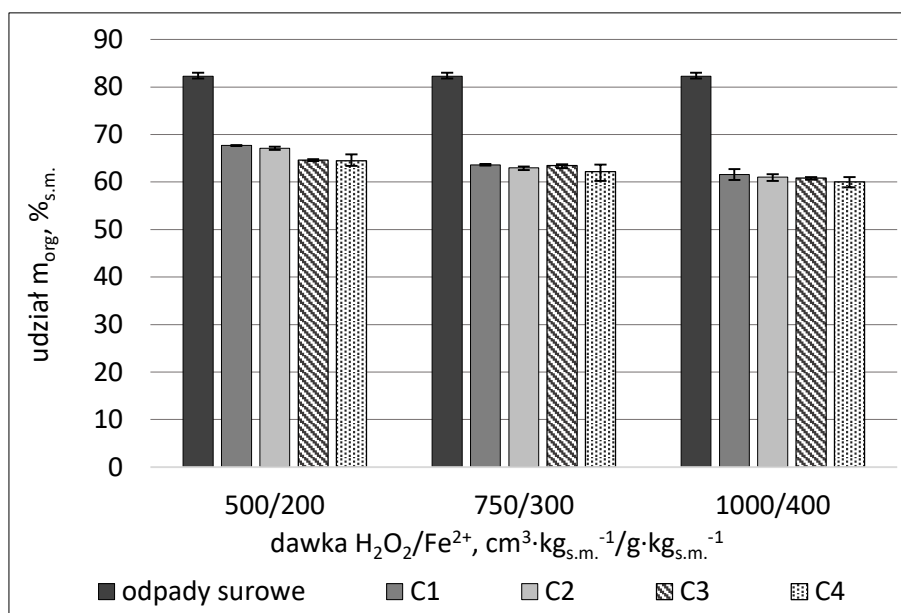
Rysunek 11. Zawartość tłuszczów w odpadach po 1 d stabilizacji w seriach badawczych C1-C4.

Wyniki przedstawione na rysunku 11 nie pozwalają na jednoznacznie określenie wpływu zwiększenia uwodnienia odpadów na skuteczność rozkładu tłuszczów. Dla prób C1.3-C4.3, tj. dawki H_2O_2 równej $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ i dawki jonów Fe^{2+} wynoszącej $200 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$, najniższą zawartość tłuszczów wynoszącą $171 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ odnotowano dla odpadów o uwodnieniu 82,0%. Dla dwukrotnie wyższych dawek reagentów reakcji, tj. prób C1.5-C4.5 najlepszą efektywność rozkładu tłuszczów, do zawartości równej $88 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$, uzyskano dla odpadów o uwodnieniu 88,5%. Największe różnice pomiędzy zawartością tłuszczów dla stałych dawek reagentów reakcji i zmiennych wartości uwodnienia wyniosły kolejno 33, 43 i $46 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$.



Rysunek 12. Zawartość białek w odpadach po 1 d stabilizacji w seriach badawczych C1-C4.

Dane przedstawione na rysunku 12 wykazują, że zwiększenie uwodnienia odpadów powodowało wzrost ubytku białek. Różnice pomiędzy zawartością białek dla odpadów o początkowym uwodnieniu 79,0% (C1) lub 82,0% (C2), a 88,5% (C4) w obrębie stałych dawek reagentów procesu wynosiły kolejno 40, 36 i $40 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$. Najniższą zawartość białek, wynoszącą $194 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$, odnotowano dla próby C4.5. Dla dwukrotnie mniejszych dawek reagentów (C4.3) zawartość białek była o $66 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ niższa.

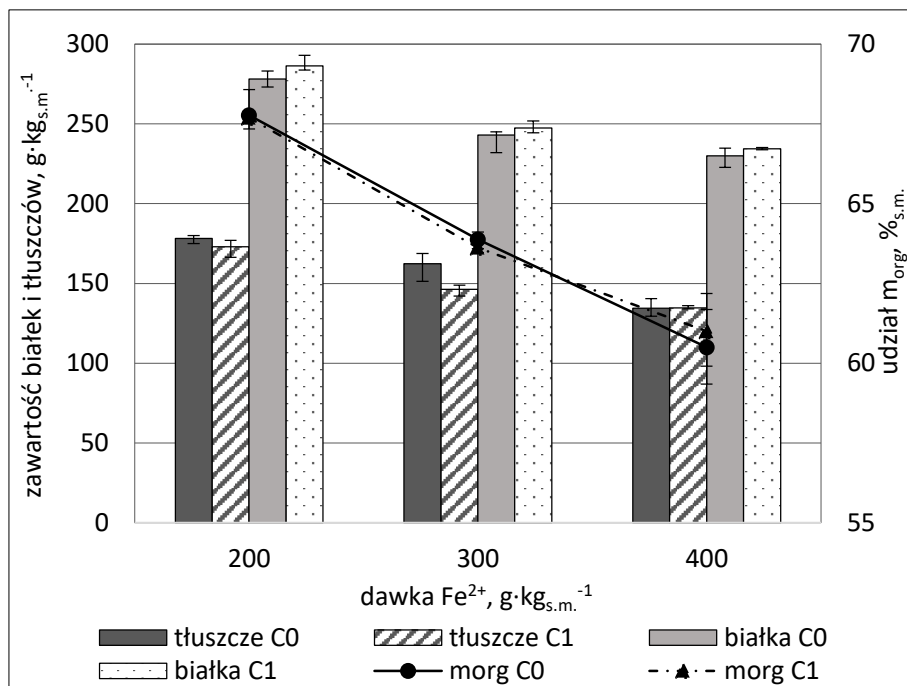


Rysunek 13. Udział masy organicznej w odpadach po 1 d stabilizacji w seriach badawczych C1-C4.

Udział masy organicznej dla wszystkich wykonanych prób mieścił się w zakresie od 67,7%_{s.m.} (C1.3) do 60,1%_{s.m.} (C3.5). Stopień mineralizacji związków organicznych uzyskany w próbach stabilizacji odpadów przy stałych dawkach reagentów i zmiennych wartościach uwodnienia był zbliżony. Dla prób z dawką H₂O₂ równą 500 cm³·kg_{s.m.}⁻¹ i dawką jonów Fe²⁺ wynoszącą 200 g·kg_{s.m.}⁻¹ różnica pomiędzy udziałem masy organicznej dla uwodnienia 79,0 i 88,5% wyniosła 3,2 pp. Dla dwukrotnie wyższych dawek reagentów różnica ta wyniosła 1,5 pp. Oznacza to, że zwiększenie uwodnienia stabilizowanych odpadów nie wpływa znacząco na uzyskiwaną skuteczność mineralizacji frakcji organicznej.

Wyniki przedstawione na rysunkach 11 – 13 dowodzą, że tak jak w seriach badawczych A i B, efektywność rozkładu związków organicznych zwiększała się wraz ze wzrostem zastosowanych dawek reagentów reakcji Fentona. Maksymalne obniżenie zawartości białek i tłuszczów oraz udziału masy organicznej względem odpadów surowych, wynoszące kolejno 212 i 181 g·kg_{s.m.}⁻¹ oraz 22,2 pp., odnotowano dla próby C4.5.

W seriach badawczych A i B przeprowadzono serię kontrolną A0 w celu weryfikacji wpływu zakwaszenia odpadów przy użyciu H₂SO₄ (do silnie kwasowego odczynu) na rozkład związków organicznych. Hydroliza FeSO₄·7H₂O we wstępnej fazie procesu stabilizacji odpadów również powoduje ich zakwaszenie. Wykonano więc serię kontrolną C0 obejmującą samodzielne zastosowanie siarczynu żelaza II przy uwodnieniu odpadów równym 79,0%. Uzyskane wyniki rozkładu związków organicznych zestawiono z wynikami uzyskanymi dla serii badawczej C1 i przedstawiono na rysunku 14.



Rysunek 14. Porównanie zawartości białek i tłuszczów oraz udziału masy organicznej odpadów po 1 d stabilizacji w serii badawczej C1 i serii kontrolnej C0.

Wyniki zestawione na rysunku 14 jednoznacznie wykazują, że skuteczność rozkładu związków organicznych uzyskana w serii kontrolnej C0 z samodzielnym zastosowaniem katalizatora reakcji oraz w serii C1 była niemal jednakowa. Największe rozbieżności w uzyskanych wynikach na korzyść reakcji Fentona odnotowano dla końcowej zawartości tłuszczów przy dawce katalizatora równej 300 g·kg_{s.m.}⁻¹ i dawce H₂O₂ wynoszącej 750 cm³·kg_{s.m.}⁻¹.

Znaczących różnic pomiędzy odpadami po stabilizacji w serii C0 i C1 nie odnotowano również dla składu elementarnego pierwiastków C, N, H i S, który zestawiono w tabeli 16. W odpadach po procesie utleniania odnotowano nieznacznie niższą zawartość węgla i siarki względem serii kontrolnej C0. W wypadku azotu i wodoru nie można jednoznacznie określić tendencji zmian.

Tabela 16. Wyniki analizy elementarnej pierwiastków w odpadach serii C0 i C1 po 1 d stabilizacji.

Seria badawcza	Próba	N, %	C, %	H, %	S, %
C0	3	4,1	30,3	5,5	5,8
	4	3,7	27,5	5,2	7,1
	5	3,2	23,6	4,5	8,2
C1	3	4,3	30,1	5,4	5,0
	4	3,5	25,2	5,0	7,0
	5	3,2	23,2	4,9	7,7

Wzrost udziału siarki w odpadach po stabilizacji był spowodowany zastosowaniem dużych dawek katalizatora reakcji dozowanych w postaci $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Podobnych zależności należy spodziewać się również dla żelaza, którego zawartość w odpadach nie była oznaczana.

10.3. Dyskusja wyników

Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że zwiększenie początkowego uwodnienia odpadów ułatwia prowadzenie procesu stabilizacji, tj. usprawnia mieszanie odpadów oraz reagentów reakcji Fentona. Jednocześnie zwiększenie ilości wody w odpadach powoduje wzrost dynamiki zachodzących procesów dysocjacji H_2O_2 . W porównaniu do serii badawczych A i B, w serii C odpady zostały doprowadzone do wrzenia niemal natychmiast po dodaniu utleniacza, dochodziło również do burzenia i pienienia się odpadów. Proces stabilizacji odpadów z wysoką zawartością wody był trudny do kontrolowania.

W wyniku hydrolizy $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dochodziło do samoistnego zakwaszenia odpadów do pH w zakresie zalecanym do prowadzenia reakcji Fentona. Dla serii badawczych z niższym początkowym uwodnieniem wartość pH odpadów po dodaniu katalizatora reakcji była niższa niż dla odpadów z większą objętością wody. Mogło to być efektem ograniczenia rozpuszczalności siarczanu żelaza II wywołanego obecnością wstępnie zhydrolizowanych związków organicznych w cieczy odpadowej, będących produktem wzmożonej hydrolizy białek i tłuszczów. Dla końcowego odczynu odpadów po 1 d stabilizacji, tak jak w seriach badawczych A i B, nie zaobserwowano korelacji pomiędzy zastosowaną dawką katalizatora a obniżeniem wartości pH odpadów – dla 3. z 4. analizowanych wartości uwodnienia najniższe końcowe wartości pH odpadów odnotowano dla najmniejszych dawek katalizatora reakcji. Hydroliza siarczanu żelaza II nie jest więc jedynym mechanizmem powodującym obniżenie wartości pH odpadów. Wyjaśnieniem powyższych zależności może być proces niepełnego rozkładu białek i tłuszczów do kwasowych produktów organicznych, których kumulacja powoduje obniżenie pH odpadów po procesie stabilizacji.

Przeprowadzone serie badawcze C1-C4 wykazały, że wzrost uwodnienia stabilizowanych odpadów w zakresie od 79,0 do 88,5% zwiększa skuteczność rozkładu białek i tłuszczów, jednak nie wpływa znacząco na ubytek masy organicznej. Prawdopodobnie zwiększona ilość wody pogłębia hydrolizę białek i tłuszczów, prowadząc do ich fragmentacji i częściowego rozkładu do organicznych produktów pośrednich, nie zapewniając jednocześnie ich pełnej mineralizacji.

Ważnym aspektem zwiększenia początkowej ilości wody w odpadach jest jednocześnie zwiększenie objętości stabilizowanych odpadów. Końcowe uwodnienie odpadów w próbach C1.3, C1.4 i C1.5 ($u_0=79,0\%$) było odpowiednio o 6,5, 12,1 i 14,2 pp. niższe niż dla równoległych prób C4.3, C4.4 i C4.5 ($u_0=88,5\%$). Zwiększona objętość odpadów powoduje wzrost kosztów inwestycyjnych i operacyjnych procesu stabilizacji, np. kosztów budowy instalacji, odwadniania odpadów, ich magazynowania lub transportu. Powyższe zależności oraz fakt, że zwiększenie początkowego uwodnienia odpadów nie wpływa znacząco na wzrost stopnia rozkładu związków organicznych powoduje, że nadmierne dodawanie wody do odpadów nie jest działaniem celowym.

Wyniki uzyskane w serii kontrolnej C0 wykazały, że samodzielne zastosowanie siarczanu żelaza II skutkuje uzyskaniem zbliżonej efektywności stabilizacji jak przy zastosowaniu obu reagentów reakcji Fentona. Podobnych zależności można dopatrywać się w seriach badawczych A i B (tabela 10 i 13), gdzie dla stałego stężenia jonów Fe^{2+} nawet czterokrotne zwiększenie dawki utleniacza nie skutkowało wzrostem ubytku frakcji organicznej. Zależności te pozwalają przypuszczać, że w serii C1 nie zaszło pogłębione utlenianie, a rozkład związków organicznych w seriach C0 i C1 jest efektem innych procesów fizykochemicznych. Zmiana struktury odpadów na ziarnistą lub kłaczkowatą z wyraźnym oddzieleniem fazy ciekłej bezpośrednio po dodaniu siarczanu żelaza II może świadczyć o zachodzeniu procesów inicjowanych jonami Fe^{2+} lub Fe^{3+} [100]. Zaobserwowane w seriach badawczych C0 i C1 zależności wymagają dalszych badań w celu potwierdzenia lub wykluczenia ich powtarzalności.

Obserwacje przebiegu procesu stabilizacji w seriach A i B oraz C wykazały, że podczas aplikowania H_2O_2 wzrasta temperatura stabilizowanych odpadów. Dynamika zachodzących procesów rozkładu utleniacza oraz szybkość wzrostu temperatury zwiększa się wraz ze wzrostem wartości uwodnienia odpadów oraz jest zależna od formy wody występującej w odpadach. Dla prób w których w wyniku dodania siarczanu żelaza II doszło do wydzielenia się wody wolnej z odpadów osiągnięto najwyższe temperatury. W seriach badawczych C1-C4 dynamika zachodzących procesów była największa dla prób z największą objętością dodanej wody. Jak podaje literatura, wzrost temperatury zwiększa udział tlenu w produktach dysocjacji H_2O_2 , co skutkuje zmniejszeniem ilości powstających rodników HO^{\bullet} [61], [141]. Możliwe więc, że w serii C1, w związku z osiągnięciem bardzo wysokich

temperatur, doszło do rozkładu utleniacza bezpośrednio do tlenu, co mogło zahamować procesy pogłębionego utleniania. Stąd też w dalszych badaniach postanowiono zmodyfikować sposób dozowania H_2O_2 aby wyeliminować ewentualny wpływ wysokiej temperatury stabilizowanych odpadów na zachodzące procesy dysocjacji utleniacza.

11. Wpływ dawki siarczanu żelaza II oraz sposobu dawkowania utleniacza na przebieg chemicznej stabilizacji odpadów

W kolejnym etapie badań podjęto próbę określenia różnic pomiędzy skutecznością stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego uzyskiwaną przy stabilizacji chemicznej odpadów z wykorzystaniem reagentów procesu Fentona oraz jedynie przy zastosowaniu siarczanu żelaza II, dla szerokiego zakresu dawek reagentów. Celem badań była weryfikacja zachodzących chemizmów stabilizacji frakcji organicznej, tj. pogłębionego utleniania lub innych procesów fizykochemicznych. Dodatkowo zastosowano modyfikację sposobu dawkowania utleniacza w celu określenia wpływu wzrostu temperatury odpadów, spowodowanego dozowaniem H_2O_2 , na przebieg zachodzących procesów dysocjacji H_2O_2 i stabilizacji frakcji organicznej.

11.1. Sposób prowadzenia badań

Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej na próbach odpadów pr_2 (seria D) i pr_3 (seria E) o masie 200g. Obie próby odpadów surowych charakteryzował zbliżony udział masy organicznej oraz podobna zawartość białek. Szczegóły dotyczące składu materiału badawczego zawarto w tabeli 5. Temperatura początkowa odpadów poddawanych stabilizacji była równa temperaturze pokojowej, tj. wynosiła $\pm 20^\circ C$. Odczyn odpadów surowych był kwasowy (pH 5,9 lub 6,2). W odróżnieniu od wcześniejszych serii badawczych dawki H_2O_2 i Fe^{2+} wyznaczono w odniesieniu do masy organicznej, uznając ten parametr za bardziej uniwersalny. Badania wykonano dla trzech dawek H_2O_2 wynoszących 750, 1000 i $1250 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ oraz czterech stosunków wagowych $Fe^{2+}:H_2O_2$ równych 3:10, 6:10, 12:10 i 24:10. Trzy wartości stosunku były takie same jak we wcześniejszych seriach badawczych A-C. Czwarta wartość stosunku (24:10) została dobrana jako wysoko nadmiarowa względem wartości zalecanej w literaturze [62]. Ideą zastosowania tak wysokiej dawki jonów Fe^{2+} było określenie różnic pomiędzy efektywnością stabilizacji uzyskiwaną dla samodzielnego zastosowania siarczanu żelaza II i procesu Fentona w szerokim zakresie dawek reagentów.

Na podstawie wyników uzyskanych w seriach badawczych A, B i C pominięto etap wstępnego zakwaszenia odpadów oraz zwiększono początkowe uwodnienie odpadów do wartości 79,0% dla serii

D i 84,0% dla serii E poprzez dodanie odpowiedniej objętości wody destylowanej. Zwiększenie uwodnienia odpadów do wartości 79,0% w serii D było związane głównie z ułatwieniem homogenizacji i mieszania odpadów oraz dawkowanych reagentów reakcji. Zwiększenie uwodnienia do wartości 84,0% w serii E miało na celu określenie różnic w uzyskiwanej skuteczności rozkładu związków organicznych dla różnych objętości dodawanej wody przy stopniowym dawkowaniu utleniacza.

W obrębie każdej serii badawczej stabilizowano odpady na drodze utleniania przy użyciu reagentów reakcji Fentona (wariant b) oraz wykonywano badania kontrolne dla samodzielnego zastosowania katalizatora reakcji (wariant a). Dla serii E wykonano również próby kontrolne E0.1c, E0.2c i E0.3c z samodzielnym zastosowaniem utleniacza reakcji w odpadach zakwaszonych H_2SO_4 do $pH \sim 3,5$. Szczegóły dotyczące sposobu prowadzenia procesów zestawiono w tabeli 17. Symbol serii badawczej (D1-D4 lub E1-E4) określa grupę odpadów i ich początkowe uwodnienie oraz stosunek $Fe^{2+}:H_2O_2$, litery (a lub b) określają wariant stabilizacji odpadów, zaś cyfry (1-5) odnoszą się do zastosowanej dawki utleniacza (dla wariantu b). Przykładowo próba D1.1a oznacza proces stabilizacji odpadów pr_2 o uwodnieniu początkowym równym 79,0% z samodzielnym wykorzystaniem jonów Fe^{2+} w ilości $75 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$. Równoległą próbą w wariacie stabilizacji z wykorzystaniem reagentów procesu Fentona jest próba D1.1b. z dawką utleniacza równą $750 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$.

Tabela 17. Parametry procesów stabilizacji odpadów w seriach badawczych D i E.

Próba	Obj. dodanej H_2O , $\text{cm}^3 \cdot 200\text{g}_{\text{odp.}}^{-1}$		Dawka H_2O_2 , $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$	Dawka H_2O_2 , $\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$	Stosunek $Fe^{2+}:H_2O_2$	Dawka Fe^{2+} , $\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$			
	Seria D	Seria E				seria D, E			
						1	2	3	4
1a	100	200	-	-	D1, E1 → 3:10 D2, E2 → 6:10 D3, E3 → 12:10 D4, E4 → 24:10	75	150	300	600
1b			750	250		-			
1c*			-	-		-			
2a			1000	330		100	200	400	800
2b			-	-		-			
2c*			1250	400		125	250	500	1000
3a			-	-		-			
3b			-	-		-			
3c*			-	-		-			

* tylko dla serii badawczej E; z zakwaszeniem odpadów

W seriach badawczych D i E do stabilizacji odpadów z wykorzystaniem procesu Fentona reagenty chemiczne dawkowano w kolejności $FeSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow H_2O_2$. W trakcie dodawania odczynników zawartość reaktorów intensywnie mieszano. Utleniacz dozowano stopniowo przy użyciu biurety szklanej po 0,5h od dodania siarczanu żelaza II przy kontroli temperatury stabilizowanych odpadów co

10 minut. Szybkość dawkowania H_2O_2 regulowano w taki sposób, aby temperatura odpadów nie przekraczała $45^\circ C$. Odczyn odpadów badano bezpośrednio po dodaniu katalizatora i utleniacza reakcji oraz po 1 d stabilizacji. W seriach badawczych D i E pomiaru pH dokonywano w cieczy uzyskiwanej w wyniku odwirowania naważki odpadów. W serii badawczej D pomiary pH wykonano jedynie dla prób z serii D1. W odpadach po 1 d stabilizacji badano zawartość białek i tłuszczów, uwodnienie, udział masy organicznej oraz skład elementarny (zawartość C, N, H i S).

11.2. Wyniki i obserwacje

11.2.1. Próby kontrolne z samodzielnym zastosowaniem utleniacza reakcji Fentona

W próbach kontrolnych E0.1c, E0.2c i E0.3c z samodzielnym zastosowaniem utleniacza nie uzyskano znaczącej efektywności ubytku związków organicznych. Dla dawki utleniacza równej $750 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ nie odnotowano zmniejszenia zawartości masy organicznej, natomiast dla dawek 1000 i $1250 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ udział tej frakcji zmalał odpowiednio o 0,6 i 2,2 pp. Analiza składu elementarnego wykazała nieznaczne różnice pomiędzy udziałem procentowym C, N, H i S w odpadach surowych pr_3 oraz odpadach po aplikacji H_2O_2 . Udział azotu, węgla i wodoru był niższy dla odpadów po zastosowaniu H_2O_2 i w przypadku węgla i azotu zmniejszał się wraz ze wzrostem objętości dodanego utleniacza. Udział siarki był wyższy w odpadach po zastosowaniu utleniacza, co było związane ze wstępnym zakwaszeniem odpadów. Zawartość białek, tłuszczów i udział masy organicznej oraz wyniki analizy elementarnej dla odpadów surowych oraz odpadów po stabilizacji z samodzielnym zastosowaniem utleniacza (seria E0) zestawiono w tabeli 18.

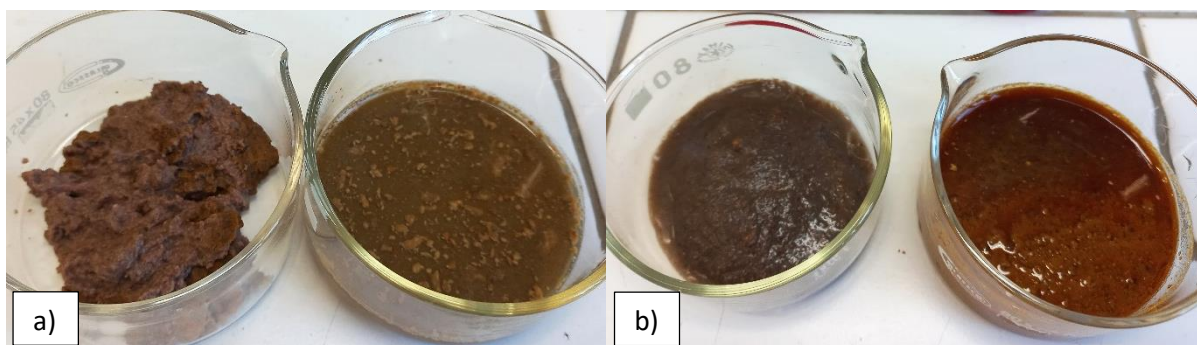
Tabela 18. Skład odpadów oraz udział N, C, H i S dla prób stabilizowanych w serii kontrolnej E0 z samodzielnym zastosowaniem H_2O_2 .

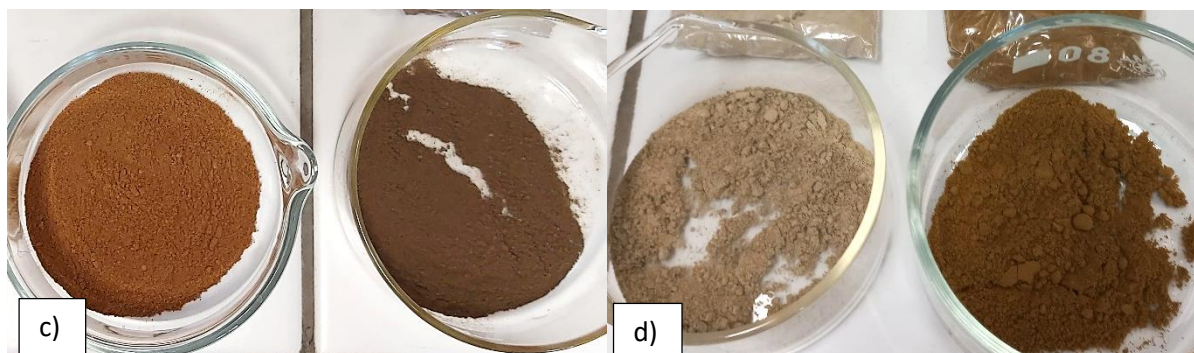
Próba	Zawartość białek, $\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$	Zawartość tłuszczów, $\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$	Udział m_{org} , % _{s.m.}	Analiza elementarna			
				N, %	C, %	H, %	S, %
Przed stabilizacją	382	218	80,7	6,1	44,9	6,8	0,2
E0.1c	378	217	80,7	6,1	42,0	6,1	1,2
E0.2c	377	216	80,1	6,0	40,0	6,1	1,4
E0.3c	372	211	78,5	6,0	39,9	6,3	1,5

11.2.2. Stabilizacja odpadów przy początkowym uwodnieniu równym 79,0%

Po dodaniu do odpadów siarczanu żelaza II zaobserwowano obniżenie ich temperatury w zakresie od 0,7 do 3,4°C oraz zmianę struktury z bezpostaciowej na ziarnistą lub kłaczkową. Dla serii D3 i D4 doszło do wydzielenia cieczy z odpadów. Ilość cieczy zwiększała się wraz ze wzrostem zastosowanych dawek katalizatora i była największa dla próby D4.3.

Dla prób stabilizowanych z wykorzystaniem reagentów procesu Fentona dla serii badawczej D1 odpady już w trakcie dodawania utleniacza zmieniły strukturę z ziarnistej na ciekłą. Odpady po 1 d stabilizacji na drodze utleniania w seriach badawczych D1, D2 i D3 miały strukturę cieczy z obecną drobnoziarnistą zawiesiną, ulegającą powolnej sedymentacji. Intensywność barwy cieczy zwiększała się wraz ze wzrostem zastosowanych dawek reagentów. Dla serii badawczej D4 odpady po 1 d miały strukturę jednorodnego ciała stałego z oddzieloną fazą ciekłą. Dla odpadów stabilizowanych jedynie z wykorzystaniem siarczanu żelaza II odpady po 1 d stabilizacji miały konsystencję stałą lub półstałą z widocznymi strukturami ziarnistymi lub kłaczkowymi. Wraz ze wzrostem dawki siarczanu żelaza II struktura odpadów stawała się mniej zwięzła, a w serii D4 zaobserwowano obecność niewielkiej objętości wody wolnej. W odpadach w serii badawczej D4 zaobserwowano również obecność zielonkawego, ziarnistego osadu. Na rysunku 15 przedstawiono wygląd wybranych prób odpadów po 1 d stabilizacji oraz po wysuszeniu w 105°C. Jak widać, w wariancie „b” stabilizacji ciecz oddzielona od odpadów w wyniku sedymentacji miała barwę od jasno- do ciemnobrązowej, a barwa odpadów po wysuszeniu we wszystkich próbach była zbliżona, bez względu na wielkość zastosowanych dawek reagentów chemicznych. Odpady stabilizowane w wariancie „a” po wysuszeniu, w zależności od dawki $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, miały barwę od jasnobrązowej do szarej.





Rysunek 15. Odpady po 1 d stabilizacji w próbach (od lewej): a) D1.1a i D1.1b, b) D4.3a i D4.3b oraz po wysuszeniu w 105°C: c) D1.1a i D1.1b i d) D4.3a i D4.3b.

W tej serii badawczej początkowe uwodnienie odpadów, po dodaniu założonej objętości wody, wynosiło 79,0%. Uwodnienie odpadów po 1 d procesu zmniejszało się wraz ze wzrostem zastosowanych dawek siarczanu żelaza II i utleniacza. Dla prób z serii „a”, tj. z samodzielnym zastosowaniem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, uwodnienie odpadów było niższe niż dla odpadów z serii „b”, tj. po stabilizacji z wykorzystaniem obydwu odczynników reakcji Fentona. Wyjątek stanowiły próby D4.2b i D4.3b. Najniższą wartość uwodnienia odpadów, równą 62,4 i 61,8%, odnotowano dla prób D4.3a i D4.3b z dawką jonów Fe^{2+} równą $1000 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$. Szczegółowe dane dotyczące uwodnienia odpadów po 1 d stabilizacji zestawiono w tabeli 19.

Tabela 19. Uwodnienie odpadów po 1 d stabilizacji w seriach badawczych D1-D4.

Seria badawcza	Uwodnienie, %		Seria badawcza	Uwodnienie, %		Seria badawcza	Uwodnienie, %	
	a	b		a	b		a	b
Przed stabilizacją	79,0		Przed stabilizacją	79,0		Przed stabilizacją	79,0	
D1.1	76,1	79,4	D1.2	75,3	78,6	D1.3	75,5	78,3
D2.1	73,9	76,8	D2.2	71,5	74,9	D2.3	71,1	73,6
D3.1	69,6	72,1	D3.2	68,3	70,1	D3.3	65,0	68,6
D4.1	65,5	66,2	D4.2	64,1	62,6	D4.3	62,4	61,8

Szybkość dawkowania utleniacza w próbach „b” regulowano kontrolując temperaturę odpadów, którą mierzono w odstępach czasowych co 10 min. Najkrótszy czas dawkowania H_2O_2 odnotowano dla serii D4 z najwyższymi dawkami jonów Fe^{2+} . W trzech próbach maksymalne chwilowe temperatury stabilizowanych odpadów przekroczyły 40°C . Dla próby D3.3b temperatura $>40^\circ\text{C}$

utrzymywała się od 80. minuty dozowania H_2O_2 , tj. przez 35 min. Szczegółowe dane dotyczące czasu dozowania H_2O_2 oraz maksymalnych temperatur odpadów zestawiono w tabeli 20.

Tabela 20. Czas dozowania H_2O_2 oraz maksymalne temperatury stabilizowanych odpadów w seriach badawczych D1-D4.

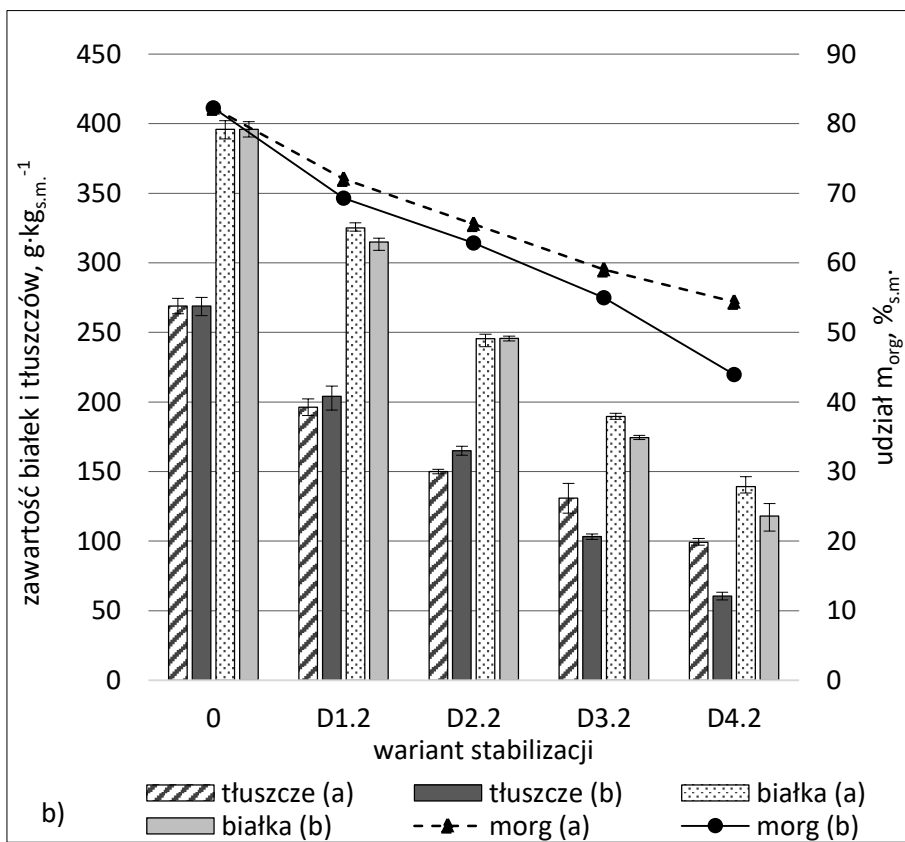
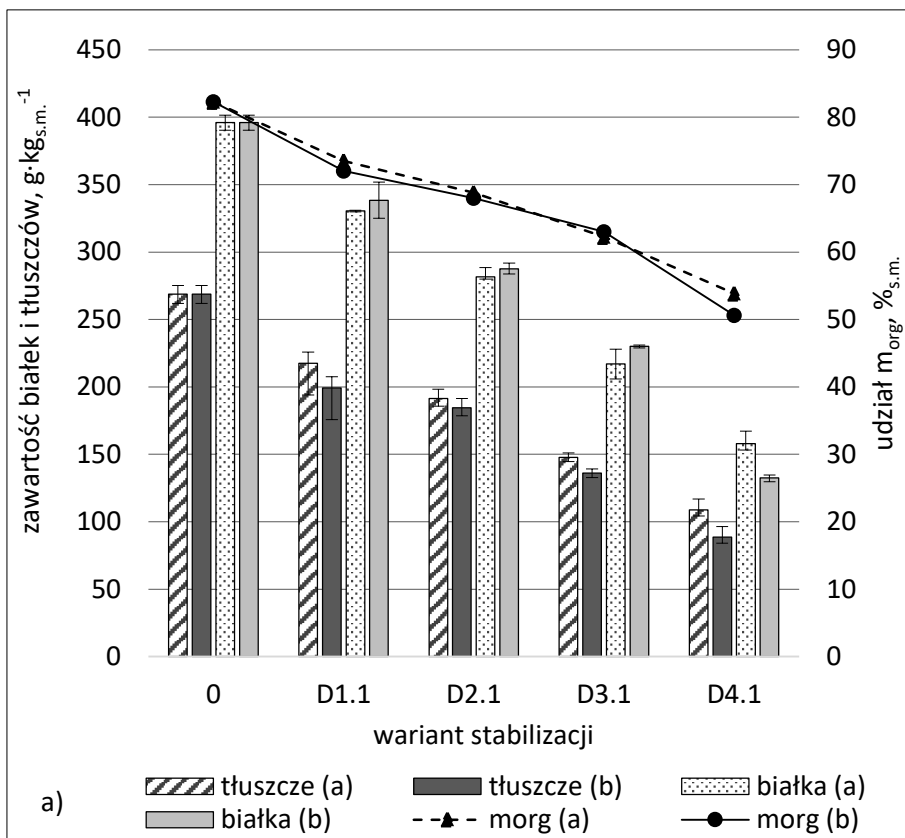
Próba	Czas dozowania	Temp. max	Próba	Czas dozowania	Temp. max	Próba	Czas dozowania	Temp. max
	min	°C		min	°C		min	°C
D1.1b	60	37,8	D1.2b	65	40,4	D1.3b	90	37,3
D2.1b	60	37,4	D2.2b	80	40,8	D2.3b	110	37,1
D3.1b	70	33,3	D3.2b	80	36,4	D3.3b	115	43,4
D4.1b	60	35,2	D4.2b	60	34,7	D4.3b	70	29,6

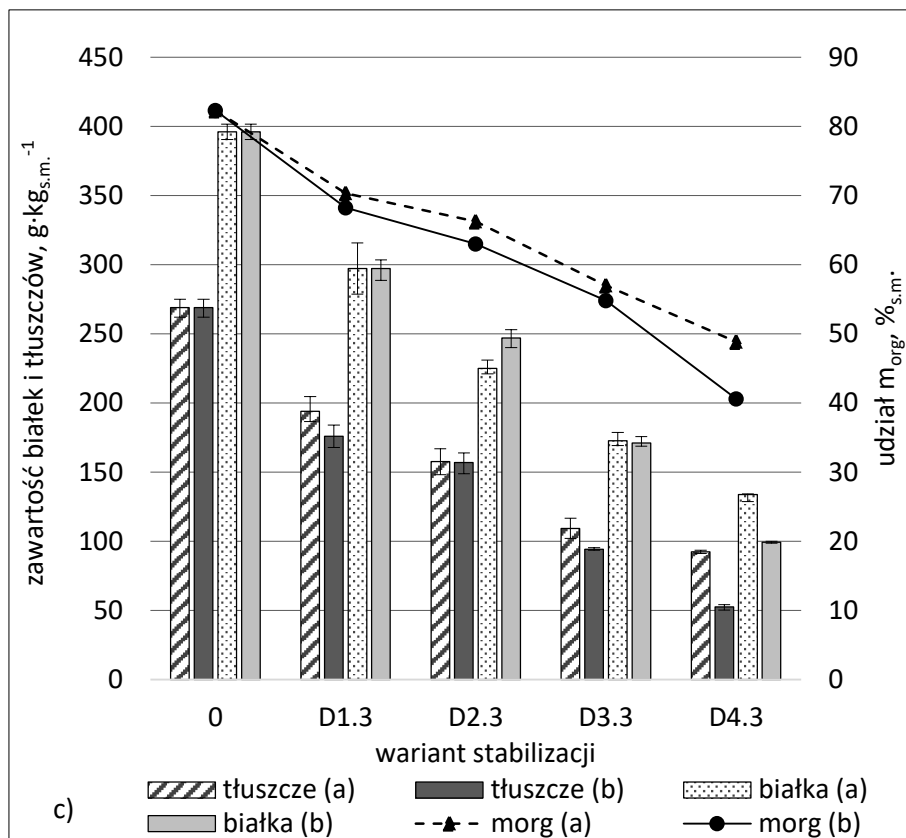
W serii badawczej D1 dokonano także pomiarów wartości pH stabilizowanych odpadów. Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 21. Początkowa wartość pH odpadów surowych wynosiła 6,2. W wyniku dawkowania $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ oraz H_2O_2 dochodziło do zakwaszenia odpadów. Po 1 d stabilizacji w wariacie „a” dochodziło do wzrostu, a w wariacie „b” do obniżenia wartości odczynu odpadów względem wartości uzyskanych bezpośrednio po dodaniu reagentów. Najniższe wartości pH odpadów po stabilizacji odnotowano dla prób D1.3a i D1.3b, tj. prób z największą dawką siarczanu żelaza II.

Tabela 21. Odczyn odpadów po dodaniu siarczanu żelaza II ($pH_{Fe^{2+}}$), utleniacza ($pH_{H_2O_2}$) oraz po 1 d stabilizacji (pH_{1d}) w serii badawczej D1.

Próba	Odczyn		
	$pH_{Fe^{2+}}$	$pH_{H_2O_2}$	pH_{1d}
D1.1a	4,8	-	4,9
D1.1b		3,9	4,0
D1.2a	4,6	-	4,8
D1.2b		4,0	3,6
D1.3a	4,4	-	4,6
D1.3b		4,4	3,5

Zestawienie wyników stabilizacji odpadów uzyskanych w serii badawczej D przedstawiono na rysunku 16. Zestawienie wyników wykonano dla stałych dawek H_2O_2 i zmiennych dawek Fe^{2+} , definiowanych poprzez określony stosunek wagowy $Fe^{2+}:H_2O_2$.





Rysunek 16. Zawartość białek i tłuszczów oraz udział masy organicznej w odpadach po 1 d stabilizacji w procesie Fentona oraz dla prób kontrolnych z samodzielnym zastosowaniem siarczanu żelaza II w seriach D1-D4 dla dawki H₂O₂ równej: a) 750 cm³·kg_{morg}⁻¹, b) 1000 cm³·kg_{morg}⁻¹ i c) 1250 cm³·kg_{morg}⁻¹.

Zawartość tłuszczów w odpadach stabilizowanych w wariacie „b” przy dawkach H₂O₂ równych 750 i 1250 cm³·kg_{morg}⁻¹ była niższa lub równa od wartości uzyskanych w próbach kontrolnych „a”. Dla dawki H₂O₂ równej 1000 cm³·kg_{morg}⁻¹ niższą zawartość tłuszczów dla wariantu „b” uzyskano w seriach badawczych D3 i D4. Najniższą zawartość tłuszczów dla każdej z dawek utleniacza odnotowano dla serii badawczej D4, tj. dla prób z najwyższymi dawkami katalizatora reakcji. Zawartość tłuszczów po 1 d stabilizacji dla prób D4.1b - D4.3b wynosiła kolejno 89, 60 i 53 g·kg_{s.m.}⁻¹, co stanowiło wynik niższy od zawartości tłuszczów w próbach D4.1a-D4.3a o kolejno 20, 39 i 40 g·kg_{s.m.}⁻¹. Ubytek tłuszczów dla prób D4.1b - D4.3b wyniósł 67,0, 77,5 i 80,4%.

Dla zawartości białek nie można określić jednoznacznego schematu zależności dla wszystkich zastosowanych dawek utleniacza. Jedynie dla dawki H₂O₂ równej 1000 cm³·kg_{morg}⁻¹ rozkład białek uzyskany dla stabilizacji na drodze reakcji Fentona był wyższy lub równy wynikom uzyskanym dla samodzielnego zastosowania siarczanu żelaza II, tj. wariantu „a”. Dla dawki utleniacza 750 cm³·kg_{morg}⁻¹ zawartość białek w próbach D1.1b-D3.1b była wyższa niż w próbach D1.1a-D3.1a o wartości w zakresie

od 6 do 13 g·kg_{s.m.}⁻¹. Jedynie dla próby D4.1b zawartość białek po procesie utleniania była niższa niż po samodzielnym zastosowaniu siarczanu żelaza II. Dla dawki H₂O₂ równej 1250 cm³·kg_{s.m.}⁻¹ w próbach D1.3 i D3.3 zawartość białek w odpadach dla wariantu stabilizacji „a” i „b” była niemal równa. Dla próby D2.3b zawartość białek była o 22 g·kg_{s.m.}⁻¹ wyższa niż dla próby D2.3a, natomiast dla próby D4.3b zawartość białek była o 35 g·kg_{s.m.}⁻¹ niższa niż dla próby D4.3a.

Najniższą zawartość białek dla każdej dawki utleniacza stwierdzono dla serii badawczej D4, tj. dla prób z najwyższym stężeniem katalizatora reakcji. Zawartość białek po procesie utleniania dla prób D4.1b-D4.3b wynosiła kolejno 133, 118 i 99 g·kg_{s.m.}⁻¹ i była odpowiednio o 25, 21 i 35 g·kg_{s.m.}⁻¹ niższa niż dla prób D4.1a-D4.3a z samodzielnym zastosowaniem katalizatora reakcji. Skuteczność rozkładu białek dla ww. prób wynosiła od 66,5 do 74,9%.

W wariacie stabilizacji „b” dla dawki utleniacza równej 750 cm³·kg_{morg.}⁻¹ nie odnotowano wyższego ubytku masy organicznej odpadów w odniesieniu do wariantu „a” dla prób D1.1-D3.1. Większy ubytek masy organicznej na korzyść reakcji Fentona zaobserwowano dla próby D4.1b oraz dla prób z dawkami utleniacza wynoszącymi 1000 i 1250 cm³·kg_{morg.}⁻¹. Dla próby D4.1b udział masy organicznej był o 3,3 pp. niższy niż dla próby D4.1a. Dla prób D1.2b-D4.2b obniżenie udziału masy organicznej względem prób D1.2a-D4.2a zwiększało się wraz ze wzrostem zastosowanej dawki Fe²⁺ i wynosiło od 2,7 do 10,5 pp., co stanowiło wzrost skuteczności w zakresie od 3,3 do 12,8%. Dla prób z dawką utleniacza wynoszącą 1250 cm³·kg_{morg.}⁻¹ obniżenie udziału masy organicznej względem prób kontrolnych „a” wzrosło w zakresie od 2,1 do 8,4 pp, tj. od 2,6 do 10,4%. Dla każdej dawki H₂O₂ najniższy udział masy organicznej po 1 d stabilizacji odnotowano dla serii badawczej D4, tj. dla najwyższego stężenia katalizatora reakcji. Największy ubytek masy organicznej w stabilizowanych odpadach, równy 50,7%, osiągnięto dla próby D4.3b, tj. dla dawki H₂O₂ równej 1250 cm³·kg_{morg.}⁻¹ oraz dawki jonów Fe²⁺ wynoszącej 1000 g·kg_{morg.}⁻¹.

Kolejnym narzędziem do określenia efektywności stabilizacji odpadów była ilościowa analiza elementarna, pozwalająca na wyznaczenie składu pierwiastkowego. Najistotniejszymi parametrami pozwalającymi na szacowanie stopnia rozkładu frakcji organicznej były zawartość węgla, azotu oraz wodoru, tj. głównych składowych białek i tłuszczów. W tabeli 22 zestawiono szczegółowe wyniki analizy elementarnej uzyskanej dla odpadów po stabilizacji w serii badawczej D.

Tabela 22. Wyniki analizy elementarnej dla odpadów surowych i po stabilizacji w serii badawczej D1-D4 w wariancie „a” i „b”.

Próba	N	C	H	S
	%	%	%	%
Przed stabilizacją	6,1	44,9	6,8	0,2
D1.1a	5,8	36,8	6,2	3,2
D1.1b	5,5	34,5	6,2	3,1
D2.1a	4,5	33,2	5,7	5,1
D2.1b	4,4	30,6	5,8	4,8
D3.1a	3,4	25,9	4,6	7,7
D3.1b	3,4	24,4	4,6	7,7
D4.1a	2,6	19,1	3,9	11,0
D4.1b	2,3	16,6	3,9	11,0
D1.2a	4,9	35,4	6,7	3,6
D1.2b	4,8	33,4	6,1	3,8
D2.2a	3,9	27,8	5,3	6,8
D2.2b	3,9	27,4	5,2	6,3
D3.2a	2,9	20,3	4,4	8,8
D3.2b	2,9	19,2	4,8	8,1
D4.2a	2,3	17,2	4,2	10,8
D4.2b	1,9	13,5	3,7	11,6
D1.3a	4,7	33,5	6,2	4,4
D1.3b	4,8	31,8	5,4	4,5
D2.3a	3,8	28,6	4,9	7,3
D2.3b	3,8	25,9	5,1	6,5
D3.3a	2,5	19,0	4,5	8,9
D3.3b	2,6	17,9	4,0	10,0
D4.3a	1,9	14,6	3,6	10,9
D4.3b	1,7	12,5	3,4	12,3

Udział pierwiastków C, N i H w odpadach po stabilizacji był mniejszy niż dla odpadów surowych i zmniejszał się wraz ze wzrostem zastosowanych dawek reagentów chemicznych. Udział siarki zwiększał się wraz ze wzrostem zastosowanych dawek reagentów. Najniższy udział węgla, azotu i wodoru jednocześnie przy najwyższym udziale siarki odnotowano dla próby stabilizacji odpadów D4.3b.

Udział węgla w odpadach po stabilizacji z wykorzystaniem reagentów reakcji Fentona był mniejszy niż dla odpadów w serii kontrolnej „a” o wartości w zakresie od 0,3 do 3,8 pp. W obrębie stałej dawki H₂O₂ efektywność ubytku węgla zwiększała się wraz ze wzrostem dawki katalizatora reakcji. Spadek udziału węgla w odpadach znalazł odzwierciedlenie w obniżeniu udziału ich masy

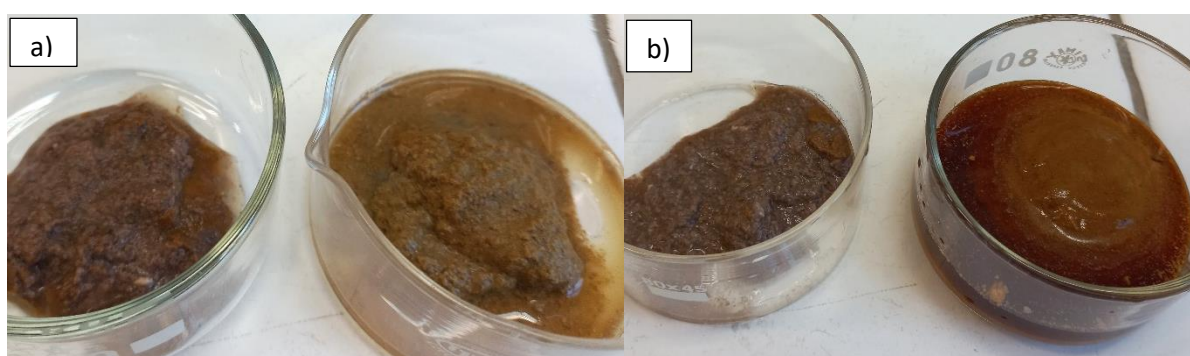
organicznej. Udział pierwiastków N i H dla większości prób również był mniejszy dla odpadów po stabilizacji w procesie Fentona. Dla czterech prób zawartość azotu w odpadach po stabilizacji w serii kontrolnej „a” (z samodzielnym zastosowaniem siarczanu żelaza II) była nieznacznie mniejsza (< 0,1 pp.). W przypadku udziału wodoru dla prób D3.2a i D2.3a odnotowano wynik o 0,4 i 0,2 pp. niższy niż dla wariantu stabilizacji „b”. Ze względu na zastosowanie katalizatora reakcji w postaci $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ udział procentowy siarki w odpadach po stabilizacji wzrastał wraz ze wzrostem dawki siarczanu żelaza II. Uzyskane wyniki badań nie wykazały jednoznacznych zależności pomiędzy wzrostem udziału siarki w odpadach stabilizowanych w wariantach „a” i „b”. Dla najmniejszej zastosowanej dawki siarczanu żelaza II, tj. prób D1.1a i D1.1b odnotowano ponad 13-krotny wzrost udziału siarki względem odpadów surowych. Dla prób z największą dawką siarczanu żelaza II (D4.3a i D4.3b) wzrost ten był ponad 50-krotny.

11.2.3. Stabilizacja odpadów przy początkowym uwodnieniu 84,0%

Podczas realizacji serii badawczej E, dla której początkowe uwodnienie odpadów wynosiło 84,0%, po dodaniu siarczanu żelaza II dochodziło do obniżenia temperatury stabilizowanych odpadów o wartości w zakresie od 0,7°C dla próby E1.1 do 4,5°C dla próby E4.3. Bezpośrednio po dodaniu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dochodziło do zmiany struktury odpadów z bezpostaciowej na ziarnistą. Dla prób z największymi dawkami $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, tj. w serii badawczej E4 dochodziło do zmiany struktury odpadów na kłaczkowatą z jednoczesnym wydzieleniem się wody wolnej. Po 1 d odpady stabilizowane na drodze reakcji Fentona miały konsystencję ciekłą lub półstałą. Dla serii badawczych E1, E2 i E3 odpady miały konsystencję cieczy z obecną drobnoziarnistą zawiesiną. Podatność zawiesiny na sedymentację i ilość wydzielonej cieczy zwiększały się wraz ze wzrostem zastosowanych dawek reagentów chemicznych. Dla serii badawczej E4 odpady po 1 d procesu miały konsystencję półstałą, charakteryzującą się dużą gęstością. W przypadku prób stabilizowanych wyłącznie z zastosowaniem siarczanu żelaza II odpady miały konsystencję półstałą z widocznymi strukturami ziarnistymi i kłaczkowatymi. Dla serii badawczej E3 i E4 w odpadach zaobserwowano zielonkawy osad. Wygląd odpadów po 1 d stabilizacji dla wybranych prób przedstawiają rysunki 17 i 18.



Rysunek 17. Struktura odpadów po 1 d stabilizacji dla prób (od lewej) E3.2a i E3.3a oraz E3.2b i E3.3b.



Rysunek 18. Struktura odpadów po 1 d stabilizacji dla prób: a) E1.3a i E1.3b oraz b) E3.1a i E3.1b.

Wygląd odpadów pokazany na rysunku 18 potwierdza, że struktura odpadów po stabilizacji w wariantcie „a”, bez względu na wielkość dawki siarczanu żelaza II, była niemal jednakowa. Próby po procesie utleniania zmieniały konsystencję wraz ze wzrostem zastosowanych dawek $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i H_2O_2 . W próbach z małymi dawkami reagentów frakcja stała odpadów miała strukturę ziarnistą, a wydzielona ciecz miała barwę jasnobrązową i odznaczała się wysoką mętnością. Wygląd odpadów był zbliżony do równoległych prób w wariantcie „a” stabilizacji. Dla serii badawczych E3 i E4 struktura frakcji stałej odpadów po procesie utleniania była bardziej jednorodna, a wydzielona ciecz miała ciemną barwę i charakteryzowała się wysoką klarownością. Rysunek 17 przedstawia wygląd prób z dużymi dawkami reagentów. W próbach z samodzielnym zastosowaniem siarczanu żelaza II widoczne jest silne rozwarstwienie odpadów i zielonego osadu, zawierającego m.in. nierozpuszczony siarczan żelaza II. W próbach po procesie utleniania również doszło do rozdzielenia faz odpadów, tj. ciemnej, klarownej cieczy oraz jednorodnej fazy stałej.

Dla serii badawczej E1 oraz w wariantach stabilizacji E2.1b, E2.3b, E3.1b i E4.2b w czasie dozowania H_2O_2 zaobserwowano pojawienie się białych, flotujących cząsteczek, charakteryzujących się

dużą lepkością, które przedstawia rysunek 19. Dla serii badawczej E1 taka frakcja wydzieliła się po dodaniu około $28 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ natomiast dla pozostałych prób po dodaniu około $20 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$. Dla niektórych prób białe cząsteczki były obecne również w odpadach po 1 d stabilizacji (rysunek 17). Ze względu na cechy fizyczne cząsteczek podejrzewano, że są to cząsteczki tłuszczów. Oznaczenie zawartości tłuszczów we flotującej frakcji pobranej po 1 d stabilizacji z próby D1.1b wykazało, że zawartość tłuszczów wynosiła ponad $800 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{s.m}}^{-1}$.



Rysunek 19. Flotujące cząsteczki pojawiające się podczas dozowania H_2O_2 w próbie E1.3b.

Początkowe uwodnienie odpadów po korekcie wynosiło 84,0%. Podobnie jak w serii badawczej D, uwodnienie odpadów po 1 d stabilizacji zmniejszało się wraz ze wzrostem zastosowanych dawek siarczanu żelaza II i utleniacza. Wyjątek stanowiły próby serii E1 w wariantcie „b”, dla których wartość uwodnienia odpadów po 1 d procesu była nieznacznie wyższa od uwodnienia początkowego. Dla prób w wariantcie stabilizacji „a” uwodnienie odpadów było niższe niż dla odpadów w wariantcie „b” z wyjątkiem prób E3.1b, E4.1b i E4.3b. Różnice pomiędzy wartością uwodnienia dla odpadów stabilizowanych w wariantcie „a” lub „b” zmniejszały się wraz ze wzrostem dawki $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Najmniejsze uwodnienie odpadów, równe 67,3 i 68,1%, odnotowano dla prób E4.3b i E4.3a przy dawce

jonów Fe^{2+} równej $1000 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$. Szczegółowe dane dotyczące uwodnienia odpadów po 1 d stabilizacji zestawiono w tabeli 23.

Tabela 23. Uwodnienie odpadów po 1 d stabilizacji w seriach badawczych E1-E4.

Próba	Uwodnienie, %		Próba	Uwodnienie, %		Próba	Uwodnienie, %	
	a	b		a	b		a	b
Przed stabilizacją	84,0		Przed stabilizacją	84,0		Przed stabilizacją	84,0	
E1.1	83,5	86,7	E1.2	82,6	86,3	E1.3	82,8	84,5
E2.1	81,2	83,1	E2.2	79,5	81,8	E2.3	78,9	81,1
E3.1	81,0	79,5	E3.2	76,0	76,6	E3.3	74,1	75,6
E4.1	73,2	72,4	E4.2	69,4	69,4	E4.3	68,1	67,3

Szybkość dawkowania utleniacza w próbach „b” kontrolowano temperaturą odpadów, którą mierzono w odstępach czasowych co 10 min. Tak jak w serii badawczej D, najkrótszy czas dawkowania H_2O_2 odnotowano dla serii E4 z największymi dawkami jonów Fe^{2+} . Czas dawkowania utleniacza w obrębie jego stałej dawki wydłużał się wraz ze wzrostem dawki katalizatora reakcji. Czas dozowania H_2O_2 i maksymalne odnotowane temperatury odpadów były niższe niż w serii badawczej D. Szczegółowe dane dotyczące czasu dozowania H_2O_2 oraz maksymalnych temperatur odpadów zestawiono w tabeli 24.

Tabela 24. Czas dozowania H_2O_2 oraz maksymalne temperatury stabilizowanych odpadów w seriach badawczych E1-E4.

Próba	Czas dozowania	Temp. max	Próba	Czas dozowania	Temp. max	Próba	Czas dozowania	Temp. max
	min	°C		min	°C		min	°C
E1.1b	70	32,0	E1.2b	80	37,4	E1.3b	80	38,7
E2.1b	60	36,3	E2.2b	60	32,6	E2.3b	90	38,2
E3.1b	65	38,1	E3.2b	80	34,0	E3.3b	85	37,0
E4.1b	45	33,1	E4.2b	65	34,0	E4.3b	65	35,9

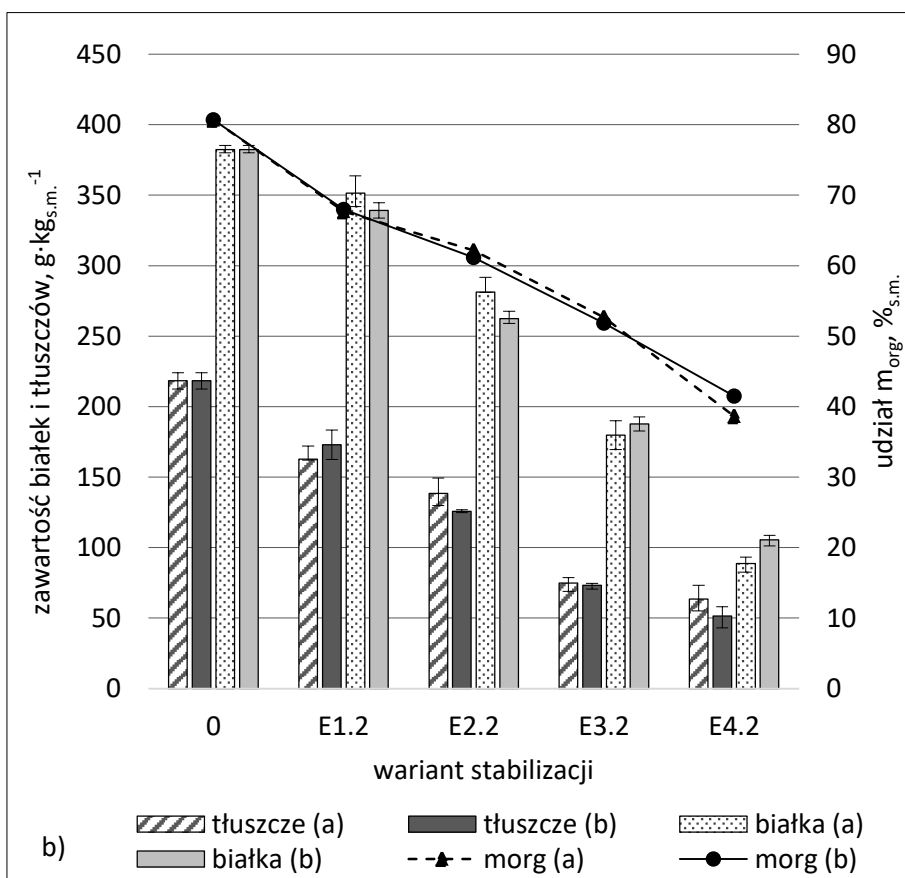
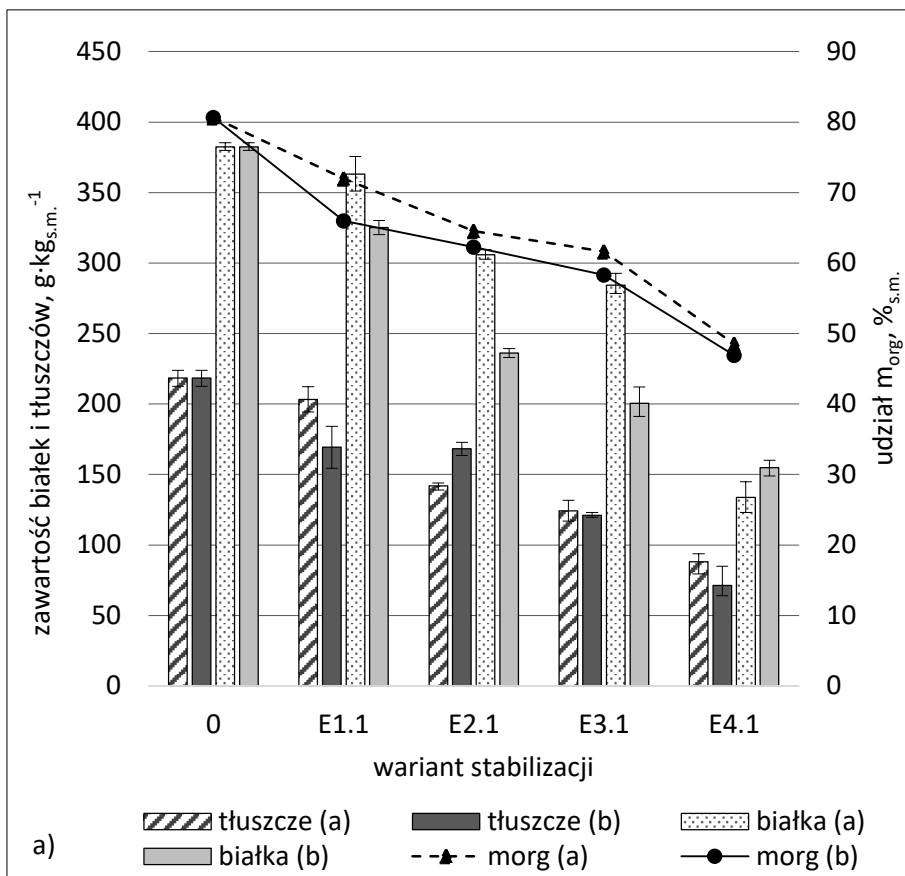
W czasie procesu stabilizacji kontrolowano także pH odpadów po etapie dawkowania reagentów chemicznych oraz po 1 d stabilizacji. Odczyn mierzono w cieczy uzyskanej z odwirowania naważki odpadów. Wyniki uzyskanych pomiarów zestawiono w tabeli 25.

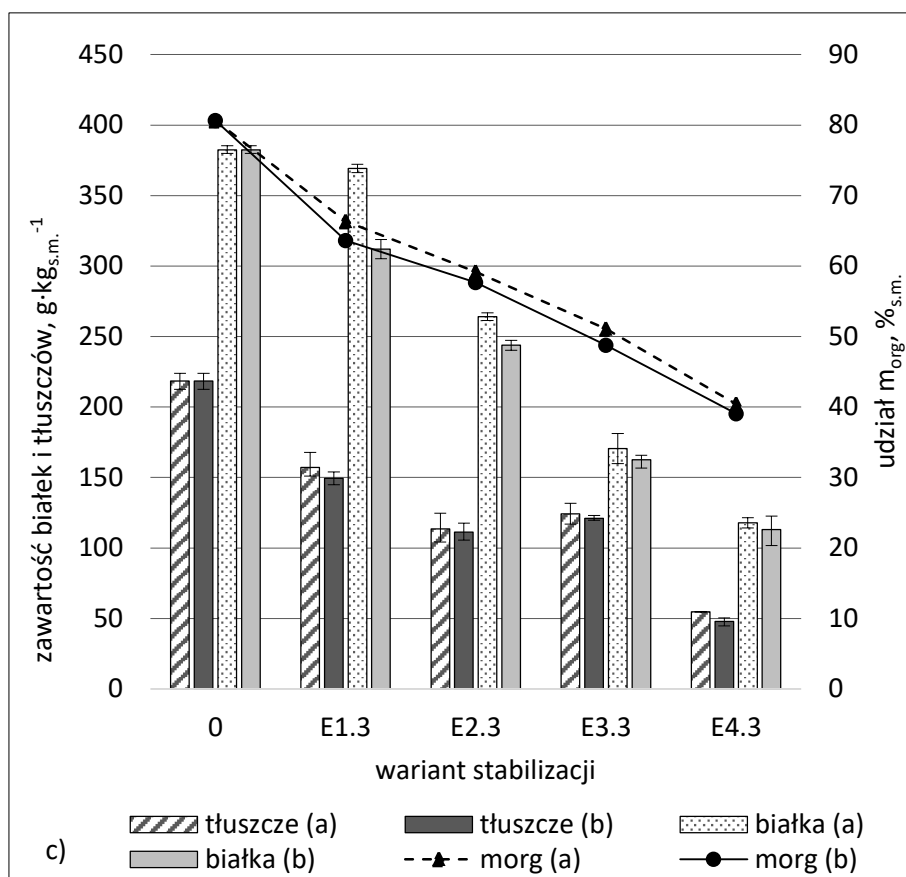
Tabela 25. Odczyn odpadów po dodaniu siarczanu żelaza II ($\text{pH}_{\text{Fe}^{2+}}$), utleniacza ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}_2}$) oraz po 1 d stabilizacji ($\text{pH}_{1\text{d}}$) dla serii badawczych E1-E4.

Próba	Odczyn			Próba	Odczyn			Próba	Odczyn		
	$\text{pH}_{\text{Fe}^{2+}}$	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$\text{pH}_{1\text{d}}$		$\text{pH}_{\text{Fe}^{2+}}$	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$\text{pH}_{1\text{d}}$		$\text{pH}_{\text{Fe}^{2+}}$	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$\text{pH}_{1\text{d}}$
E1.1a	4,5	-	4,8	E1.2a	4,5	-	4,8	E1.3a	4,4	-	4,6
E1.1b		2,2	3,3	E1.2b		2,1	2,6	E1.3b		2,0	2,3
E2.1a	4,1	-	3,4	E2.2a	4,0	-	4,3	E2.3a	3,8	-	4,3
E2.1b		2,1	2,3	E2.2b		1,9	2,0	E2.3b		1,8	1,9
E3.1a	3,9	-	4,2	E3.2a	3,6	-	3,7	E3.3a	3,5	-	3,9
E3.1b		1,9	1,9	E3.2b		2,1	1,7	E3.3b		1,7	1,3
E4.1a	3,0	-	4,0	E4.2a	2,7	-	3,7	E4.3a	2,6	-	3,7
E4.1b		1,7	1,7	E4.2b		2,0	1,6	E4.3b		1,6	1,5

Początkowy odczyn odpadów surowych wynosił pH 5,9. Jak pokazano w tabeli 25 w wyniku dodania $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dochodziło do zakwaszenia odpadów do wartości pH w zakresie od 4,5 do 2,6. Wartość pH odpadów zmniejszała się wraz ze wzrostem zastosowanej dawki siarczanu żelaza II. Dla prób stabilizowanych w wariacie „b”, tj. na drodze pogłębionego utleniania, bezpośrednio po dodaniu utleniacza dochodziło do dalszego zakwaszenia odpadów do wartości w zakresie od 2,2 do 1,6. Dla tych prób, dla dawki H_2O_2 równej $750 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$, wartość pH odpadów po 1 d zwiększała się lub pozostawała na tym samym poziomie. Dla dawek utleniacza równych 1000 i $1250 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ wartość pH odpadów po 1 d w seriach badawczych E1 i E2 nieznacznie wzrastała, natomiast w seriach E3 i E4 obniżała się. Dla wariantu stabilizacji z samodzielnym zastosowaniem siarczanu żelaza II pH odpadów po 1 d dla każdej z wykonanych prób było wyższe od wartości uzyskanej bezpośrednio po dodaniu reagenta.

Zestawienie wyników stabilizacji odpadów uzyskanych w serii badawczej E przedstawiono na rysunku 20. Zestawienie wykonano dla stałych dawek H_2O_2 i zmiennych dawek jonów Fe^{2+} , definiowanych poprzez określony stosunek wagowy $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$.





Rysunek 20. Zawartość białek i tłuszczów oraz udział masy organicznej w odpadach po 1 d stabilizacji z samodzielnym zastosowaniem siarczynu żelaza II oraz w procesie Fentona w seriach badawczych E1-E4 dla dawki H₂O₂ równej: a) 750 cm³·kg_{morg}⁻¹, b) 1000 cm³·kg_{morg}⁻¹ i c) 1250 cm³·kg_{morg}⁻¹.

Dla 10. z 12. wykonanych prób stabilizacji w serii badawczej E zawartość tłuszczów w odpadach po zastosowaniu reagentów procesu Fentona była niższa w porównaniu do stabilizacji z samodzielnym zastosowaniem siarczynu żelaza II. Zawartość tłuszczów w wariancie „b” procesu była niższa od wartości uzyskanych w wariancie „a” w zakresie od 3 do 34 g·kg_{s.m.}⁻¹. Wyjątek stanowiły próby E2.1b i E1.2b, dla których zawartość tłuszczów była wyższa odpowiednio o 26 i 10 g·kg_{s.m.}⁻¹ niż w próbach stabilizowanych wyłącznie z wykorzystaniem FeSO₄·7H₂O.

W przypadku białek jedynie dla dawki H₂O₂ równej 1250 cm³·kg_{morg}⁻¹ ich zawartość po 1 d stabilizacji na drodze utleniania była niższa od wartości uzyskanych dla samodzielnego zastosowania siarczynu żelaza II dla każdej z wykonanych prób stabilizacji. Największe różnice w skuteczności rozkładu białek na korzyść reakcji Fentona odnotowano dla próby E3.1b, gdzie ich ubytek był o 21,9% większy niż stwierdzony dla próby E3.1a. Dla prób E4.1b, E3.2b i E4.3b zawartość białek po 1 d była wyższa niż dla równoległych prób z wariantu „a” procesu o wartości w zakresie od 8 do 21 g·kg_{s.m.}⁻¹.

Udział masy organicznej dla prób po stabilizacji z samodzielnym zastosowaniem siarczanu żelaza II i po utlenianiu z zastosowaniem dawek utleniacza równych 1000 i 1250 $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ był bardzo zbliżony i różnił się o wartości w zakresie od 0,3 do 2,9 pp. Jedynie dla prób z dawką utleniacza równą 750 $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ udział masy organicznej dla każdej z wykonanych prób był niższy dla odpadów po stabilizacji na drodze reakcji Fentona. Największą różnicę w efektywności rozkładu frakcji organicznej na korzyść reakcji Fentona odnotowano dla próby E1.1b, gdzie udział masy organicznej wynosił 65,9%_{s.m.} i był o 6,1 pp. niższy niż dla próby E1.1a.

Najniższą zawartość białek i tłuszczów oraz największy stopień pełnej mineralizacji frakcji organicznej osiągnięto dla próby E4.3b stabilizowanej w procesie pogłębionego utleniania przy dawce H_2O_2 równej 1250 $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ i dawce jonów Fe^{2+} wynoszącej 1000 $\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$.

W tabeli 26 zestawiono szczegółowe wyniki składu elementarnego pierwiastków w odpadach po stabilizacji w serii badawczej E1-E4 w wariacie stabilizacji „a” i „b”. Udział pierwiastków C, N i H w odpadach po stabilizacji był mniejszy niż dla odpadów surowych i zmniejszał się wraz ze wzrostem zastosowanych dawek reagentów chemicznych. Udział siarki zwiększał się wraz ze wzrostem zastosowanych dawek reagentów. Najniższy udział C, N i H i jednocześnie najwyższy udział S odnotowano dla próby odpadów E4.3b.

Tabela 26. Wyniki analizy elementarnej dla odpadów surowych i po stabilizacji w serii badawczej E1-E4 w wariancie „a” i „b”.

Próba	N	C	H	S
	%	%	%	%
Przed stabilizacją	6,5	42,8	6,5	0,4
E1.1a	5,3	36,2	5,9	3,4
E1.1b	5,3	34,7	5,6	2,8
E2.1a	4,5	30,0	5,1	5,5
E2.1b	4,7	28,3	4,9	5,2
E3.1a	4,4	28,6	5,0	6,0
E3.1b	3,3	23,8	4,4	6,1
E4.1a	2,4	14,8	3,5	11,1
E4.1b	2,5	17,4	3,6	11,3
E1.2a	5,2	34,4	5,7	4,3
E1.2b	5,2	31,5	5,3	3,7
E2.2a	4,1	25,0	4,5	6,5
E2.2b	4,1	27,9	4,9	6,5
E3.2a	2,9	19,2	3,9	9,7
E3.2b	3,0	18,7	3,9	9,2
E4.2a	2,0	13,0	3,3	12,3
E4.2b	1,9	12,5	3,5	11,6
E1.3a	5,1	32,6	5,5	4,9
E1.3b	4,9	30,6	5,0	4,5
E2.3a	3,8	27,8	5,0	7,0
E2.3b	3,8	22,7	4,3	7,4
E3.3a	2,8	19,0	3,9	10,2
E3.3b	2,6	16,3	3,4	10,0
E4.3a	1,9	13,4	3,6	10,6
E4.3b	1,7	11,7	3,3	12,8

Zawartość węgla w odpadach po stabilizacji na drodze reakcji Fentona była mniejsza niż dla odpadów w serii kontrolnej „a” dla 10. z 12. wykonanych prób stabilizacji. Największy spadek udziału węgla uzyskany na drodze utleniania względem prób z serii „a” odnotowano dla próby E2.3b (spadek o 5,1 pp.). Dla prób E4.1a i E2.2a udział węgla był niższy o odpowiednio 2,6 i 2,9 pp. w porównaniu do odpadów stabilizowanych w procesie utleniania. W obrębie eksperymentów realizowanych przy stałej dawce H₂O₂ efektywność ubytku węgla zwiększała się wraz ze wzrostem dawki katalizatora reakcji. Udział pierwiastków N i H w odpadach stabilizowanych w wariancie „a” i „b” był bardzo zbliżony. Różnice pomiędzy udziałem azotu w odpadach stabilizowanych na drodze pogłębionego utleniania

i samodzielnego zastosowania siarczanu żelaza II wynosiły od -0,3 do +1,1 pp. Dla udziału wodoru różnice te wynosiły od -0,4 do +0,8 pp.

Wykorzystanie katalizatora reakcji w postaci $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ powodowało zwiększenie udziału siarki w odpadach po stabilizacji. Jej zawartość wzrastała wraz ze wzrostem dawki jonów Fe^{2+} . Uzyskane wyniki badań nie wykazały jednoznacznych zależności pomiędzy wzrostem udziału siarki w odpadach stabilizowanych w wariantach „a” i „b”. Dla prób E1.1a i E1.1b, z najniższą dawką siarczanu żelaza II, odnotowano ponad 9-krotny wzrost udziału siarki względem odpadów surowych. Dla prób z najwyższą dawką siarczanu żelaza II (E4.3a i E4.3b) wzrost ten był ponad 35-krotny.

11.3. Dyskusja wyników

Seria kontrolna E0 obejmująca samodzielne zastosowanie utleniacza reakcji Fentona (H_2O_2) w odpadach zakwaszonych nie skutkowało znaczącym stopniem mineralizacji frakcji organicznej. Oznacza to, że w stabilizowanych odpadach z przemysłu mięsnego nie dochodziło do rozkładu związków organicznych. Należy przypuszczać, że wysoko reaktywny H_2O_2 ulegał dysocjacji bezpośrednio do tlenu nie inicjując rodnikowych procesów utleniania.

Główne badania przeprowadzone w seriach badawczych D i E miały na celu określenie różnic w efektywności stabilizacji odpadów uzyskiwanej przy samodzielnym zastosowaniu siarczanu żelaza II oraz przy wykorzystaniu obu reagentów reakcji Fentona. Uzyskane wyniki potwierdziły, że dozowanie $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ skutkowało rozkładem frakcji organicznej na poziomie zbliżonym do procesu z wykorzystaniem H_2O_2 . Jedynie w wybranych próbach badawczych w serii D i E odnotowano maksymalnie kilkunastoprocentowy wzrost efektywności stabilizacji frakcji organicznej w odpadach stabilizowanych w procesie utleniania. Uzyskane wyniki badań nie pozwalają więc jednoznacznie określić wpływu silnie egzotermicznego charakteru procesów na przebieg dysocjacji H_2O_2 .

Sole żelaza są powszechnie stosowane jako koagulanty w technologiach oczyszczania wody i ścieków. W czasie dozowania siarczanu żelaza II we wszystkich zrealizowanych seriach badawczych zaobserwowano zmianę struktury odpadów z bezpostaciowej na ziarnistą lub kłaczkowatą, co ma miejsce również podczas procesu koagulacji. Doniesienia literaturowe podają [98], [100], że ze względu na zastosowanie soli żelaza jako katalizatora reakcji Fentona koagulacja jest równoległym, współzachodzącym procesem stabilizacji. Przypuszcza się więc, że to właśnie jony żelaza Fe^{2+} i Fe^{3+} były odpowiedzialne za fizykochemiczne przemiany frakcji organicznej zachodzące podczas realizowanych procesów stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego.

Jak podaje Chmiel [142] dwoma głównymi mechanizmami koagulacji, obok destabilizacji elektrostatycznej, są mostkowanie i współstrącanie nazywane również „koagulacją zmiatającą”. Mostkowanie polega na aglomeracji cząstek m.in. przez obecne w wodzie polimery organiczne oraz polimery będące produktami hydrolizy koagulantów. Procesy współstrącania zachodzą poprzez usuwanie związków organicznych na tworzących się kłaczkach $\text{Fe}(\text{OH})_3$ w warunkach niskiej rozpuszczalności związków żelaza. Stabilizowane odpady z przemysłu mięsnego charakteryzują się dużym udziałem organicznych polimerów białkowych, a rozpuszczalność siarczanu żelaza II, trudna do określenia w odpadach stałych, mogła zostać przekroczona – zwłaszcza w próbach z najwyższymi dawkami Fe^{2+} w których po 1 d stabilizacji zaobserwowano obecność zielonego osadu (prawdopodobnie siarczanu żelaza II). Ww. czynniki mogły więc sprzyjać zachodzeniu procesów fizykochemicznych zbliżonych do procesów zachodzących podczas koagulacji. W procesie koagulacji powstające aglomeraty są usuwane w wyniku następującej sedymentacji. W zrealizowanych badaniach nie stosowano żadnego rodzaju procesów fizycznej separacji frakcji stałej, a końcowy udział masy organicznej oraz zawartość białek i tłuszczów oznaczano w całej objętości odpadów po ich homogenizacji. Oznacza to, że związki organiczne zawarte w odpadach z przemysłu mięsnego zostały w pełni zmineralizowane, co nie zostałoby osiągnięte jedynie w wyniku samej koagulacji.

Zachodzące procesy rozkładu związków organicznych przy samodzielnym wykorzystaniu siarczanu żelaza II mogły być spowodowane utlenianiem wywołanym aktywnymi formami tlenu, będącymi produktami autooksydacji jonów żelaza Fe^{2+} . Weiss [143] przedstawił łańcuchowy schemat reakcji autooksydacji jonów Fe^{2+} (33-35) prowadzący do powstawania rodników $\text{O}_2^{\bullet-}$ (HO_2^{\bullet}), a następnie H_2O_2 inicjującego zajście klasycznej reakcji Fentona.



Biaglow i Kachur [144] podają, że oprócz jednoelektronowej reakcji redukcji tlenu (33) nadtlenek wodoru może powstawać również w wyniku dwuelektronowej redukcji zgodnie z reakcją (36). Chemizm ten jest korzystniejszy termodynamicznie, jednak posiada ograniczenia wynikające z konieczności zderzenia trójcząsteczkowego z udziałem dwóch dodatnio naładowanych jonów. W chemizmie jednoelektronowym główne ograniczenie szybkości autooksydacji stanowi reakcja (33).



Badania Welcha i wsp. [145] wskazują, że głównymi czynnikami determinującymi szybkość autooksydacji jonów żelaza są odczyn roztworu oraz obecność środków chelatujących, tj. wiążących

żelazo i zwiększających ich rozpuszczalność. Podatność żelaza na autooksydację zwiększa się wraz ze wzrostem wartości pH, jednak limitujący wpływ odczynu środowiska reakcji może zostać zniwelowany poprzez związanie żelaza w połączeniach z atomami siarki, azotu lub tlenu. Ligandy utworzone z atomami azotu i siarki zwiększają potencjał redukcyjny żelaza II. Chelatory żelaza mogą stanowić również związki organiczne [146].

Przedstawione powyżej chemizmy autooksydacji jonów Fe^{2+} oraz następujących procesów generowania reaktywnych form tlenu, w tym rodników HO^\bullet , mogły być głównym czynnikiem stabilizującym frakcję organiczną odpadów z przemysłu mięsnego w wariancie z samodzielnym zastosowaniem siarczanu żelaza II. W procesach zastosowano jony żelaza Fe^{2+} w dawkach wynoszących od 75 do 1000 $\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$, a przybliżony udział tlenu w odpadach surowych pr_2 i pr_3 , wyznaczony na podstawie analizy elementarnej, wynosił 42,0 i 43,9%. Odczyn odpadów po aplikacji $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ uległ zakwaszeniu do wartości pH w zakresie od 4,6 do 2,6, co mogłoby hamować procesy autooksydacji jonów Fe^{2+} . Wysoki udział azotu organicznego, jako budulca białek oraz siarki, jako produktu hydrolizy $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, uznawanych za główne chelatory jonów Fe^{2+} , mógł zniwelować niekorzystny wpływ kwasowego odczynu na zachodzące procesy autooksydacji. Skuteczność rozkładu związków organicznych w seriach badawczych D i E zwiększała się wraz ze wzrostem zastosowanych dawek jonów Fe^{2+} , które ulegając autooksydacji mogły inicjować rodnikowe procesy utleniania frakcji organicznej.

Jak przedstawiono na rysunku 17 w próbach po stabilizacji w wariancie „a” zaobserwowano wytrącenie nierozpuszczonego siarczanu żelaza II w seriach badawczych D4, E3 i E4, tj. m.in. w seriach z zastosowaniem wysoko nadmiarowego stężenia jonów Fe^{2+} . W serii badawczej E objętość dodanej do odpadów wody była większa niż w serii D, co teoretycznie powinno zwiększyć rozpuszczalność siarczanu żelaza II. Należy jednak pamiętać, że ciecz obecna w odpadach zawierała wstępnie zhydrolizowane związki organiczne. Większa objętość wody najprawdopodobniej intensyfikowała hydrolizę tłuszczów (rysunek 19), co mogło hamować dysocjację siarczanu żelaza II w serii badawczej E3. Pomimo braku możliwości udziału nadmiarowego, niezhydrolizowanego stężenia reagenta w zachodzących procesach fizykochemicznych w seriach tych zaobserwowano obniżenie udziału frakcji organicznej. Najprawdopodobniej w próbach tych zmniejszenie udziału masy organicznej częściowo mogło być wynikiem dodania znaczącego strumienia masy nieorganicznej w postaci reagenta procesu. Zwiększenie ilości suchej masy odpadów poprzez dodanie masy nieorganicznej spowodowało spadek udziału masy organicznej. O zwiększeniu udziału suchej masy odpadów w wyniku dozowania reagentów może świadczyć również spadek wartości uwodnienia (tabela 19 i 23). Przeprowadzone badania nie pozwalają na określenie jaka część katalizatora reakcji uległa dysocjacji i mogła stać się substratem zachodzących procesów autooksydacji i/lub katalizowanego rozkładu H_2O_2 . Ze względu na

ww. zależności wyników uzyskanych w seriach badawczych D4 i E4 w wariancie „a” nie powinno się rozpatrywać jako efektywności uzyskiwanej w wyniku zachodzących procesów fizykochemicznych. W równoległych badaniach w wariancie „b” stabilizacji nie odnotowano obecności osadu siarczanu żelaza II, jednak w próbach tych dozowanie reaktywnego H_2O_2 najprawdopodobniej spowodowało utlenienie nadmiarowego stężenia siarczanu żelaza II do postaci tlenków.

Zajście procesów mineralizacji frakcji organicznej odpadów w wyniku samodzielnego zastosowania $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ nie wyklucza zajścia reakcji Fentona w wariancie „b” stabilizacji. Struktura oraz barwa odpadów po 1 d stabilizacji w wariancie „a” i „b” przedstawiona na rysunkach 15-18 była różna. Dodatkowo, jak przedstawiono na rysunku 19, w niektórych próbach stabilizacji w procesie Fentona zaobserwowano pojawienie się flotujących cząsteczek tłuszczów. Obserwacje te pozwalają przypuszczać, że w procesach z samodzielnym zastosowaniem siarczanu żelaza II oraz z wykorzystaniem H_2O_2 mineralizacja frakcji organicznej była efektem różnego przebiegu procesów fizykochemicznych. Nie jest jednak wiadome, dlaczego stopniowe dozowanie H_2O_2 nie spowodowało znaczącego zwiększenia skuteczności rozkładu frakcji organicznej. Teoretycznie, dodanie zewnętrznego źródła tlenu do stabilizowanych odpadów powinno przyspieszyć autooksydację jonów Fe^{2+} , jak również inicjować bezpośrednio zajście reakcji Fentona i innych rodnikowych procesów utleniania. W wyniku ww. procesów oraz skrócenia łańcucha zachodzących reakcji rodnikowych potencjał oksydacyjny układu powinien być większy i w efekcie prowadzić do intensyfikacji rozkładu związków organicznych. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały jednak, że jedynie w serii badawczej D dla dawki utleniacza równej 1000 i 1250 $cm^3 \cdot kg_{morg}^{-1}$ oraz w serii badawczej E dla dawki 750 $cm^3 \cdot kg_{morg}^{-1}$ odnotowano wzrost ubytku masy organicznej w zakresie od 2,6 do 12,7% względem odpadów stabilizowanych jedynie siarczanem żelaza II. Największy wzrost rozkładu związków organicznych względem wariantu „a” stabilizacji odnotowano dla prób D4.2b i D4.3b w których zastosowano silnie nadmiarowe stężenie katalizatora reakcji. Przypuszcza się, że w pewnych warunkach środowiska reakcji (temperatura, pH, uwodnienie) oraz dla określonego składu odpadów stopniowe dozowanie utleniacza prowadzi do intensyfikacji procesów pogłębionego utleniania inicjowanych reakcją Fentona. Stopniowe dozowanie utleniacza z jednoczesnym kontrolowaniem temperatury stabilizowanych odpadów nie jest jednak uniwersalną metodą zapewniającą zwiększenie efektywności stabilizacji stałych odpadów z przemysłu mięsnego.

Przyjmując, że zarówno w wariancie „a” i „b” stabilizacji mineralizacja frakcji organicznej była efektem procesów utleniania, brak powtarzalnego zwiększenia skuteczności rozkładu związków organicznych przy zastosowaniu H_2O_2 mógł być związany z szybkością generowania rodników. W seriach badawczych D i E szybkość dozowania H_2O_2 regulowano temperaturą odpadów, która nie przekraczała 45°C. Celem stopniowego dozowania utleniacza było ograniczenie strat potencjału

utleniającego na drodze niepożądanej dysocjacji H_2O_2 do tlenu i tym samym zwiększenie ilości generowanych rodników HO^\bullet . Ze względu na wysoką reaktywność H_2O_2 nawet jego stopniowe dozowanie i pożądanym chemizmem dysocjacji mógł prowadzić do natychmiastowego powstawania rodników i ich akumulacji w układzie. Substraty organiczne, będące w formie nierozpuszczonej, nie były dla nich dostępne, przez co wytworzone rodniki mogły reagować ze sobą lub z pozostałymi w układzie substratami reakcji [62]. Zgodnie z chemizmami reakcji rodnikowych [127] w wyniku reakcji dwóch substratów rodnikowych powstają produkty nierodnikowe. W takiej sytuacji wytworzone rodniki mogły nie brać udziału w procesach rozkładu związków organicznych, a uzyskiwana efektywność stabilizacji była wynikiem procesów inicjowanych autooksydacją jonów żelaza. W przypadku stabilizacji inicjowanej autooksydacją jonów Fe^{2+} szybkość procesów utleniania jest warunkowana dostępnością tlenu, który uwalnia się wraz z rozkładem związków organicznych oraz hydrolizą $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. W takich warunkach powstające formy rodnikowe pojawiają się w momencie, w którym wstępnie rozłożona frakcja organiczna może stać się ich potencjalnym akceptorem. Z tego względu stabilizacja odpadów z samodzielnym zastosowaniem siarczanu żelaza II może skutkować bardzo zbliżoną skutecznością do procesów wykorzystujących H_2O_2 .

Czas dozowania utleniacza w wariancie „b” stabilizacji zwiększał się wraz ze wzrostem objętości dodawanego roztworu H_2O_2 . Interesującą obserwacją w czasie trwania procesu był brak korelacji pomiędzy zwiększeniem dawki siarczanu żelaza II, a wydłużeniem czasu dozowania H_2O_2 . Dla każdej dawki utleniacza najkrótszy czas dozowania, regulowany temperaturą stabilizowanych odpadów, odnotowano dla prób z największymi dawkami katalizatora reakcji, tj. w seriach badawczych D4 i E4. W próbach tych dostępność jonów Fe^{2+} była największa, co powinno skutkować zwiększeniem dynamiki procesów katalizowanego rozkładu H_2O_2 z jednoczesnym wzrostem temperatury odpadów. Maksymalne odnotowane temperatury odpadów dla każdej dawki H_2O_2 były najniższe w serii badawczej D4 i E4. Obserwacje te były niezgodne z oczekiwanymi również ze względu na fakt, że w wyniku dozowania $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w odpadach w serii D3, D4 i E4 doszło do wydzielenia cieczy z odpadów, która we wcześniejszych seriach badawczych (serie A, B i C) powodowała zwiększenie dynamiki zachodzących procesów. Jak omówiono we wcześniejszym fragmencie rozprawy, dla serii badawczych D4, E3 i E4 część siarczanu żelaza II nie uległa hydrolizie przez co ilość żelaza będącego katalizatorem homogenicznej reakcji dysocjacji H_2O_2 mogła być znacząco mniejsza w porównaniu do pozostałych serii badawczych z niższymi dawkami $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Kolejnym czynnikiem mogącym mieć wpływ na procesy katalizowanego rozkładu H_2O_2 mogła być ilość cząstek wprowadzonych do układu wraz z dozowaniem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Zgodnie z funkcjonującą w chemii fizycznej teorią zderzeń [147] reakcje chemiczne zachodzą w wyniku zderzenia lub znacznego zbliżenia się reagujących cząstek, prowadzącego do zerwania i/lub utworzenia nowych wiązań chemicznych. Nie wszystkie zderzenia

cząstek są efektywne, co oznacza, że nie wszystkie zderzenia inicjują zajście reakcji chemicznej. Podstawowymi czynnikami decydującymi o zajściu reakcji są energia kinetyczna zderzenia, energia aktywacji reakcji, rodzaj zderzenia oraz jego geometria względem konkretnych grup funkcyjnych lub wiązań chemicznych [148]. W układzie o dużej aglomeracji cząstek, w wyniku ich silnego zagęszczenia, może dochodzić do intensyfikacji zachodzących reakcji chemicznych, jak również do przypadkowych zderzeń cząstek inicjujących zajście losowych reakcji chemicznych. W takich warunkach utrudnione jest również występowanie sprzyjających warunków geometrycznych do zajścia niektórych reakcji. Możliwe więc, że w zrealizowanych seriach badawczych dozowane w dużych ilościach jony Fe^{2+} reagowały z innymi substratami obecnymi w stabilizowanych odpadach i/lub katalizowanie reakcji rozkładu H_2O_2 było ograniczone ze względu na niekorzystne warunki geometryczne. Ww. czynniki mogły ograniczać procesy katalizowanego rozkładu H_2O_2 , co wpłynęło na zmniejszenie dynamiki procesów względem prób z mniejszymi dawkami siarczanu żelaza II.

12. Badania chemicznej stabilizacji odpadów w procesach pogłębionego utleniania z wykorzystaniem alternatywnego utleniacza

We wcześniej opisywanych etapach badań jako utleniacz w procesach chemicznej stabilizacji wykorzystano roztwór H_2O_2 . Wyniki uzyskane w seriach badawczych D i E wykazały, że stabilizacja odpadów wykorzystująca klasyczny utleniacz reakcji Fentona nie skutkowałą oczekiwaną efektywnością mineralizacji frakcji organicznej. W kolejnym etapie badań zdecydowano się na zastąpienie klasycznego źródła tlenu utleniaczem alternatywnym w formie nadtlenu wapnia, który zgodnie z reakcją (25) w środowisku wodnym pozwala na wytworzenie H_2O_2 .

Jak podaje literatura, główną korzyścią wynikającą z zastosowania alternatywnego utleniacza reakcji Fentona jest zmniejszenie dynamiki zachodzących procesów utleniania [120], [149]. Szybkość generowania rodników HO^\bullet jest skorelowana z szybkością rozkładu CaO_2 do H_2O_2 . Rozpuszczalność CaO_2 w wodzie jest jednak bardzo mała, dzięki czemu zmniejsza się ryzyko zużywania generowanych rodników HO^\bullet na drodze konkurencyjnych reakcji, np. z substratami reakcji. Jako utleniacz reakcji Fentona, poza nadtlenkiem wapnia, możliwe jest wykorzystanie również innych nadtlenuków metali zaliczanych do grupy związków ORC, np. nadtlenu magnezu lub cynku [93]. Ze względu na powszechność występowania wapnia w środowisku naturalnym oraz uwzględniając, że produkty rozkładu CaO_2 , tj. wodorotlenki, tlenki i węglany wapnia nie są substancjami szkodliwymi [90], zdecydowano się na przeprowadzenie badań z wykorzystaniem nadtlenu wapnia.

Celem badań było określenie skuteczności stabilizacji odpadów na drodze reakcji Fentona z wykorzystaniem alternatywnej formy utleniacza w postaci CaO_2 oraz określenie różnic pomiędzy

efektywnością stabilizacji odpadów w reakcji Fentona prowadzonej przy użyciu H_2O_2 oraz w stabilizacji z samodzielnym wykorzystaniem siarczanu żelaza II.

12.1. Sposób prowadzenia badań

Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej na próbach odpadów pr_3 o masie 200g. Odpady surowe charakteryzował duży udział frakcji organicznej, a dominującymi grupami związków organicznych były białka i tłuszcze. Szczegóły dotyczące składu materiału badawczego zawarto w tabeli 5. Temperatura początkowa odpadów poddawanych stabilizacji była równa temperaturze pokojowej, tj. wynosiła $\pm 20^\circ\text{C}$. Odczyn odpadów surowych był kwasowy (pH 5,9). Jako utleniacz w procesie stabilizacji wykorzystano nadtlenek wapnia o zawartości CaO_2 min. 75%. Dawki utleniacza wyznaczono w odniesieniu do dawek H_2O_2 stosowanych w seriach badawczych D i E uwzględniając:

- stężenie roztworu H_2O_2 ,
- maksymalną stechiometryczną ilość H_2O_2 powstającą w wyniku rozkładu CaO_2 , tj. $0,47 \text{ gH}_2\text{O}_2 \cdot \text{gCaO}_2^{-1}$ oraz
- czystość CaO_2 .

Podobnie jak w seriach badawczych D i E dawki CaO_2 i Fe^{2+} wyznaczono w odniesieniu do kg_{morg} . Badania wykonano dla trzech dawek CaO_2 wynoszących 709, 936 i 1135 $\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ oraz trzech stosunków wagowych $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ równych 3:10, 6:10 i 12:10 (przy założeniu maksymalnej stechiometrycznej ilości H_2O_2 powstającego z rozkładu CaO_2). Na podstawie wyników uzyskanych w seriach badawczych A-E pominięto etap wstępnego zakwaszenia odpadów oraz zwiększono początkowe uwodnienie odpadów do wartości 84,0% poprzez dodanie odpowiedniej objętości wody destylowanej. Zwiększenie uwodnienia odpadów było konieczne ze względu na umożliwienie hydratacji CaO_2 . Na podstawie wyników uzyskanych w seriach badawczych D i E nie przeprowadzono badań dla wysoko nadmiarowego stosunku $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ równego 24:10, dla którego przypuszcza się że jednym z głównych czynników powodujących zmniejszenie udziału frakcji organicznej odpadów było dodanie dużych dawek reagentów nieorganicznych.

W serii badawczej F kolejność dawkowania reagentów była inna niż we wcześniejszych seriach badawczych i obejmowała dawkowanie $\text{CaO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ (zakwaszenie) $\rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Jak podaje literatura [63] w przypadku stosowania utleniacza w postaci nadtlenku metalu kolejność dozowania reagentów chemicznych powinna być zmieniona w stosunku do klasycznej reakcji Fentona, głównie ze względu na konieczność zapewnienia wymaganego odczynu środowiska reakcji. Po około 10 min od dodania CaO_2 prowadzono proces korekty pH poprzez stopniowe dawkowanie stężonego H_2SO_4 do uzyskania wartości pH bliskiej 6,0. Do prób stabilizowanych dawką CaO_2 równą 709 $\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ dodawano 16 cm^3 kwasu, z dawką 936 $\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ 24 cm^3 kwasu, a z dawką 1135 $\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ 28 cm^3 kwasu na 200 g

stabilizowanych odpadów. Katalizator reakcji dodawano jednodawkowo przy ciągłym mieszaniu odpadów. Bezpośrednio po dodaniu siarczanu żelaza II do stabilizowanych odpadów dodawano wodę w objętości od 10 do 93 cm³ na 200g odpadów w celu umożliwienia wymieszania odpadów i reagentów chemicznych. Po dodaniu katalizatora reakcji mierzono temperaturę oraz kontrolowano odczyn stabilizowanych odpadów. Przybliżoną wartość odczynu wyznaczano przy wykorzystaniu papierków lakmusowych w cieczy uzyskanej w wyniku odwirowania próbki odpadów.

W obrębie każdej serii badawczej stabilizowano odpady na drodze pogłębionego utleniania (wariant „b”). Próby kontrolne dla samodzielnego zastosowania katalizatora reakcji wykonano w serii badawczej E (próby E1.1a – E3.3a) i w serii badawczej F nie realizowano ich ponownie. Wykonano również próby kontrolne F0.1c, F0.2c i F0.3c z samodzielnym zastosowaniem utleniacza reakcji w odpadach zakwaszonych (wariant „c”). Pełne analizy określające skuteczność procesu stabilizacji wykonano po 1 d. Ze względu na przewidywany powolny rozkład CaO₂ po 3 i 7 d od rozpoczęcia stabilizacji wykonano kontrolne oznaczenie uwodnienia i udziału masy organicznej. Dodatkowo, w celu określenia zmian efektywności rozkładu związków organicznych w czasie, oznaczenie masy organicznej wykonano również bezpośrednio po zakończeniu procesu stabilizacji.

Szczegóły dotyczące sposobu prowadzenia badań w serii badawczej F zestawiono w tabeli 27. Symbol serii badawczej (F1-F3) określa stosunek Fe²⁺:H₂O₂, litery (a, b lub c) określają wariant stabilizacji odpadów, a cyfry (1-3) odnoszą się do zastosowanej dawki utleniacza (dla wariantu „b” i „c”). Przykładowo próba F1.1b oznacza proces stabilizacji odpadów na drodze zmodyfikowanej reakcji Fentona z dawką CaO₂ równą 709 g·kg_{morg}⁻¹ i dawką katalizatora równą 75 g·kg_{morg}⁻¹. Równoległą próbą, przy stabilizacji z samodzielnym zastosowaniem katalizatora reakcji, są próby serii E w wariantcie „a”.

Tabela 27. Parametry stabilizacji odpadów w serii badawczej F.

Próba	Dawka CaO ₂ g·kg _{morg} ⁻¹	Stosunek Fe ²⁺ :H ₂ O ₂ (g : g)	Dawka jonów Fe ²⁺ , g·kg _{morg} ⁻¹		
			1	2	3
1a*	-	F1→3:10 F2→6:10 F3→12:10	75	150	300
1b	709		-		
1c			-		
2a*	-		100	200	400
2b	936		-		
2c			-		
3a*	-		125	250	500
3b	1135		-		
3c			-		

* badania dla samodzielnego zastosowania siarczanu żelaza II wykonano w serii badawczej E (wariant „a”)

12.2. Wyniki i obserwacje

12.2.1. Stabilizacja odpadów na drodze utleniania z wykorzystaniem nadtlenu wapnia i siarczanu żelaza II

Podczas prowadzenia badań nad stabilizacją odpadów z przemysłu mięsnego z użyciem reakcji Fentona, przy zastosowaniu nadtlenu wapnia jako alternatywnego utleniacza obserwowano, że w początkowej fazie procesu odczyn odpadów ulegał silnej alkalizacji spowodowanej dozowaniem CaO_2 . Pomiar pH odpadów bezpośrednio po dodaniu utleniacza wykazały wartości >12 . Ze względu na konieczność zapewnienia warunków zalecanych do prowadzenia reakcji Fentona konieczne było przeprowadzenie korekty odczynu. W wyniku zakwaszania odpadów, realizowanego poprzez stopniowe dozowanie H_2SO_4 , dochodziło do wzrostu temperatury odpadów. Wydzielające się ciepło było produktem zachodzącej reakcji zobojętniania. Najwyższą temperaturę odpadów bezpośrednio po dodaniu H_2SO_4 , równą $55,0^\circ\text{C}$, uzyskano dla próby F1.3b. W kolejnym kroku do odpadów dodawano katalizator reakcji. Najniższą początkową temperaturę odpadów przed dodaniem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ odnotowano dla próby F2.1b i wynosiła ona $33,0^\circ\text{C}$. W wyniku dodania siarczanu żelaza II dochodziło do wzrostu temperatury stabilizowanych odpadów oraz silnego zagęszczenia odpadów. W celu umożliwienia wymieszania katalizatora z odpadami konieczne było dodanie wody. W wyniku dodania katalizatora reakcji dochodziło do wzrostu temperatury stabilizowanych odpadów. Szczegółowe informacje dotyczące objętości dodawanej wody oraz temperatury uzyskiwanej bezpośrednio po dodaniu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zestawiono w tabeli 28.

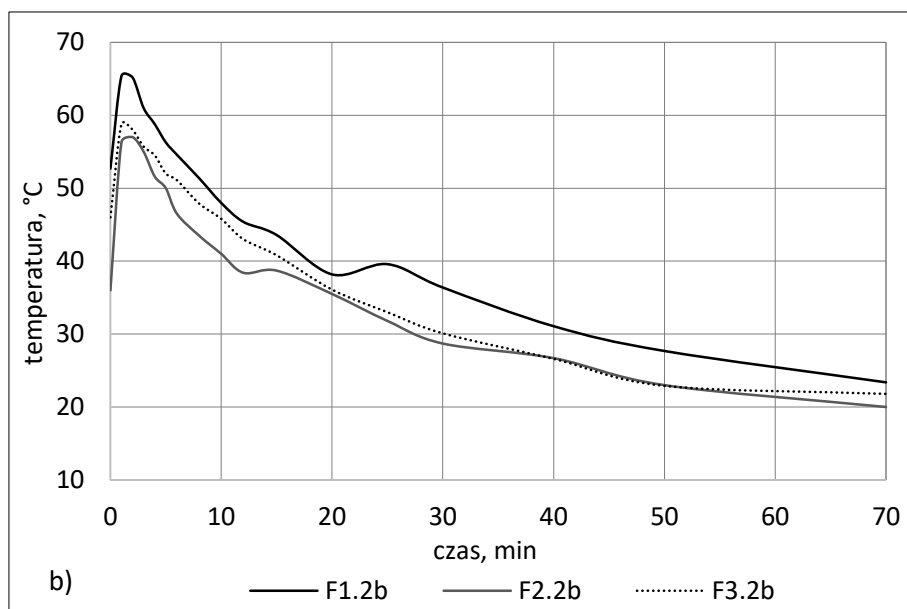
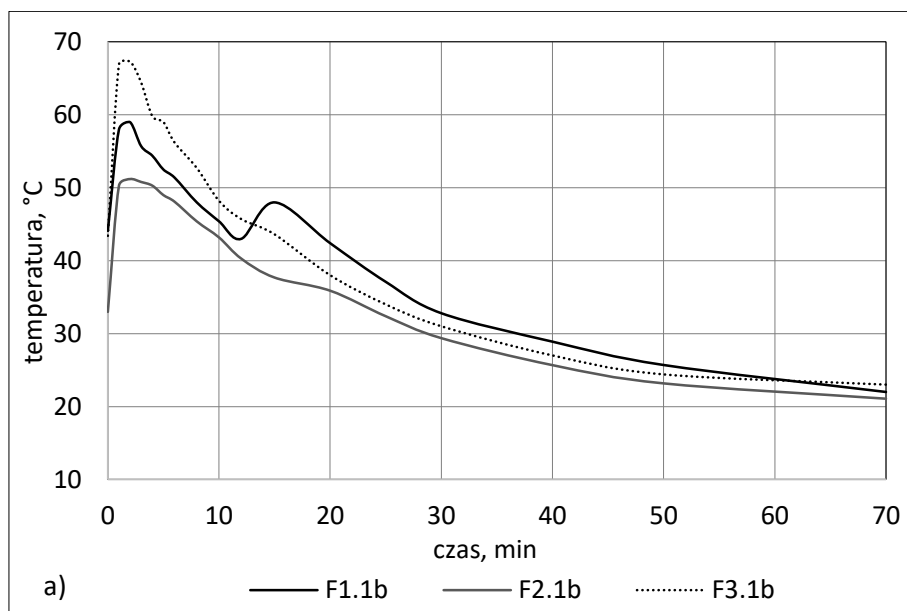
Tabela 28. Temperatura odpadów bezpośrednio przed (t_0) i po dodaniu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (t_{\max}) oraz objętość dodanej wody.

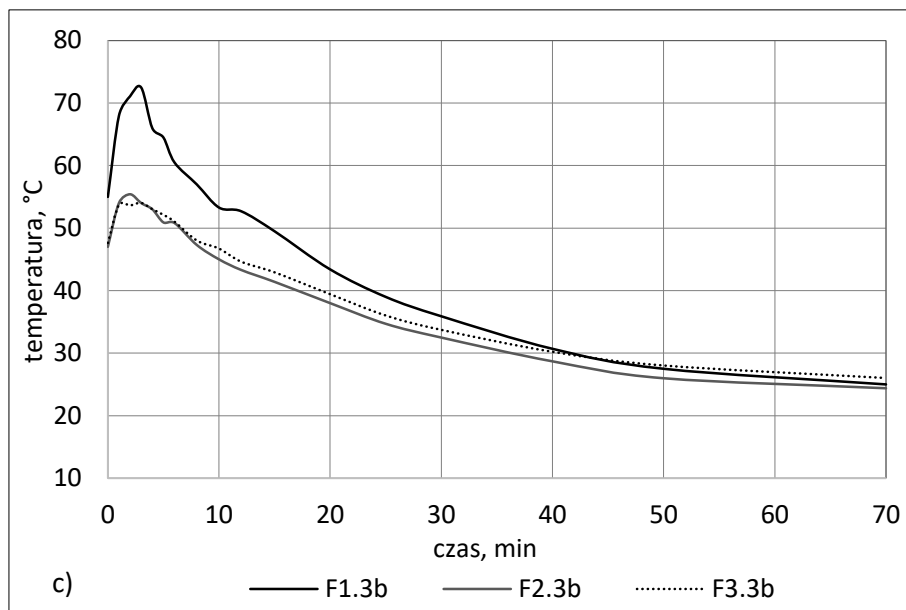
Próba	Temperatura		Objętość dodanej H_2O $\text{cm}^3 \cdot 200\text{g}^{-1}$	Próba	Temperatura		Objętość dodanej H_2O $\text{cm}^3 \cdot 200\text{g}^{-1}$	Próba	Temperatura		Objętość dodanej H_2O $\text{cm}^3 \cdot 200\text{g}^{-1}$
	t_0^*	t_{\max}			t_0^*	t_{\max}			t_0^*	t_{\max}	
	$^\circ\text{C}$				$^\circ\text{C}$				$^\circ\text{C}$		
F1.1b	44,1	59,0	27	F1.2b	52,7	65,4	60	F1.3b	55,0	72,5	24
F2.1b	33,0	51,2	87	F2.2b	47,7	57,0	60	F2.3b	47,0	55,4	93
F3.1b	43,4	67,3	27	F3.2b	46,0	58,8	33	F3.3b	47,6	54,0	60

* temperatura po zakwaszeniu odpadów

Jak wykazano w tabeli 28 największą objętość wody dodawano do prób serii F2, tj. przy stosunku wagowym $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ równym 6:10. Największy wzrost temperatury odpadów po dodaniu

katalizatora reakcji względem temperatury początkowej odnotowano dla dawki CaO_2 równej $709 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$. Temperaturę po dodaniu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kontrolowano aż do osiągnięcia temperatury otoczenia, co uznawano za zakończenie procesu stabilizacji. Szczegółowe dane dotyczące rozkładu temperatur stabilizowanych odpadów zestawiono na rysunku 21.





Rysunek 21. Temperatura odpadów w czasie stabilizacji w serii badawczej F dla dawki CaO_2 równej a) $709 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$, b) $936 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ i c) $1135 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$.

Jak przedstawiono na rysunku 21 bezpośrednio po dodaniu katalizatora reakcji dochodziło do gwałtownego wzrostu temperatury odpadów. Maksymalne temperatury zostały osiągnięte w pierwszych 3 minutach procesu. Następnie temperatura odpadów zmniejszała się aż do osiągnięcia temperatury otoczenia, co trwało około 70 min. W serii badawczej F1 oraz w próbie F2.2b, ze względu na konieczność zapewnienia odpowiedniego pH stabilizowanych odpadów, w czasie trwania procesu konieczne było dodanie H_2SO_4 w objętości od $2,5 \text{ cm}^3$ dla próby F1.2b do 7 cm^3 dla próby F1.1b. Dodanie kwasu skutkowało ponownym wzrostem temperatury o $1,4$ do $5,0^\circ\text{C}$. Dla najmniejszej dawki utleniacza najwyższe chwilowe temperatury odnotowano w serii badawczej F3. Dla dawek CaO_2 równych 936 i $1135 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ najwyższe chwilowe temperatury odnotowano w serii badawczej F1.

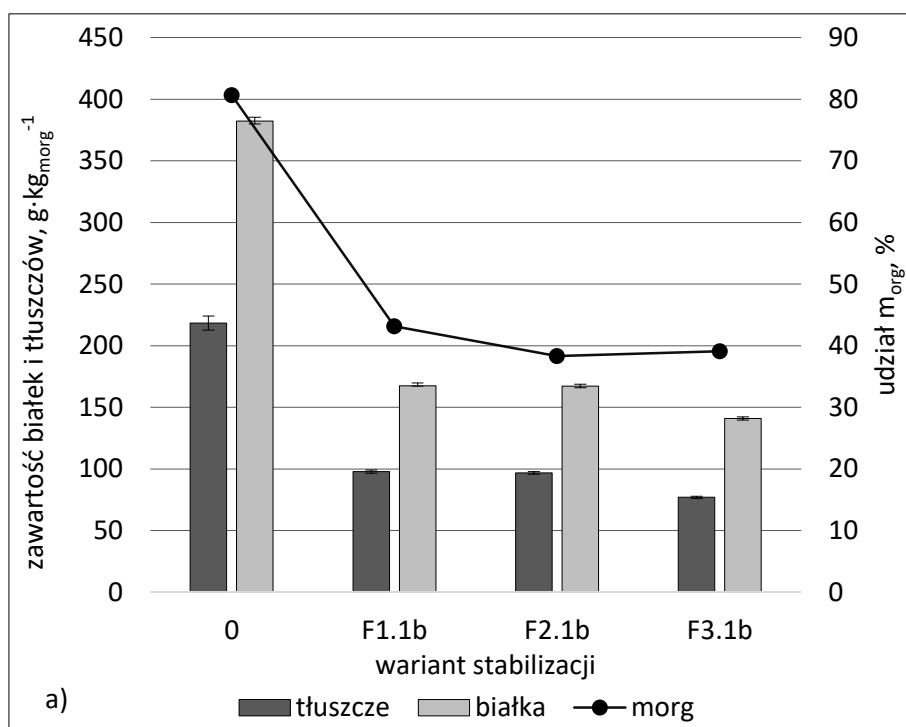
Odpady bezpośrednio po zakończeniu dozowania reagentów procesu miały konsystencję bardzo gęstej cieczy lub ciała stałego. Następnie, wraz z upływem czasu stabilizacji (0-7 d), struktura odpadów stawała się coraz bardziej związana, a ilość wody wolnej zmniejszała się. Początkowe uwodnienie odpadów przed dodaniem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wynosiło $84,0\%$. Analizy uwodnienia odpadów wykazały, że zawartość wody po dodaniu reagentów reakcji zmniejszała się, a uwodnienie odpadów po 7 d było niższe od uwodnienia odpadów bezpośrednio po zakończeniu dozowania reagentów procesu. Dla większości prób badawczych uwodnienie po 1 i 3 d stabilizacji było nieznacznie wyższe niż bezpośrednio po zakończeniu dozowania reagentów chemicznych. Najniższe uwodnienie odpadów,

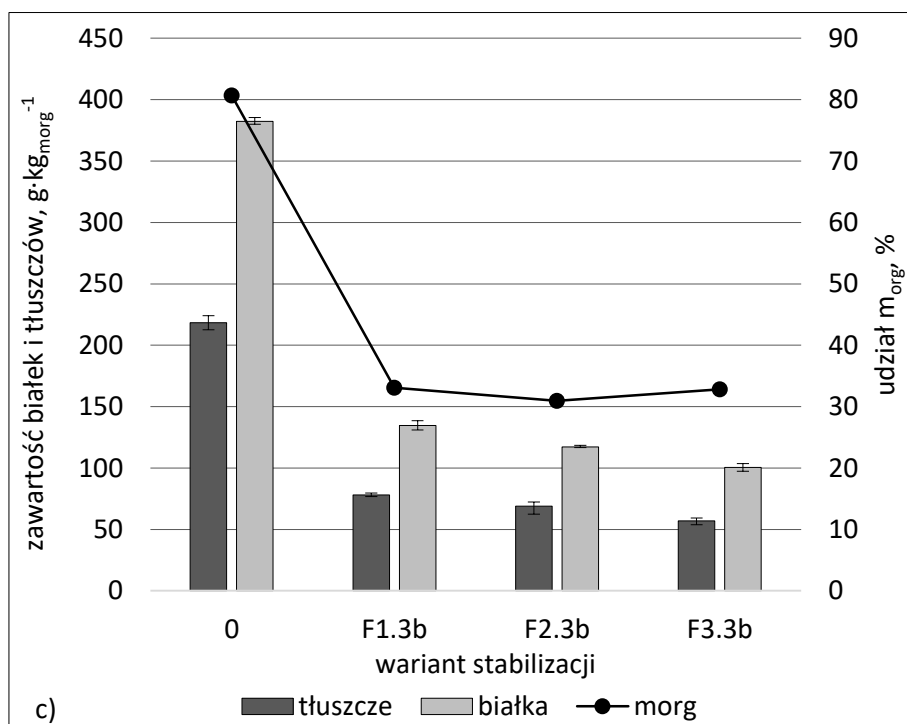
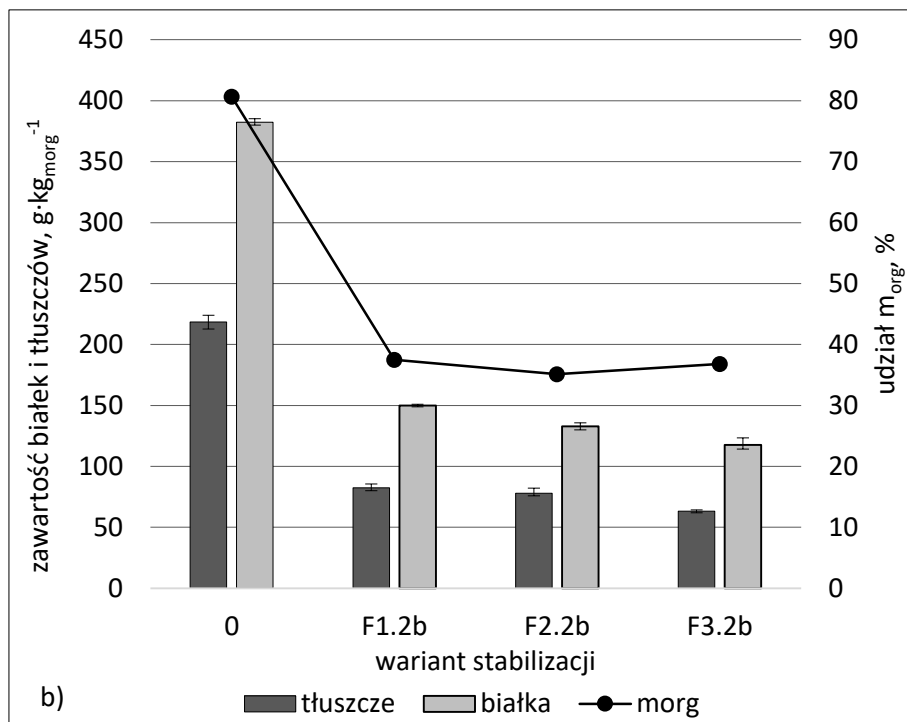
wynoszące 57,0%, odnotowano dla wariantu stabilizacji F1.3b po 7 d procesu. Szczegółowe wyniki zestawiono w tabeli 29.

Tabela 29. Uwodnienie odpadów po stabilizacji w serii badawczej F po 1, 3 i 7 d stabilizacji oraz bezpośrednio po zakończeniu dozowania reagentów chemicznych (0 d).

Próba	Objętość dodanej H ₂ O cm ³ ·200g _{odp} ⁻¹	Uwodnienie, %			
		0 d	1 d	3 d	7 d
F1.1b	27	69,0	69,7	70,5	66,3
F2.1b	87	73,6	75,1	74,1	70,6
F3.1b	27	64,6	66,8	65,5	64,0
F1.2b	60	69,0	69,4	66,3	66,6
F2.2b	60	64,4	64,1	62,7	61,7
F3.2b	33	64,5	64,7	65,5	61,2
F1.3b	24	60,2	63,7	60,5	57,0
F2.3b	93	65,7	67,7	67,2	65,2
F3.3b	60	60,4	63,6	63,3	60,7

Efektywność uzyskaną w procesie stabilizacji w seriach badawczych F1-F3, mierzoną ubytkiem zawartości białek i tłuszczów oraz zmniejszeniem udziału masy organicznej, przedstawiono na rysunku 22.





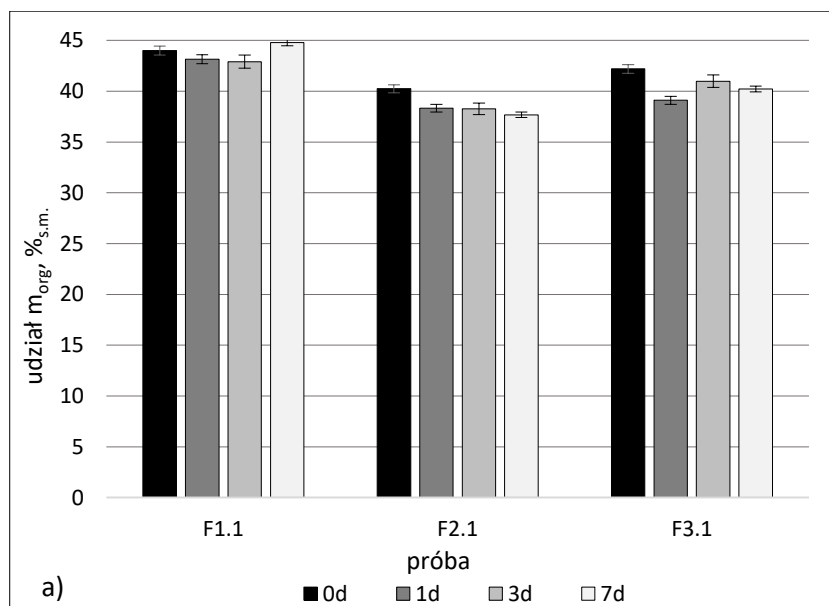
Rysunek 22. Zawartość białek i tłuszczów oraz udział masy organicznej w odpadach po 1 d stabilizacji w seriach badawczych F1-F3 dla dawek CaO₂ równych a) 709 g·kg_{morg}⁻¹, b) 936 g·kg_{morg}⁻¹ i c) 1135 g·kg_{morg}⁻¹.

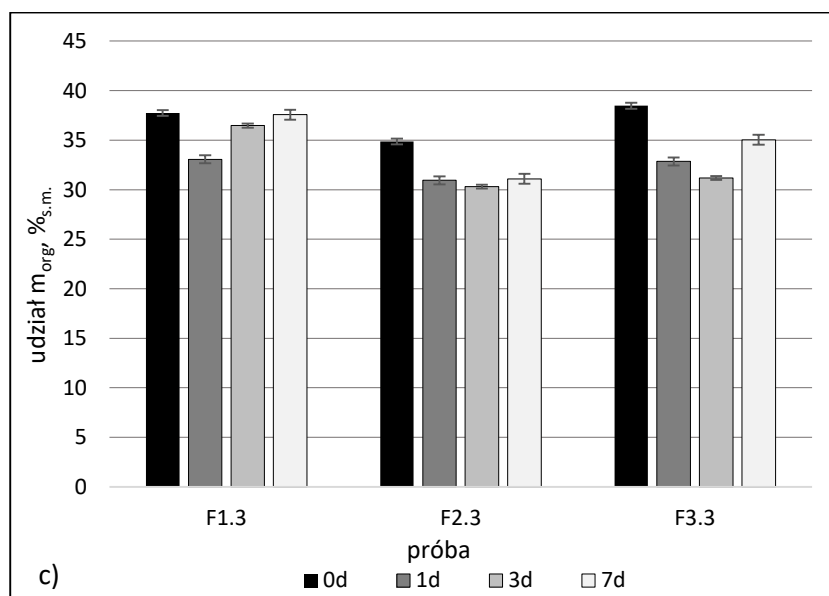
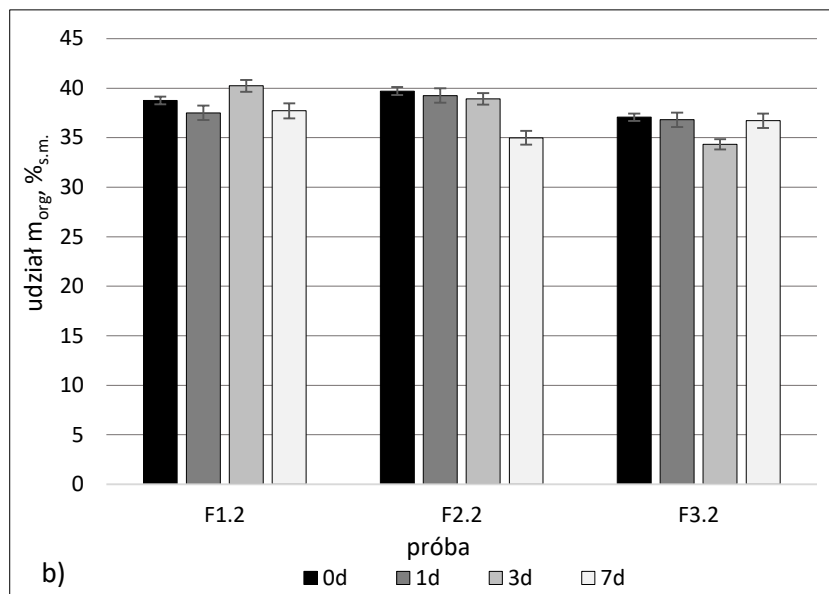
Zawartość białek i tłuszczów w odpadach po stabilizacji zmniejszała się wraz ze wzrostem zastosowanej dawki utleniacza oraz wraz ze wzrostem ilości dodanych soli żelaza II. Dla każdej z dawek

CaO₂ najniższą zawartość białek i tłuszczów w odpadach po stabilizacji odnotowano dla serii badawczej F3, tj. serii z największą dawką katalizatora reakcji. Stopień zmniejszenia zawartości białek uzyskany w seriach badawczych F1-F3 wynosił od 56,2 do 80,7%, zaś tłuszczów od 55,2 do 81,7%.

Udział masy organicznej dla stałej dawki CaO₂ i zwiększających się dawek siarczanu żelaza II był zbliżony. Dla dawek utleniacza równych 709, 936 i 1135 g·kg_{org}⁻¹ rozbieżności pomiędzy największym a najmniejszym obniżeniem udziału masy organicznej wynosiły kolejno 4,8, 2,4 i 4,6 pp. Dla każdej z zastosowanych dawek utleniacza najmniejszy udział masy organicznej odpadów uzyskano dla serii badawczej F2, tj. przy stosunku wagowym Fe²⁺:H₂O₂ równym 6:10. Zwiększający się ubytek białek i tłuszczów z jednoczesnym brakiem zwiększenia ubytku masy organicznej świadczy o ich częściowym rozkładzie do pośrednich produktów organicznych.

Ze względu na zastosowanie utleniacza w postaci CaO₂ procesy stabilizacji frakcji organicznej na drodze pogłębionego utleniania powinny zachodzić stopniowo. Aby zweryfikować zależności pomiędzy czasem stabilizacji a uzyskiwaną skutecznością procesu w odpadach bezpośrednio po zakończeniu dawkowania reagentów (0 d) oraz po 1, 3 i 7 d stabilizacji oznaczono udział masy organicznej. Uzyskane wyniki zestawiono na rysunku 23.





Rysunek 23. Udział masy organicznej w odpadach po stabilizacji w serii badawczej F bezpośrednio po zakończeniu procesu oraz po upływie 1, 3 i 7 d dla dawki CaO_2 równej a) $709 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$, b) $936 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ i c) $1135 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$.

Jak wynika z rysunku 23 udział masy organicznej odpadów mieścił się w przedziale od 44,8 do 30,3%_{s.m.}, co stanowiło skuteczność mineralizacji związków organicznych w zakresie od 44,5 do 62,4%. Uzyskane wyniki badań nie pozwalają na jednoznaczne określenie zależności pomiędzy czasem stabilizacji odpadów a uzyskiwaną efektywnością rozkładu frakcji organicznej.

Dla dawki CaO_2 równej $709 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ (rysunek 20.a)) we wszystkich seriach badawczych zaobserwowano nieznaczny ubytek masy organicznej po 1 d procesu względem wartości osiągniętej

bezpośrednio po zakończeniu dawkowania reagentów. Dla serii F1 i F3 w kolejnych dniach procesu zaobserwowano nieznaczny wzrost udziału masy organicznej. Dla serii F2 i F3 stopień mineralizacji związków organicznych po 7 d był niższy niż bezpośrednio po zakończeniu dawkowania reagentów.

Dla dawki CaO₂ równej 935 g·kg_{morg}⁻¹ jedynie w serii badawczej F2 ubytek masy organicznej wzrastał w kolejnych dniach stabilizacji. Dla serii badawczej F1 i F3 najniższy udział masy organicznej w odpadach odnotowano odpowiednio po 1 d i po 3 d stabilizacji.

Dla dawki CaO₂ równej 1135 g·kg_{morg}⁻¹ dla każdej z wykonanych prób zaobserwowano wzrost skuteczności rozkładu związków organicznych w pierwszej dobie od zakończenia dawkowania reagentów chemicznych. Dla wariantów stabilizacji F2.3 i F3.3 najniższy udział frakcji organicznej odnotowano po 3 d procesu stabilizacji.

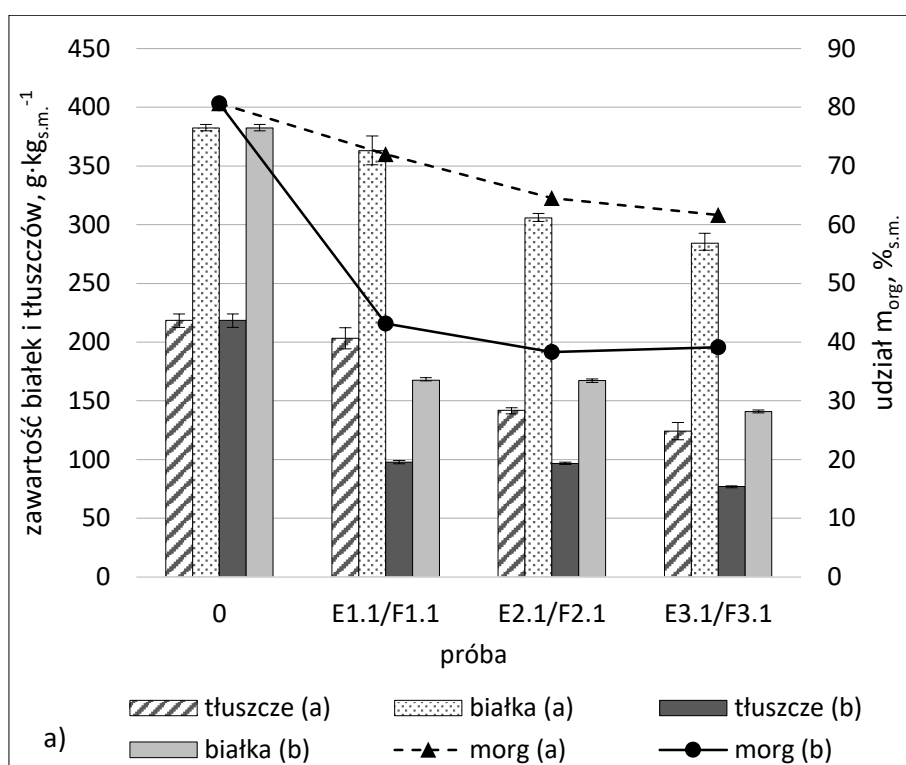
W odpadach po 1, 3 i 7 d stabilizacji oraz bezpośrednio po zakończeniu dozowania reagentów wykonano oznaczenia składu elementarnego pierwiastków C, N, H i S. Uzyskane wyniki również nie pozwoliły na określenie zależności pomiędzy zmianą składu odpadów w czasie stabilizacji. Udział poszczególnych pierwiastków zwiększał się lub zmniejszał, bez względu na czas trwania stabilizacji odpadów. Wyniki analizy elementarnej dla serii badawczych F1-F3 zestawiono w tabeli 30.

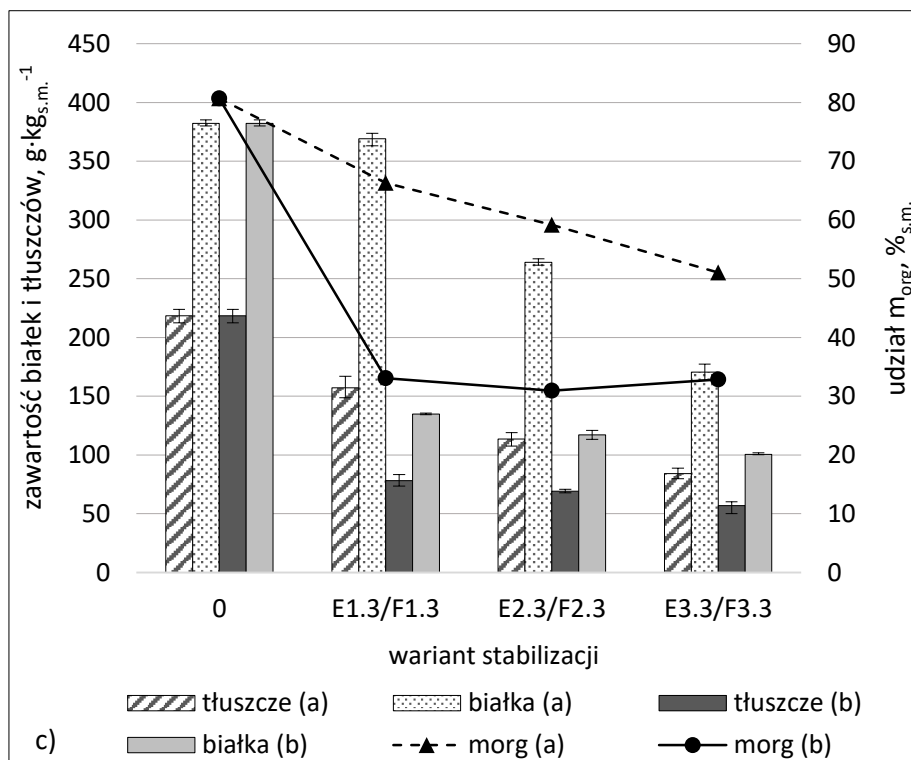
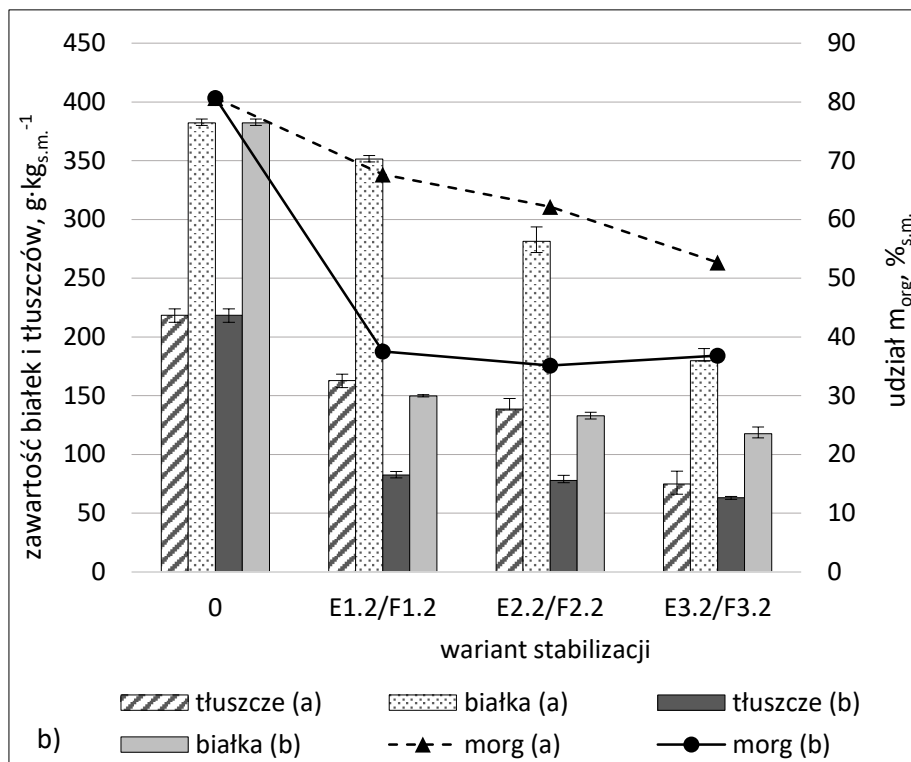
Tabela 30. Wyniki składu elementarnego odpadów surowych i po stabilizacji w seriach badawczych F1-F3 po upływie 1, 3 i 7 d oraz bezpośrednio po zakończeniu dozowania reagentów (0 d).

Próba	Czas d	N	C	H	S	Próba	%				Próba	%			
							N	C	H	S		N	C	H	S
F.1c	0	2,4	17,1	3,9	12,5	F2.c	1,9	22,9	4,7	13,1	F3.c	1,8	13,6	3,4	13,1
	1	2,6	17,7	3,9	12,2		1,9	23,4	4,8	12,9		1,8	13,9	3,4	13,0
	3	2,4	17,4	4,3	11,5		1,8	24,1	4,0	12,1		1,7	13,0	3,7	11,8
	7	2,4	17	3,9	11,5		2,3	24,2	5,5	11,6		1,9	13,8	3,6	12,7
F1.1b	0	2,4	27,1	6,1	10,7	F1.2b	2,4	15,9	3,9	10,3	F1.3b	1,8	12,8	4,0	12,2
	1	2,7	28,3	5,9	10,4		2,6	16,0	3,2	10,7		2,0	14	3,5	11,9
	3	2,6	28	5,9	10,5		2,2	14,8	4,0	11,1		1,9	13,3	3,6	12,3
	7	2,6	27,9	6,3	10,7		2,1	13,1	5,6	11,9		1,8	13,0	3,8	11,8
F2.1b	0	2,5	16,8	4,0	11,4	F2.2b	1,9	13,9	3,8	12,0	F2.3b	1,7	11,5	3,6	12,7
	1	2,6	17,8	3,7	12,8		2,0	13,9	3,7	12,0		2,0	12,9	3,0	13,1
	3	2,6	17,6	4,1	12,2		2,0	13,8	3,7	11,8		1,9	12,7	2,8	13,5
	7	2,4	16,8	3,8	11,7		2,1	14,7	3,3	12,4		1,6	11,6	3,9	13,2
F3.1b	0	2,0	13,7	3,7	11,5	F3.2b	1,8	12,0	3,3	12,7	F3.3b	1,4	10,1	3,4	12,8
	1	2,0	14,1	3,5	12,0		1,7	12,3	3,2	13,2		1,5	10,9	3,3	13,6
	3	2,2	14,6	3,9	11,7		1,8	12,6	3,1	13,7		1,7	11,5	2,8	13,8
	7	2,1	14,5	3,4	11,6		1,9	12,8	2,9	13,8		1,6	10,9	2,7	14,2

12.2.2. Porównanie wyników stabilizacji odpadów uzyskanych dla samodzielnego zastosowania siarczanu żelaza II oraz w procesie Fentona z utleniaczem w postaci nadtlenu wapnia

Jak pokazano w rozdziale 11 w seriach badawczych D i E nie wykazano znaczących różnic pomiędzy efektywnością uzyskiwaną w wyniku stabilizacji z samodzielnym zastosowaniem siarczanu żelaza II oraz zastosowaniem obu reagentów reakcji Fentona – jedynie dla 3. z 6. przeprowadzonych serii badawczych odnotowano wzrost ubytku masy organicznej w procesie utleniania o wartości w zakresie od 2,6 do 12,8%. Celowym zatem wydało się porównanie wyników uzyskanych w serii badawczej F (z użyciem CaO_2 jako alternatywnego utleniacza w reakcji Fentona) z efektami samodzielnego stosowania $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (seria badawcza E w wariacie „a”). Zawartość białek i tłuszczów oraz udział masy organicznej w odpadach po stabilizacji z samodzielnym zastosowaniem siarczanu żelaza II oraz w procesie Fentona (przy dawkowaniu CaO_2) przedstawiono na rysunku 24.





Rysunek 24. Zawartość białek i tłuszczów oraz udział masy organicznej w odpadach po stabilizacji z samodzielnym zastosowaniem siarczanu żelaza II w seriach badawczych E1-E3 (a) oraz w procesie Fentona w seriach badawczych F1-F3 (b) dla dawki CaO_2 równej: a) $710 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$, b) $936 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ i c) $1135 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$.

Zawartość białek i tłuszczów w odpadach po stabilizacji z samodzielnym zastosowaniem siarczanu żelaza II była znacznie wyższa niż w przypadku stabilizacji w procesie z użyciem reagentów reakcji Fentona. W obu wariantach procesu ubytek białek zwiększał się wraz ze wzrostem zastosowanych dawek reagentów chemicznych, a w obrębie stałej dawki CaO_2 wraz ze wzrostem dawki jonów Fe^{2+} . Największy wzrost rozkładu białek względem wariantu stabilizacji „a” (bez dawkowania utleniacza) odnotowano w serii badawczej F1. Dla prób F1.1b, F1.2b i F1.3b zawartość białek była odpowiednio o 196, 202 i 234 $\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ niższa niż w równoległych próbach w wariacie procesu z samodzielnym zastosowaniem siarczanu żelaza II. Dla pozostałych serii badawczych największe rozbieżności pomiędzy zawartością białek uzyskaną w wariacie „a” i „b” stabilizacji odnotowano dla prób F2.2b i F3.1b.

Zależności pomiędzy zawartością tłuszczów w odpadach po stabilizacji w wariacie „a” i „b” były analogiczne do zależności zaobserwowanych dla końcowej zawartości białek. Największe dysproporcje pomiędzy obniżeniem zawartości tłuszczów uzyskiwanym w procesie z dawkowaniem utleniacza i katalizatora oraz przy samodzielnym zastosowaniu siarczanu żelaza II odnotowano dla serii badawczej F1 i wynosiły one od 79 do 105 $\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$. Następnie, wraz ze wzrostem zastosowanej dawki $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, różnice pomiędzy zawartością tłuszczów w obu procesach zmniejszały się i w wariacie F3.2 wynosiły 12 $\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$.

Udział masy organicznej odpadów stabilizowanych z wykorzystaniem reakcji Fentona kształtował się na zbliżonym poziomie bez względu na zastosowaną dawkę katalizatora reakcji i wynosił odpowiednio od 43,2 do 38,3%_{s.m.} dla dawki CaO_2 równej 709 $\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$, od 37,5 do 35,1%_{s.m.} dla dawki CaO_2 równej 936 $\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ oraz od 35,5 do 31,0%_{s.m.} dla dawki CaO_2 równej 1135 $\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$. Dla każdej dawki CaO_2 udział masy organicznej był najniższy dla serii F2, tj. stosunku wagowego $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ równego 6:10. Odwrotną tendencję zaobserwowano dla procesu stabilizacji z samodzielnym zastosowaniem siarczanu żelaza II, gdzie skuteczność rozkładu frakcji organicznej zwiększała się wraz ze wzrostem zastosowanej dawki $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Dzięki temu różnice pomiędzy obniżeniem udziału frakcji organicznej w wariacie stabilizacji „a” i „b” zmniejszały się wraz ze wzrostem dawki jonów Fe^{2+} i każdorazowo były najmniejsze dla serii badawczej F3, gdzie wynosiły od 22,5 do 15,9 pp. Dla serii badawczej F1 różnice te wynosiły od 33,3 do 28,9 pp.

12.2.3. Porównanie wyników stabilizacji odpadów uzyskanych w procesie Fentona z utleniaczem w postaci nadtlenu wapnia oraz dla samodzielnego zastosowania utleniacza

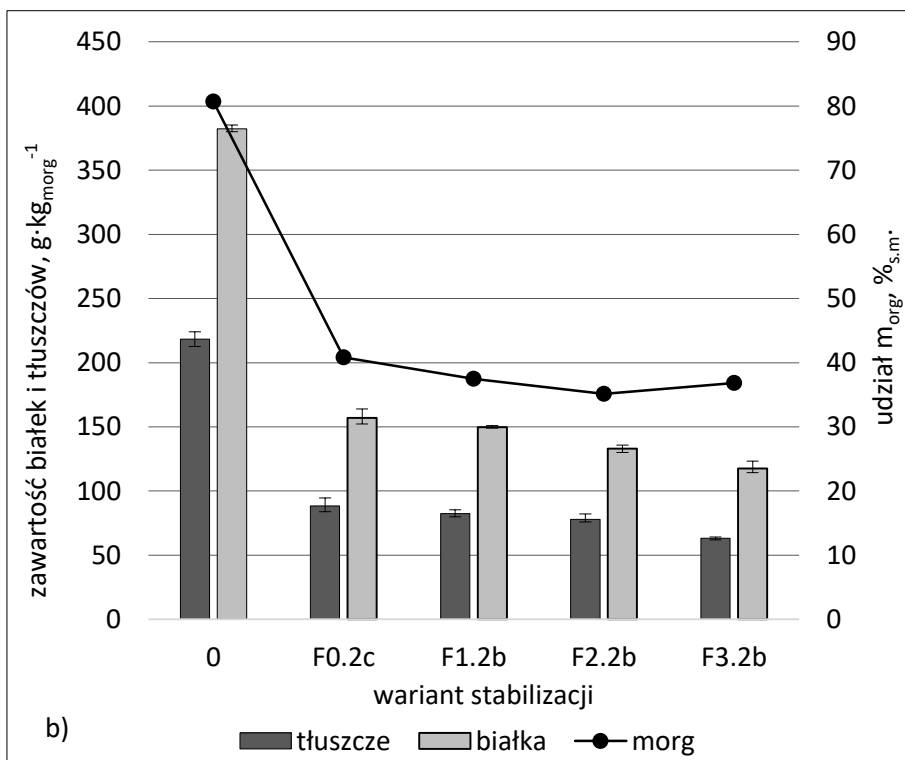
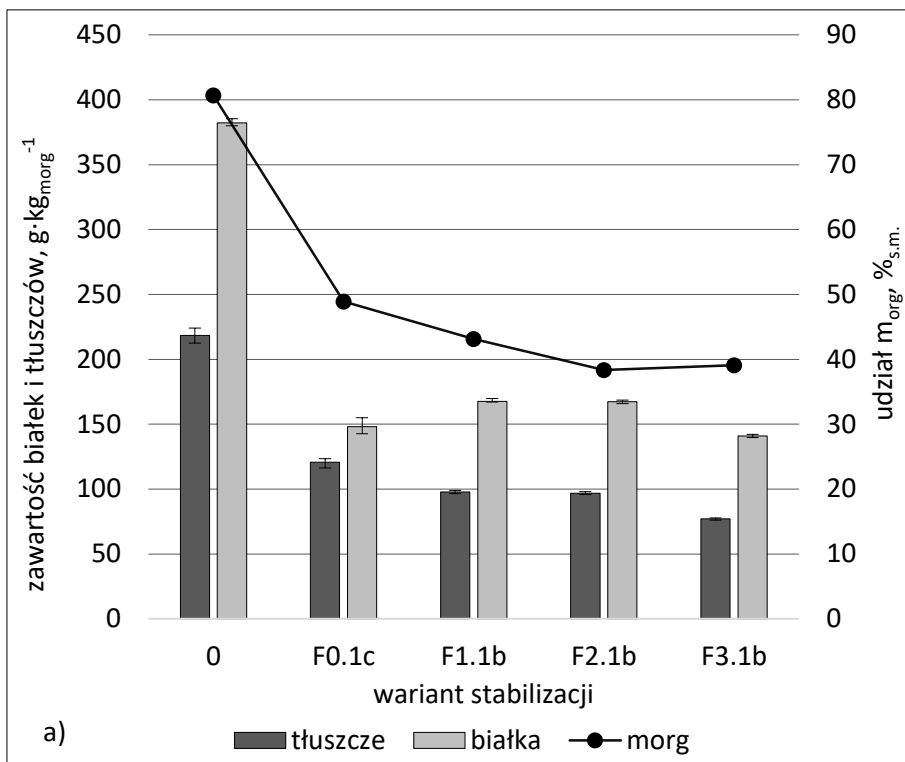
Badania kontrolne z samodzielnym zastosowaniem utleniacza (H_2O_2) w serii badawczej E nie skutkowały znaczącym ubytkiem masy organicznej odpadów, a analiza składu elementarnego wykazała nieznaczne różnice pomiędzy udziałem C, N, H i S w odpadach surowych pr_3 , oraz odpadach po aplikacji H_2O_2 . Analogiczne analizy kontrolne dla utleniacza w postaci nadtlenu wapnia wykonano również w serii badawczej F0 - do odpadów dodano wyznaczone dawki CaO_2 , a następnie materiał zakwaszono do $pH \sim 3,5$ (wariant „c”).

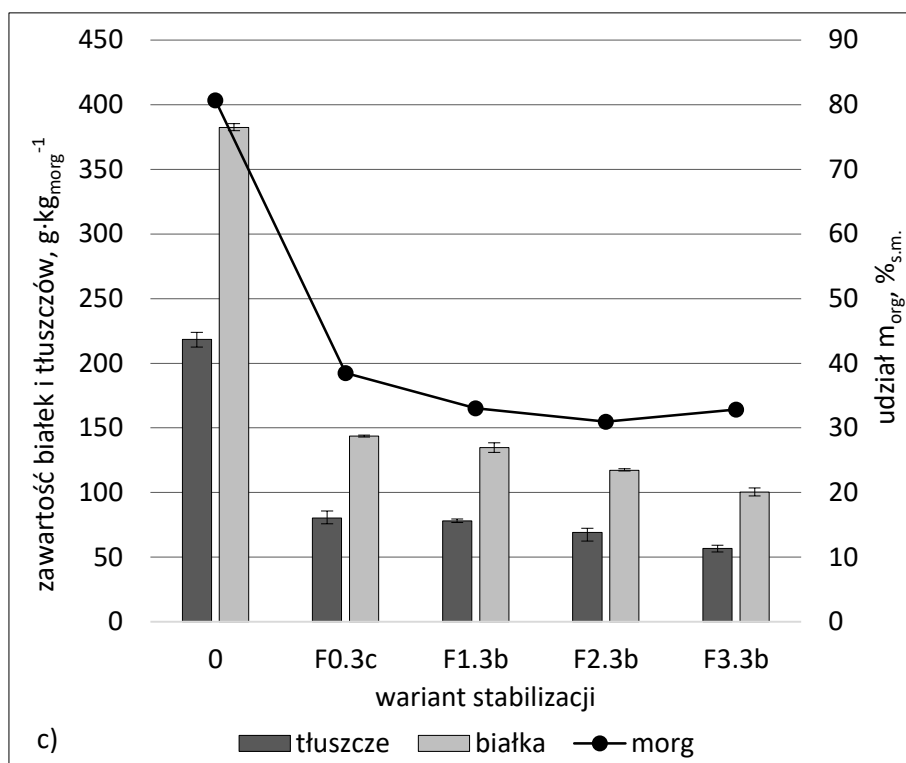
W wyniku dodania utleniacza doszło do obniżenia uwodnienia odpadów. Dla każdej z dawek utleniacza uwodnienie odpadów zmniejszało się w kolejnych dniach stabilizacji i było najniższe po 7 d procesu. Najniższe uwodnienie odpadów dla dawek CaO_2 równych 709, 936 i 1135 $g \cdot kg_{morg}^{-1}$ wynosiło kolejno 66,3, 62,6 i 57,5%. Dla tych samych dawek utleniacza w wariacie stabilizacji „b” (z wykorzystaniem obu reagentów reakcji Fentona) pomimo dodania dodatkowej objętości wody, uwodnienie odpadów po 7 d było niższe i dla poszczególnych dawek CaO_2 w próbach F3.1b, F3.2b i F2.3b wynosiło kolejno 64,0, 61,2 i 57,0%. Szczegółowe wartości uwodnienia odpadów po stabilizacji w wariacie „c” przedstawiono w tabeli 31.

Tabela 31. Uwodnienie odpadów w próbach po dodaniu CaO_2 w kolejnych dniach stabilizacji.

Próba	Uwodnienie, %			
	0 d	1 d	3 d	7 d
F0.1c	67,7	67,2	66,7	66,3
F0.2c	68,5	67,0	63,1	62,6
F0.3c	65,1	64,1	58,2	57,5

Porównanie składu odpadów po 1 d stabilizacji uzyskanego w wyniku samodzielnego zastosowania utleniacza oraz z wykorzystaniem obu reagentów reakcji Fentona przedstawiono na rysunku 25.





Rysunek 25. Zawartość białek i tłuszczów oraz udział masy organicznej w odpadach po 1 d stabilizacji w serii badawczej F z samodzielnym zastosowaniem utleniacza (c) oraz przy wykorzystaniu obu reagentów reakcji Fentona (b) dla dawki CaO₂ równej: a) 709 g·kg_{morg}⁻¹, b) 936 g·kg_{morg}⁻¹ i c) 1135 g·kg_{morg}⁻¹.

Wyniki przedstawione na rysunku 25 pokazują, że samodzielne zastosowanie CaO₂ skutkowało osiągnięciem znaczącej efektywności mineralizacji frakcji organicznej, która zwiększała się wraz ze wzrostem dawki utleniacza. Zastosowanie obu reagentów reakcji Fentona pozwoliło jednak na zwiększenie stopnia rozkładu związków organicznych, wyrażanych ubytkiem masy organicznej, dla każdej z zastosowanych dawek utleniacza. Obniżenie udziału masy organicznej odpadów w najlepszym wariantcie procesu pogłębionego utleniania (seria F2) względem samodzielnego zastosowania utleniacza dla dawek CaO₂ równych 709, 936 i 1135 g·kg_{morg}⁻¹ wyniosło odpowiednio 10,6, 5,7 i 7,5 pp., co stanowiło wzrost ubytku m_{org} o odpowiednio 13,1, 7,1 i 9,3%. Dla każdej dawki utleniacza wzrost stężenia siarczanu żelaza II skutkowało obniżeniem zawartości tłuszczów. W przypadku białek takiej zależności nie zaobserwowano jedynie dla dawki CaO₂ równej 709 g·kg_{morg}⁻¹, gdzie w próbach F1.1b i F2.1b stwierdzono ich zawartość o 19 g·kg_{s.m.}⁻¹ wyższą niż w próbie F0.1c z samodzielnym zastosowaniem CaO₂.

Dla odpadów po 1 d stabilizacji w serii badawczej F w wariantcie „b” i „c” procesu wykonano oznaczenie składu elementarnego pierwiastków C, N, H i S. Wyniki zestawiono w tabeli 32.

Tabela 32. Skład elementarny pierwiastków w odpadach surowych i po 1 d stabilizacji w serii badawczej F0 z samodzielnym zastosowaniem utleniacza (wariant „c”) oraz seriach F1-F3 po procesie Fentona (wariant „b”).

Próba	N, %	C, %	H, %	S, %
Przed stabilizacją	6,5	42,8	6,5	0,4
F0.1c	2,6	17,7	3,9	12,2
F1.1b	2,7	28,3	5,9	10,4
F2.1b	2,6	17,8	3,7	12,8
F3.1b	2,0	14,1	3,5	12,0
F0.2c	1,9	23,4	4,8	12,9
F1.2b	2,6	16,0	3,2	10,7
F2.2b	2,0	13,9	3,7	12,0
F3.2b	1,7	12,3	3,3	13,2
F0.3c	1,8	13,9	3,4	13,0
F1.3b	2,1	14,0	3,5	11,9
F2.3b	2,0	12,9	3,1	13,1
F3.3b	1,5	10,9	3,3	13,6

Zmiany składu elementarnego pierwiastków stabilizowanych w serii badawczej F były podobne do zależności uzyskanych w seriach badawczych D i E. Udział węgla, azotu i wodoru w odpadach po stabilizacji był niższy, a udział siarki wyższy niż w odpadach surowych.

Udział węgla w próbach F1.1b i F1.3b był wyższy o odpowiednio 4,9 i 0,1 pp. względem prób po stabilizacji z samodzielnym zastosowaniem utleniacza. W pozostałych próbach udział węgla zmniejszał się wraz ze wzrostem zastosowanej dawki siarczanu żelaza II. Najniższy udział węgla w odpadach po 1 d stabilizacji odnotowano dla prób F3.3b i F3.2b. W przypadku wodoru jedynie dla próby F1.1b odnotowano jego znacząco wyższy udział w odniesieniu do wariantu stabilizacji z samodzielnym zastosowaniem CaO_2 . Dla dawki utleniacza równej $936 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ udział azotu był najwyższy dla odpadów w serii F0.2c. Dla dawek CaO_2 wynoszących 709 i $1135 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ wyższy udział azotu w odpadach względem stabilizacji w wariantcie „c” odnotowano kolejno dla 3. i 2. prób po procesie utleniania. Udział siarki dla najmniejszej dawki CaO_2 był najwyższy dla serii badawczej F2. Dla dawek utleniacza równych $936 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ i $1135 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ najwyższy udział siarki stwierdzono w odpadach w serii F3. W próbach stabilizowanych jedynie CaO_2 również odnotowano wysoki udział siarki spowodowany dozowaniem znacznych objętości H_2SO_4 , jako reagenta korygującego pH.

12.3. Dyskusja wyników

Celem badań zrealizowanych w serii badawczej F było określenie wpływu zastosowania CaO_2 , jako alternatywnego utleniacza reakcji Fentona, na skuteczność stabilizacji odpadów. Uzyskane wyniki badań analizowano indywidualnie oraz w porównaniu z efektywnością stabilizacji uzyskiwaną w klasycznej reakcji Fentona oraz w wyniku samodzielnego zastosowania $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i CaO_2 .

Uzyskane wyniki badań wykazały, że samodzielne zastosowanie siarczynu żelaza II skutkowało gorszą skutecznością rozkładu związków organicznych względem procesu „ $\text{CaO}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ” w seriach badawczych F1-F3. W przypadku samodzielnego zastosowania utleniacza rozbieżności w wynikach względem procesu „ $\text{CaO}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ” były znacznie mniejsze.

Wysoka efektywność stabilizacji frakcji organicznej w wariacie z samodzielnym zastosowaniem CaO_2 świadczy o zachodzących chemizmach mineralizacji. W wyniku kontaktu z wodą nadtlenek wapnia ulega dysocjacji na drodze dwóch chemizmów (reakcje 37 i 38) prowadzących do powstawania H_2O_2 i/lub O_2 oraz $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Liczne doniesienia literaturowe wykazały, że nadtlenek wodoru, będący produktem rozkładu CaO_2 , jest czynnikiem utleniającym związki organiczne [89], [90], [150], [151]. Badania przeprowadzone w serii badawczej E0 z samodzielnym zastosowaniem H_2O_2 nie wykazały jednak zauważalnej efektywności rozkładu frakcji organicznej. Prawdopodobnie więc to obecność jonów Ca^{2+} inicjowała procesy fizykochemicznej przemiany frakcji organicznej zachodzące podczas realizowanych procesów stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego. W wyniku rozkładu CaO_2 powstaje wodorotlenek $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Jak podaje Marcinkowski [16] w czasie przetwarzania osadów ściekowych wodorotlenkiem wapnia dochodzi do szeregu reakcji chemicznych z substratami organicznymi i nieorganicznymi, prowadzących do zmian składu chemicznego osadów. Można więc przypuszczać, że podobne procesy zachodzą w procesie stabilizacji frakcji organicznej odpadów z przemysłu mięsnego.

W początkowej fazie procesu dozowania reagentów, tj. bezpośrednio po dodaniu CaO_2 , odpady ulegały silnej alkalizacji. Orientacyjne pomiary wartości pH w odpadach po dodaniu każdej z dawek utleniacza wykazały wartości > 12 . Warunki te utrzymywały się przez co najmniej 10 min – do momentu rozpoczęcia procesu zakwaszania odpadów, jak również w pierwszych minutach stopniowego procesu korekty pH. W takich warunkach mogło dochodzić do wzmożonego rozkładu białek i tłuszczów. Jak podaje literatura [16] w środowisku silnie alkalicznym dochodzi do denaturacji

białek, tj. trwałego zniszczenia ich struktury oraz aktywności biologicznej. Poza denaturacją wysokie stężenie jonów OH^- powoduje również hydrolizę wiązań peptydowych i hydrolizę amidów. Wzmoczona hydroliza białek przyczynia się do ich fragmentacji do krótszych łańcuchów peptydowych i aminokwasów. Związki azotowe, powstające w wyniku rozkładu białek, peptydów i aminokwasów, w silnie alkalicznym środowisku przekształcają się w lotną formę $\text{NH}_3\uparrow$. Wodorotlenek wapnia powstający w wyniku rozkładu CaO_2 może prowadzić również do zmydlenia kwasów tłuszczowych będących produktem hydrolizy tłuszczów oraz katalizować dalszą hydrolizę tłuszczów prowadzącą do powstawania glicerolu i mydła wapniowego.

W stabilizacji z wykorzystaniem obu reagentów reakcji Fentona, tj. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i CaO_2 , stwierdzono wzrost efektywności pełnej mineralizacji związków organicznych względem wariantu „c” stabilizacji, tj. przy zastosowaniu jedynie CaO_2 . Największy wzrost ubytku masy organicznej równy 13,1% zaobserwowano dla prób z najniższą dawką CaO_2 wynoszącą $709 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$. Dla wariantu „b” stabilizacji odnotowano wzrost temperatury stabilizowanych odpadów, którego nie zaobserwowano przy wariacie stabilizacji z samodzielnym zastosowaniem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bądź CaO_2 . Wzrost temperatury stabilizowanych odpadów pozwala więc przypuszczać, że w wariacie „b” stabilizacji dochodziło do egzotermicznych reakcji katalizowanego rozkładu utleniacza. Wzrost skuteczności rozkładu frakcji organicznej w wariacie „b” stabilizacji potwierdza synergiczny efekt działania obu reagentów procesu i najprawdopodobniej świadczy o zajściu pogłębionego utleniania inicjowanego produktami autooksydacji jonów Fe^{2+} i/lub reakcji Fentona. Zrealizowane badania nie pozwalają jednak na jednoznaczną identyfikację zachodzących chemizmów mineralizacji frakcji organicznej. W celu dokładnego zidentyfikowania zachodzących chemizmów rozkładu frakcji organicznej konieczne byłoby przeprowadzenie dodatkowych badań, m.in. z wykorzystaniem „zmiataczy rodników”, czyli substancji hamujących procesy pogłębionego utleniania [140] oraz analiz polegających na bezpośrednim zastosowaniu $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Efektywność rozkładu związków organicznych uzyskiwana w procesie Fentona z użyciem CaO_2 jako alternatywnego utleniacza była znacznie wyższa w porównaniu do skuteczności procesu klasycznego. Ubytek masy organicznej odpadów w seriach badawczych F1-F3 wynosił od 39,4 do 61,6%, gdzie dla równoległej serii E1-E3 wynosił od 15,7 do 51,1%. Wysoka efektywność rozkładu związków organicznych w wariacie F stabilizacji została osiągnięta dla dawek reagentów wyznaczonych w odniesieniu do klasycznej reakcji Fentona.

Jednym z powodów zmiany źródła tlenu w procesie stabilizacji odpadów było zastosowanie utleniacza o małej rozpuszczalności. Przewidywano, że w wyniku powolnej dysocjacji CaO_2 i stopniowego rozkładu związków organicznych skuteczność procesów będzie się zwiększać

w kolejnych dniach stabilizacji, czego jednak nie zaobserwowano. Jak podaje literatura [61], [89] czas rozkładu CaO_2 jest bezpośrednio związany z odczynem środowiska reakcji. Badania rozkładu CaO_2 w wodzie o pH w zakresie od 12,0 do 6,0 wykazały [61], że wraz ze spadkiem wartości pH czas potrzebny do pełnego rozkładu dawki CaO_2 zmniejszył się z 62 d do 4 h. W zrealizowanych badaniach w trakcie procesu stabilizacji, w celu zapewnienia korzystnych warunków do prowadzenia reakcji Fentona, utrzymywano kwasowy odczyn odpadów, co mogło spowodować przyspieszenie rozkładu CaO_2 . Ww. zależności były możliwą przyczyną nie stwierdzenia wzrostu efektywności rozkładu frakcji organicznej w kolejnych dniach od zakończenia procesu stabilizacji.

Dużą korzyścią wynikającą z zastosowania CaO_2 jest znaczące zmniejszenie uwodnienia odpadów. Zmniejszenie uwodnienia miało miejsce w każdym wariantcie stabilizacji odpadów, jednak największy ubytek wody w odpadach odnotowano dla serii badawczej F w wariantcie „b”. Dla każdej serii badawczej uwodnienie zmniejszało się wraz ze wzrostem zastosowanych dawek reagentów chemicznych, a w wariantcie „b” i „c” również wraz ze upływem kolejnych dni stabilizacji. W tabeli 33 zestawiono najmniejsze wartości uwodnienia odpadów po 1 d lub 7 d stabilizacji w poszczególnych wariantach stabilizacji dla wybranej serii badawczej.

Tabela 33. Uwodnienie odpadów w serii badawczej E3 (wariant „a”), F3 (wariant „b”) i F0 (wariant „c”) po 1 d (u_{1d}) lub 7 d (u_{7d}) stabilizacji.

Próba	u_{1d} , %	Próba	u_{7d} , %	próba	u_{7d} , %
E3.1a	82,5	F3.1b	64,0	F0.1c	66,3
E3.2a	78,9	F3.2b	61,2	F0.2c	62,6
E3.3a	74,1	F3.3b	57,0	F0.3c	57,5

Wyniki przedstawione w tabeli 33 wykazują, że zastosowanie nadtlenu wapnia w wariantcie „b” i „c” stabilizacji skutkowało znaczącym zwiększeniem ubytku wody względem prób z samodzielnym zastosowaniem siarczanu żelaza II. Ubytek wody następował m.in. w wyniku hydratacji CaO_2 oraz parowania wywołanego kumulacją ciepła, będącego produktem reakcji zobojętniania oraz procesów katalizowanego rozkładu utleniacza [152]. Spadek uwodnienia mógł być również częściowo efektem dodania reagentów procesu w postaci stałej. Zawartość wody w wariantcie „b” procesu mogła być najniższa ze względu na dodanie dwóch reagentów stałych. Jak podaje literatura [153] wodorotlenek wapnia, powstający w wyniku rozkładu CaO_2 , w środowisku wodnym ulega powolnemu, nieodwracalnemu procesowi wiązania z CO_2 dostępnym w atmosferze do bardzo słabo rozpuszczalnej

formy węglanowej CaCO_3 , zgodnie z równaniem reakcji (39). Jony Ca^{2+} mogą reagować również z jonami wodorowęglanowymi (HCO_3^-) zgodnie z równaniem reakcji (40) [154]. Zmiana struktury odpadów po zastosowaniu CaO_2 mogła być efektem zajścia wszystkich ww. chemizmów i procesów fizycznych.



W procesie utleniania dla każdej z dawek utleniacza największy stopień mineralizacji frakcji organicznej odnotowano w serii F2, tj. dla dawki CaO_2 pozwalającej na zachowanie stosunku wagowego $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ równego 6:10. Brak poprawy efektywności procesu wraz ze wzrostem dawki katalizatora w serii F3 może dowodzić, że zwiększona ilość jonów Fe^{2+} w tym wariacie procesu nie przyczynia się do intensyfikacji zachodzących procesów mineralizacji frakcji organicznej. Jak podaje Barbusiński [62], [63] zalecany stosunek wagowy $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ mieści się w przedziale od 1:10 do 10:10, a po przekroczeniu granicznego stężenia zwiększanie dawki katalizatora staje się nieefektywne. Możliwe więc, że w zmodyfikowanym wariacie reakcji Fentona do utleniania związków organicznych wymagane jest niższe stężenie katalizatora niż w procesie klasycznym, gdzie dla stosunku wagowego $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ równego 12:10 odnotowano wzrost skuteczności procesu względem wartości 6:10.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

13. Podsumowanie

Szczegółowe wyniki i wnioski z przeprowadzonych badań wraz z ich dyskusją zawarto w rozdziałach 9.3, 10.3, 11.3 i 12.3. W niniejszym rozdziale zawarto najważniejsze rezultaty pracy, które odnoszą się bezpośrednio do postawionej tezy.

Niniejsza praca obejmowała podjęcie próby stabilizacji stałych odpadów z przemysłu mięsnego w procesie Fentona. Głównym celem badań było określenie skuteczności stabilizacji odpadów uzyskiwanej w procesie pogłębionego utleniania mierzone m.in. poprzez ubytek masy organicznej odpadów oraz obniżenie zawartości białek i tłuszczów.

Jak opisano w rozdziale 4. reakcja Fentona, jako jedna z metod AOPs, jest szeroko stosowana w technologiach ochrony środowiska. Proces ten najczęściej wykorzystuje się do oczyszczania wody i ścieków lub kondycjonowania silnie uwodnionych osadów ściekowych. W literaturze brakuje doniesień dotyczących wykorzystania reakcji Fentona do stabilizacji odpadów stałych lub półstałych o wysokim udziale masy organicznej. Ideą przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy badań było wykorzystanie procesów rodnikowych, z powodzeniem stosowanych w ciekłych lub silnie uwodnionych substratach, do rozkładu związków organicznych zawartych w stałych odpadach z przemysłu mięsnego. Odpady stanowiące materiał badawczy charakteryzowały się wysokim udziałem masy organicznej, której głównymi składnikami były białka i tłuszcze. Podatność białek i tłuszczów na autooksydację opisana w rozdziale 4.7 pozwalała przypuszczać, że ich rozkład inicjowany procesami pogłębionego utleniania jest możliwy.

Zakres i kierunek zrealizowanych badań był efektem wyników uzyskiwanych w poszczególnych seriach badawczych. Główną zaobserwowaną zależnością, która ukształtowała dalszy przebieg badań, był brak znaczącego zwiększenia efektywności stabilizacji odpadów uzyskiwanej przy samodzielnym zastosowaniu siarczanu żelaza II oraz przy wykorzystaniu obu reagentów reakcji Fentona w serii badawczej C. Potwierdzenie oraz wyjaśnienie tej zależności stało się głównym celem dalszych badań realizowanych w seriach badawczych D, E i F.

Wykonane badania nie pozwalają jednoznacznie określić czynników stabilizujących frakcję organiczną odpadów. Jak wykazano w seriach badawczych D, E i F samodzielne zastosowanie wybranych reagentów reakcji Fentona skutkowało efektywnością stabilizacji zbliżoną do uzyskiwanej w wyniku wspólnego zastosowania utleniacza i katalizatora reakcji. Jak opisano w rozdziałach 11.3 i 12.3, na podstawie doniesień literaturowych oraz analizy uzyskanych wyników badań, mineralizacja

związków organicznych w poszczególnych wariantach stabilizacji była najprawdopodobniej indywidualnym lub synergicznym efektem:

- łańcuchowych chemizmów pogłębionego utleniania inicjowanych reakcją Fentona,
- łańcuchowych chemizmów pogłębionego utleniania inicjowanych autooksydacją jonów Fe^{2+} ,
- fizykochemicznych procesów destabilizacji, zbliżonych do koagulacji, inicjowanych zastosowaniem jonów Fe^{2+} ,
- procesów fizykochemicznych inicjowanych $\text{Ca}(\text{OH})_2$ będącym produktem rozkładu CaO_2 ,
- procesów fizykochemicznych zachodzących w silnie alkalicznym odczynie, w wypadku użycia CaO_2 jako utleniacza.

Identyfikacja zachodzących chemizmów rozkładu związków organicznych wymaga dalszych badań. Z technologicznego punktu widzenia sam chemizm zachodzącej stabilizacji jest zagadnieniem pobocznym i nie był celem niniejszej pracy.

Skuteczność rozkładu związków organicznych w większości przeprowadzonych wariantów badawczych zwiększała się wraz ze wzrostem dawek reagentów, a w szczególności wraz ze wzrostem dawek jonów Fe^{2+} . W próbach kontrolnych z samodzielnym zastosowaniem H_2O_2 oraz w odpadach jedynie silnie zakwaszonych, wykazano nieznaczny ubytek związków organicznych, który w analizie uzyskiwanej efektywności stabilizacji można uznać za pomijalnie mały.

Wstępne badania przeprowadzone w seriach badawczych A i B miały na celu określenie rzędu wielkości efektywności rozkładu frakcji organicznej uzyskiwanej w procesie pogłębionego utleniania odpadów. W 15. próbach badawczych w każdej serii przetestowano różne dawki reagentów procesu. Wykazano, że ubytek masy organicznej o:

- ponad 10% uzyskano kolejno dla 9. i 8. z 15. zrealizowanych prób stabilizacji w seriach badawczych A i B, co wymagało zastosowania dawki jonów Fe^{2+} równej odpowiednio co najmniej 75 i $100 \text{ g}\cdot\text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ oraz dawki utleniacza równej co najmniej $250 \text{ cm}^3\cdot\text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$,
- ponad 20% w obu seriach badawczych uzyskano dla 4. prób stabilizacji, co wymagało zastosowania dawki jonów Fe^{2+} równej co najmniej $200 \text{ g}\cdot\text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$ oraz dawki utleniacza równej co najmniej $500 \text{ cm}^3\cdot\text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$,
- ponad 30% uzyskano jedynie w jednej próbie serii A i dwóch próbach serii B, co wymagało zastosowania największych dawek reagentów chemicznych,

co wskazuje, że proces Fentona jako samodzielny chemizm stabilizacji nie pozwala na uzyskanie zadowalającego ubytku masy organicznej odpadów. Stwierdzono także, że pominięcie etapu wstępnego zakwaszenia odpadów w serii B nie wpłynęło negatywnie na uzyskiwaną efektywność

stabilizacji odpadów. W wyniku hydrolizy katalizatora reakcji dozowanego w postaci soli mocnego kwasu ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) dochodziło do samoistnego obniżenia odczynu stabilizowanych odpadów. Dla prób z największymi dawkami reagentów w serii B uzyskano wyższą skuteczność rozkładu związków organicznych, co mogło być spowodowane zapewnieniem korzystnych warunków odczynu środowiska reakcji. Wysoki ubytek białek i tłuszczów przy braku równoległej efektywności pełnej mineralizacji związków organicznych świadczy o ich częściowym rozkładzie do innych, organicznych form. W badaniach wykazano silnie egzotermiczny charakter reakcji dysocjacji utleniacza, który może przyczyniać się do promowania niekorzystnego rozkładu H_2O_2 do tlenu. Wysoka temperatura może mieć jednak korzystny wpływ na higienizację stabilizowanych odpadów. Wykazano również, że dla stałych dawek katalizatora zwiększenie dawki utleniacza nie skutkowało wzrostem skuteczności rozkładu związków organicznych.

W serii badawczej C, dla wybranych dawek reagentów z serii badawczych A i B, przeprowadzono stabilizację z modyfikowaniem wartości uwodnienia odpadów w zakresie od 79,0 do 88,5%. Wykazano, że zwiększenie uwodnienia odpadów ułatwia homogenizację materiału badawczego i reagentów procesu oraz zwiększa stopień rozkładu białek i tłuszczów - prawdopodobnie w wyniku ich wzmożonej hydrolizy. Większa objętość wody nie przyczynia się jednak do wzrostu poziomu pełnej mineralizacji związków organicznych, powoduje natomiast znaczne zwiększenie objętości odpadów oraz intensyfikuje egzotermiczny charakter przebiegu zachodzących reakcji. W serii kontrolnej z samodzielnym zastosowaniem jonów Fe^{2+} dawkowanych w postaci $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ stwierdzono bardzo zbliżoną skuteczność rozkładu związków organicznych do efektywności uzyskanej dla eksperymentów z wykorzystaniem katalizatora i utleniacza.

Badania zrealizowane w seriach badawczych D i E polegały na porównaniu efektywności stabilizacji odpadów uzyskiwanej przy samodzielnym zastosowaniu siarczanu żelaza II oraz w procesie Fentona. W badaniach potwierdzono, że samodzielne zastosowanie katalizatora reakcji Fentona dozowanego w postaci $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ skutkuje rozkładem związków organicznych na zbliżonym poziomie do obserwowanego w procesie prowadzonym przy użyciu katalizatora i utleniacza. Wykazano, że w pewnych warunkach środowiska reakcji powolne dozowanie H_2O_2 może spowodować zwiększenie stopnia pełnej mineralizacji związków organicznych, najprawdopodobniej poprzez generowanie większej ilości rodników. Wykazano również, że zwiększenie uwodnienia odpadów nie jest równoznaczne ze zwiększeniem rozpuszczalności $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, co może być związane ze wzmożoną hydrolizą białek i tłuszczów, której produkty hamują hydrolizę siarczanu żelaza II. W wariacie stabilizacji z samodzielnym zastosowaniem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w serii badawczej D4, E3 i E4, przy bardzo wysokich dawkach reagenta, odnotowano przekroczenie jego rozpuszczalności. Przewiduje się, że w próbach tych ubytek masy organicznej odpadów mógł być częściowo zafałszowany poprzez

dodanie znacznych dawek stałego, nieorganicznego reagenta. Wyniki te nie powinny być rozpatrywane jako efekty procesów chemicznej stabilizacji. W tych samych seriach badawczych w wariancie z procesem pogłębionego utleniania odnotowano największy wzrost efektywności rozkładu związków organicznych względem samodzielnego zastosowania $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Badania zrealizowane w serii badawczej F polegały na porównaniu skuteczności stabilizacji odpadów uzyskanej we wcześniejszych seriach badawczych z wynikami stabilizacji dla procesu utleniania z wykorzystaniem alternatywnego utleniacza w postaci CaO_2 . Wykazano, że proces stabilizacji z alternatywnym źródłem tlenu skutkowało osiągnięciem pełniejszego rozkładu związków organicznych w porównaniu do klasycznej reakcji Fentona. W badaniach wykazano również, że samodzielne zastosowanie CaO_2 skutkowało uzyskaniem wysokiej efektywności mineralizacji związków organicznych, co było prawdopodobnie efektem procesów inicjowanych $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Wbrew założeniom nie wykazano zwiększenia skuteczności rozkładu związków organicznych w kolejnych dniach stabilizacji.

Dla porównania aspektów ekonomicznych procesu chemicznej stabilizacji odpadów wykonano orientacyjną analizę kosztów reagentów chemicznych potrzebnych do przeprowadzenia procesów. Analizę kosztów wykonano dla wariantu „a”, „b” i „c” stabilizacji dla serii badawczych E i F. W seriach tych badania przeprowadzono na tej samej grupie odpadów (pr_3) dzięki czemu uzyskane wyniki można poddać bezpośredniemu porównaniu. Analizę kosztów wykonano w przeliczeniu na kg_{morg} odpadów. Następnie, zakładając że odpady z przemysłu mięsnego zawierają około 79% wody, a udział masy organicznej stanowi około 80%_{s.m.}, wyliczono koszty reagentów potrzebnych do stabilizacji 1 tony odpadów. W analizach pomięto serię badawczą E4, dla której nadmiarowe stężenie jonów Fe^{2+} mogło przyczynić się do zaburzenia uzyskanych wyników. Koszty zakupu poszczególnych reagentów przyjęto zgodnie z aktualnymi katalogami cenowymi (<https://pol-aura.pl/>, www.sigmaaldrich.com, data dostępu 21.01.2022r.) i zestawiono w tabeli 34. Są to ceny odczynników o czystości czda. wykorzystywanych do analiz laboratoryjnych. W procesach stabilizacji odpadów na skalę przemysłową wykorzystywane byłyby odczynniki techniczne o mniejszej czystości, których koszty są niższe. Analizę kosztów poszczególnych wariantów stabilizacji w seriach badawczych E i F zawiera tabela 35.

Tabela 34. Koszty jednostkowe reagentów chemicznych.

Reagent	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	H_2O_2 (r-r 30%)	H_2SO_4 (r-r 96%)	CaO_2 (min. 75%)
Koszt jednostkowy, $\text{zł} \cdot \text{kg}^{-1}$; $\text{zł} \cdot \text{dm}^{-3}$	14,00	20,50	19,70	643,00

Tabela 35. Szacunkowa analiza kosztów reagentów chemicznych potrzebnych do realizacji poszczególnych wariantów stabilizacji odpadów.

wariant	dawki reagentów				analiza kosztów reagentów dla poszczególnych wariantów					
	FeSO ₄ ·7H ₂ O	H ₂ O ₂	CaO ₂	H ₂ SO ₄	E "a" (I)			E "b" (I+II)		
	g·kg _{morg} ⁻¹	cm ³ ·kg _{morg} ⁻¹	g·kg _{morg} ⁻¹	cm ³ ·kg _{morg} ⁻¹	koszt		ubytek m _{org}	koszt		ubytek m _{org}
	I	II	III	IV	zł·kg _{morg} ⁻¹	zł·tona _{odp.} ⁻¹	%	zł·kg _{morg} ⁻¹	zł·tona _{odp.} ⁻¹	%
E1.1	375	750	-	-	5,3	882	13,3	20,6	3465	22,7
E2.1	750	750			10,5	1764	24,8	25,9	4347	28,3
E3.1	1500	750			21,0	3528	29,2	36,4	6111	34,4
E1.2	500	1000			7,0	1176	20,0	27,5	4620	19,5
E2.2	1000	1000			14,0	2352	28,4	34,5	5796	30,0
E3.2	2000	1000			28,0	4704	43,0	48,5	8148	44,2
E1.3	625	1250			8,8	1470	22,0	34,4	5775	26,2
E2.3	1250	1250			17,5	2940	33,0	43,1	7245	35,3
E3.3	2500	1250			35,0	5880	45,5	60,6	10185	49,0
wariant	dawki reagentów				analiza kosztów reagentów dla poszczególnych wariantów					
	FeSO ₄ ·7H ₂ O	H ₂ O ₂	CaO ₂	H ₂ SO ₄	F "b" (I+III+IV)			F "c" (III+IV)		
	g·kg _{morg} ⁻¹	cm ³ ·kg _{morg} ⁻¹	g·kg _{morg} ⁻¹	cm ³ ·kg _{morg} ⁻¹	koszt		ubytek m _{org}	koszt		ubytek m _{org}
	I	II	III	IV	zł·kg _{morg} ⁻¹	zł·tona _{odp.} ⁻¹	%	zł·kg _{morg} ⁻¹	zł·tona _{odp.} ⁻¹	%
F1.1	375	-	709	620	473,4	79523	46,5	468	78641	39,4
F2.1	750		709	620	478,6	80405	52,5			
F3.1	1500		709	620	489,1	82169	51,5			
F1.2	500		936	930	627,2	105364	53,5	620	104188	49,4
F2.2	1000		936	930	634,2	106540	56,4			
F3.2	2000		936	930	648,2	108892	54,4			
F1.3	625		1135	1085	759,9	127668	59,0	751	126198	52,3
F2.3	1250		1135	1085	768,7	129138	61,6			
F3.3	2500		1135	1085	786,2	132078	59,3			

Szacunkowa analiza kosztów reagentów używanych w procesach chemicznej stabilizacji odpadów wykazała, że najniższe wartości uzyskuje się dla samodzielnego zastosowania $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oraz dla klasycznej reakcji Fentona. Wynika to z faktu, że zarówno siarczan żelaza II, jak i roztwór nadtlenu wodoru są tanimi reagentami. Akceptowalne koszty reagentów potrzebnych do stabilizacji 1 tony odpadów, wynoszące od około 900 do 1 500 zł, uzyskano dla wariantów procesu z samodzielnym zastosowaniem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pozwalających na uzyskanie ubytku masy organicznej odpadów w zakresie od ~13 do 22%. Dla wariantów z najwyższą efektywnością procesu (obniżenie udziału masy organicznej o co najmniej 45%), w wariantach z samodzielnym zastosowaniem siarczanu żelaza II oraz siarczanu żelaza II i nadtlenu wodoru, koszty reagentów potrzebnych do przetworzenia 1 tony odpadów wyniosłyby od około 5 900 zł do 10 200 zł. Ze względu na niewielkie różnice w skuteczności procesów stabilizacji w wariantach „a” i „b” oraz uwzględniając dodatkowe koszty wynikające z dozowania H_2O_2 , korzystnym ekonomicznie rozwiązaniem jest samodzielne stosowanie siarczanu żelaza II i ewentualne zwiększanie jego dawek w celu zwiększania efektywności procesu.

Koszty reagentów potrzebnych do stabilizacji odpadów w procesie wykorzystującym alternatywne źródło tlenu, ze względu na cenę utleniacza (CaO_2) oraz konieczność dozowania dużych objętości kwasu siarkowego, są bardzo wysokie i dla przetworzenia 1 tony odpadów wynoszą od 80 000 do 130 000 zł. W przeprowadzonych wariantach stabilizacji procesy pogłębionego utleniania w serii badawczej F charakteryzowały się największym ubytkiem masy organicznej i jako jedyne mogłyby zostać rozważone jako samodzielna metoda stabilizacji odpadów. Mankamentem tej wersji stabilizacji są jednak bardzo wysokie koszty reagentów.

Wykonana analiza kosztów reagentów potrzebnych do stabilizacji odpadów, uwzględniająca konieczność stosowania dużych dawek reagentów potrzebnych do rozkładu związków organicznych, wykazała iż proponowany proces nie jest ekonomicznie atrakcyjny. Z tego względu proponowane procesy chemicznej stabilizacji odpadów mogą znaleźć zastosowanie jedynie jako wstępne procesy przetwarzania poprawiające skład odpadów lub jako doraźne metody awaryjne. Obniżenie kosztów chemicznej stabilizacji poprzez zastosowanie odczynników technicznych o mniejszej czystości lub reagentów będących np. odpadami z innych procesów technologicznych, mogłoby zwiększyć obszar stosowania analizowanych procesów stabilizacji.

14. Potencjalne kierunki zastosowania chemicznej stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego

Jak wykazano w zrealizowanych badaniach, w klasycznym wariantcie procesu Fentona zastosowanie dopiero bardzo wysokich dawek reagentów chemicznych skutkuje osiągnięciem zauważalnej skuteczności rozkładu związków organicznych. W procesie ze zmodyfikowanym źródłem

tlenu uzyskiwana efektywność procesu jest wyższa, jednak koszty odczynników są bardzo wysokie i prowadzenie procesu nawet w skali małego zakładu mogłoby być ekonomicznie nieuzasadnione. Z tego względu zbadana technologia chemicznej stabilizacji nie może zostać uznana za skuteczną, samodzielną metodę przetwarzania odpadów z przemysłu mięsnego.

14.1. Bezpośrednie zastosowanie procesów chemicznej stabilizacji

Jak przedstawiono we wcześniejszej części pracy, krajowy przemysł mięsny charakteryzuje się dużą decentralizacją, a dominującym typem przedsiębiorstw są mikro- i małe firmy. Duża liczba przedsiębiorstw wiąże się ze znacznym rozproszeniem miejsca powstawania odpadów poubojowych, które kierowane są do specjalnych zakładów przetwarzania ubocznych produktów pochodzenia zwierzęcego i unieszkodliwiania odpadów [134]. Bezpieczne magazynowanie i transport odpadów wymagają zapewnienia specjalnych warunków temperaturowych. Stosowana w zrealizowanych badaniach technologia stabilizacji odpadów może być traktowana jako awaryjne rozwiązanie technologiczne. W sytuacjach w których odpady poubojowe nie mogą zostać skierowane do odpowiednich zakładów przetwarzania lub też niemożliwe jest zapewnienie bezpiecznych warunków ich magazynowania, odpady można poddać wstępnej stabilizacji chemicznej, co zmniejszy ich podatność na niekontrolowany rozkład i wyeliminuje związane z nim uciążliwości środowiskowe. Realizacja procesu nie wymaga budowy skomplikowanej instalacji, a odczynniki chemiczne są łatwo dostępne. Chemiczna stabilizacja odpadów mogłaby stanowić doraźne rozwiązanie problemów technologicznych, które pojawiają się w funkcjonowaniu zakładów przemysłu mięsnego.

14.2. Wstępne przetwarzanie odpadów przed fermentacją

Jak opisano w rozdziale 3.4 pogłębione utlenianie może być metodą wstępnego przetwarzania odpadów organicznych przed dalszym przetwarzaniem w procesach fermentacji metanowej. Analiza danych literaturowych przedstawiona w rozdziale 2.4 wykazała, że skład odpadów z przemysłu mięsnego utrudnia przebieg procesu fermentacji. Produkty rozkładu białek i tłuszczów przyczyniają się do zaburzenia proporcji pomiędzy liczebnością populacji bakterii poszczególnych faz procesu i/lub prowadzą do ograniczenia aktywności bakterii odpowiedzialnych za produkcję biogazu [30], [54]. Loganath i wsp. [52] wskazują również na problemy związane z powstawaniem kożucha w procesie fermentacji odpadów o wysokiej zawartości tłuszczów. Z drugiej strony, białka i tłuszcze są związkami o wysokim potencjale energetycznym [51]. Ww. zależności powodują, że najczęściej stosowanym rozwiązaniem jest współfermentacja odpadów z przemysłu mięsnego z materiałem zawierającym łatwo biodegradowalną frakcję organiczną, np. z odpadami hodowlanymi, owocowo-warzywnymi lub

osadami ściekowymi. Badania prezentowane w literaturze wykazują, że korzystne efekty, takie jak zwiększenie produkcji biogazu oraz zwiększenie udziału metanu w biogazie, obserwuje się dla kilku- lub kilkunastoprocentowego udziału odpadów mięsnych w materiale wsadowym, jednak dodatek odpadów poubojowych każdorazowo skutkuje pogorszeniem jakości pofermentu [55], [56]. Sposobem na zniwelowanie negatywnego wpływu odpadów z przemysłu mięsnego na przebieg procesu fermentacji może być wstępna dezintegracja odpadów, powodująca częściowy rozkład organicznych polimerów białkowych i tłuszczowych [57].

Chemiczna stabilizacja, będąca przedmiotem zrealizowanych badań, wykazuje wysoki potencjał jako metoda wstępnej dezintegracji frakcji organicznej odpadów z przemysłu mięsnego. W badaniach wykazano, że odpady po procesie stabilizacji charakteryzowały się znacznie niższą zawartością białek i tłuszczów przy jednoczesnym niewielkim ubytku masy organicznej, co świadczy o fragmentacji i częściowym rozkładzie tych związków. Skierowanie wstępnie przetworzonych odpadów do fermentacji powinno zmniejszyć ilość powstających półproduktów organicznych, które hamują przebieg poszczególnych faz procesu. Wstępna dezintegracja mogłaby również pozwolić na zwiększenie udziału odpadów mięsnych we wsadzie do procesu fermentacji i do zwiększenia produkcji biogazu.

Przeprowadzone badania chemicznej stabilizacji odpadów wykazały, że odczyn odpadów po procesie jest silnie kwasowy. Jak podaje literatura [155] do efektywnego prowadzenia procesu fermentacji metanowej, a zwłaszcza poprawnego przebiegu metanogenezy, konieczne jest utrzymanie wartości pH materiału wsadowego na poziomie $> 6,5$. Wykorzystanie wstępnie przetworzonych chemicznie odpadów z przemysłu mięsnego jako wsadu do procesu fermentacji wymagałoby więc korekty ich odczynu.

Ważnym aspektem rozpatrywania procesu Fentona oraz chemicznej stabilizacji odpadów z samodzielnym zastosowaniem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, jako metod wstępnej dezintegracji odpadów z przemysłu mięsnego przed procesem fermentacji, jest zwiększenie zawartości siarki. Jak podaje literatura [156] siarka obecna w substracie procesu fermentacji występuje najczęściej na drugim stopniu utlenienia i w wyniku zachodzących procesów biochemicznych zostaje przekształcona w siarkowodór obecny w biogazie. Siarkowodór obniża jakość uzyskiwanego biogazu i ze względu na działanie korozyjne musi zostać usunięty w procesach odsiarczania. Co więcej, wolny siarkowodór po przekroczeniu granicznego stężenia może powodować zahamowanie procesu fermentacji – zwłaszcza metanogenezy. Działanie siarkowodoru jako „wewnętrznego” inhibitora procesu fermentacji jest ściśle związane z odczynem środowiska reakcji, który wpływa na formę jego występowania. Za graniczne dopuszczalne stężenie H_2S przyjmuje się wartość $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ [157].

W odpadach po badanym procesie chemicznej stabilizacji oprócz siarki obecne są również znaczne ilości żelaza, które jest jednym z podstawowych związków stosowanych do usuwania siarkowodoru z biogazu (41) [158]. Absorpcja siarkowodoru przez zawiązki żelaza Fe^{3+} może powodować jednocześnie utlenienie siarkowodoru do obojętnej dla procesu fermentacji siarki elementarnej (42). Sole żelaza można dozować bezpośrednio do komory fermentacyjnej, gdzie reagują one z siarkowodorem natychmiast po jego powstaniu. Czynnikiem wiążącymi siarkowodor mogą być również ligandy żelazowo-organiczne (43).



Na podstawie powyższych doniesień można przypuszczać, że żelazo obecne w odpadach po chemicznej stabilizacji może wiązać powstający siarkowodor, co nie przyczyni się do znaczącego pogorszenia jakości uzyskiwanego biogazu.

14.3. Wykorzystanie nawozowe

Badania analizy elementarnej częściowo ustabilizowanych odpadów wykazały znaczący udział węgla, azotu, wodoru i siarki. W odpadach przewiduje się również znaczącą obecność żelaza i tlenu, a dla odpadów po procesie stabilizacji z zastosowaniem CaO_2 dodatkowo znaczący udział wapnia. Ww. pierwiastki są uznawane za główne substraty pokarmowe i budulcowe oraz podstawowe makro- i mikroelementy niezbędne do prawidłowego wzrostu i plonowania roślin uprawnych [159]. Skład elementarny odpadów z przemysłu mięsnego potwierdza wysoki potencjał ich nawozowego wykorzystania. W tabeli 36 zestawiono średnie zapotrzebowanie wybranych gatunków roślin na podstawowe składniki odżywcze, potrzebne do wyprodukowania 1 tony plonu.

Tabela 36. Zapotrzebowanie na podstawowe składniki odżywcze potrzebne do wyprodukowania 1 tony plonu dla wybranych gatunków zbóż i roślin okopowych [159].

Gatunek	Składnik odżywczy, kg·t ⁻¹					
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Ca	S	Mg
Rzepak ozimy	55	24	60	45-55	14-15	10
Pszenica ozima	25	11	19	5	4	4
Jęczmień ozimy	24	11	22	7	3,5	4
Żyto ozime	22	10	22	5	3,5	4
Pszenżyto ozime	24	11	21	5	3,5	4
Burak cukrowy	4	1,5	6,5	1,1	0,8	1,5
Ziemniak	4	1,5	5,5	1,5	0,6	1
Kukurydza ziarno	28	12	30	10	4	10

Analiza informacji zawartych w tabeli 36 pokazuje, że reagenty dozowane do odpadów w procesie ich chemicznej stabilizacji stanowią pierwiastki niezbędne w odżywianiu roślin. Siarka jest substratem który zwiększa przyswajalność azotu, co bezpośrednio wpływa na zwiększenie plonowania roślin [160]. Siarka jest pobierana przez rośliny z gleby oraz jest asymilowana z atmosfery, jednak spadek emisji siarki w ostatnich latach zmniejszył znaczenie tego źródła substratu. Jak podaje literatura [161] straty siarki są wynikiem jej usuwania wraz z plonem oraz wymywania w głąb gleby i wynoszą rokrocznie od 30 do 130 kg·ha⁻¹. Wapń jest makroelementem który wspiera metabolizm azotu oraz warunkuje pobieranie przez roślinę wszystkich pozostałych składników odżywczych. Jego obecność w glebie inicjuje tworzenie struktury gruzełkowej, która poprawia natlenienie gleby i ułatwia odprowadzanie nadmiaru wody. Niedobory wapnia są szczególnie niebezpieczne dla upraw owoców i warzyw w których powodują m.in. pęknięcie owoców i suchą zgniliznę. Wapń, tak jak siarka, jest usuwany z gleby wraz z plonem i jego niedobory muszą być uzupełniane poprzez stosowanie nawozów mineralnych lub mineralno-organicznych [162].

W tabeli 36 nie zostało zawarte zapotrzebowanie roślin na żelazo, które ze względu na wysoką zawartość w glebie zazwyczaj nie jest dodatkowo dozowane w nawożeniu doglebowym. Niedobory żelaza mogą się jednak pojawiać w glebach lekkich piaszczystych oraz glebach węglanowych i alkalicznych. Niektóre rośliny, takie jak drzewa owocowe, warzywa, kukurydza, czy len, są szczególnie wrażliwe na niedobór żelaza. Żelazo pełni ważne funkcje w oddychaniu komórkowym i fotosyntezie (tworzenie chlorofilu) oraz bierze udział w tworzeniu lignin nadających roślinom odpowiednią strukturę i wytrzymałość. Niedobory żelaza powodują karlenie roślin, zamieranie pędów i gałęzi oraz

pojawienie się chlorozy liści, co skutkuje obniżeniem plonowania roślin. Z tego względu żelazo jest często stosowane w preparatach dolistnych [162].

Nawozowe wykorzystanie wstępnie ustabilizowanych odpadów z przemysłu mięsnego wymaga dalszych badań. Podstawową zależnością wymagającą określenia jest forma występowania siarki, wapnia i żelaza, która decyduje o ich dostępności dla roślin. W przypadku żelaza rośliny są w stanie pobierać je w formie jonowej (Fe^{2+} i Fe^{3+}) oraz w postaci chelatów. Siarka jest dostępna dla roślin w postaci siarkowodoru, dwutlenku siarki oraz anionu siarczanowego. Zgodnie z prawodawstwem unijnym [49] nawozy mogą zawierać siarkę i wapń jedynie w formie pierwiastkowej i/lub tlenkowej. Kolejnym ważnym aspektem stosowania odpadów w nawożeniu jest również określenie bezpieczeństwa mikrobiologicznego, tj. obecności mikroorganizmów chorobotwórczych i pasożytniczych oraz ich form przetrwalnikowych.

15. Wnioski

Na podstawie postawionej tezy, przeprowadzonych badań eksperymentalnych oraz analizy ich wyników można sformułować następujące wnioski końcowe:

- I. Pogłębione utlenianie i/lub inne współzachodzące procesy fizykochemiczne pozwalają na częściową stabilizację stałych odpadów z przemysłu mięsnego. Konieczność stosowania wysokich dawek reagentów chemicznych w celu uzyskania znaczącej efektywności stabilizacji odpadów oraz związane z tym koszty używanych reagentów pozwalają zdefiniować analizowane procesy stabilizacji jako metody wstępnego przetwarzania odpadów.
- II. W zrealizowanym procesie nie można jednoznacznie określić czynników stabilizujących frakcję organiczną odpadów z przemysłu mięsnego. Uzyskiwana skuteczność rozkładu związków organicznych mogła być wynikiem jednego lub kilku procesów inicjowanych samodzielnie bądź synergicznym działaniem reagentów procesu Fentona.
- III. Temperatura środowiska reakcji oraz początkowe uwodnienie odpadów mają wpływ na przebieg procesów stabilizacji. Gwałtowny wzrost temperatury odpadów może powodować obniżenie uzyskiwanej efektywności rozkładu związków organicznych. Dynamika zachodzących procesów dysocjacji i utleniania zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości wody w odpadach.
- IV. Hydroliza siarczanu żelaza II powoduje samoistne zakwaszenie stabilizowanych odpadów do wartości pH zalecanej do prowadzenia procesów pogłębionego utleniania. Pominięcie etapu wstępnego zakwaszenia odpadów nie wpływa niekorzystnie na uzyskiwany stopień rozkładu

związków organicznych, a w niektórych przypadkach pozwala na zwiększenie skuteczności ich pełnej mineralizacji.

- V. W porównaniu do klasycznej reakcji Fentona zastosowanie alternatywnego utleniacza w postaci nadtlenu wapnia pozwala na osiągnięcie wyższej efektywności stabilizacji odpadów. Modyfikacja ta wiąże się jednak ze znacznym wzrostem kosztów reagentów potrzebnych do realizacji procesu.

16. Dalsze kierunki badań

Realizacja badań przedstawionych w niniejszej pracy wykazała wiele zależności i zjawisk, których wyjaśnienie wymaga kontynuacji badań. Obecny stan wiedzy dotyczący wykorzystania reakcji Fentona i innych metod AOPs do przetwarzania stałych odpadów organicznych jest niewielki, co daje wiele możliwości badawczych.

Głównym kierunkiem dalszej realizacji badań jest rozpoznanie chemizmów odpowiedzialnych za stabilizację frakcji organicznej odpadów z przemysłu mięsnego. Badania te powinny obejmować m.in:

- przeprowadzenie stabilizacji z zastosowaniem zmiataczy rodników,
- przeprowadzenie stabilizacji z samodzielnym zastosowaniem $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Badania stabilizacji odpadów z wykorzystaniem CaO_2 wymagają uzupełnienia o analizy dla mniejszych dawek reagentów chemicznych.

Poziom mineralizacji związków organicznych uzyskany w zrealizowanych badaniach był niewystarczający do uznania procesu Fentona jako samodzielnej metody stabilizacji odpadów z przemysłu mięsnego. Przypuszcza się, że proces ten może zostać wykorzystany jako metoda wstępnego przetwarzania odpadów organicznych kierowanych w dalszym etapie do procesu fermentacji metanowej. Dalsze badania, określające potencjał procesów chemicznej stabilizacji jako metody wstępnego przetwarzania odpadów mięsnych, powinny obejmować:

- przeprowadzenie eksperymentów fermentacji i współfermentacji surowych odpadów mięsnych oraz odpadów po procesach chemicznej stabilizacji,
- określenie ilości siarki i żelaza obecnego w odpadach po chemicznej stabilizacji,
- określenie wpływu siarki i żelaza na jakość uzyskiwanego biogazu.

Potencjalnym kierunkiem zagospodarowania częściowo ustabilizowanych odpadów z przemysłu mięsnego jest wykorzystanie nawozowe. Jak wykazano w rozdziale 14. odpady po

stabilizacji w procesie Fentona zawierają makro- i mikroelementy niezbędne do prawidłowego wzrostu roślin. W celu określenia potencjału odpadów, jako substratu w produkcji nawozów oraz bezpieczeństwa ich nawozowego wykorzystania konieczne jest przeprowadzenie badań:

- mikrobiologicznych i parazytologicznych odpadów surowych i po stabilizacji,
- testów wegetacyjnych na wybranych roślinach wskaźnikowych.

LITERATURA

- [1] Europejski Urząd Statystyczny, „Treatment of waste by waste category, hazardousness and waste management operations”, 2021.
- [2] Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej 2021 poz. 779, *Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach*. 2021, ss. 1–241.
- [3] Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej 2020 poz. 10, *Rzporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów*. 2020, ss. 1–48.
- [4] Główny Urząd Statystyczny, „Ochrona środowiska 2021”, Warszawa, 2021.
- [5] J. Zarębska, „Gospodarka o obiegu zamkniętym drogą do zrównoważonego rozwoju”, *Systemy Wspomagania w Inżynierii Produkcji*, t. 6, nr 7, ss. 286–295, 2017.
- [6] V. I. Slaveykova, P. Couture, S. Duquesne, P. D. Hugues, W. Sánchez i P. D. Hugues, „Recycling, reuse, and circular economy: a challenge for ecotoxicological research”, *Environmental Science and Pollution Research*, t. 26, ss. 22097–22100, 2019.
- [7] Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L 300/1, *Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1069/2009 z dnia 21 października 2009 r. określające przepisy sanitarne dotyczące produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego, nieprzeznaczonych do spożycia przez ludzi, i uchylające rozporządzenie (WE) 1774/2002 (rozporządzenie o produktach ubocznych pochodzenia zwierzęcego)*, 2009.
- [8] E. Den Boer i A. Jędrzak, „Performance of mechanical biological treatment of residual municipal waste in Poland”, *E3S Web of Conferences*, t. 22, 2017.
- [9] B. Kołwzan, „Usuwanie zanieczyszczeń naftowych z gruntu metodą pryzmowania”, *Ochrona Środowiska*, t. 31, nr 2, ss. 3–10, 2009.
- [10] R. Poblete, „Incorporation of solar-heated aeration and greenhouse in grass composting”, *Environmental Science and Pollution Research*, t. 28, ss. 26807–26818, 2021.
- [11] Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej 2021 poz. 76, *Ustawa z dnia 10 lipca 2007r. o nawozach i nawożeniu*. 2007.
- [12] I. Tabrika, „Optimization of tomato waste composting with integration of organic feedstock”, *Environmental Science and Pollution Research*, t. 28, ss. 11356–12303, 2021.
- [13] A. Jędrzak, *Biologiczne przetwarzanie odpadów*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2008.
- [14] K. Kozłowski, J. Dach, A. Lewicki i M. Cieślik, „Parametry środowiskowe oraz procesowe fermentacji metanowej prowadzonej w trybie ciągłym (cstr)”, t. 50, ss. 153–160, 2016.
- [15] D. Jankowski i W. Żukowski, „Procesy termiczne jako metody redukcji odpadów z tworzyw sztucznych – badania wstępne w reaktorze ze złożem fluidalnym”, *Chemik*, nr 10, ss. 1041–1048, 2011.
- [16] T. A. Marcinkowski, *Przetwarzanie osadów ściekowych w procesie wapnowania*. Wrocław-Poznań: Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych Oddział Wielkopolski, 2010.
- [17] K. P. Banaszkiwicz, „Ocena właściwości fizykochemicznych zestalonych odpadów przemysłowych”, *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska : praca zbiorowa. T. 2*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2012, ss. 51–56.
- [18] S. Łaba, Red., *Straty i marnotrawstwo żywności w Polsce. Skala i przyczyny problemu*. Warszawa, 2020.
- [19] Y. Q. Yang, D. S. Shen, N. Li, D. Xu, Y. Y. Long i X. Y. Lu, „Co-digestion of kitchen waste and fruit-vegetable waste by two-phase anaerobic digestion”, *Environmental Science and Pollution*

- Research*, t. 20, nr 4, ss. 2162–2171, 2013.
- [20] H. Kumar, K. Bhardwa, R. Sharma, E. Nepovimova, K. Kuca, D.S. Dhanjal, R. Verma, P. Bhardwaj, S. Sharma i D. Kumar, „Fruit and Vegetable Peels : Utilization of High Value”, *Molecules*, t. 25, ss. 1–21, 2020.
- [21] T. Tarko, A. Duda-Chodak i A. Bebak, „Aktywność biologiczna wybranych wyłoków owocowych oraz warzywnych”, *Żywność Nauka Technologia Jakość*, t. 19, nr 4, ss. 55–65, 2012.
- [22] M. Kupryś-Caruk i R. Kołodziejki, „Przydatność kiszonych wyłoków z jabłek do produkcji biogazu”, *Postępy Nauki i Technologii Przemysłu Rolno-Spożywczego*, t. 69, nr 1, ss. 5–13, 2014.
- [23] A. E. Ghaly, V. V. Ramakrishnan, M. S. Brooks, S. M. Budge i D. Dave, „Fish processing wastes as a potential source of proteins, amino acids and oils: A critical review”, *Journal of Microbial and Biochemical Technology*, t. 5, nr 4, ss. 107–129, 2013.
- [24] I. Sówka, „Metody identyfikacji odorotwórczych gazów emitowanych z obiektów przemysłowych”, *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej*, nr 90, ss. 1–90, 2011.
- [25] K. Mroczek, S. Kucharyk, M. Rudy i J. R. Mroczek, „Możliwości zagospodarowania odpadów z przemysłu mięsnego w zgodzie z zasadami biogospodarki”, *Polish Journal for Sustainable Development*, t. 23, nr 2, ss. 73–80, 2019.
- [26] A. Sobczak i E. Błyszczek, „Kierunki zagospodarowania produktów ubocznych przemysłu mięsnego”, *Czasopismo Techniczne*, t. 4, ss. 142–151, 2009.
- [27] Główny Urząd Statystyczny, „Handel Zagraniczny Produktami Rolnymi w 2019r.”, Warszawa, 2020.
- [28] M. Karwowska, S. Łaba i K. Szczepański, „Food loss and waste in meat sector—why the consumption stage generates the most losses?”, *Sustainability*, t. 13, nr 11, 2021.
- [29] K. Moeller, „Meat and bone meal Improve project”, ss. 1–8, 2015. <https://orgprints.org/id/eprint/29505/1/moeller2015-factsheet-Meat-and-bone-meal.pdf>, data dostępu 01.02.2022r.
- [30] D. Hidalgo, J. M. Martín-Marroquín i F. Corona, „The effect of feed composition on anaerobic co-digestion of animal-processing by-products”, *Journal of Environmental Management*, t. 216, ss. 105–110, 2018.
- [31] Z. Sadecka i M. Suchowska-Kisielewicz, „Możliwość wykorzystania substratów organicznych w procesie fermentacji”, *Rocznik Ochrona Środowiska*, t. 18, ss. 400–413, 2016.
- [32] *Uchwała nr 88 Rady Ministrów z dnia 1 lipca 2016 r. w sprawie Krajowego planu gospodarki odpadami 2022.*
- [33] K. Jayathilakan, K. Sultana, K. Radhakrishna i A. S. Bawa, „Effect of char addition on anaerobic digestion of animal by-products : evaluating biogas production and process performance”, *Environmental Science and Pollution Research*, t. 27, ss. 24387–24399, 2020.
- [34] Główny Urząd Statystyczny, „Metodyka szacowania fizycznych rozmiarów produkcji zwierzęcej”, Warszawa, 2008.
- [35] K. Jayathilakan, K. Sultana, R. Radhakrishna i A. S. Bawa, „Utilization of byproducts and waste materials from meat , poultry and fish processing industries : a review”, t. 49, nr June, ss. 278–293, 2012.
- [36] M. Dębowski, M. Zieliński i M. Krzemieniewski, „Metoda oczyszczania ścieków o wysokim stężeniu krwi z wykorzystaniem odczynnika Fentona”, *Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie*, 1997.
- [37] S. Sorapukdee i S. Narunatsopanon, „Comparative Study on Compositions and Functional

- Properties of Porcine, Chicken and Duck Blood”, *Korean Journal for Food Science of Animal Resources*, t. 37, nr 2, ss. 1225–8563, 2017.
- [38] A. L. Boskey, „Bone composition : relationship to bone fragility and antiosteoporotic drug effects”, *BoneKEy Reports*, t. 2, nr July, ss. 1–11, 2013.
- [39] F. J. Andriamanohiarisoamanana, A. Saikawa, T. Kan, G. Qi, Z. Pan, T. Yamashiro, M. Iwasaki, I. Ihara, T. Nishida i K. Umetsu, „Semi-continuous anaerobic co-digestion of dairy manure, meat and bone meal and crude glycerol: Process performance and digestate valorization”, *Renewable Energy*, t. 128, ss. 1-8, 2018.
- [40] E. Cascarosa, G. Gea i J. Arauzo, „Thermochemical processing of meat and bone meal: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, t. 16, nr 1, ss. 942–957, 2012.
- [41] R. Santagata, S. Viglia, G. Fiorentino, G. Liu i M. Ripa, „Power generation from slaughterhouse waste materials. An emergy accounting assessment”, *Journal of Cleaner Production*, t. 223, ss. 536–552, 2019.
- [42] Z. Kowalski, J. Kulczycka, A. Makara i P. Harazin, „Quantification of material recovery from meat waste incineration – An approach to an updated food waste hierarchy”, *Journal of Hazardous Materials*, t. 416, nr April, s. 126021, 2021.
- [43] B. O. Alao, A. B. Falowo, A. Chulayo i V. Muchenje, „The Potential of Animal By-Products in Food Systems: Production, Prospects and Challenges”, ss. 1–18, 2017.
- [44] R. Mohd, H. Raja, A. Ismail i Y. B. C. Man, „Analytical Methods for Gelatin Differentiation from Bovine and Porcine Origins and Food Products”, *Journal of Food Science*, t. 77, nr 1, ss. 42–46, 2012.
- [45] A. Irshad i A. Sciences, „Slaughter House by-Product Utilization for Sustainable Meat Industry: A Review Journal of Animal Production Advances Abattoir by-Product Utilization for Sustainable Meat Industry: A Review”, nr April, 2017.
- [46] Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L 198, *ROZPORZĄDZENIE KOMISJI (UE) NR 142/2011 z dnia 25 lutego 2011 r. w sprawie wykonania rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1069/2009 określającego przepisy sanitarne dotyczące produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego, nieprzeznaczonych do spożycia przez ludzi, oraz w sprawie wykonania dyrektywy Rady 97/78/WE w odniesieniu do niektórych próbek iprzedmiotów zwolnionych z kontroli weterynaryjnych na granicach w myśl tej dyrektywy*. 2011.
- [47] D. Anders i L. Nowak, „Ocena procesu kompostowania z udziałem odpadów pochodzenia zwierzęcego”, *Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich*, nr 9, ss. 35–46, 2008.
- [48] M. Kopeć, K. Gondek, K. Orłowska, i Z. Kulpa, „Wykorzystanie odpadów z ubojni drobiu do produkcji kompostu”, *Inżynieria Ekologiczna*, nr 37, ss. 143–150, 2014.
- [49] *ROZPORZĄDZENIE (WE) NR 2003/2003 PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów*, t. 467. 2003.
- [50] L. Ruggieri, A. Artola, T. Gea i A. Sa, „International Biodeterioration & Biodegradation of animal fats in a co-composting process with wastewater sludge”, t. 62, ss. 297–303, 2008.
- [51] A. Otero, M. Mendoza i R. Carreras, „Biogas production from slaughterhouse waste : Effect of blood content and fat saponification”, t. 133, nr July, ss. 119–126, 2021.
- [52] R. Loganath i J. Senophiyah-Mary, „Critical review on the necessity of bioelectricity generation from slaughterhouse industry waste and wastewater using different anaerobic digestion reactors”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, t. 134, nr September, s. 110360, 2020.
- [53] G. Silvestre, A. Rodríguez-abalde, B. Fernández, X. Flotats i A. Bonmatí, „Bioresource Technology Biomass adaptation over anaerobic co-digestion of sewage sludge and trapped grease waste”, *Bioresource Technology*, t. 102, nr 13, ss. 6830–6836, 2011.

- [54] Y. Sun, D. Wang, J. Yan, W. Qiao, W. Wang i T. Zhu, „Effects of lipid concentration on anaerobic co-digestion of municipal biomass wastes”, *Waste Management*, t. 34, nr 6, ss. 1025–1034, 2014.
- [55] R. Sandriaty, C. Priadi, S. Kurnianingsih i A. Abdillah, „Potential of biogas production from anaerobic co-digestion of fat, oil and grease waste and food waste”, *E3S Web of Conferences*, t. 67, ss. 1–5, 2018.
- [56] K. Kalembe i K. Barbusiński, „Próba współfermentacji osadów ściekowych z odpadami mięsnymi”, *Ochrona Środowiska*, t. 38, nr 4, ss. 1–4, 2016.
- [57] I. Zawieja i P. Wolski, „Wpływ chemiczno-termicznej modyfikacji osadów nadmiernych na generowanie lotnych kwasów tłuszczowych w procesie fermentacji metanowej”, *Rocznik Ochrona Środowiska*, t. 15, nr 1, ss. 2054–2070, 2013.
- [58] *Rozporządzenie Komisji (UE) nr 142/2011 z dnia 25 lutego 2011r. w sprawie wykonania rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1069/2009 określającego przepisy sanitarne dotyczące produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego, nieprzeznaczonych do spożycia przez ludzi, oraz w sprawie wykonania dyrektywy Rady 97/78/WE w odniesieniu do niektórych próbek i przedmiotów zwolnionych z kontroli weterynaryjnych na granicach w myśl tej dyrektywy.*
- [59] Z. Stasicka, *Kompendium terminologii chemicznej: zalecenia International Union of Pure and Applied Chemistry*. Kraków: zamKor, 2005.
- [60] A. D. McNaught i A. Wilkinson, „Radical (Free Radical)”, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, t. 1307, nr Recommendations 1990, s. 5066, 2008.
- [61] A. Northup i D. Cassidy, „Calcium peroxide (CaO₂) for use in modified Fenton chemistry”, *Journal of Hazardous Materials*, t. 152, nr 3, ss. 1164–1170, 2008.
- [62] K. Barbusiński, *Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona*. Gliwice: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, 2004.
- [63] K. Barbusiński, *Zaawansowane utlenianie w procesach oczyszczania wybranych ścieków przemysłowych*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2013.
- [64] R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poulios i M.A. Rodrigo, „New perspectives for Advanced Oxidation Processes”, *Journal of Environmental Management*, t. 195, ss. 93–99, 2017.
- [65] M. Sillanpää, M. C. Ncibi i A. Matilainen, „Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review”, *Journal of Environmental Management*, t. 208, ss. 56–76, 2018.
- [66] H. Chen i J. Wang, „Degradation and mineralization of ofloxacin by ozonation and peroxone (O₃/H₂O₂) process”, *Chemosphere*, t. 269, s. 128775, 2021.
- [67] S. Gao, Y. Wang, D. Zhang, X. Fan, Y. Guo, E. Li i H. Zheng, „Insight to peroxone-Fe(III) joint conditioning-horizontal electro-dewatering process on water reduction in activated sludge: Performance and mechanisms”, *Journal of Hazardous Materials*, t. 402, nr June 2020, s. 123441, 2021.
- [68] H. Wang, X. Li, Z. Hao, Y. Sun, Y. Wang, W. Li i Y. Tsang, „Transformation of dissolved organic matter in concentrated leachate from nanofiltration during ozone-based oxidation processes (O₃, O₃/H₂O₂ and O₃/UV)”, *Journal of Environmental Management*, t. 191, ss. 244–251, 2017.
- [69] N. Hassanshahi i A. Karimi-Jashni, „Comparison of photo-Fenton, O₃/H₂O₂/UV and photocatalytic processes for the treatment of gray water”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, t. 161, nr March, ss. 683–690, 2018.
- [70] B. Bethi, S.H. Sonawane, G.S. Rohit, C.R. Holkar, D.V. Pinjari, B.A. Bhanvase i A.B. Pandit, „Investigation of TiO₂ photocatalyst performance for decolorization in the presence of

- hydrodynamic cavitation as hybrid AOP", *Ultrasonics Sonochemistry*, t. 28, ss. 150–160, 2016.
- [71] L. Bilińska i M. Gmurek, „Novel trends in AOPs for textile wastewater treatment. Enhanced dye by-products removal by catalytic and synergistic actions”, *Water Resources and Industry*, t. 26, nr April, 2021.
- [72] Y. Deng i R. Zhao, „Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment”, *Current Pollution Reports*, t. 1, nr 3, ss. 167–176, 2015.
- [73] P. Gautam, S. Kumar i S. Lokhandwala, „Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill: A critical review”, *Journal of Cleaner Production*, t. 237, s. 117639, 2019.
- [74] J. Umamaheswari, T. Bharathkumar, S. Shanthakumar i K. M. Gothandam, „A feasibility study on optimization of combined advanced oxidation processes for municipal solid waste leachate treatment”, *Process Safety and Environmental Protection*, t. 143, ss. 212–221, 2020.
- [75] Z. Liu, K. Demeestere i S. van Hulle, „Comparison and performance assessment of ozone-based AOPs in view of trace organic contaminants abatement in water and wastewater: A review”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, t. 9, nr 4, 2021.
- [76] M. Cheng, G. Zeng, D. Huang, C. Lai, P. Xu, C. Zhang i Y. Liu, „Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review”, *Chemical Engineering Journal*. 2016.
- [77] W. Lin, A. Ding, H.H. Ngo, R. Zhang, J. Nan, J. Ma i G. Mi, „Advanced oxidation processes (AOPs)-based sludge conditioning for enhanced sludge dewatering and micropollutants removal: A critical review”, *Journal of Water Process Engineering*, t. 45, 2022.
- [78] J. Liang, L. Zhang, M. Ye, Z. Guan, J. Huang, J. Liu, L. Li, S. Huang i S. Sun, „Evaluation of the dewaterability, heavy metal toxicity and phytotoxicity of sewage sludge in different advanced oxidation processes”, *Journal of Cleaner Production*, t. 265, 2020.
- [79] F. Almomani, R. R. Bhosale, M. A. M. Khraisheh i M. Shawaqfah, „Enhancement of biogas production from agricultural wastes via pre-treatment with advanced oxidation processes”, *Fuel*, t. 253, nr February, ss. 964–974, 2019.
- [80] F. Almomani, R. R. Bhosale i A. Kumar, „The effect of intermediate ozonation process on improving biogas production from co-digestion of agricultural waste and manure”, *Advanced Materials - TechConnect Briefs 2016*, t. 2, ss. 170–174, 2016.
- [81] H. J. H. Fenton, „LXXIII. - Oxidation of tartaric acid in presence of iron”, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, t. 65, ss. 899–910, 1894.
- [82] F. Haber i J. Weiss, „Über die Katalyse des Hydroperoxydes”, *Die Naturwissenschaften*, t. 20, nr 51, ss. 948–950, 1932.
- [83] H. Lee, J. Seong, K-M. Lee, H-H. Kim, J. Choi, J-H. Kim i C. Lee, „Chloride-enhanced oxidation of organic contaminants by Cu(II)-catalyzed Fenton-like reaction at neutral pH”, *Journal of Hazardous Materials*, t. 344, nr October 2017, ss. 1174–1180, 2018.
- [84] T. Zhang, Q. Ma, M. Zhou, C. Li, J. Sun, W. Shi i S. Ai, „Degradation of methylene blue by a heterogeneous Fenton reaction catalyzed by FeCo₂O₄-N-C nanocomposites derived by ZIFs”, *Powder Technology*, t. 383, ss. 212–219, 2021.
- [85] J. Nawrocki, „Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu wody”, *Ochrona Środowiska*, t. 74, nr 3, ss. 31–36, 1999.
- [86] N. Wang, T. Zheng, G. Zhang i P. Wang, „A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, t. 4, nr 1, ss. 762–787, 2016.

- [87] J. L. Wang i L. J. Xu, „Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, t. 42, nr 3, ss. 251–325, 2012.
- [88] M. Long, H. Vafaei Molamahmood, H. Su, Y. Zhu i Y. Pan, „CaO₂ based Fenton-like reaction at neutral pH: Accelerated reduction of ferric species and production of superoxide radicals”, *Water Research*, t. 145, ss. 731–740, 2018.
- [89] H. Wang, Y. Zhao, T. Li, Z. Chen, Y. Wang i C. Qin, „Properties of calcium peroxide for release of hydrogen peroxide and oxygen: A kinetics study”, *Chemical Engineering Journal*, 2016.
- [90] S. Lu, X. Zhang i Y. Xue, „Application of calcium peroxide in water and soil treatment: A review”, *Journal of Hazardous Materials*, t. 337. Elsevier, ss. 163–177, 2017.
- [91] A. Janda i T. Marcinkowski, „Możliwości modyfikacji procesu Fentona w aspekcie skuteczności utleniania trudno biodegradowalnych zanieczyszczeń organicznych”, *Ochrona Środowiska*, t. 41, nr 1, ss. 47–53, 2019.
- [92] Y. Wang, Y. Sun, W. Li, W. Tian i A. Irini, „High performance of nanoscaled Fe₂O₃ catalyzing UV-Fenton under neutral condition with a low stoichiometry of H₂O₂: Kinetic study and mechanism”, *Chemical Engineering Journal*, t. 267, ss. 1–8, 2015.
- [93] Y. Zhu, J. Qin, S. Zhang, A. Radian i M. Long, „Solid peroxides in Fenton-like reactions at near neutral pHs: Superior performance of MgO₂ on the accelerated reduction of ferric species”, *Chemosphere*, t. 270, s. 128639, 2021.
- [94] M. Usman, P. Faure, C. Ruby i K. Hanna, „Remediation of PAH-contaminated soils by magnetite catalyzed Fenton-like oxidation”, *Applied Catalysis B: Environmental*, t. 117–118, ss. 10–17, 2012.
- [95] Y. Zhang i M. Zhou, „A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values”, *Journal of Hazardous Materials*, t. 362, ss. 436–450, 2019.
- [96] S. Miralles-Cuevas, I. Oller, A. Ruíz-Delgado, A. Cabrera-Reina, L. Cornejo-Ponce, i S. Malato, „EDDS as complexing agent for enhancing solar advanced oxidation processes in natural water: Effect of iron species and different oxidants”, *Journal of Hazardous Materials*, t. 372, ss. 129–136, 2019.
- [97] M. Pushpalatha i M. B. Krishna, „Electro-Fenton Process for Waste Water Treatment. A Review.”, *International Journal of Advance Research*, t. 3, nr 1, ss. 439–451, 2017.
- [98] L. Szyrkowicz, C. Juzzolino i S. N. Kaul, „A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent”, *Water Research*, t. 35, nr 9, ss. 2129–2136, 2001.
- [99] S.-F. Kang i C. Huey-Min, „Coagulation of textile secondary effluents with Fenton’s reagent”, *Water Science and Technology*, t. 36, nr 12, ss. 215–222, 1997.
- [100] J. Gawdzik, J. Latosińska i M. Żygadło, „Application of Fenton for the landfill leachate treatment”, *Archives of Waste Management and Environmental Protection*, t. 14, nr 3, ss. 21–26, 2012.
- [101] M. Dębowski, M. Zieliński i M. Krzemieniewski, „Skuteczność kondycjonowania osadów ściekowych metodą Fentona”, *Ochrona Środowiska*, t. 30, nr 2, ss. 43–47, 2008.
- [102] A. L. Kowal i M. Świdorska-Bróz, *Oczyszczanie wody*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 1998.
- [103] Y. Deng, „Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate”, *Journal of Hazardous Materials*, t. 146, nr 1–2, ss. 334–340, 2007.

- [104] A. L. Kowal i W. Adamski, *Odnova wody: podstawy teoretyczne procesów*. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1997.
- [105] S. Ledakowicz, D. Olejnik, J. Perkowski i H. Zegota, „Wykorzystanie procesów pogłębionego tleniania do rozkładu niejonowego środka owierzchniowo czynnego Triton X-114”, *Przemysł Chemiczny*, t. 80, nr 10, ss. 453–459, 2001.
- [106] E. Brillas, „Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and their combined treatments for the removal of insecticides from waters and soils. A review”, *Separation and Purification Technology*, t. 284, nr October 2021, s. 120290, 2022.
- [107] B. Jain, A. K. Singh, H. Kim, E. Lichtfouse i V. K. Sharma, „Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes”, *Environmental Chemistry Letters*, t. 16, nr 3, ss. 947–967, 2018.
- [108] A. Detomaso, A. Lopez, G. Lovecchio, G. Mascolo i R. Curci, „Practical applications of the Fenton reaction to the removal of chlorinated aromatic pollutants”, *Environmental Science and Pollution Research*, t. 10, nr 6, ss. 379–384, 2003.
- [109] Y. Xue, X. Gu, S. Lu, Z. Miao, M.L. Brusseau, M. Xu, X. Fu, X. Zhang, Z. Qui i Q. Sui, „The destruction of benzene by calcium peroxide activated with Fe(II) in water”, *Chemical Engineering Journal*, t. 302, ss. 187–193, 2016.
- [110] X. Zhang, X. Gu, S. Lu, Z. Miao, M. Xu, X. Fu, Z. Qiu i Q. Sui, „Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by calcium peroxide activated with ferrous ion”, *Journal of Hazardous Materials*, t. 284, ss. 253–260, 2015.
- [111] M. Karatas, Y. A. Argun i M. E. Argun, „Decolorization of antraquinonic dye, Reactive Blue 114 from synthetic wastewater by Fenton process: Kinetics and thermodynamics”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, t. 18, nr 3, ss. 1058–1062, 2012.
- [112] C. A. García i G. Hodaifa, „Real olive oil mill wastewater treatment by photo-Fenton system using artificial ultraviolet light lamps”, *Journal of Cleaner Production*, t. 162, ss. 743–753, 2017.
- [113] J. N. Göde, D. Hoefling Souza, V. Trevisan i E. Skoronski, „Application of the Fenton and Fenton-like processes in the landfill leachate tertiary treatment”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, t. 7, nr 5, s. 103352, 2019.
- [114] T. Sruthi, R. Gandhimathi, S. T. Ramesh i P. V. Nidheesh, „Stabilized landfill leachate treatment using heterogeneous Fenton and electro-Fenton processes”, *Chemosphere*, t. 210, ss. 38–43, 2018.
- [115] B. Pieczykolan, I. Płonka, K. Barbusiński i M. Amalio-Kosel, „Comparison of landfill leachate treatment efficiency using the advanced oxidation processes”, *Archives of Environmental Protection*, t. 39, nr 2, ss. 107–115, 2013.
- [116] R. Mo, S. Huang, W. Dai, J. Liang i S. Sun, „A rapid Fenton treatment technique for sewage sludge dewatering”, *Chemical Engineering Journal*, t. 269, ss. 391–398, 2015.
- [117] Y. Li i A. Zhang, „Removal of steroid estrogens from waste activated sludge using Fenton oxidation: Influencing factors and degradation intermediates”, *Chemosphere*, t. 105, ss. 24–30, 2014.
- [118] E. Ferrarese, G. Andreottola i I. A. Oprea, „Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation”, *Journal of Hazardous Materials*, t. 152, nr 1, ss. 128–139, 2008.
- [119] S. Jonsson, Y. Persson, S. Frankki, B. van Bavel, S. Lundstedt, P. Haglund i M. Tysklind, „Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton’s reagent: A multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties”, *Journal of Hazardous Materials*, t. 149, nr 1, ss. 86–96, 2007.
- [120] A. Goi, M. Viisimaa, M. Trapido i R. Munter, „Polychlorinated biphenyls-containing electrical

- insulating oil contaminated soil treatment with calcium and magnesium peroxides”, *Chemosphere*, t. 82, nr 8, ss. 1196–1201, 2011.
- [121] D. Krzemińska, E. Neczaj i K. Parkitna, „Zastosowanie reakcji Fentona do wspomaganie biologicznego oczyszczania ścieków z przemysłu mleczarskiego”, *Rocznik Ochrona Środowiska*, t. 15, nr 1, ss. 2381–2397, 2013.
- [122] R. Changotra, H. Rajput i A. Dhir, „Treatment of real pharmaceutical wastewater using combined approach of Fenton applications and aerobic biological treatment”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, t. 376, nr December 2018, ss. 175–184, 2019.
- [123] I. Zawieja i K. Brzeska, „Biogas production in the methane fermentation of excess sludge oxidized with Fenton’s reagent”, *E3S Web of Conferences*, t. 116, 2019.
- [124] Y. Smaoui, S. Mseddi, N. Ayadi, S. Sayadi i J. Bouzid, „Evaluation of influence of coagulation/flocculation and Fenton oxidation with iron on landfill leachate treatment”, *Environment Protection Engineering*, t. 45, nr 1, ss. 139–153, 2019.
- [125] O. Gomes Júnior, M. G. B. Santos, A. B. S. Nossol, M. C. V. M. Starling i A. G. Trovó, „Decontamination and toxicity removal of an industrial effluent containing pesticides via multistage treatment: Coagulation-flocculation-settling and photo-Fenton process”, *Process Safety and Environmental Protection*, t. 147, ss. 674–683, 2021.
- [126] M. Zielińska, J. Rutkowska i A. Antoniewska, „Produkty utleniania lipidów – konsekwencje żywieniowe i zdrowotne”, *Wydział Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie*, t. 98, nr 3, ss. 203–211, 2017.
- [127] M. Dąbrowska, A. Zielińska i I. Nowak, „Produkty utleniania lipidów jako potencjalny problem zdrowotny oraz analityczny”, *Chemik*, t. 69, nr 2, ss. 89–94, 2015.
- [128] E. N. Frankel, *Lipid oxidation*. University of California, Davis, California, USA: Woodhead Publisher in Food Science, Technology and Nutrition, 2005.
- [129] F. Haurowitz i D. E. Koshland, *Protein. Encyclopaedia Britannica*. 2020.
- [130] A. Kessel i N. Ben-Tal, *Introduction to proteins: structure, function and motion*. London ; New York : CRC Press Taylor & Francis Group, 2018.
- [131] Food and Agriculture Organization of the United Nations, „The State of Food and Agriculture”, Rzym, 2019.
- [132] M. Hęś i J. Korczak, „Wpływ Produktów Utleniania Lipidów Na Wartość Odżywczą Białka”, *Nauka Przyroda Technologie*, t. 1, nr 1, ss. 1–15, 2007.
- [133] E. Ambrożewicz i K. Bielawska, „Karbonylacja białek – przyczyny, skutki i sposoby oceny”, *Postępy Biochemii*, t. 62, nr 4, ss. 495–505, 2016.
- [134] R. Mroczek, „Rynek mięsa w Polsce w dobie koronawirusa SARS-Cov-2”, *Zeszyty Naukowe SGGW w Warszawie - Problemy Rolnictwa Światowego*, t. 20 (35), nr 3, ss. 53–65, 2020.
- [135] L. F. Hu, Y. Y. Long, H. J. Feng, J. Yao, C. R. Fang i D. S. Shen, „A new hazardous solid waste detoxication method: Semi-solid Fenton process (SSFP)”, *Water, Air, and Soil Pollution*, t. 212, nr 1–4, ss. 3–12, 2010.
- [136] L. F. Hu, H. J. Feng, Y. Y. Long, Y. G. Zheng, C. R. Fang i D. S. Shen, „Effect of liquid-to-solid ratio on semi-solid Fenton process in hazardous solid waste detoxication”, *Waste Management*, t. 31, nr 1, ss. 124–130, 2011.
- [137] L. F. Hu, Y. Y. Long, H. J. Feng i D. S. Shen, „Evaluation of a novel «semi-solid» Fenton process: Case study on a kinetic model of o-nitroaniline degradation in hazardous solid waste”, *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, t. 44, nr 11, ss. 1127–1135, 2009.

- [138] J. C. Moore, J. W. DeVries, M. Lipp, J. C. Griffiths i D. R. Abernethy, „Total protein methods and their potential utility to reduce the risk of food protein adulteration”, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, t. 9, nr 4, ss. 330–357, 2010.
- [139] *Official Methods of Analysis*, t. 18th Editi. Gaithersburg, Maryland, USA: AOAC INTERNATIONAL, 2005.
- [140] W. Li, Y. Wang i A. Irini, „Effect of pH and H₂O₂ dosage on catechol oxidation in nano-Fe₃O₄ catalyzing UV-Fenton and identification of reactive oxygen species”, *Chemical Engineering Journal*, t. 244, ss. 1–8, 2014.
- [141] H. Wang, Y. Zhao, T. Li, Z. Chen, Y. Wang i C. Qin, „Properties of calcium peroxide for release of hydrogen peroxide and oxygen: A kinetics study”, *Chemical Engineering Journal*, t. 303, ss. 450–457, 2016.
- [142] A. Chmiel, „Wpływ biochemicznych przemian zanieczyszczeń na ich podatność na koagulację”, rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Śroowiska, 2009.
- [143] V. J. Weiss, „Elektronenübergangsprozesse im Mechanismus von Oxydations- und Reduktionsreaktionen in Lösungen*.”, *Die Naturwissenschaften*, t. 23, ss. 64–69, 1935.
- [144] J. E. Biaglow i A. V. Kachur, „The generation of hydroxyl radicals in the reaction of molecular oxygen with polyphosphate complexes of ferrous ion”, *Radiation Research*, t. 148, nr 2, ss. 181–187, 1997.
- [145] K. D. Welch, T. Z. Davis i S. D. Aust, „Iron autoxidation and free radical generation: Effects of buffers, ligands, and chelators”, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, t. 397, nr 2, ss. 360–369, 2002.
- [146] A. V. Kachur, S. W. Tuttle i J. E. Biaglow, „Autoxidation of ferrous ion complexes: A method for the generation of hydroxyl radicals”, *Radiation Research*, t. 150, nr 4, ss. 475–482, 1998.
- [147] Raporty naukowe Zakładu Chemii Fizycznej Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku, „KINETYKA CHEMICZNA”, 2016.
- [148] L. Jones i P. W. Atkins, *Chemia ogólna. Cząsteczki, materia, reakcje*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2018.
- [149] H. Mosmeri, E. Alaie, M. Shavandi, S. M. M. Dastgheib i S. Tasharofi, „Bioremediation of benzene from groundwater by calcium peroxide (CaO₂) nanoparticles encapsulated in sodium alginate”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, t. 78, ss. 299–306, 2017.
- [150] M. Arienzo, „Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene in water and soil slurry utilizing a calcium peroxide compound”, *Chemosphere*, t. 40, nr 4, ss. 331–337, 2000.
- [151] A. C. Ndjou’ou i D. Cassidy, „Surfactant production accompanying the modified Fenton oxidation of hydrocarbons in soil”, *Chemosphere*, t. 65, nr 9, ss. 1610–1615, 2006.
- [152] Ö. Cizer, K. Van Balen, D. Van Gemert i J. Elsen, „Konkurencja między karbonatyzacją a hydratacją o twardnienie spoiw wodorotlenku wapnia i krzemianu wapnia”, *Materiały budowlane i technologia budowlana w celu zachowania dziedzictwa budowlanego*, 2009.
- [153] R. Camerini, G. Poggi, D. Chelazzi, F. Ridi, R. Giorgi i P. Baglioni, „The carbonation kinetics of calcium hydroxide nanoparticles: A Boundary Nucleation and Growth description”, *Journal of Colloid and Interface Science*, t. 547, ss. 370–381, 2019.
- [154] H. Majcherek, *Zmiękczenie i demineralizacja wód przemysłowych*. Poznań: Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2005.
- [155] P. Dobre, F. Nicolae i F. Matei, „Main factors affecting biogas production - an overview”, *Romanian biotechnological letters*, t. 19, nr 3, ss. 9283–9296, 2014.
- [156] S. Jabłoński, V. Andrzej, M. Kułazyński i M. Łukaszewicz, *Monitoring i sterowanie procesem*

technologicznym biogazowni. 2014.

<http://www.repozytorium.uni.wroc.pl/dlibra/docmetadata?id=59054&from=publication>, data dostępu: 01.02.2022r.

- [157] A. Schattauer i P. Weiland, „Biogaz. Produkcja. Wykorzystywanie.”, Leipzig, 2005. https://www.ieo.pl/dokumenty/obszary_badan/Biogaz%20-%20Produkcja%20Wykorzystywanie.pdf, data dostępu: 01.02.2022r.
- [158] A. Żarczyński, K. Rosiak, P. Anielak, K. Ziemiński i W. Wolf, „Praktyczne metody usuwania siarkowodoru z biogazu. II, Zastosowanie roztworów sorpcyjnych i metod biologicznych”, *Acta Innovations*, t. 12, nr 15, ss. 57–71, 2015.
- [159] I. Janda, „Odżywianie roślin. Agrii praktycznie cz. 2”, 2021. https://www.agrii.pl/files/file/AGRII-praktycznie-cz_-2-Odzywianie-roslin.pdf, data dostępu 01.02.2022r.
- [160] A. Podleśna, J. Podleśny i H. Klikocka, „Wpływ nawożenia siarką i azotem na azotowo-fosforową gospodarkę kukurydzy”, *Przemysł Chemiczny*, t. 96, nr 6, ss. 1374–1377, 2017.
- [161] B. Filipek-Mazur, M. Tabak, O. Gorczyca i A. Bobowiec, „Oddziaływanie nawozów mineralnych zawierających siarkę na właściwości chemiczne gleby”, *Fragmenta Agronomica*, t. 35, nr 3, ss. 55–65, 2018.
- [162] W. Grzebisz, *Nawożenie roślin uprawnych tom 2. Nawozy i systemy nawożenia*. Poznań: Powszechne Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, 2015.

SPIS TABEL

Tabela 1. Masa odpadów z grupy 02 02 wytworzonych w Polsce w latach 2011-2013 [32].	21
Tabela 2. Kierunki zagospodarowania ubocznych produktów pochodzenia zwierzęcego [43].	24
Tabela 3. Warunki prowadzenia procesów unieszkodliwiania odpadów z przemysłu mięsnego zgodnie z unijnym rozporządzeniem wykonawczym nr 142/2011 [46].	25
Tabela 4. Potencjał oksydacyjno-redukcyjny wybranych utleniaczy [63].	28
Tabela 5. Skład preparowanych odpadów surowych.....	52
Tabela 6. Skład elementarny odpadów pr ₂ i pr ₃	53
Tabela 7. Przebieg badań w poszczególnych seriach badawczych.....	57
Tabela 8. Parametry stabilizacji odpadów w seriach badawczych A i B.....	59
Tabela 9. Skład odpadów surowych i odpadów po 1 d od zakwaszenia.	60
Tabela 10. Skład odpadów po 1 d stabilizacji dla wariantów z jednakową dawką jonów Fe ²⁺ i zmienną dawką H ₂ O ₂ w seriach badawczych A1-A3.	64
Tabela 11. Zmiany temperatury oraz odczynu odpadów dla serii A1-A3. (t ₀ - temperatura początkowa, t _{max} - temperatura maksymalna, pH ₀ - pH odpadów przed dodaniem FeSO ₄ ·7H ₂ O, pH _{1d} - pH odpadów po 1 d stabilizacji)	65
Tabela 12. Zmiany temperatury oraz odczynu odpadów dla serii badawczych B1-B3. (t ₀ - temperatura początkowa, t _{max} - temperatura maksymalna, pH ₀ - pH odpadów przed dodaniem FeSO ₄ ·7H ₂ O, pH _{1d} - pH odpadów po 1 d stabilizacji)	67
Tabela 13. Skład odpadów po 1 d stabilizacji dla testów realizowanych z jednakową dawką jonów Fe ²⁺ i zmienną dawką H ₂ O ₂ w seriach badawczych B1-B3.....	71
Tabela 14. Parametry procesu stabilizacji w seriach badawczych C1-C4 i serii kontrolnej C0.....	75
Tabela 15. Uwodnienie początkowe odpadów (u ₀) i po 1 d stabilizacji (u _{1d}) oraz pH odpadów bezpośrednio po dodaniu FeSO ₄ ·7H ₂ O (pH ₀) i po 1 d stabilizacji (pH _{1d}) w seriach badawczych C0-C4. 76	
Tabela 16. Wyniki analizy elementarnej pierwiastków w odpadach serii C0 i C1 po 1 d stabilizacji. ...	81
Tabela 17. Parametry procesów stabilizacji odpadów w seriach badawczych D i E.	84
Tabela 18. Skład odpadów oraz udział N, C, H i S dla prób stabilizowanych w serii kontrolnej E0 z samodzielnym zastosowaniem H ₂ O ₂	85
Tabela 19. Uwodnienie odpadów po 1 d stabilizacji w seriach badawczych D1-D4.	87
Tabela 20. Czas dozowania H ₂ O ₂ oraz maksymalne temperatury stabilizowanych odpadów w seriach badawczych D1-D4.	88
Tabela 21. Odczyn odpadów po dodaniu siarczynu żelaza II (pH _{Fe2+}), utleniacza (pH _{H2O2}) oraz po 1 d stabilizacji (pH _{1d}) w serii badawczej D1.....	88

Tabela 22. Wyniki analizy elementarnej dla odpadów surowych i po stabilizacji w serii badawczej D1-D4 w wariacie „a” i „b”	92
Tabela 23. Uwodnienie odpadów po 1 d stabilizacji w seriach badawczych E1-E4.	96
Tabela 24. Czas dozowania H ₂ O ₂ oraz maksymalne temperatury stabilizowanych odpadów w seriach badawczych E1-E4.	96
Tabela 25. Odczyn odpadów po dodaniu siarczana żelaza II (pH _{Fe2+}), utleniacza (pH _{H2O2}) oraz po 1 d stabilizacji (pH _{1d}) dla serii badawczych E1-E4.....	97
Tabela 26. Wyniki analizy elementarnej dla odpadów surowych i po stabilizacji w serii badawczej E1-E4 w wariacie „a” i „b”.	101
Tabela 27. Parametry stabilizacji odpadów w serii badawczej F.	109
Tabela 28. Temperatura odpadów bezpośrednio przed (t ₀) i po dodaniu FeSO ₄ ·7H ₂ O (t _{max}) oraz objętość dodanej wody.....	110
Tabela 29. Uwodnienie odpadów po stabilizacji w serii badawczej F po 1, 3 i 7 d stabilizacji oraz bezpośrednio po zakończeniu dozowania reagentów chemicznych (0 d).	113
Tabela 30. Wyniki składu elementarnego odpadów surowych i po stabilizacji w seriach badawczych F1-F3 po upływie 1, 3 i 7 d oraz bezpośrednio po zakończeniu dozowania reagentów (0 d).....	117
Tabela 31. Uwodnienie odpadów w próbach po dodaniu CaO ₂ w kolejnych dniach stabilizacji.	121
Tabela 32. Skład elementarny pierwiastków w odpadach surowych i po 1 d stabilizacji w serii badawczej F0 z samodzielnym zastosowaniem utleniacza (wariant „c”) oraz seriach F1-F3 po procesie Fentona (wariant „b”).....	124
Tabela 33. Uwodnienie odpadów w serii badawczej E3 (wariant „a”), F3 (wariant „b”) i F0 (wariant „c”) po 1 d (u _{1d}) lub 7 d (u _{7d}) stabilizacji.	127
Tabela 34. Koszty jednostkowe reagentów chemicznych.	132
Tabela 35. Szacunkowa analiza kosztów reagentów chemicznych potrzebnych do realizacji poszczególnych wariantów stabilizacji odpadów.....	133
Tabela 36. Zapotrzebowanie na podstawowe składniki odżywcze potrzebne do wyprodukowania 1 tony plonu dla wybranych gatunków zbóż i roślin okopowych [159].	138

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1. Masa odpadów przemysłowych i komunalnych wytworzonych w Polsce na przestrzeni lat 2000-2020 [4].	13
Rysunek 2. Ideowy schemat przebiegu procesów tlenowego rozkładu związków organicznych [13].	16
Rysunek 3. Ideowy schemat przebiegu fermentacji metanowej [13].	17
Rysunek 4. Struktura strumienia odpadów z zakładów mięsnych w Polsce (opracowano na podstawie [25]).	23
Rysunek 5. Zależności pomiędzy pH a temperaturą środowiska przebiegu reakcji Fentona.....	35
Rysunek 6. Zakres zrealizowanych badań własnych.	51
Rysunek 7. Zawartość białek i tłuszczów oraz udział masy organicznej odpadów po 1 d stabilizacji w seriach badawczych ze wstępnym zakwaszeniem odpadów (A1-A3) dla dawki utleniacza: a) $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$, b) $250 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$, c) $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$, d) $750 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$, e) $1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$	61
Rysunek 8. Udział białek, tłuszczów i pozostałych związków organicznych w masie organicznej odpadów po procesie stabilizacji dla serii A1-A3.	63
Rysunek 9. Zawartość białek i tłuszczów oraz udział masy organicznej odpadów po 1 d stabilizacji w seriach badawczych bez wstępnego zakwaszenia odpadów (B1-B3) dla dawki utleniacza: a) $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$, b) $250 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$, c) $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$, d) $750 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$, e) $1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{s.m.}}^{-1}$	69
Rysunek 10. Udział białek, tłuszczów i pozostałych związków organicznych w masie organicznej odpadów po procesie stabilizacji dla serii B1-B3.	70
Rysunek 11. Zawartość tłuszczów w odpadach po 1 d stabilizacji w seriach badawczych C1-C4.....	77
Rysunek 12. Zawartość białek w odpadach po 1 d stabilizacji w seriach badawczych C1-C4.....	78
Rysunek 13. Udział masy organicznej w odpadach po 1 d stabilizacji w seriach badawczych C1-C4. ...	79
Rysunek 14. Porównanie zawartości białek i tłuszczów oraz udziału masy organicznej odpadów po 1 d stabilizacji w serii badawczej C1 i serii kontrolnej C0.....	80
Rysunek 15. Odpady po 1 d stabilizacji w próbach (od lewej): a) D1.1a i D1.1b, b) D4.3a i D4.3b oraz po wysuszeniu w 105°C : c) D1.1a i D1.1b i d) D4.3a i D4.3b.	87
Rysunek 16. Zawartość białek i tłuszczów oraz udział masy organicznej w odpadach po 1 d stabilizacji w procesie Fentona oraz dla prób kontrolnych z samodzielnym zastosowaniem siarczanu żelaza II w seriach D1-D4 dla dawki H_2O_2 równej: a) $750 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$, b) $1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ i c) $1250 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$	90
Rysunek 17. Struktura odpadów po 1 d stabilizacji dla prób (od lewej) E3.2a i E3.3a oraz E3.2b i E3.3b.	94
Rysunek 18. Struktura odpadów po 1 d stabilizacji dla prób: a) E1.3a i E1.3b oraz b) E3.1a i E3.1b....	94
Rysunek 19. Flotujące cząsteczki pojawiające się podczas dozowania H_2O_2 w próbie E1.3b.	95

Rysunek 20. Zawartość białek i tłuszczów oraz udział masy organicznej w odpadach po 1 d stabilizacji z samodzielnym zastosowaniem siarczanu żelaza II oraz w procesie Fentona w seriach badawczych E1-E4 dla dawki H_2O_2 równej: a) $750 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$, b) $1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ i c) $1250 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$	99
Rysunek 21. Temperatura odpadów w czasie stabilizacji w serii badawczej F dla dawki CaO_2 równej a) $709 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$, b) $936 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ i c) $1135 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$	112
Rysunek 22. Zawartość białek i tłuszczów oraz udział masy organicznej w odpadach po 1 d stabilizacji w seriach badawczych F1-F3 dla dawek CaO_2 równych a) $709 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$, b) $936 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ i c) $1135 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$	114
Rysunek 23. Udział masy organicznej w odpadach po stabilizacji w serii badawczej F bezpośrednio po zakończeniu procesu oraz po upływie 1, 3 i 7 d dla dawki CaO_2 równej a) $709 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$, b) $936 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ i c) $1135 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$	116
Rysunek 24. Zawartość białek i tłuszczów oraz udział masy organicznej w odpadach po stabilizacji z samodzielnym zastosowaniem siarczanu żelaza II w seriach badawczych E1-E3 (a) oraz w procesie Fentona w seriach badawczych F1-F3 (b) dla dawki CaO_2 równej: a) $710 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$, b) $936 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ i c) $1135 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$	119
Rysunek 25. Zawartość białek i tłuszczów oraz udział masy organicznej w odpadach po 1 d stabilizacji w serii badawczej F z samodzielnym zastosowaniem utleniacza (c) oraz przy wykorzystaniu obu reagentów reakcji Fentona (b) dla dawki CaO_2 równej: a) $709 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$, b) $936 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$ i c) $1135 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{morg}}^{-1}$	123

