

STRESZCZENIE

Osady dennie są jednym z najważniejszych elementów każdego ekosystemu wodnego. Znaczna część przedostających się do środowiska wodnego zanieczyszczeń nieorganicznych oraz organicznych o niskiej rozpuszczalności i trudno ulegających degradacji, w końcowym etapie procesów samooczyszczania się wód zatrzymywana jest w osadach dennych. Monitorowanie stanu ich zanieczyszczenia pozwala na odpowiednio wczesną identyfikację niepożądanych zmian ekosystemu wodnego i podjęcie działań mających na celu ograniczenie, eliminację presji i negatywnych oddziaływań na środowisko. Substancje chemiczne pochodzenia antropogenicznego są zazwyczaj mało podatne na usuwanie w procesach konwencjonalnych. W wyniku tego, wdrażane są nowe technologie oparte na koncepcji zielonej chemii. Wykorzystanie pola ultradźwiękowego zalicza się do jednej z tych metod. Jednak ultradźwięki zastosowane w układzie samodzielnym do usuwania trudnorozkładalnych zanieczyszczeń organicznych generują wysokie koszty procesowe, dlatego korzystnym rozwiązaniem jest stosowanie procesów łączonych lub wspomaganych falą akustyczną.

Głównym celem pracy było badanie przydatności wspomagania polem ultradźwiękowym, o częstotliwości drgań 20 kHz i maksymalnym natężeniu 5,16 W/cm², procesu z użyciem nadtlenu wodoru, klasycznego procesu Fentona i modyfikowanego procesu Fentona do usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) z matrycy stałej, którą stanowiły osady dennie. Badano wpływ wybranych warunków procesu oczyszczania osadów dennych, poprzez analizę odczynu środowiska reakcji, dawki utleniacza i katalizatora, obecności innych zanieczyszczeń organicznych, czasu reakcji, procesu sekwestracji i parametrów energetycznych pola ultradźwiękowego. Ponadto celem pracy była ocena wpływu zastosowanych metod na środowisko poprzez badanie możliwości wymywania z osadów wybranych metali i składników pokarmowych roślin, a także powstawanie produktów ubocznych podczas utleniania.

Podstawą do ukierunkowania badań i przyjęcia tezy dysertacji doktorskiej były wstępne wyniki badań własnych oraz przegląd aktualnego stanu wiedzy. Wyniki jednoznacznie wykazały, że proces z użyciem nadtlenu wodoru, klasycznej reakcji Fentona i modyfikowanego procesu Fentona był niewystarczająco skuteczny w usuwaniu DEHP z osadów dennych. Natomiast pole ultradźwiękowe miało korzystny wpływ na rozkład ftalanu di(2-etyloheksylu) w osadach dennych, zarówno w układzie samodzielnym, jak i łączonym. Najwyższą skuteczność usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) z osadów dennych (70,54%) w analizowanych układach odnotowano w trakcie stosowania modyfikowanego procesu Fentona wspomagane pole ultradźwiękowym. Nieznacznie niższa skuteczność degradacji DEHP w układzie H₂O₂/UD wskazuje na brak konieczności wprowadzania katalizatora (jonów żelaza) ze względu na naturalnie występującą domieszkę żelaza w analizowanej matrycy. Wspomaganie falą akustyczną procesu z użyciem nadtlenu wodoru, klasycznego procesu Fentona i modyfikowanego procesu Fentona, pozwoliło na uzyskanie efektu synergistycznego w skuteczności usuwania DEHP w optymalnych warunkach oraz skrócenie czasu reakcji, zmniejszeniu ilości reagentów w odniesieniu do układów pojedynczych i zwiększenie wydajności energii w porównaniu z samodzielnie prowadzonym nadźwiękawianiem. Wymagany jest jednak dobór optymalnych warunków prowadzenia procesu.

ABSTRACT

Bottom sediments are one of the most important elements of every aquatic ecosystem. A significant amount of non-organic and organic pollution which enter the environment, have low solubility and are poorly degradable, and in the final stage of water self-purification processes it is retained in bottom sediments. Monitoring their state of pollution allows to identify quite early undesirable changes in the aquatic ecosystem and taking measures to reduce and eliminate negative impacts on the environment. Chemicals of anthropogenic origin are usually less susceptible to be removed in conventional processes. Consequently, new technologies based on the concept of green chemistry are being implemented. One of these methods is the use of the ultrasonic field. However, ultrasound used in a stand-alone system to remove poorly degradable organic pollution generates too high costs, therefore it is more beneficial to use combined processes or the ones which are supported by acoustic wave.

The main purpose of the work was to assess the suitability of the role of ultrasonic field support with a frequency of 20 kHz and a maximum intensity of 5.16 W/cm^2 , in a process with the use of hydrogen peroxide, a classic Fenton process and a modified Fenton process to remove di(2-ethylhexyl) phthalate in a solid matrix which form the bottom sediments. The influence of selected conditions of the bottom sediment purification process was investigated by analyzing the Ph of the environment reaction, the oxidizer and catalyst dose, presence of other organic pollution, reaction time, sequestration process and energetic parameters of the ultrasonic field. In addition, the aim of the work was to assess the impact of the applied methods on the environment by examining the possibility of eluting from the sediments selected metals and nutrients of plants, as well as the formation of by-products during oxidation process.

Preliminary results of own research and comprehensive literature review were the basis for choosing the thesis for my dissertation. The results clearly showed that the process with the use of hydrogen peroxide, the classic Fenton reaction and the modified Fenton process was not sufficient enough for removing DEHP from bottom sediments. In turn, the ultrasonic field, had a beneficial effect on the degradation of di(2-ethylhexyl) phthalate in bottom sediments, both in a stand-alone and combined system. The highest efficiency of removal of di(2-ethylhexyl) phthalate from bottom sediments (70.54%) in the analyzed systems was recorded during the modified Fenton process supported with an ultrasonic field. Slightly lower efficiency of DEHP degradation in the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UD}$ system indicates that it is not necessary to introduce a catalyst (of iron ions) due to the naturally occurring admixture of iron in the analyzed matrix. The role of support of acoustic wave in the process with the use of hydrogen peroxide, classic Fenton process and the modified Fenton process, allowed to achieve a synergistic effect in the efficiency of DEHP removal under optimum conditions and to reduce reaction time and the amount of reagents for single systems and increase energy efficiency compared to independently conducted with sonication. However, it is necessary to adapt the optimum conditions for the process.