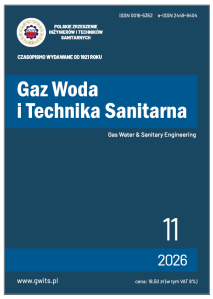
DOI: 10.65545/GWITS.2026.11.01

POLSKIE ZRZESZENIE INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW SANITARNYCH

Gaz Woda i Technika Sanitarna
Gas Water & Sanitary Engineering



Artykuł dostępny / Open Access: www.gwits.pl

Współoczyszczanie ścieków z odsiarczania spalin (IOS) i syntezy nadtlenków organicznych (SNO) z wykorzystaniem odpadowego żelaza

Co-treatment of Flue Gas Desulfurization (FGD) Wastewater and Organic Peroxide Synthesis (OPS) Wastewater Using Waste Iron

Dominika Ścieżyńska[1], Maciej Majewski[1], Susmita Nath[1], Dominika Bury[2], Magdalena Cudna[1], Zofia Wlazłowska[1], Agnieszka Jastrzębska[2], Jan Bogacki[1], Piotr Marcinowski[1]*

[1] *Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Warszawska*
[2] *Wydział Mechatroniki, Politechnika Warszawska*
* *Kontakt / Correspondence: dominika.sciezynska@pw.edu.pl*

Streszczenie:
Przedstawiono innowacyjną koncepcję synergicznego współoczyszczania uciążliwych ścieków przemysłowych z mokrego osiarczania spalin (IOS) i syntezy nadtlenków organicznych (SNO). w zmodyfikowanym procesie Fentona z wykorzystaniem substratów odpadowych z obróbki skrawaniem jako źródło żelaza. Stwierdzono wzrost skuteczności oczyszczania wraz ze zwiększaniem udziału SNO, jednak wiązało się to z intensywnym pienieniem i znacznym wydzielaniem ciepła, co w istotny sposób wpływało na bezpieczeństwo prowadzenia procesu. Kinetykę przemian najdokładniej opisywał zmodyfikowany model pierwszego rzędu, uwzględniający ograniczoną dostępność reagentów, obecność związków opornych na utlenianie i oddziaływania na powierzchni katalizatora.
Słowa kluczowe: oczyszczanie ścieków, ścieki przemysłowe, modyfikowany proces Fentona, integracja strumieni ścieków, zrównoważone oczyszczanie ścieków

Abstract:
An innovative concept of synergistic co-treatment of problematic industrial wastewaters originating from wet flue gas desulfurization (FGD) and organic peroxide synthesis (OPS) was developed and investigated. An increase in the OPS wastewater fraction improved treatment efficiency; however, it was accompanied by intensive foaming and substantial heat release, which compromised process safety. The transformation kinetics were best described by a modified first-order model accounting for limited reagent availability, the presence of oxidation-resistant compounds, and interactions at the catalyst surface.
Keywords: wastewater treatment, industrial wastewater, modified Fenton process, wastewater stream integration, sustainable wastewater treatment

1. Wprowadzenie

Konwencjonalne elektrownie węglowe wciąż pełnią w Polsce kluczową rolę w utrzymaniu stabilności sieci, bilansowaniu zapotrzebowania i zapewnieniu ciągłości dostaw mocy [7, 21]. Zmiana charakteru eksploatacji bloków węglowych z pracy ciągłej w podstawie obciążenia na elastyczną pracę regulacyjną wymusza ich częste odstawienia, ponowne rozruchy oraz długotrwałe funkcjonowanie w warunkach obciążeń częściowych, daleko poza punktem optymalnej sprawności. Zjawisko to wynika bezpośrednio z mechanizmów rynkowych: energia ze źródeł odnawialnych jako tańsza w bieżącym wytworzeniu, trafia do sieci w pierwszej kolejności, zmuszając jednostki konwencjonalne do nieustannego kompensowania pogodozależnych wahań podaży. Praca w warunkach dynamicznych wahań obciążenia prowadzi do silnej destabilizacji parametrów procesowych instalacji oczyszczania spalin: selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu (SCR), elektrofiltrów odpylających (ESP) oraz węzłów mokrego odsiarczania spalin (IOS) [8]. Konieczność bezwzględnego dotrzymania rygorystycznych standardów emisyjnych do atmosfery przekłada się bezpośrednio na przeniesienie dodatkowego, zmiennego ładunku zanieczyszczeń do fazy wodnej, co drastycznie przeciąża przyzakładowe oczyszczalnie

Artykuł / Article: Nadesłany / Received: 3.11.2026; Zrecenzowany / Revised: 9.11.2026; Zaakceptowany / Accepted: 15.11.2026; Opublikowany / Published: 25.11.2026

Prawa autorskie: © 2026 autorów. Licencjobiorca: PZITS. Artykuł w otwartym dostępie na licencji Creative Commons CC BY 4.0. / Copyright: © 2026 by the authors. Licensee PZITS. This article is an open access under the Creative Commons CC BY 4.0 license.

ścieków. Odcieki z mokrych wapienno-gipsowych instalacji IOS charakteryzują się wyjątkowo złożoną matrycą fizykochemiczną, determinowaną składem spalanego węgla oraz chwilowym obciążeniem hydraulicznym bloku [15, 17]. Cechują się one skrajnym zasoleniem, w tym bardzo wysokimi stężeniami chlorków i siarczanów, obecnością azotanów, azotynów, wapnia, magnezu oraz zawiesin ogólnych [18]. Dodatkowym problemem jest zawartość metali ciężkich (takich jak Hg, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn, Cu) oraz boru. Zgodnie z konkluzjami BAT dla dużych obiektów spalania (LCP CID), konwencjonalna technologia oczyszczania ścieków z instalacji odsiarczania spalin bazuje na wstępnym utlenianiu i dwustopniowej koagulacji solami żelaza sprzężonej z chemicznym wytrącaniem metali ciężkich za pomocą siarczków organicznych, głównie TMT-15 (trisodowego 1,3,5-triazyno-2,4,6-tritiolanu) [1, 3]. W obliczu zaostrzania norm prawnych i fluktuacji ładunku zanieczyszczeń, klasyczne strącanie metali i koagulacja mogą być niewystarczające do dotrzymania limitów stężeń. Wzrasta zatem zapotrzebowanie rozwijanie skutecznych metod alternatywnych, takich jak zaawansowane procesy utleniania (AOPs), w tym klasyczny proces Fentona, wykazujący wysoką zdolność do mineralizacji trwałych zanieczyszczeń oraz wspomagania usuwania metali ciężkich. Główną barierą wdrożeniową technologii Fentona są jednak wysokie koszty operacyjne, wynikające z konieczności stałej kontroli pH, zakupu stężonego nadtlenku wodoru oraz wtórnej generacji osadów wodorotlenków żelaza [16].

Równolegle, poważny problem stanowi oczyszczanie ścieków z przemysłu chemicznego, zwłaszcza z syntezy nadtlenków organicznych (SNO). Ścieki te zawierają wolny kwas siarkowy, metyloetyloketon (MEK), plastyfikatory, nadtlenek wodoru, czy nadtlenki organiczne [5, 20]. Nadtlenki organiczne są powszechnie stosowanymi inicjatorami polimeryzacji [9], lecz w ściekach nadają im właściwości silnie biobójcze, niszcząc osad czynny w biologicznych oczyszczalniach [14]. Ścieki z SNO to ciecze wysoce żrące, niestabilne termicznie i niosące ryzyko gwałtownego rozkładu lub pożaru [6] Ich tradycyjne unieszkodliwienie wymaga kosztownej, silnie egzotermicznej neutralizacji ługiem sodowym, co rodzi istotne ryzyko operacyjne [13, 19].

Odpowiedzią na oba te wyzwania technologiczne (oczyszczanie ścieków z IOS i SNO) jest koncepcja symbiozy przemysłowej, gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ) oraz podejścia typu waste-to-resource [4]. W niniejszej pracy zaproponowano nowatorskie rozwiązanie polegające na zintegrowanym współoczyszczaniu ścieków z IOS z kwaśnymi ściekami z SNO w procesie Fentona. Proces Fentona polega na katalitycznym wytwarzaniu rodników hydroksylowych, które następnie utleniają związki organiczne zawarte w ściekach, zgodnie z reakcją (1).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + HO^{-} \quad (1)$$

W proponowanym układzie ścieki z SNO pełnią podwójną funkcję są źródłem czynnika zakwaszającego oraz wewnętrznym źródłem utleniaczy. Z kolei strumień ścieków z IOS, o odczynie zbliżonym do obojętnego ułatwia bilansowanie ciepła wydzielanego podczas rozkładu nadtlenków [13] i ogranicza ilość odczynników niezbędnych do neutralizacji pH ścieków z SNO.

Dodatkową modyfikacją procesu Fentona jest wykorzystanie odpadów żelaznych – wiór z obróbki skrawaniem. Zastosowanie heterogenicznego katalizatora zapobiega powstawaniu nadmiernych ilości osadów i umożliwia wydajną generację rodników hydroksylowych bez użycia dodatkowych odczynników chemicznych [2, 19].

2. Materiały i metody

2.1. Pobór ścieków z IOS i SNO

Próbki ścieków z IOS pobrano z elektrowni konwencjonalnej zlokalizowanej w Polsce. Ścieki pobierano zarówno przed jak i po etapie wydzielania gipsu. Próbki ścieków z SNO pobrano z zakładu produkcyjnego zlokalizowanego w Polsce. Następnie przechowywano je w temperaturze 4°C do momentu wykonania analiz. Parametry surowych ścieków z IOS i z SNO zostały określone zgodnie z Polskimi Normami w laboratoriach zakładowych, w dniu poboru próbek.

2.2. Żelazo odpadowe

Żelazo metaliczne/zerowartościowe (ang. zero valent iron, ZVI, Fe^0) zostało już wcześniej uznane za skuteczny materiał do usuwania znacznych ilości zanieczyszczeń organicznych obecnych w środowisku [12]. Wynika to z jego właściwości katalitycznych, niskiej toksyczności i niskiego kosztu. Ponadto wykazuje ono właściwości magnetyczne, co pozwala na łatwe oddzielenie go od roztworu. Aby wykorzystanie ZVI było jeszcze bardziej przyjazne dla środowiska i ekonomiczne, w niniejszej pracy zastosowano materiał odpadowy z procesów obróbki skrawaniem (ang. waste iron, WI), z zakładu zlokalizowanego w Polsce.

Rozkład wielkości ziaren dokładnie określono za pomocą dyfraktometru laserowego Mastersizer (Malvern Mastersizer 2000 MU, Malvern, Wielka Brytania). Czystość materiału wraz z zawartością żelaza w próbkach potwierdzono techniką fluorescencji rentgenowskiej (XRF) z wykorzystaniem spektrometru PI 100 (Polon-Izot, Warszawa, Polska) wyposażonego w lampę z anodą rodową (Rh). Sygnał rejestrowano za pomocą detektora dryfowego (SDD) o rozdzielczości 125–140 eV oraz wielowarstwowego monochromatora, co umożliwiło precyzyjne wyznaczenie składu chemicznego próbek. Ponadto strukturę chemiczną żelaza odpadowego, w tym wiązania i drgania cząsteczkowe w próbce, zbadano metodą spektroskopii Ramana (konfokalny mikrospektrometr Ramana Renishaw InVia).

2.3. Proces oczyszczania ścieków

Przeprowadzono serie eksperymentów oczyszczania ścieków pochodzących z IOS, pobranych przed i po oddzieleniu gipsu. Eksperymenty prowadzono w reaktorach o pojemności 1,5 L przy objętości roboczej próbki wynoszącej 1 L. W celu zapewnienia optymalnych warunków reakcji stosowano różne dawki WI. Ze względu na reaktywność ścieków z produkcji nadtlenków w niniejszych badaniach wstępnych użyto ich w ilościach procentowych równych: 0,1%; 0,25%; 0,5%; 2%; 5%. Dawki nadtlenku wodoru stosowano w udziałach procentowych analogicznych do ścieków z SNO 0,1%; 0,25%; 0,5%; 2%, 5%, co odpowiadało stężeniom odpowiednio 416, 833, 1665, 6660, 16650 mgL^{-1}. Ponadto zastosowano trzy dawki żelaza odpadowego równe 0,5, 1 i 2 mgL^{-1}.

Ze względu na niewielki udział procentowy SNO w matrycy, dla najniższych udziałów procentowych początkowe pH ścieków korygowano do wartości 3,0 za pomocą kwasu siarkowego(VI). Próbki ścieków z dodanymi odczynnikami mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego z prędkością 300 obr./min

(Heidolph MR3000, Schwabach, Niemcy). Pozwoliło to na skuteczne utrzymanie zawiesiny katalizatora w całej objętości próbki, zwiększając powierzchnię kontaktu z badanym medium. Generowana siła odśrodkowa była wystarczająca, aby odrywać opiłki od magnesu i efektywnie dyspergować je w objętości roztworu.

Próbki naświetlano średniociśnieniowymi lampami Fe/Co o mocy 400 W (typ HPA 400/30 SDC) o mocy promieniowania UVA równej 94 W (Philips, Amsterdam, Holandia). Po określonych czasach naświetlania (15, 30, 60 i 120 min) pobierano próbki o objętości około 100 mL, a reakcję przerywano poprzez podniesienie pH do 9,0 przy użyciu 3 M roztworu NaOH (POCh, Gliwice, Polska). Próbki pozostawiano na noc w celu umożliwienia rozkładu nadtlenków, koagulacji i sedymentacji.

Ocenę efektywności procesu prowadzono na podstawie pomiaru ogólnego węgla organicznego (OWO) przy użyciu analizatora TOC-L (Shimadzu, Kioto, Japonia) z automatycznym podajnikiem 8-portowym OCT-L (Shimadzu, Kioto, Japonia).

2.4. Kinetyka reakcji

W celu przeanalizowania kinetyki procesów oczyszczania w prowadzonych eksperymentach zastosowano równania kinetyczne różnych rzędów oraz ich modyfikacje (Modele 1–4), zgodnie z wcześniejszymi pracami (Marcinowski i in. 2020) (równania 2–5):

$$\text{Model 1: } OWO = OWO_0 + e^{-kt} \quad (2)$$

$$\text{Model 2: } OWO = (kt + 1/OWO_0)^{-1} \quad (3)$$

$$\text{Model 3: } OWO = (OWO_0{}^{-b}) + e^{-kt} + b \quad (4)$$

$$\text{Model 4: } OWO = (kt + (OWO_0 - b)^{-1})^{-1} + b \quad (5)$$

Klasyczne modele kinetyczne, Modele 1 i 2 odpowiednio kinetyki pierwszo- i drugorzędowej, opierają się zazwyczaj na założeniu, że reakcje chemiczne zachodzą do momentu całkowitego zużycia jednego z reagentów. Jednak w przypadku złożonych, wieloskładnikowych matryc, takich jak ścieki z IOS, poszczególne składniki mogą wchodzić w skomplikowane interakcje, powodując inhibicję innych reakcji. Tradycyjne modele kinetyki mogą w takich warunkach niedokładnie odzwierciedlać dynamikę procesu. Z tego względu opracowano zmodyfikowane modele kinetyki pierwszego i drugiego rzędu (Modele 3 i 4). Koncepcja modyfikacji polega na przyjęciu założenia, że ze względu na obecność w próbce związków opornych nawet na rodnikowe utlenianie chemiczne, nie jest możliwe całkowite usunięcie zanieczyszczeń, lecz po procesie pozostanie pewna ilość zanieczyszczeń, wyrażonych łącznie jako stężenie OWO nieusuwalne. Modyfikacja ta uwzględnia złożoność procesu wysokoefektywnego utleniania. Parametr *b* wprowadza minimalne stężenie OWO, które można uzyskać w procesie, do którego dążą wyniki w równaniu. W ten sposób uwzględniana jest korekta na obecność substancji opornych na utlenianie. Parametr ten przyjmuje wartość stężenia pozostałościowego, co w tym przypadku oznacza ilość nieusuniętego OWO. Parametr *k* odpowiada natomiast stałej szybkości reakcji. Jest współczynnikiem proporcjonalności i przyjmuje w równaniach stałą wartość.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Charakterystyka ścieków z instalacji IOS.

Ścieki z IOS stanowią specyficzną grupę charakteryzującą się obecnością metali ciężkich, zawiesin ogólnych (głównie gipsu) oraz znacznych ilości związków azotu w różnych formach. Ponadto cechuje je wysoki ładunek substancji organicznych. Wybrane próbki ścieków przed i po etapie wydzielania gipsu scharakteryzowano i zestawiono w tabeli 1. Potwierdzono, że usunięcie gipsu nie wpływa w mierzalny sposób na wartości parametrów przedstawionych w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka ścieków IOS, dane uzyskane od dostawcy ścieków
Table 1. Characterization of FGD wastewater, data obtained from the wastewater supplie

Parametr	Wartość	Jednostka
ChZT	790	mgL^{-1}
OWO	319	mgL^{-1}
Indeks fenolowy	0,004	mgL^{-1}
N_{NH4}	36	mgL^{-1}
C^{l-}	16	gL^{-1}
Indeks mineralny	0,11	mgL^{-1}
pH	8,8	–

Wysokie stężenie jonów chlorkowych jest bezpośrednią konsekwencją wymywania chloru ze spalin w płuczkach mokrych oraz recyrkulacji wód procesowych. Takie stężenie wyklucza możliwość bezpośredniego oczyszczania biologicznego. Lekko alkaliczny odczyn, pH 8,8 jest typowy dla środowiska przereagowanych sorbentów wapiennych. Zanotowano podwyższony ładunek zanieczyszczeń organicznych, odzwierciedlony w wartościach ChZT (790 mgL^{-1}) oraz OWO (319 mgL^{-1}). Ich obecność wynika najczęściej ze stosowania dodatków procesowych (np. kwasów organicznych wspomagających absorpcję SO_2) lub wymywania produktów niepełnego spalania, co przy stosunku ChZT/OWO wynoszącym ok. 2,48 wskazuje na obecność trudniej biodegradowalnych związków węgla organicznego.

3.2. Ścieki z produkcji nadtlenków organicznych

Aby zapobiec ryzyku gwałtownego rozkładu nadtlenków podczas magazynowania i produkcji, ścieki z SNO są zazwyczaj utrzymywane w postaci roztworów stabilizowanych chemicznie – najczęściej poprzez dodatek mocnego kwasu, takiego jak kwas siarkowy (VI). Ponadto nadtlenki obecne w ściekach nie podlegają już tak ścisłej kontroli, jak ma to miejsce w trakcie samego procesu technologicznego, i mogą ulegać częściowemu rozkładowi, prowadząc do powstawania produktów o niskim pH. Ze względu na wysokie stężenie reaktywnych form tlenu i związków organicznych, ścieki SNO stwarzają znaczne zagrożenie i są trudne w oczyszczaniu.

DOI: 10.65545/GWITS.2026.11.01

Tabela 2. Charakterystyka ścieków SNO, dane uzyskane od dostawcy ścieków
Table 2. Characterization of OPS wastewater, data obtained from the wastewater supplie

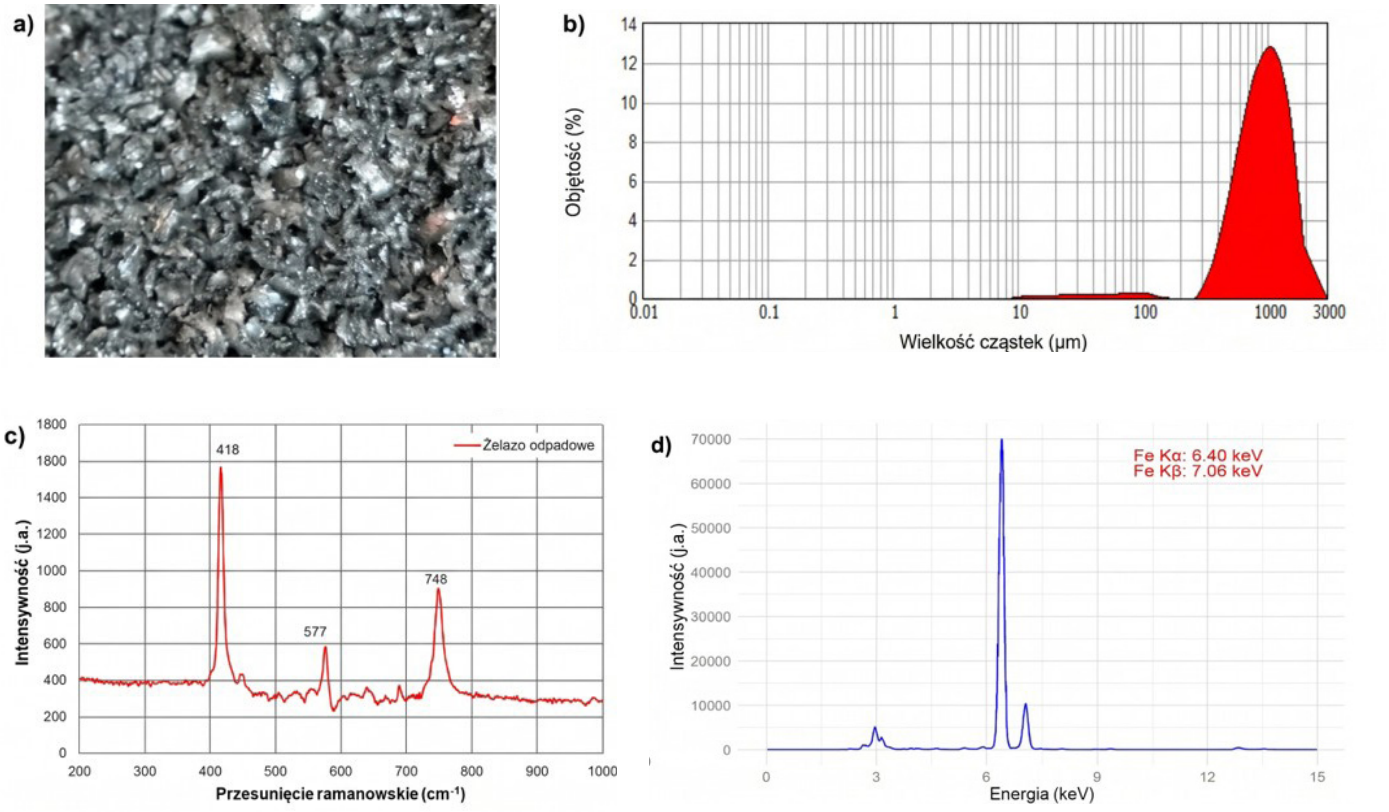
Parametr	Wartość	Jednostka
Reaktywne formy tlenu	12,54	%
Tlen aktywny	1,61	%
Reaktywne formy tlenu H_2O_2	10,93	%
Zawartość H_2O_2	23,24	%
pH	0,97	–
Temperatura	20,6	°C

Charakterystykę ścieków z SNO (tabela 2) przeprowadzono na terenie zakładu produkcyjnego zgodnie ze znormalizowaną metodą ASTM D3703, a dane potwierdzają, że ścieki cechują się wysoce reaktywną i chemicznie agresywną matrycą. Skrajnie niskie pH 0,97, odnotowane w temperaturze 20,6°C, jest konsekwencją stosowania kwasów jako katalizatorów w produkcji nadtlenków organicznych – co zapewnia wysoką wydajność reakcji, lecz jednocześnie zwiększa reaktywny i korozyjny charakter próbki. Nadtlenek wodoru (23,24%) stanowi znaczną część składu próbki i jest głównym źródłem reaktywnych form tlenu. Obecność tlenu aktywnego dodatkowo podnosi potencjał oksydacyjny próbki. Skład chemiczny próbki wskazuje na jej przydatność do wykorzystania w procesach utleniania.

3.3. Charakterystyka żelaza odpadowego

Badania nad wykorzystaniem żelaza odpadowego jako katalizatora heterogenicznego zyskały w ostatnich latach duże zainteresowanie ze względu na jego potencjał wykorzystania w procesach remediacji środowiska. Żelazo odpadowe zastosowane w niniejszych badaniach charakteryzuje się podłużnym kształtem przypominającym czarne wióry z wyraźnie widocznymi, błyszczącymi elementami (rys. 1a). Rozkład wielkości ziaren zbadano za pomocą analizatora Mastersizer (rys. 1b). Analiza wykazała cząstki o rozmiarach w zakresie 500–3000 µm, z dominującą frakcją rzędu 1000 µm. Z kolei wyniki analizy XRF potwierdziły dominującą obecność żelaza w strukturze katalizatora, świadcząc o wysokiej czystości materiału. Otrzymane widma były pozbawione sygnałów od dodatkowych związków, co dowodzi jego jednorodności (rys. 1d). Jest to istotny czynnik, ponieważ czyste żelazo determinuje efektywny przebieg procesu katalizy. Spektroskopia Ramana, pozwoliła na identyfikację tlenków na powierzchni materiału (rys. 1c). Otrzymane wyniki wykazały obecność pasm przy 416 i 577 cm^{-1}, charakterystycznych dla heksagonalnych płytek Fe_2O_3. Jednocześnie pasmo przy 748 cm^{-1} wskazywało na obecność wielościennych cząstek Fe_3O_4. Zbliżone wyniki dla magnetytu i hematytu uzyskali Jesús Ruíz-Baltazar i in. [10] oraz Lu i Tsai [11].

Szczegółowa analiza właściwości WI potwierdza prawidłowość dobrania go jako katalizatora w heterogenicznym procesie Fentona.



Rys. 1. Charakterystyka żelaza odpadowego. Źródło: opracowanie autora
Fig. 1. Characterization of waste iron. Source: Own elaboration

3.4. Procesy oczyszczania ścieków

Ścieki z SNO charakteryzują się bardzo wysoką wartością OWO (29080 mgL^{-1}) w porównaniu do oczyszczanych ścieków z IOS 319 mgL^{-1}. W związku z tym wyjściowe stężenie OWO w badanych układach zależy bezpośrednio od udziału ścieków z SNO wprowadzanych jako źródło nadtlenków do matrycy ścieków z IOS. Wraz ze wzrostem udziału SNO w próbkach, stężenie początkowe OWO proporcjonalnie wzrastało (od 347,76 mgL^{-1} dla serii 0,1% do 1827,55 mgL^{-1} dla 5%), co odzwierciedla ładunek organiczny wprowadzany wraz z donorem nadtlenków. Przy tak zróżnicowanych wartościach początkowych kluczowe jest uwzględnienie nie tylko końcowego stężenia OWO, ale również procentu jego usunięcia, stanowiącego dokładniejszą miarę efektywności procesu oczyszczania. Zastosowane ilości SNO mieściły się w niskim zakresie stężeń (0,1–5%), co determinowało ograniczoną całkowitą efektywność usuwania zanieczyszczeń; jednocześnie zaobserwowana dodatnia korelacja między udziałem SNO a wydajnością procesu wskazuje na możliwość efektywnego stosowania wyższych dawek w kolejnych badaniach. Jednakże, w badaniach wstępnych przeprowadzonych na potrzeby niniejszej pracy stwierdzono, że zwiększenie udziału ścieków SNO powyżej 5% (v/v) wiąże się z intensywnym pienieniem oraz znacznym wydzielaniem ciepła, co prowadzi do ryzyka niekontrolowanego wypieniania się mieszaniny reakcyjnej z reaktora i istotnie ogranicza praktyczną możliwość stosowania większych dawek tego strumienia. W związku z tym dalsze zwiększanie udziału SNO wymaga uprzedniego opracowania skutecznych rozwiązań zapewniających kontrolę przebiegu reakcji, temperatury i pienienia.

Podczas procesów z zastosowaniem większych udziałów procentowych SNO (2 i 5 %) obserwowano istotne pienienie próbek, wynikające z wydzielania się gazów – głównie wskutek rozkładu nadtlenku wodoru do tlenu i rodników hydroksylowych. Ze względu na egzotermiczny charakter reakcji oczyszczanie ścieków SNO wymaga ścisłego monitorowania wraz z kontrolowanym dozowaniem wszystkich reagentów (w tym środków neutralizujących). Pozwala to zapobiec nadmiernemu wzrostowi temperatury, który stwarza zagrożenia bezpieczeństwa, takie jak parowanie, wzrost ciśnienia, a nawet zapłon lotnych związków organicznych obecnych w ściekach.

Wyniki badań dla wybranych zawartości SNO zestawiono w tabelach 3 i 4.

Tabela 3. Wyniki pomiarów 0,5% SNO przed oddzieleniem gipsu z ścieków z IOS. Źródło: opracowanie autora
Table 3. Results for the 0.5% (v/v) OPS wastewater addition before gypsum separation from the FGD wastewater. Source: Own elaboration

Czas [min]	SNO 0,5% WI 0,5 gL^{-1}	SNO 0,5% WI 1 gL^{-1}	SNO 0,5% WI 2 gL^{-1}
0	469,86	469,86	469,86
15	365,70	357,40	353,60
30	353,92	352,48	349,25
60	352,44	352,26	349,08
120	352,42	352,26	349,08

Jako optymalne warunki procesu wytypowano mieszaninę ścieków z IOS z dodatkiem 0,5% SNO przy dawce katalizatora 0,5 mgL^{-1} WI. W tym układzie stopień usunięcia wyniósł 24,99%, a stężenie końcowe po 120 minutach spadło do 352,42 mgL^{-1}. Czterokrotne zwiększenie dawki (z 0,5 do 2 gL^{-1}) przynosi wzrost efektywności usuwania OWO o zaledwie 0,72 punktu procentowego, co stanowi pomijalny zysk technologiczny. Przy wyższych dawkach reagentów widoczna była tendencja układu do nadmiernego pienienia

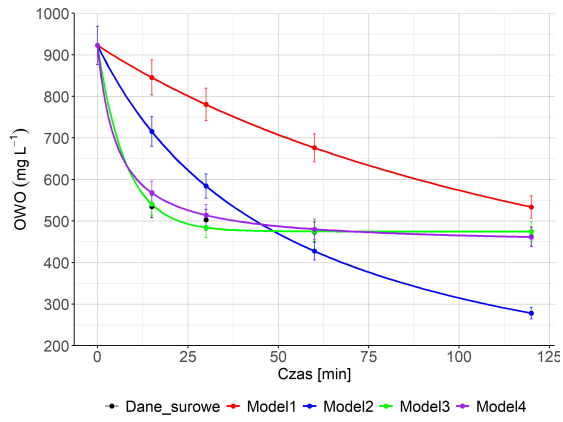
Porównanie badań prowadzonych na ściekach przed oddzieleniem gipsu oraz po jego usunięciu wykazało niemal identyczną efektywność procesu, oscylującą w wąskim przedziale 24,29–25,73% zmniejszenia zanieczyszczeń. Usunięcie fazy stałej z matrycy nie wpłynęło zauważalnie na ostateczny stopień doczyszczenia ani na szybką kinetykę procesu, która w obu wariantach osiągnęła stan równowagi już po 15–30 minutach.

Tabela 4. Wyniki pomiarów 0,5% SNO po oddzieleniem gipsu z ścieków z IOS. Źródło: opracowanie autora
Table 4. Results for the 0.5% (v/v) OPS wastewater addition after gypsum separation from the FGD wastewater. Source: Own elaboration

Czas [min]	SNO 0,5% WI 0,5 gL^{-1}	SNO 0,5% WI 1 gL^{-1}
0	469,86	469,86
15	356,78	359,45
30	353,73	355,83
60	353,64	355,71
120	353,64	355,71

3.5. Kinetyka reakcji

Klasyczne modele kinetyczne pierwszego- i drugiego rzędu, zakładające asymptotyczny spadek stężenia substratu do zera, okazują się niewystarczające w przypadku tak złożonej matrycy jak wykorzystana w niniejszych badaniach. Pełne usunięcie zanieczyszczeń jest niemożliwe, ze względu na obecność związków odpornych na rozkład, czy dodatkowe reakcje w roztworze. W związku z tym, rzeczywistą dynamikę układu znacznie precyzyjniej odwzorowują modyfikacje typowych modeli kinetycznych. Najwyższą zgodność z danymi doświadczalnymi uzyskano dla Modelu 3 (rys. 2). Model uwzględnia ubytek reagentów i oddziaływania na powierzchni katalizatora, limitujące dostępność rodników hydroksylowych i mechanizmy regeneracji form żelaza.



Rys. 2. Porównanie dopasowania modeli kinetycznych. Źródło: opracowanie autora
Fig. 2. Comparison of the fits of kinetic models. Source: Own elaboration

DOI: 10.65545/GWITS.2026.11.01

Zazwyczaj proces Fentona wykorzystujący czysty nadtlenek wodoru przebiega zgodnie ze zmodyfikowaną kinetyką drugiego rzędu (Model 4) [12]. Można przypuszczać, że zastąpienie czystego nadtlenku wodoru ściekami SNO skutkuje przejściem do kinetyki pierwszego rzędu. W przeciwieństwie do czystego H_2O_2, złożony skład SNO prawdopodobnie wywołuje reakcje konkurencyjne wobec rodników hydroksylowych lub zmienia dostępność powierzchni katalizatora.

4. Wnioski

Badania potwierdziły skuteczność zastosowanego procesu. Stężenie OWO ulegało systematycznemu zmniejszeniu w czasie, przy czym kinetyka degradacji związków organicznych była najbardziej intensywna w ciągu pierwszych 30 minut, po czym uległa spowolnieniu, prawdopodobnie wskutek wyczerpania rodników $HO^{\bullet}$ oraz jonów żelaza w roztworze.

Ścieki SNO stanowią poważne zagrożenie dla środowiska ze względu na ich wysoką reaktywność oraz ryzyko powstawania niebezpiecznych produktów ubocznych. Jednak z uwagi na znaczną zawartość nadtlenków oraz innych form tlenowych, będących efektem ich częściowego rozkładu. Jednak dzięki temu mogą pełnić funkcję źródła utleniacza do inicjowania zaawansowanych procesów utleniania, co minimalizuje konieczność dozowania zewnętrznego nadtlenku wodoru.

Mieszanie ścieków SNO ze ściekami z IOS umożliwiło wzajemną neutralizację obu strumieni, ograniczając tym samym potrzebę odrębnej korekty pH.

Kluczowym aspektem aplikacyjnym prezentowanych badań jest możliwość prowadzenia procesu z porównywalną efektywnością bezpośrednio na surowych ściekach z IOS, przed etapem separacji gipsu. W klasycznych węzłach technologicznych oczyszczanie chemiczne realizowane jest dopiero na odciekach po odwadnianiu osadu. Uzyskane wyniki dowodzą, że obecność fazy stałej (zawiesiny gipsowej) nie wygasza reakcji rodnikowej ani nie ogranicza w sposób krytyczny aktywności katalitycznej jonów żelaza. Prowadzenie procesu na wczesnym etapie strumienia jest w pełni zgodne z konkluzjami BAT w zakresie zintegrowanego ograniczania emisji u źródła. Pozwala to na uniknięcie wtórnego zanieczyszczenia instalacji odwadniających gipsu związkami organicznymi, redukuje zapotrzebowanie na wieloetapowe układy pośrednie oraz umożliwia wykorzystanie ścieków SNO jako efektywnego, wewnętrznego donora nadtlenków w układzie gospodarki o obiegu zamkniętym.

5. Literatura

[1] Lecomte, T., Ferrería de la Fuente, J. F., Neuwahl, F., Canova, M., Pinasseau, A., Jankov, I., Brinkmann, T., Roudier, S., & Delgado Sancho, L. (2017). *Best available techniques (BAT) reference document for large combustion plants* (EUR 28836 EN). Publications Office of the European Union. https://data.europa.eu/doi/10.2760/949

[2] Bogacki J., Marcinowski P., Zawadzki J., Majewski M., Sivakumar S. (2017). Oczyszczanie ścieków z instalacji odsiarczania spalin z wykorzystaniem procesu Fe^0/H_2O_2. *Przemysł Chemiczny* 96(12):24862490. https://doi.org/10.15199/62.2017.12.17

[3] Córdoba, P. (2014). Status of Flue Gas Desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: Overview of the physic-chemical control processes of wet limestone FGDs. *Fuel,* 144, 274–286. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.065

[4] Dinçer, A. R., Çifçi, D. İ., Cinkaya, D. D., Dülger, E., & Karaca, F. (2021). Treatment of organic peroxide containing wastewater and water recovery by fenton-adsorption and fenton-nanofiltration processes. *Journal of Environmental Management*, 299, 113557. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113557

[5] Gaggero, E., Cai, W., Calza, P., & Ohno, T. (2024). Enhanced hydrogen peroxide production and organic substrates degradation using atomically dispersed antimony P-doped carbon nitride photocatalysts. *Surfaces and Interfaces*, 48, 104143. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104143

[6] Gong, L., Li, L., Pan, Y., Jiang, J., & Jiang, J. (2021). Thermal hazards and initial decomposition mechanisms study of four tert-butyl organic peroxides combining experiments with density functional theory method. *Thermochimica Acta*, 708, 179142. https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179142

[7] Gu, Y., Xu, J., Chen, D., Wang, Z., & Li, Q. (2015). Overall review of peak shaving for coal-fired power units in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 723–731. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.052

[8] Han, X., Chen, N., Yan, J., Liu, J., Liu, M., & Karellas, S. (2019). Thermodynamic analysis and life cycle assessment of supercritical pulverized coal-fired power plant integrated with No.0 feedwater pre-heater under partial loads. *Journal of Cleaner Production*, 233, 1106–1122. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.159

[9] Jankowski, W., Długosz, R., Pruski, B., Koroniak, H., & Hoffmann, M. (2022). On the stabilization of organic peroxides by plasticizers: Quantum chemical study on interactions of 2,2-dihydroperoxybutane with dimethyl Phthalate. *Journal of Molecular Structure,* 1261, 132864. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132864

[10] De Jesús Ruíz-Baltazar, Á., Reyes-López, S. Y., & Pérez, R. (2017). Magnetic structures synthesized by controlled oxidative etching: Structural characterization and magnetic behavior. *Results in Physics*, 7, 1828–1832. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.05.001

[11] Lu, J., & Tsai, C. (2014). Hydrothermal phase transformation of hematite to magnetite. *Nanoscale Research Letters,* 9(1), 230. https://doi.org/10.1186/1556-276x-9-230

[12] Marcinowski, P., Bury, D., Krupa, M., Ścieżyńska, D., Prabhu, P., & Bogacki, J. (2020). Magnetite and hematite in advanced oxidation processes Application for cosmetic wastewater treatment. *Processes*, 8(11), 1343. https://doi.org/10.3390/pr8111343

[13] Miyake, A., Yamada, N., & Ogawa, T. (2005). Mixing hazard evaluation of organic peroxides with other chemicals. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 18(4–6), 380–383. https://doi.org/10.1016/j.jlp.2005.06.021

[14] Preethi, Banu, J. R., Kavitha, S., Kannah, R. Y., Varjani, S., & Gunasekaran, M. (2022). Mild hydrogen peroxide interceded bacterial disintegration of waste activated sludge for efficient biomethane production. *The Science of the Total Environment*, 817, 152873. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152873

[15] Shuangchen, M., Jin, C., Gongda, C., Weijing, Y., & Sijie, Z. (2016). Research on desulfurization wastewater evaporation: Present and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1143–1151. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.252

[16] Silva, J. A. (2025). Advanced Oxidation Process in the Sustainable Treatment of Refractory Wastewater: A Systematic literature review. *Sustainability,* 17(8), 3439. https://doi.org/10.3390/su17083439

[17] Wu X., Wu K., Zhang Y., Hong Q., Zheng C., Gao X., Cen K., 2017, Comparative life cycle assessment and economic analysis of typical flue-gas cleaning processes of coal-fired power plants in China. Journal of Cleaner Production, 142, 3236–3242. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.146

[18] Xu, F., Zhao, S., Li, B., Li, H., Ling, Z., Zhang, G., & Liu, M. (2024). Current status of zero liquid discharge technology for desulfurization wastewater. *Water*, 16(6), 900. https://doi.org/10.3390/w16060900

[19] Yan, Z., Xie, S., & Yang, M. (2024). Effect and mechanism of iron-carbon micro-electrolysis pretreatment of organic peroxide production wastewater. Environmental Science and Pollution Research, 31(8), 11886–11897. https://doi.org/10.1007/s11356-023-31057-8

[20] Yang, T., Tian, Z., Fang, H., Wang, Y., Xu, J., & Chen, Z. (2023). Apparent kinetics and thermodynamics study of methyl ethyl ketone peroxide in efficient continuous-flow microreaction system and its kiloton pilot plant. *Chemical Engineering Science*, 285, 119472. https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119472

[21] Zhao, Y., Wang, C., Liu, M., Chong, D., & Yan, J. (2018). Improving operational flexibility by regulating extraction steam of high-pressure heaters on a 660 MW supercritical coal-fired power plant: A dynamic simulation. *Applied Energy*, 212, 1295–1309. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.017