

Fenton proces za tretman industrijskih otpadnih voda u disperznim sistemima

Ana Popović¹, Sonja Milićević¹, Vladan Milošević¹, Branislav Ivošević¹, Jelena Čarapić¹,
Vladimir Jovanović¹, Dragan Povrenović²

¹Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, Srbija

²Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Srbija

Izvod

Otpadna voda industrijskih procesa u sebi sadrži teško razgradiva organska jedinjenja. Ovakva jedinjenja su izgrađena od molekula sa dugim nizom ugljenikovih atoma, uz prisustvo različitih funkcionalnih grupa. Uklanjanje ovih jedinjenja iz otpadne vode, tretmanima kao što su hemijski i biološki, u poslednje vreme zamenjuje se nekonvencionalnim metodama, čija je efikasnost daleko veća. Napredni oksidacioni procesi nemaju ograničenja u poređenju sa konvencionalnim metodama, u pogledu nastajanja neželjenih nus-proizvoda pri mineralizaciji toksičnih zagađujućih supstanci. Fenton proces, ili primena Fentonovog reagensa, izdvojio se od ostalih naprednih oksidacionih procesa kao najprimenljiviji, zbog svoje jednostavnosti, ekonomičnosti i dostupnosti gvožđa i vodonik-peroksida koji se pri ovom procesu koriste. Fentonov reagens je katalitičko-oksidativna smeša jona gvožđa i vodonik-peroksida. Joni gvožđa Fe^{2+} iniciraju i katalizuju dekompoziciju H_2O_2 do hidroksil radikala koji ima sposobnost da oksiduje organsku materiju do ugljik-dioksida i vode. Tokom Fenton procesa, osim hidroksil radikala generišu se i druge radikalne vrste koje takođe učestvuju u razgradnji organske materije. Efikasnost Fenton procesa zavisi od fizičkih i hemijskih karakteristika zagađujuće materije koja podleže tretmanu, kao i operativnih uslova u kojima se proces izvodi. Formiranje mulja, koji čine hidroksidi gvožđa, predstavlja glavni nedostatak ovog procesa. Alternativno rešenje ovog problema, jeste primena Fenton procesa u disperznim sistemima.

Cilj ovog rada je pregled moguće primene Fenton procesa u disperznim sistemima sa akcentom na upotrebi različitih vrsta katalizatora. Kontrolisanjem parametara Fenton procesa u disperznim sistemima, kao što su vrednost pH, temperatura, koncentracija vodonik-peroksida i reakciono vreme, povećava se efikasnost razgradnje složenih organskih materija u otpadnoj vodi. Povećanje efikasnosti ovakvog sistema ima značajnu ulogu za njegovu primenu u komercijalne svrhe.

Ključne reči: napredni oksidacioni procesi; Fenton process; foto-Fenton process; disperzni sistemi.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

1. UVOD

Zagađenje životne sredine postalo je glavni problem savremenog društva. Voda kao pratilac gotovo svakog industrijskog procesa proizvodnje, završava u recipijentima bez adekvatnih tretmana prečišćavanja narušavajući time celokupan ekosistem. Različite vrste zagađujućih supstanci, prisutnih u koncentracijama od $ng\ dm^{-3}$ do $mg\ dm^{-3}$, predstavljaju sve veći izazov inženjerima i tehnologizima čiji zadatak jeste razvoj novijih tehnologija i procesa prečišćavanja, pomoću kojih se ove supstance mogu uspešno ukloniti iz vode ili prevesti u manje toksičan oblik. Različite karakteristike zagađujućih supstanci utiču na odabir procesa prečišćavanja istih. Danas se susrećemo sa problemom bionerazgradivih zagađujućih materija, izuzetno kancerogenih i sa ovakvim karakteristikama zahtevaju posebnu pažnju u smislu razvoja nekonvencionalnih metoda za njihovo uklanjanje. Organske zagađujuće supstance uključuju pesticide, kao što su aldrin, dihlorodifeniltrihloroetan, hlorporofos, atrazin, simazin, diuron, izoproturon, trifluralin, itd., zatim rastvarače, kao što su dihlormetan, dihloretan, ugljenik tetrahlorid, itd., perfluorooktan sulfonsku kiselinu i njene derivate, polihlorovane bifenile, policiklične aromatične ugljovodonike, itd. [1].

Korespondencija: Ana Popović, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina – ITNMS, Bulevar Franše d'Eperea 86, Beograd, Srbija

E-mail: a.popovic@itnms.ac.rs

Rad primljen: 19. oktobra 2018.

Rad prihvaćen: 11. februara 2019.

<https://doi.org/10.2298/HEMIND181019005P>



PREGLEDNI RAD

628.353.1: 66.08

Hem. Ind. 73 (1) 47–62 (2019)

Napredni oksidacioni procesi (*Advanced oxidation processes, u daljem tekstu AOP*) predstavljaju destruktivne metode koje se sve više koriste za prečišćavanje industrijskih otpadnih voda. Osnovni princip AOP uključuje generisanje visoko reaktivnih radikala, kao što su $\cdot\text{OH}$, O_2^- , O_3 , itd., koji dovode do mineralizacije organskih zagađujućih supstanci bez formiranja dodatnog otpada ili je njegova količina znatno umanjena [2]. Od svih reaktivnih vrsta koje nastaju pri AOP, hidroksil radikal je najreaktivniji, oksidujućeg potencijala od 2,8 V (pH - 0) do 1,95 V (pH 14) po SCE (*saturated calomel electrode* – najčešće korišćena referentna elektroda) [3]. Generiše se upotrebom vodonik-peroksida, ozona, fotokatalizatora, ili drugih oksidanata u zavisnosti od odabira AOP kao i specifičnih karakteristika otpadne vode koja podleže tretmanu. Hidroksil radikal je neselektivan hemijski oksidant, koji dovodi do razgradnje organskog zagađenja prisutnog u vodi, čineći da se koncentracija prisutnih polutanata svede sa nekoliko hiljada ppm na manje od 5 ppb [4]. Najprimenljiviji AOP jesu: ozonizacija, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, Fenton i foto-Fenton procesi, fotokatalitički procesi sa upotrebom katalizatora TiO_2 , ultrazvuk, itd. Od navedenih procesa, najveća pažnja, zbog svoje jednostavnosti tokom primene, pristupačnosti, ekonomičnosti, kao i ekološke bezbednosti pridaje se Fenton i foto-Fenton procesima.

2. FENTON PROCES

Fenton proces zasniva se na primeni Fentonovog reagensa, katalitičko-oksidativne smeše jona gvožđa i vodonik-peroksida. Oksidacioni potencijal vodonik-peroksida i jona gvožđa u prisustvu tartarske kiseline prvi put je uočio Henri Fenton (*Henry John Horstman Fenton*), 1876. godine, po kome ova reakcija i nosi naziv. Godine 1934., nemački hemičari Fric Haber (*Fritz Haber*) i Džozef Vajs (*Joseph Joshua Weiss*), objašnjavaju generisanje $\cdot\text{OH}$ radikala, pri izvođenju Fenton reakcije [5]. Ova reakcija je privukla veliku pažnju istraživača i ubrzo postala jedna od najprimenljivijih za generisanje radikalnih vrsta. Fenton process predstavlja jedan od najefikasnijih naprednih procesa oksidacije i primenjuje se za prečišćavanje vode sa visokim sadržajem složenih organskih materija, kao i drugih teško razgradivih jedinjenja. Upotrebom Fentonovog reagensa, povećava se razgradivost složenih organskih jedinjenja u otpadnoj vodi, što rezultuje njihovim prevođenjem u organska jedinjenja male molekulske mase, ili vodi potpunoj mineralizaciji, do formiranja ugljen-dioksida i vode.

2. 1. Mehanizam odvijanja Fenton reakcije

Fenton proces karakteriše nastajanje hidroksilnih radikala, razgradnjom vodonik-peroksida u prisustvu dvovalentnog gvožđa, prikazano reakcijom [6]:



Ova reakcija predstavlja inicijalni korak generisanja visoko reaktivnih $\text{OH}\cdot$ radikala i nosi naziv klasična Fentonova reakcija. Vodonik-peroksid se u toku procesa neprekidno troši i predstavlja pogonsku silu, dok gvožđe ima ulogu katalizatora. Mehanizam odvijanja Fentonove reakcije obavlja se po Haber-Vajs-ovom mehanizmu, nizom lančanih reakcija generisanja $\text{OH}\cdot$ radikala, vodonik-peroksidom i superoksidom, sledećim katalitičkim ciklusom:



Pored generisanja hidroksilnih radikala, dolazi do formiranja i drugih radikalnih vrsta, pri čemu se joni Fe^{2+} i slobodni radikali ponovo generišu dole navedenim reakcijama. Ove reakcije nose naziv Fenton-slične reakcije (*Fenton-like*).



Oksidativne karakteristike Fenton procesa su rezultat kombinovane aktivnosti različitih generisanih radikalnih vrsta i ne mogu se striktno ograničiti samo na jednu radikalnu vrstu. Reagensi i radikalne vrste za koje je poznato da se generišu tokom Fenton procesa i njihovi oksidujućí potencijali prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Reagensi i radikalne vrste koje nastaju tokom Fenton procesa i njihovi oksidujućii potencijali [7]

Table 1. Characteristic reagents and radical species of the Fenton process and their oxidation potentials [7]

Radikalne vrste	Oksidujućii potencijal, V
OH·	+2.80
O	+2.42
H ₂ O ₂	+1.77
O ₂	+1.23
HO ₂ ·	-0.88
·O ₂	-2,40

2. 2. Podela Fenton procesa

Budući da oksidativne karakteristike Fenton procesa predstavljaju rezultat aktivnosti različitih radikalnih vrsta koje se generišu tokom procesa, smatra se da su ključni parametri koji određuju opštu efikasnost Fenton procesa sledeći [8]:

- reagensi: koncentracija i odnos [Fe²⁺], [Fe³⁺] i [H₂O₂] i
- reakcioni uslovi: pH vrednost, temperatura, reakciono vreme, količina organskih i neorganskih polutanata vode, prisustvo OH radikala i dr.

U zavisnosti od koncentracije i odnosa reagenasa, odvijaju se različiti hemijski mehanizmi. Kada su količine Fe²⁺ veće od količine H₂O₂, tretman ispoljava efekat hemijske koagulacije. U slučaju viška H₂O₂ u odnosu na Fe²⁺ tretman ispoljava efekat hemijske oksidacije. Fentonov proces oksidacije je najefikasniji u kiselj sredini, pri pH vrednosti ≈ 3, što je posledica tendencije gvožđe(III)oksid-hidroksida, da precipitira pri pH > 3 - 4 [9, 10]. Vrednost pH tokom izvođenja Fenton procesa, kao i izvor jona gvožđa, uslovljava njegovu podelu na homogeni Fenton proces i heterogeni Fenton proces.

2. 2. 1. Homogeni Fenton proces

Homogeni Fenton proces karakteriše upotreba soli gvožđa, FeSO₄, FeCl₃, itd. kao izvora jona Fe²⁺ i Fe³⁺ koji predstavljaju katalizator pri odvijanju procesa i odvija se pri vrednosti pH ≈ 3. Grupa istraživača koristila je i CuSO₄ gde je Cu²⁺ katalizator u Fenton reakciji, ali dobijeni rezultati ukazuju na bolju efikasnost klasične Fenton reakcije [11]. Prednosti homogenog Fenton procesa su jednostavniji operacioni uslovi, ali i veći stepen mineralizacije prisutnih zagađujućih materija u odnosu na heterogeni Fenton proces. Nedostaci su veća potrošnja soli gvožđa zbog brzine odvijanja reakcije 1, korišćenje veće količine dodatnih hemikalija, pufera, kako bi se pH vrednost održala konstantnom, koagulanata i flokulanata kako bi se uklonio mulj nastao tokom procesa.

2. 2. 2. Heterogeni Fenton proces

Heterogeni Fenton proces karakteriše vrednost pH ≥ 3 i upotreba različitih materijala u ulozi katalizatora. Materijali koji se koriste kao katalizatori mogu biti različite vrste adsorbenata, kao što su zeolit, aktivni ugalj, različiti polimeri, koji nakon postupka modifikacije mogu postati nosioci jona Fe pri izvođenju Fenton procesa. Zahvaljujući specifičnoj strukturi i jono-izmenjivačkom kapacitetu zeolita, može se izvršiti njegova modifikacija i to na takav način da se:

- poveća specifični kapacitet prema određenoj zagađujućoj supstanci,
- dobije adsorbent za specifičnu grupu jedinjenja.

Istraživači su ispitivali uklanjanje magnezijuma iz izvorske vode u protočnom sistemu korišćenjem prirodnog zeolita, klinoptilolita, kao adsorbenta. Procesom obogaćivanja zeolitskog tufa jonima natrijuma, izvršena je jonska izmena u kojoj se joni K, Mg, i Ca iz klinoptilolitne faze zamenjuju jonima natrijuma iz rastvora, čime se povećava specifični kapacitet zeolita prema Mg i time omogućava njegovo uklanjanje iz vode [12, 13].

Modifikacijom zeolita gvožđe-(III) hloridom povećan je njegov adsorpcioni kapacitet prema arsenu (V) koji je uklonjen je iz vodenog rastvora u roku od 30 min, skoro u potpunosti [14]. Korišćenjem gvožđe-(III) oksid-hidroksida, različitim postupcima modifikacije dobijena su tri tipa modifikovanog klinoptilolita koji su uklonili 0,121 - 0,403 mmol Cu g⁻¹ zeolita i 0,128 - 0,381 mmol Zn g⁻¹ zeolita [15]. Korišćenje lignita kao adsorbenta dalo je dobre rezultate pri uklanjanju nižih koncentracija Cu iz vodenog rastvora u poređenju sa aktivnim ugljem. Rezultati adsorpcionih izoterma, pokazali su da lignit poseduje veći adsorpcioni afinitet prema bakru od aktivnog uglja [16]. Zahvaljujući dobrom adsorpcionom kapacitetu, zeoliti su našli primenu za uklanjanje i organskog zagađenja. Hidrofilna površina zeolita se može prevesti u hidrofobnu, čime se povećava afinitet zeolita prema specifičnoj grupi jedinjenja, kao što su npr. policiklični aromatični ugljovodonici [17]. Modifikacijom klinoptilolita kiselinama, kao što su hlorovodonična, oksalna i limunska, uklanjanje uranil jona povećano je sa 29,2 % na 90 % [18]. Takođe, izmenama u strukturalnoj površini, klinoptilolit je pokazao potencijal za adsorpciju radioaktivnog anjona, TcO₄⁻ iz kontaminiranih podzemnih voda [19]. Pored zeolita, ispitivani su i drugi alumosilikati, kao što su muskovit i vermikulit. Muskovit zbog svoje katjonske strukture postupkom modifikacije nije pokazao zadovoljavajuće rezultate za uklanjanje organskog zagađenja, dok se modifikacijom vermikulita i klinoptilolita može dobiti hidrofobna površina i time adsorbovati različite organske zagađujuće supstance

[20]. Ovakve modifikacije minerala mogu poslužiti kao osnov za dobijanje specifičnog katalizatora koji se može uspešno koristiti pri Fenton procesu. Kako je gvožđe jedan od najrasprostranjenijih elemenata u zemljinoj kori, u prirodi je prisutan u obliku različitih minerala kao što su: getit, magnetit, hematit, pirit, itd. koji se takođe mogu koristiti kao izvor jona Fe za izvođenje Fenton procesa. Prednost heterogenog Fenton procesa je izvođenje pri različitim pH vrednostima, kao posledica upotrebe različitih materijala u ulozi katalizatora, ali i adsorbenata, kao i mogućnost njihove regeneracije nakon procesa. Primenom adekvatnih katalizatora, smanjuje se ili u potpunosti eliminiše mulj hidroksida gvožđa.

2. 2. 3. Foto-Fenton proces

Foto-Fenton proces se zasniva na izvođenju homogenog ili heterogenog Fenton procesa uz prisustvo UV zračenja, pri čemu se povećava razgradnja složenih organskih jedinjenja. Fotolizom Fe^{3+} dolazi do regeneracije Fe^{2+} i na taj način do povećanja produkcije hidroksil radikala. Ovaj proces prikazan je sledećim reakcijama:



2. 3. Primena Fenton i foto-Fenton procesa

Fenton proces je jednostavan metod produkcije OH radikala bez upotrebe specijalne aparature ili hemikalija koje su ekološki neprihvatljive. Visoko reaktivni hidroksil radikali formirani tokom Fenton procesa, mogu oksidovati organski supstrat (RH) na jedan od dva prikazana načina:

- reakcije adicije hidroksil radikala: $\cdot\text{OH} + \text{R} \rightarrow$ hidroksilovani proizvod
- apstrakcija vodonikovog atoma: $\cdot\text{OH} + \text{R} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ oksidovani proizvod

Slobodni organski radikali (R·) koji se formiraju su intermedijeri i dalje se mogu oksidovati jonima gvožđa, kiseonikom, vodonik-peroksidom, hidroksil radikalima ili drugim intermedijerima formirajući stabilne i oksidovane proizvode [21].

Hemijska industrija, farmaceutska industrija, industrija proizvodnje papira, tekstilna industrija, industrija hrane, itd., predstavljaju zagađivače, čije otpadne vode u sebi sadrže visoke koncentracije složenih organskih zagađujućih materija. Komercijalni postupci prerade otpadne vode, kojima podležu takve zagađujuće materije, nisu dovoljni za njihovu potpunu razgradnju. Sa druge strane, mnogobrojna istraživanja su pokazala da se njihovo uklanjanje Fenton i foto-Fenton procesom može uspešno izvoditi. Uklanjanje naproksena, polutanta farmaceutske industrije, u koncentraciji od 10 mg dm^{-3} , pri eksperimentalnim uslovima, u zapremini od 1 dm^3 , korišćenjem zeolita, ZMS5, kao adsorpcionog materijala, i oksida gvožđa, hidratisanog hematita, hematita i magnetita, u sitnoj frakciji, kao inicijatora Fenton procesa, pod simulatorom UV-vidljivog zračenja, u periodu od 120 min, pokazalo se uspešnim. Postignuta je potpuna razgradnja naproksena, sa stepenom uklanjanja od $18 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ [22]. Uklanjanje fenola iz otpadne vode Fenton procesom, privuklo je veliku pažnju istraživača, s obzirom na prisustvo ovih jedinjenja u gotovo svim vodama opterećenim organskim zagađenjem i izvođeno je u različitim eksperimentalnim uslovima. Korišćenjem $0,1 \text{ g dm}^{-3}$ magnetita, obloženog mezocelularnim karbonatnim materijalom, u ulozi katalizatora, ali i adsorbenta, u šaržnom sistemu, pri reakcionom vremenu od 4h, vrednosti pH = 3, ambijentalnim uslovima temperature i pritiska, uklonjeno je 0,1 mmol fenola i time dokazano da se navedeni katalizator može uspešno koristiti [23]. Uklanjanje fenolnih jedinjenja iz otpadne vode fabrike za proizvodnju maslinovog ulja, Fenton-sličnim procesom, gde je kao katalizator korišćen Cu(II), uklonjeno je od 42 - 63 % fenola, na temperaturi od 50°C [24]. Upotrebom nula valentnog gvožđa, kao katalizatora pri Fenton procesu, pokazano je da se 1 g dm^{-3} fenola, može ukloniti u vremenskom periodu od 15 min, korišćenjem relativno koncentrovanog rastvora vodonik-peroksida (9.5 M) [25]. Uklanjanje boja iz otpadnih voda tekstilne industrije, privuklo je najveću pažnju istraživača. Rodamin B, uklonjen je iz vodenog rastvora sa stepenom uspešnosti od 93 %, Fenton procesom, korišćenjem grafitne jalovine, kao katalizatora, koja u sebi sadrži magnetit. Prilikom reakcije sa H_2O_2 , inkapsulirani Fe_2O_3 se osobađa i reaguje sa vodonik-peroksidom, generišući radikalne vrste. Ovim postupkom uklanjanje ukupnog organskog ugljenika, iznosilo je 49 % [26]. Nitratna – narandžasta boja (*Azo dye Orange II*) uklonjena je iz rastvora heterogenim Fenton procesom, pri eksperimentalnim uslovima temperature od $30 - 53^\circ\text{C}$ i vrednosti pH od 3,0 – 8,5, korišćenjem zeolita kao katalizatora [27]. Uklanjanje je ispitivano korišćenjem heterogenog katalizatora, aktivnog ugljenika - FeOOH. Pri reakcionim uslovima Ph 7, koncentraciji $10 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ i 1 g dm^{-3} katalizatora, na temperaturi od 30°C , uklonjeno je 98 % boje uz vremene zadržavanja od 240 min [28]. Boje metilen plava (*Methylene blue*) i kiselo narandžasta II (*Acid orange II*) u koncentraciji od 50 mg dm^{-3} uklonjene su iz rastvora zapremine $0,05 \text{ dm}^3$, homogenim Fenton procesom, korišćenjem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kao izvorom jona Fe, pri vrednosti pH = 2,5, temperaturi 25°C i reakcionom vremenu od 20 h [29]. Navedeni eksperimenti izvođeni su uglavnom u šaržnim sistemima. Primena Fenton procesa u reaktorima sa fluidizovanim slojem (*fluidized bed reactor*, u daljem tekstu *FBR*) predstavlja korak ka daljem razvoju ove tehnologije radi primene u komercijalne svrhe.

Da bi Fenton proces bio uspešan, neophodno je obezbediti striktnu kontrolu pH vrednosti i dobro mešanje fluida u reaktoru. Kako disperzni sistemi zadovoljavaju neophodne kriterijume za poboljšanje efikasnosti Fenton procesa,

njegova primena u reaktorima sa fluidizovanim slojem predstavlja dobro rešenje. Prednosti korišćenja homogenog Fenton procesa u disperznim sistemima su:

- manja količina potrebnih oksidanata,
- efikasan prenos mase i toplote.

Prednosti primene heterogenog Fenton procesa u disperznim sistemima su:

- minimalno oštećenje katalizatora i minimalan gubitak gvožđa,
- efikasan prenos mase i toplote.

Prednosti primene UV zračenja pri Fenton procesu, odnosno primena foto-Fenton procesa u disperznim sistemima su:

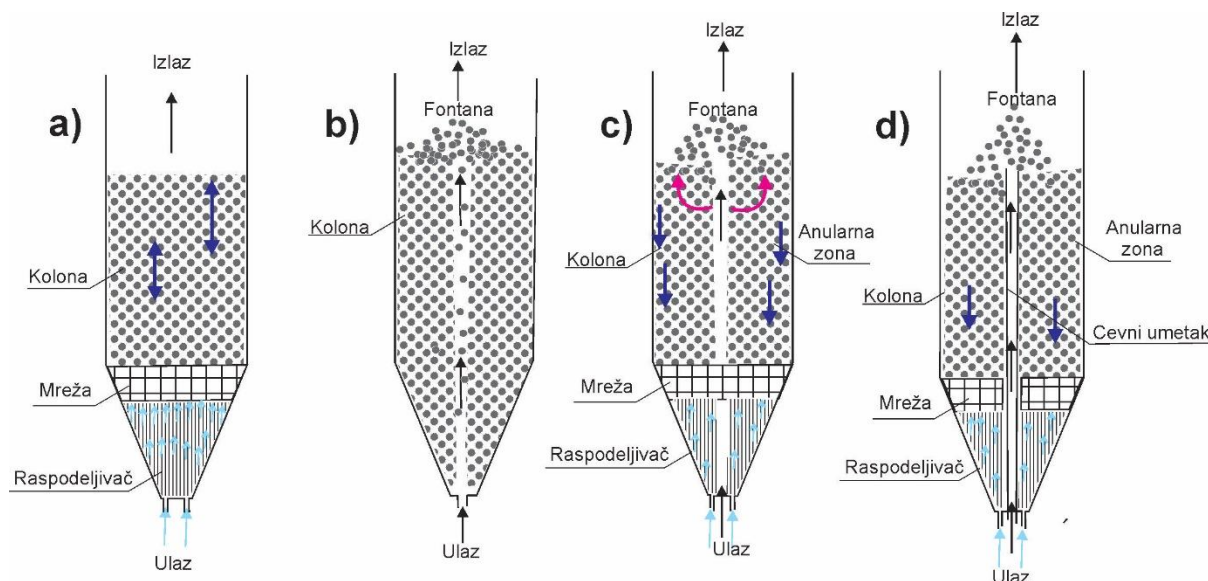
- regeneracija Fe^{3+} u Fe^{2+} što utiče na poboljšanje oksidativnih karakteristika Fenton procesa,
- ubrzana dekompozicija zagađujućih materija pristunih u otpadnoj vodi,
- efikasan prenos mase i toplote.

3. DISPERZNI SISTEMI FLUID - ČVRSTO

Upotreba disperznih sistema podrazumeva korišćenje reaktora ispunjenih heterogenom mešavinom fluida i čvrstih čestica. U reaktoru, dolazi do fluidizacije čvrstih čestica vodom ili gasom kroz reaktor čime se obezbeđuje povećanje kontaktne površine između čestica i fluida. Fluidizovani sloj predstavlja dinamičan sistem koga odlikuje neuređeno, haotično kretanje, oscilovanje čestica u sloju, po vertikalnoj osi u oba smera (slika 1a). Postoji niz načina da se kontakt između čestica i fluida ostvari u pokretnom sloju, uz relativno kretanje čvrste i fluidne faze.

3. 1. Podela i karakteristike disperznih sistema fluid - čvrsto

Tipični disperzni sistemi, fluid – čvrsto, su reaktori sa fluidizovanim slojem (a), fontonskim slojem (b), fontonsko-fluidizovanim slojem (c) i fontonsko-fluidizovanim slojem sa cevnom umetkom (d), koji su šematski prikazani na slici 1.



Slika 1. Različiti sistemi za kontakt fluid-čestica u pokretnom sloju: a) fluidizovani sloj, b) fontonski sloj, c) fontonsko-fluidizovani sloj, d) fontonsko-fluidizovani sloj sa cevnom umetkom

Figure 1. Different FBR systems: a) fluidized bed, b) spouted bed, c) fountain – fluidized bed, d) fountain – fluidized bed with a central pipe

Svaki sistem karakterišu određene specifičnosti, prednosti i nedostaci [30]. Osnovna podela fluidizacije je:

- partikulativna fluidizacija,
- agregativna fluidizacija.

Partikulativnu fluidizaciju odlikuje uniformna raspodela sloja. Uvođenjem fluida u reaktor povećava se stepen agitacije čestica sa povećanjem brzine proticanja fluida, pri čemu raspodela čestica u sloju ostaje uniformna. Fluidizacija u sistemu tečnost-čestice je najčešće partikulativna. Ukoliko je fluid gas, partikulativna fluidizacija se može održati samo pri nižim brzinama proticanja fluida.

Agregativna fluidizacija se najčešće odvija u sistemu gas – čestice. Sa povećanjem brzine proticanja fluida, dolazi do formiranja dve zone u sloju, kontinualne zone i diskontinualne zone. Kontinualnu zonu formiraju dispregovane čestice

u stanju približnom minimalnoj fluidizaciji, dok diskontinualnu zonu čine formirani mehurovi gasa. Tip fluidizacije se određuje na osnovu Frudovog (*William Froude*) broja, prikazanog jednačinom:

$$Fr = \frac{U_{mf}^2}{gd} \quad (13)$$

Ukoliko je $Fr < 1$, fluidizacija je partikulativna, dok ukoliko je $Fr > 1$, fluidizacija je agregativna [31]. Minimalna brzina fluidizacije, U_{mf} , je brzina fluida u početnom momentu fluidizacije sloja čvrstih čestica, tj. u trenutku kada sloj prelazi iz stanja mirovanja u fluidizovano stanje [32]. U trenutku prelaska sloja iz stanja mirovanja u fluidizovano stanje sila otpora prolazu fluida kroz sloj čestica jednaka je težini čestica u sloju [32]. Izjednačavanjem pada pritiska pri strujanju fluida kroz prostor između čestica (jednačina Ergun-Orning-a) sa dobijenim padom pritiska kroz sloj dobija se izraz za minimalnu brzinu fluidizacije, koja važi za sitnozrne materijale u dvokomponentnom fluidizovanom sloju [32]:

$$\frac{\Delta p_{sl}}{h_f} g = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu_f U_f}{(\varphi_s d_p)^2} + 1,75 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{\rho_f U_f^2}{\varphi_s d_p} \quad (14)$$

U sistemima gas-tečnost-čestica, odigravaju se i partikulativna i agregativna fluidizacija. Povećanjem brzine vazduha i tečnosti povećava se prenos mase kiseonika iz gasovite u tečnu fazu, dok karakteristike čestica igraju presudnu ulogu za prenos mase kiseonika u trofaznom sistemu [33]. Prečnik čestica bi trebalo da bude manji od 1.5 mm, jer ukoliko su dimenzije čestica veće od navedenog, sistem postaje nestabilan usled pojave da gas protiče kroz sloj u vidu klipova, prouzrokujući velike nestabilnosti [30]. Grupa istraživača proučavala je distribuciju mehurova i zapreminski koeficijent prenosa mase kiseonika, k_{La} , u trofaznom sistemu, sa sferičnim česticama od stakla i keramike različitog prečnika pod različitim operativnim uslovima. Brzine gasa su se kretale u intervalu 0,03 – 0,09 m s⁻¹, a brzine tečnosti 0–0,1 m s⁻¹. Ispitivanja su se izvodila u kolonama od pleksiglasa različitih geometrija i to, primenjene su 2D kolona dimenzija 278 × 20,4 × 500 mm i cilindrična kolona, prečnika 64 mm i visine 2000 mm. Rezultati su pokazali da prisustvo čestica u sistemu doprinosi povećanju zapreminskog koeficijenta prenosa mase kiseonika iz gasovite u tečnu fazu, a da sa povećanjem brzine gasa i tečnosti njegova vrednost nastavlja da raste. Dobijene vrednosti u ovom eksperimentu za k_{La} se kreću u opsegu 0,011 - 0,195 s⁻¹, u zavisnosti od protoka fluida i tipa čestica [34].

3. 1. 1. Fontonski sloj

Karakteristika fontonskog sloja (slika 1b) je da se fluid uvodi u sistem kroz mlaznicu, koja je smeštena u dnu kolone. Na takav način ostvaruje se kretanje čestica u centralnom delu sloja i obrazuje se fontana (kretanje čestica naviše), dok se u anularnom delu čestice kreću naniže, obrazujući pakovani sloj. U ovakvom sistemu javlja se i radialno kretanje čestica iz anulusa u fontanu. U početnom periodu dolazi do ubrzanja, dok sa vremenom, brzina čestica u fontani, opada sa rastojanjem. Razlog je gubitak kinetičke energije čestica, koje padaju u anularni prostor. Dve vrste strujanja specifične za fontonski sloj su kretanje čestica u fontani i suprotnostrujno kretanje čestica i fluida u anularnoj zoni.

3. 1. 2. Fontonsko-fluidizovani sloj.

Karakteristika fontosko-fluidizovanog sloja je kombinovanje dva sistema, fluidizacije i fontonovanja (slika 1c), gde se gas uvodi kroz raspodeljivač i kroz mlaznicu. Na takav način poboljšava se efikasnost sistema.

3. 1. 3. Fontonsko-fluidizovani sloj sa cevnom umetkom.

Karakteristika fontonsko-fluidizovanog sloja sa cevnom umetkom je prisustvo cevnog umetka ili centralne cevi u osi sloja, odgovarajućeg prečnika, na određenom rastojanju od dna kolone (slika 1d). U ovakvom sistemu, sloj je fizički podeljen u vertikalnu zonu transporta čestica kroz centralnu cev i anularnu zonu pakovanog sloja. Čestice se transportuju iz anularne zone kroz centralnu cev, gde nakon gubljenja kinetičke energije na vrhu fontane izlaze iz struje fluida i ponovo padaju na vrh anulusa. U anulusu postaju deo pakovanog sloja, kreću se na dole i ulaze u sledeći ciklus. Studija je pokazala da sa povećanjem dimenzija staklenih čestica, sferičnog oblika, sa 3 na 6 mm, koje se najviše koriste u trofaznim sistemima, dolazi do povećanja zapreminskog koeficijenta prenosa masa kiseonika [35]. Vrednost povećanja zapreminskog koeficijenta prenosa mase, zavisi od karakteristika samih čestica i mora se ispitati za svaki specifičan slučaj [34]. Podešavanje protoka fluida u anularnoj zoni, podešavanje brzine cirkulacije čestica, niži pad pritiska, dobar prenos mase, kao i jednostavna kontrola operativnih uslova kao što su pH vrednost, temperatura, velika zapremina fluida koja može da se procesuiru, su karakteristike ovakvih sistema.

4. PARAMETRI I PRIMENA FENTON PROCESA U DISPERZNYM SISTEMIMA

Primena Fenton procesa u disperznim sistemima predstavlja dobro rešenje za efikasnu razgradnju složenih organskih molekula, jer se ostvarivanjem boljeg kontakta između jona gvožđa i njegovih intermedijera sa vodonik-peroksidom, omogućava intenzivnije generisanje radikalnih vrsta. Dobrim mešanjem fluida u reaktoru, primenom adekvatnih katalizatora, podešavanjem parametara, kao što su vrednost pH, temperatura, doza korišćenog vodonik-peroksida, vreme zadržavanja, brzina protoka fluida, može se sprečiti ili smanjiti nastajanje hidroksida gvožđa.

U tabeli 2 dati su parametri FBR-Fenton sistema sa stepenom efikasnosti uklanjanja ispitivanih zagađujućih supstanci.

Tabela 2. Parametri FBR-Fenton sistema sa stepenom efikasnosti uklanjanja ispitivanih zagađujućih supstanci

Tabela 2. Parameters of FBR-Fenton systems and achieved removal efficiencies of examined pollutants

Proces	Fluidizovani sistem	Parametri	Efikasnost degradacije	Lit.
FBR-Fenton	Čvrsto-tečno	Zagađujuća materija: dimetil-fenil karbinol Katalizator: kvarc - SiO ₂ Prečnik staklenih kuglica: 2 - 4 mm Koncentracija katalizatora u sistemu: 74 g SiO ₂ dm ⁻³ Zapremina reaktora: 1,35 dm ⁻³ Protok fluida: 1,2 mL min ⁻¹ Koncentracija dimetil-fenil karbinola: 5 mM Koncentracija FeSO ₄ : 0,5 - 1,5 mM Koncentracija H ₂ O ₂ : 40 mM pH 3 Reakciono vreme: 15 min	Dimetil-fenil karbinol 95 % HPK > 40 %	[36]
FBR - Fenton	Čvrsto-tečno	Zagađujuća materija: 2,4 dihlor-fenol Katalizator: kvarc - SiO ₂ Prečnik katalizatora: 0,84 - 2 mm Koncentracija katalizatora u sistemu: 100 g dm ⁻³ Zapremina reaktora: 1,35 dm ⁻³ Koncentracija FeSO ₄ : 0,25 mM Koncentracija H ₂ O ₂ : 10 mM pH 2 - 4 Reakciono vreme: 2h	2,4 dihlor-fenol 99 % HPK > 61 %	[37]
FBR - Fenton	Čvrsto-tečno	Zagađujuća materija: benzoeva kiselina Katalizator: staklene kuglice, kuglice od cigle obložene FeOOH Prečnik kuglica od cigle obložene FeOOH: 0,564 mm Prečnik staklenih kuglica: 2 - 4 mm Koncentracija katalizatora u sistemu: 590 g dm ⁻³ Zapremina reaktora: 6,1 dm ⁻³ Koncentracija benzoeve kiseline: 1,44 - 1,86 mmol dm ⁻³ Koncentracija H ₂ O ₂ : 1,67 mmol dm ⁻³ Odnos FeSO ₄ :H ₂ O ₂ = 2:1 pH 3,5 Reakciono vreme: 4,5h	Benzoeva kiselina 96 % HPK 59 - 63 %	[38]
FBR-Fenton	Čvrsto-tečno	Zagađujuća materija: kiselo žuta boja (<i>Acid yellow 36</i>) Katalizator: pirit Prečnik katalizatora: < 600 μm Koncentracija katalizatora u sistemu: 1 g dm ⁻³ Dimenzije reaktora: visina 1 m i prečnik 25 cm Protok fluida: 680 dm ³ h ⁻¹ Koncentracija boje: 10 mg dm ⁻³ Koncentracija H ₂ O ₂ : 2 mmol dm ⁻³ PH 3 Reakciono vreme: 1h	AY36 97 %	[39]
FBR-Fenton	Čvrsto-tečno	Zagađujuća materija: dimetil sulfoksid Katalizator: SiO ₂ Prečnik katalizatora: 0,42 - 0,50 mm Koncentracija katalizatora u sistemu: 68,97 g dm ⁻³ Prečnik staklenih kuglica: 2 - 4 mm Dimenzije reaktora: visina 140 cm i prečnik 5,2 cm Protok: 360 cm min ⁻¹ Koncentracija dimetil sulfoksida: 5 mM Koncentracija FeSO ₄ : 5 mM Koncentracija H ₂ O ₂ : 32,5 mM PH 3,5 Reakciono vreme: 5h	Dimetil sulfoksid 96,07 % TOC 42,25 %	[40]

Proces	Fluidizovani sistem	Parametri	Efikasnost degradacije	Lit.
FBR-Fenton	Čvrsto-tečno	Zagađujuća materija: nitrobenzen Katalizator: Al ₂ O ₃ Prečnik katalizatora: 0,8 – 2 mm Koncentracija katalizatora u sistemu: 76,9 g dm ⁻³ Zapremina reaktora: 1,35 dm ⁻³ Koncentracija Fe ²⁺ : 0,667 - 5 mM Koncentracija H ₂ O ₂ : 10 - 50 mM Koncentracija nitrobenzena: 5 – 12 mM pH 2,8 Reakciono vreme: 60 min	Nitrobenzen 95 % Fe 30 - 65 %	[41]
FBR-Fenton	Čvrsto-tečno	Zagađujuća materija: anilin Katalizator: SiO ₂ Prečnik katalizatora: 0,42 – 0,84 mm Koncentracija katalizatora u sistemu: 74,1 g dm ⁻³ Prečnik staklenih kuglica: 2 – 4 mm Zapremina reaktora: 1,35 dm ⁻³ Koncentracija Fe ²⁺ : 1,07·10 ⁻³ M Koncentracija H ₂ O ₂ : 58 mM, 46,5 mM, 43 mM Koncentracija anilina: 0,01 M pH 3,2 Reakciono vreme: 60 min	Anilin 80 – 90 % 20 – 30 % TOC	[42]
FBR-Fenton	Čvrsto-tečno	Zagađujuća materija: silikonska otpadna voda Katalizator: kvarc, opeka, aktivni ugalj obložen oksidom gvožđa Prečnik katalizatora: 0,5 – 0,8 mm Udeo katalizatora u sistemu: oko 35% Zapremina reaktora: 3,92 dm ⁻³ Protok fluida: 3 ml h ⁻¹ Odnos H ₂ O ₂ : FeSO ₄ ·7H ₂ SO ₄ =13,6:1 pH 3,5 Reakciono vreme: 60 min	HPK 95 % TOC 85 %	[43]
FBR-Fenton	Čvrsto-tečno	Zagađujuća materija: o-toluidin Katalizator: kvarc Prečnik katalizatora: 0,42 – 0,59 mm Koncentracija katalizatora u sistemu: 100 g dm ⁻³ Zapremina reaktora: 1,35 dm ⁻³ Koncentracija o-toluidina: 1 mM Koncentracija Fe ²⁺ : 1 mM Koncentracija H ₂ O ₂ : 17 mM pH 3±0,5 Reakciono vreme: 60 min	O-toluidin 64,2 % HPK 36,7 % Gvožđe 100 %	[44]
FBR-Fenton	Čvrsto-tečno	Zagađujuća materija: monoetilenamin i fosfati Katalizator: kvarc Prečnik katalizatora: 0,24 – 0,5 mm Koncentracija katalizatora u sistemu: 100 g dm ⁻³ Zapremina reaktora: 1,45 dm ⁻³ Koncentracija monoetilenamin i fosfata: 5 mM Koncentracija FeSO ₄ ·7H ₂ O: 3 mM Koncentracija H ₂ O ₂ : 50 mM pH 7 Reakciono vreme: 120 min	Monoetilenamin i fosfati 98 % HPK 60 % Fosfati 45 %	[45]
FBR-UV-Fenton	Čvrsto-tečno	Zagađujuća materija: fenol-5,5-dimetil-1-pirolin-N-oksidi (DMPO) Katalizator: amorfni oksid gvožđa imobilisan na SiO ₂ - SiG ₂ Masa katalizatora u sistemu: 30 g Zapremina reaktora: 0,15 dm ⁻³ Protok fluida: 1,5 dm ³ min ⁻¹ UV izvor: 400 - W Hg - lampa Konc. DMPO: 0,7 M (100 mg dm ⁻³) Koncentracija H ₂ O ₂ : 500 mg dm ⁻³ pH 4 Reakciono vreme: 2 h	TOC 96 %	[46]

Proces	Fluidizovani sistem	Parametri	Efikasnost degradacije	Lit.
Reaktor sa fontonsko-fluidizovanim slojem 3F FBR-UV-Fenton	Gas-čvrsto-tečno	Zagađujuća materija: 2,2,3,3- tetrafluoro-1-propanol (TFP) Katalizator: geotit-oksidi gvožđa (α -FeOOH) BT5 Prečnik katalizatora: 0,25 – 0,5 mm Koncentracija katalizatora u sistemu: 1,2 g cm ⁻³ Zapremina reaktora: 1,5 dm ⁻³ UV izvor: 254 nm lampa (UV-C 40W/2P) Koncentracija TFP: 1,39 mM Koncentracija H ₂ O ₂ : 10 mM pH 3 Reakciono vreme: 2 h	TOC od TFP 99,95 % Fluoridi 99 %	[47]
		Zagađujuća materija: 2,2-bis-4-hidroksifenil propan-bisfenol A (BPA) Katalizator: BT4 - oksid gvožđa (α -FeOOH) i čist α -FeOOH Koncentracija katalizatora u sistemu: 2 g dm ⁻³ BT4; 2 g dm ⁻³ α -FeOOH Zapremina reaktora: 1,5 dm ⁻³ UV-izvor: 365 nm / 15 W UVA lampa (UVP BL-15 365 nm) Koncentracija BPA: 0,05 mmol dm ⁻³ Koncentracija H ₂ O ₂ : 0,74 mmol dm ⁻³ pH 3 Reakciono vreme: 2 h	TOC od BPA 90 % (BT4) TOC od BPA 75 % (čist α -FeOOH)	[48]
Reaktor sa fontonsko-fluidizovanim slojem 3F FBR-UV-Fenton	Gas-čvrsto-tečno	Zagađujuća materija: reaktivna crna boja (<i>Reactive Black 5</i>) Katalizator: gvožđe oksid obložen opek – BT1 Prečnik katalizatora: 0,25 – 0,5 mm Koncentracija katalizatora u sistemu: 10 g dm ⁻³ Zapremina reaktora: 1,73 dm ⁻³ Protok fluida: 40 m h ⁻¹ UV-izvor: 365 nm / 15 W lampa (<i>black light blue</i>) Koncentracija RB5: 20 μ M Koncentracija Fe ²⁺ : 40 μ M pH 5 Reakciono vreme: 120 min	RB5 93 % TOC 80 %	[49]

4. 1. Katalizatori

Zagađujuće materije čije se uklanjanje najviše ispituje u FBR-Fenton sistemima su pesticidi, rastvarači, boje tekstilne industrije, ali i drugo organsko zagađenje čija razgradnja nije moguća klasičnim tretmanima. Izbor materijala čestica katalizatora ili nosioca Fe, predstavlja prvi korak koji utiče na uspešnost Fenton procesa u FBR sistemu. Čestice koje se koriste kao katalizatori pri Fenton procesu, pripadaju grupi heterogenih katalizatora koje odlikuje jednostavan mehanizam, a to je:

- adsorpcija reaktanata na površini katalizatora (aktivni centri),
- reakcija,
- desorpcija produkata.

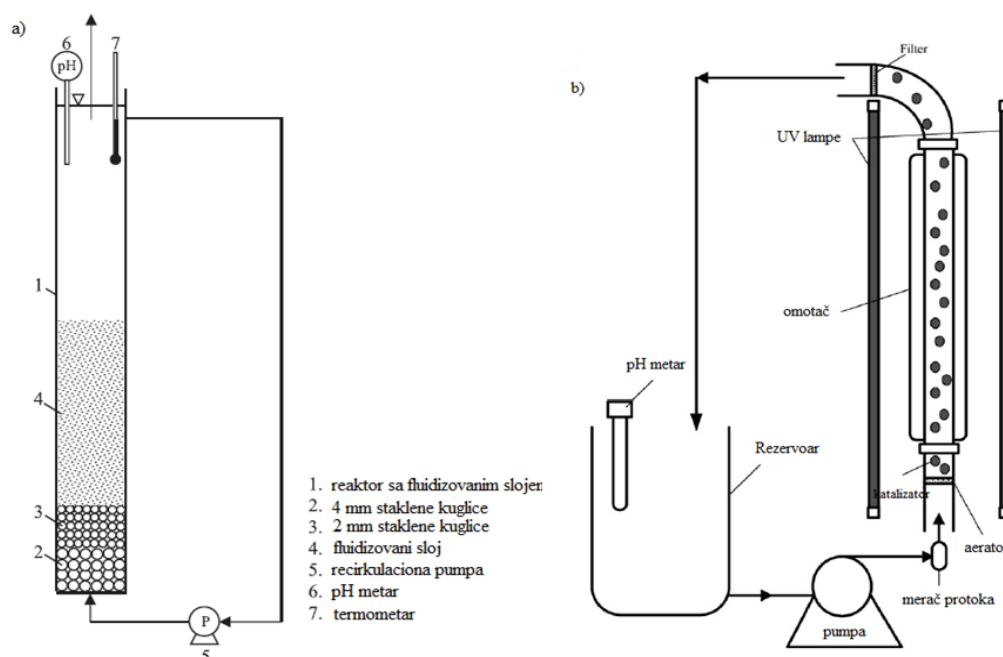
Heterogeni katalizatori koji se primenjuju pri Fenton procesu, mogu imati dvostruku ulogu kao:

- nosioci jona gvožđa – izvor jona gvožđa u aktivnim centrima, i
- adsorbenti gvožđa – kristalizacija gvožđa na površini katalizatora radi njegovog boljeg iskorišćenja ili uklanjanja iz sistema.

Veličina čestica katalizatora je bitan faktor koji utiče na prenos mase i toplote u reaktoru sa fluidizovanim slojem. Čestice koje se najviše koriste za tretman otpadnih voda u disperznim sistemima su dimenzija od 100 - 800 μ m, ili veće od 1 mm [50]. Korišćenje čestica većih dimenzija pokazalo je veći koeficijent prenosa mase kiseonika u FBR reaktorima [51]. Kako je sferičan oblik čestica karakterističan za primenu u reaktorima sa fluidizovanim slojem, materijali koji se primenjuju kao katalizatori se mogu procesom pelatizacije, pripremiti za rad u ovakvom sistemu. Zeolit, aktivni ugalj, različiti polimeri, korišćenjem vezivnih agenasa, pelatizacijom postaju čestice željenih dimenzija. Ukoliko se pak koriste oksidi gvožđa [41,46-49], minerali [39], ili drugi čvrsti materijali [36-38,40,42- 45] postupcima mlevenja, drobljenja, ili sejanja, se mogu pripremiti do željenih dimenzija. Čestice veće specifične površine, dobrih fizičko-hemijskih i hidrodinamičkih karakteristika su one koje treba koristiti u ovakvim sistemima.

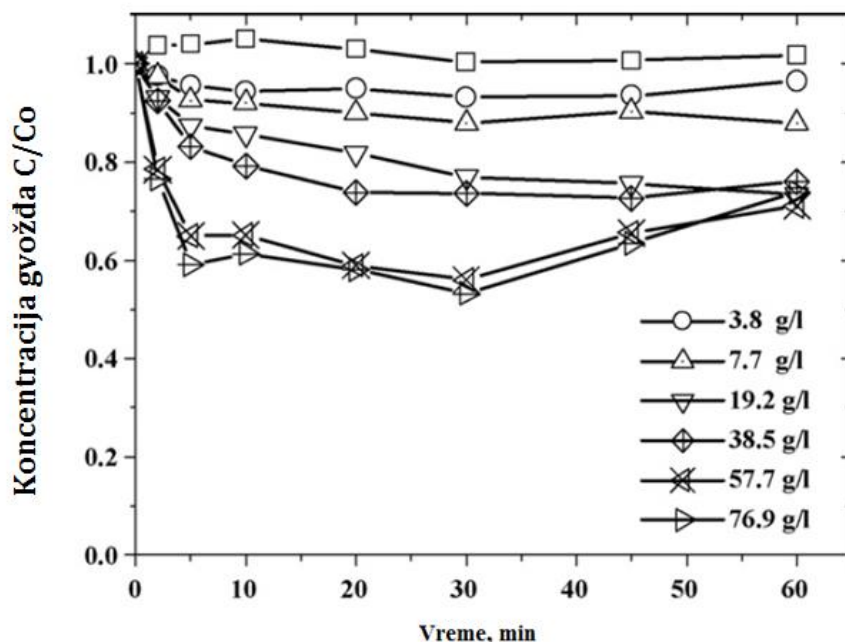
Stepen uklanjanja aromatičnih policikličnih ugljovodonika, nakon industrijskog procesa proizvodnje fenola, u sistemu FBR-Fenton, prikazanom na slici 2a [36], iznosi čak 95 %. Katalizator korišćen u sistemu je SiO₂, sa izvorom jona Fe²⁺ iz rastvora soli FeSO₄. Korišćenje UV zračenja u ovakvim sistemima, značajno poboljšava karakteristike i jedan takav sistem FBR-UV-Fenton prikazan je na slici 2b [46]. Korišćenje rastvora soli FeSO₄, kao katalizatora pri Fenton procesu [36,37,40], zamenjuje se primenom različitih materijala koji usled katalitičke aktivnosti, pri odgovarajućoj vrednosti pH, sprečavaju taloženje hidroksida gvožđa, njegovom kristalizacijom na svojoj površini. Na takav način, hidroksidi gvožđa bivaju vraćeni u sistem, novim ciklusom hemijskih reakcija sa vodonik-peroksidom ili eliminisani iz sistema nakon tretmana. Katalizator Al₂O₃, pri različitim vrednostima pH, uklonio je 30 - 65 % gvožđa njegovom kristalizacijom na površini, slika 3 [41].





Slika 2. Različiti FBR-Fenton sistemi za tretman fenolne otpadne vode: a) reaktor sa pakovanim i fluidizovanim slojem (Slika preuzeta iz [36], Fig. 1, uz dozvolu izdavača Elsevier), b) reaktor sa fluidizovanim slojem i UV lampama (Slika preuzeta iz [46], Fig. 1, uz dozvolu izdavača Elsevier)

Figure 2. Different FBR-Fenton systems for treatment of phenolic wastewater: a) fluidized packed bed reactor (Reprinted from *Journal of Environmental Management*, Volume 204, Nonglak B *et al.* 2017, *Treatability of phenol-production wastewater: Rate constant and pathway of dimethyl phenyl carbinol oxidation by hydroxyl radicals*, Pages 613-621. [36], Copyright ©2018, with permission from Elsevier); b) fluidized bed reactor with UV lamps (Reprinted from *Journal of Applied Catalysis A: General*, Volume 357, Chun-Ping H *et al.* 2009, *Application of an active immobilized iron oxide with catalytic H_2O_2 for the mineralization of phenol in a batch photo-fluidized bed reactor*, Pages 135-141. [46], Copyright ©2018, with permission from Elsevier)



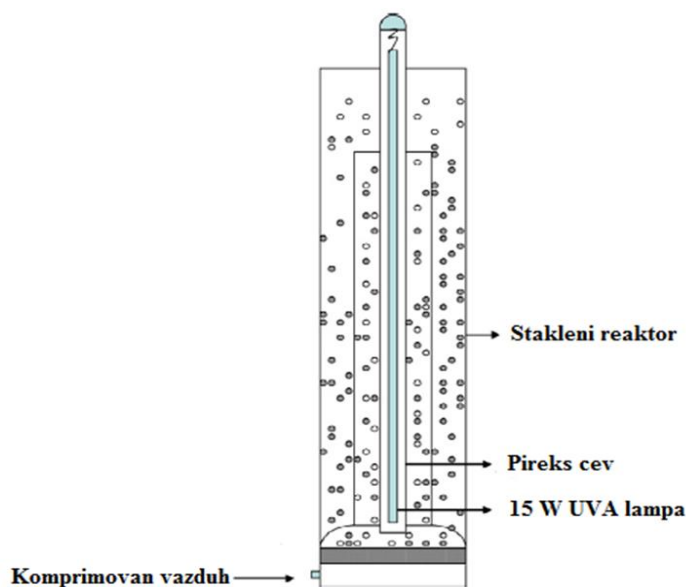
Slika 3. Uklanjanje gvožđa metalnim oksidom Al_2O_3 pri sledećim uslovima: 10 mM nitrobenzena, 50 mM H_2O_2 , 1 mM Fe^{2+} pri vrednosti $pH \approx 2,8$ (Slika preuzeta iz [41], Fig. 7, uz dozvolu izdavača Elsevier)

Figure 3. Iron removal efficiency by Al_2O_3 at following conditions: 10 mM nitrobenzene, 50 mM H_2O_2 , 1 mM Fe^{2+} , $pH \approx 2,8$ (Reprinted from *Journal of Hazardous Materials*, Volume 165, Anotai J *et al.* 2009, *Kinetics of nitrobenzene oxidation and iron crystallization in fluidized-bed Fenton process*, Pages 874-880. [41], Copyright ©2018, with permission from Elsevier)

Korišćenjem pirita, FeS_2 , kao katalizatora pri Fenton procesu [39], što je prikazano sledećim hemijskim reakcijama,



generiše se superoksidni anjon, O_2^- , kao i H_2O_2 . Daljim eksperimentima dokazano je da je adsorpciona moć piritu zanemarljiva i da se mineralizacija boje AY36 može izvesti bez upotrebe vodonik-peroksida. Najveći pomak u razvoju katalizatora za Fenton proces u disperznim sistemima dobijen je upotrebom oksida gvožđa, nastalog nakon tretmana otpadne vode koja sadrži organsko zagađenje, Fenton procesom u reaktoru sa fluidizovanim slojem [52]. Otpadni oksid gvožđa, nazvan BT5 (sadrži uglavnom getit u obliku $\alpha\text{-FeOOH}$), predstavlja otpadni mulj, nastao nakon tretmana. Primenjen je kao katalizator ali i adsorbent u reaktoru sa fontonsko-fluidizovanim slojem sa centralnom cevi u prisustvu UV zračenja [47]. Rastvarač 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol (TFP) u ovakvom sistemu razoren je hidroksil radikalom do fluorida. BT5 oksid gvožđa, osim katalitičke aktivnosti, pokazao je odličan adsorpcioni kapacitet fluorida, njegovim uklanjanjem od 99 %. Uklanjanje 2,2-bis-(4-hidroksifenil)propana, ispitivano je upotrebom BT4 gvožđe oksida ($\alpha\text{-FeOOH}$), dobijenog nakon tretmana otpadne vode iz pogona za proizvodnju boja, Fenton procesom u reaktoru sa fluidizovanim slojem [48]. Radi poređenja rezultata boljeg katalizatora ali i adsorbenta, korišćen je i čist oksid gvožđa ($\alpha\text{-FeOOH}$). Ispitivanja su pokazala da je otpadni oksid gvožđa BT4, pored ekonomičnosti, pokazao daleko veću katalitičku aktivnost, a samim tim i efikasniju razgradnju organske materije pri reakciji sa H_2O_2 u prisustvu UV zračenja. Trofazni (gas-čestica-fluid) UV reaktor sa fluidizovanim slojem u kojima je korišćen navedeni katalizator, prikazan je na slici 4 [48]. U tabeli 3. date su karakteristike katalizatora i adsorbenata BT5, BT4 i korišćenog getita.



Slika 4. Tro-fazni (gas-čestica-fluid) reaktor sa fluidizovanim slojem za mineralizaciju bisfenola A (Slika preuzeta iz [48], Fig. 1, uz dozvolu izdavača Elsevier)
Figure 4. Three-phase fluidized bed reactor for mineralization of bisphenol A (Reprinted from Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Volume 53, Huiyuan L et al. 2015, Mineralization of bisphenol A by photo-Fenton-like process using a waste iron oxide catalyst in a three-phase fluidized bed reactor, Pages 68-73. [48], Copyright ©2018, with permission from Elsevier)

Tabela 3. Karakteristike katalizatora i adsorbenata BT5, BT4 i korišćenog getita

Tabela 3. Characteristics of catalysts and adsorbents BT5, BT4 and the used geotit

	Ukupan sadržaj gvožđa, g kg ⁻¹	Specifična gustina, g cm ⁻³	Apsolutna gustina, g cm ⁻³	Specifična površina, m ² g ⁻¹	Lit.
BT5	≈ 55	1.2	3,34	229	[48]
BT4	680	1.54	2.50	150	[47]
$\alpha\text{-FeOOH}$	630	1.48	3.48	100	[47]

Neki katalizatori mogu imati katalitički uticaj u pogledu rastvaranja jona metala sa površine katalizatora pri povećanju vrednosti pH, što dovodi do inaktivacije metalnih jona usled hidrolize ili precipitacije, dok se primenom drugih, stabilnijih katalizatora, katalitička aktivnost odigrava na samoj njenoj površini, odnosno u aktivnim centrima [53]. Korišćenjem nanočestica magnetita 0,50 g dm⁻³ Fe₃O₄, istraživači su uklonili > 98 % boje *Rhodamine B*, pri reakcionim uslovima, koncentraciji H₂O₂ od 40 mmol dm⁻³, pH vrednosti 6,4, temperaturi od 55 °C, i vremenu zadržavanja od 2 h. Uklanjanje nanočestica magnetita nakon reakcije sa H₂O₂ izvođeno je pomoću magneta. Dobra katalitička aktivnost i mogućnost ponovne upotrebe, bez regeneracije, karakterišu sintetisani Fe₃O₄ dobijen oksidativnom precipitacijom u kombinaciji sa jonotermalnom sintezom [54].

4. 2. pH- vrednostv

Parametar koji najviše utiče na uspešnost Fenton procesa, a samim tim i na razgradnju organskih zagađujućih materija u otpadnoj vodi, jeste pH vrednost. Optimalna vrednost pH za izvođenje Fenton procesa je oko 3, u zavisnosti od složene organske materije koju treba ukloniti [55]. Pri pH vrednosti ispod 3, uočeno je smanjenje efikasnosti degradacije supstrata kao posledica formiranja $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kompleksa koji utiču na brzinu reakcije između Fe^{2+} i H_2O_2 [57]. U prisustvu H^+ jona formira se $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$ [43]. Na takav način povećava se stabilnost H_2O_2 i redukuje njegova reaktivnost sa Fe^{2+} [55]. Formiranje relativno neaktivnih hidroksida gvožđa, njihova precipitacija, kao i autoedkompozicija H_2O_2 dešava se pri višim pH vrednostima [57]. Vrednost pH utiče na mehanizme odvijanja reakcija u Fenton procesu. Pri homogenom Fenton procesu, aktivne vrste koje učestvuju u mehanizmu odvijanja reakcija su Fe^{2+} i Fe^{3+} . Kako se homogeni Fenton proces odigrava pri vrednosti $\text{pH} \approx 3$, potrebna je velika koncentracija Fe^{2+} , jer je njegovo iskorišćenje u ovim uslovima, znatno veće nego regeneracija. To takođe direktno utiče na povećanje potrošnje H_2O_2 čija koncentracija utiče na brzinu odvijanja reakcije 1. Nedostaci homogenog Fenton procesa, kao što su nedovoljno iskorišćenje jona gvožđa (što vodi formiranju velike količine taloga, koji nastaje nakon tretmana), korišćenje većih koncentracija H_2O_2 , kao i nemogućnost ispuštanja efluenta zbog koncentracije gvožđa veće od 2 ppm, uslovlili su razvijanje heterogenog Fenton procesa pomoću kojeg su navedeni nedostaci eliminisani skoro u potpunosti. Heterogeni Fenton proces može biti započet prisustvom različitih vrsta jona gvožđa, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, Fe_2O_3 , $\alpha\text{-FeOOH}$ [58]. Vrednost pH u sistemu se može održavati željenom dodavanjem H_2SO_4 ili NaOH .

4. 3. Temperatura.

Efikasnost Fenton procesa nije uslovljena promenom temperature. Proces se može uspešno izvoditi pri temperaturama od 10-40 °C [59]. Ukoliko temperatura prelazi preko vrednosti od 40 °C, reakcioni rastvor bi trebalo hladiti. Proces se u većini slučajeva izvodi u ambijentalnim uslovima temperature i pritiska, ali adekvatna temperatura specifična je za svaku zagađujuću supstancu i treba da se utvrdi eksperimentalno.

4. 4. Koncentracija H_2O_2

Optimalna doza vodonik-peroksida se mora eksperimentalno utvrditi. Ona zavisi isključivo od vrste polutanta i njegove koncentracije u otpadnoj vodi. Nedovoljna koncentracija H_2O_2 će rezultovati u većoj koncentraciji organskog zagađenja u efluentu, zaostalog usled nedostatka hidroksil radikala, nastalih dekompozicijom H_2O_2 u prisustvu katalizatora. Prekomerna koncentracija H_2O_2 , u odnosu na potrebnu, takođe ne vodi dobrim rezultatima. Jedan od razloga je utrošak H_2O_2 , što utiče na ekonomičnost izvođenja Fenton procesa, a drugi je povećanje koncentracije HPK u efluentu, kao posledica fenomena kasnije dekompozicije H_2O_2 . Prekomerna koncentracija H_2O_2 takođe utiče i na količinu prisutnih hidroksilnih jona, jer se njihovim reagovanjem smanjuje koncentracija $\cdot\text{OH}$ radikala u fluidu:



Potrošnja vodonik-peroksida, a samim tim i produkcija $\cdot\text{OH}$ radikala se može kontrolisati dodavanjem H_2O_2 u koracima. Na takav način utvrdio bi se fenomen zakasnele dekompozicije H_2O_2 , ali i izbegla brza dekompozicija H_2O_2 u alkalnim uslovima. Vrednost pH ima značajan uticaj na stabilnost H_2O_2 . U kiseloj sredini njegova stabilnost je veća, dok alkalni uslovi ubrzavaju dekompoziciju. Primenjivane koncentracije H_2O_2 , prikazane su u tabeli 2.

4. 5. Vreme zadržavanja

Vreme zadržavanja otpadne vode u reaktoru, važan je parametar koji utiče na efikasnost degradacije složenih organskih materija koje podležu tretmanu. Mineralizacija boje BB3 (*Basic blue*), ispitivana je u pilot FBR, korišćenjem nanočestica prirodnog magnetita kao katalizatora, pri Fenton reakciji [60]. Pri odabranim operativnim uslovima, stepen efikasnosti razgradnje iznosio je 84 %, nakon 190 min vremena zadržavanja. Nitratna narandžasta boja u 3-faznom FBR, foto-Fenton procesom, korišćenjem oksida gvožđa, getita, uklonjena je nakon 90 min reakcionog vremena, sa stepenom efikasnosti >92 % [61]. Uklanjanje jona gvožđa, Fe^{3+} , koji nastaju klasičnom Fenton reakcijom, u reaktoru sa fluidizovanim slojem kristalizacijom na građevinskom pesku kao medijumu, pokazala se uspešnom, sa stepenom uklanjanja sadržaja gvožđa od 87,8 % nakon 60 min reakcionog vremena. Rezultati pokazuju da procenat uspešnosti kristalizacije gvožđa, raste sa povećanjem vremena zadržavanja u reaktoru [62]. Reakciona vremena specifična za pojedine zagađujuće supstance, prikazana su u tabeli 2. Vreme zadržavanja neophodno za uspešnu razgradnju željenog polutanta u FBR-Fenton sistemu, zavisi od složenosti samog jedinjenja, kao i hemizma odvijanja reakcija sa hidroksil radikalom. Za svako specifično jedinjenje, neophodno je utvrditi vreme njegovog zadržavanja koje vodi potpunoj mineralizaciji.

5. ZAKLJUČAK

Kako je gvožđe netoksičan element i lako dostupan, a vodonik-peroksid jednostavan za manipulaciju, bezbedan po životnu sredinu i gotovo ne daje rezidual nakon tretmana, Fenton proces se primenjuje u komercijalne svrhe, za tretman industrijske otpadne vode koja sadrži veliku koncentraciju organiskih zagađujućih materija. U tretmanu industrijske otpadne vode, ovaj proces se najčešće koristi kao predtretman mikrobiološkom tretmanu, sa tim što voda koja se ispušta na biološki tretman, mora imati kontrolisanu koncentraciju vodonik-peroksida. Koristi se i kao post-tretman mikrobiološkom tretmanu, kao završna obrada pre ispuštanja efluenta u recipijent. Takođe, može se koristiti i kao samostalan sistem. Nedostaci ovog procesa su održavanje pH vrednosti niskom i generisanje sekundarnog otpada, odnosno mulja koji treba naknadno tretirati. Primena Fenton procesa u disperznim sistemima povećava efikasnost samog Fenton procesa. Adekvatnim izborom materijala heterogenih katalizatora, podešavanjem parametara sistema, vrednosti pH, temperature, koncentracije vodonik-peroksida, vremena zadržavanja, stepen efikasnosti mineralizacije teško razgradivih zagađujućih materija se može znatno povećati.

Daljim ispitivanjem navedenog procesa u FBR sistemu, kao i primenom drugih nekomercionalnih tehnologija, složeni organski molekuli, koji predstavljaju veliki problem i pretnju kako životnoj sredini, tako i za čoveka, postaju razgradivi, što predstavlja veliki korak u razvoju tehnologija prečišćavanja otpadnih voda.

FBR-Fenton sistem postaje prepoznatljiv od strane istraživača i ispitivanje njegove primene za tretman velike zapremine otpadne vode može predstavljati tehnološko rešenje za industrijske zagađivače.

SIMBOLI

<i>AOP</i>	eng. Advanced oxidation processes – napredni oksidacioni procesi
<i>FBR</i>	eng. Fluidized bed reactor – reaktor sa fluidizovanim slojem
<i>Fr</i>	Frudov broj
U_{mf}	minimalna brzina fluidizacije, $m\ s^{-1}$
ΔP	promena pritiska, Pa
<i>h</i>	visina granularnog materijala, m
ε	prazna frakcija (definiše se kao prostor vazduha po jedinici zapremine granularnog materijala); bezdimenzionalna veličina
φ_s	faktor oblika granularnog materijala; bezdimenzionalna veličina
μ_f	viskozitet fluida, $Pa\ s^{-1}$
<i>g</i>	gravitaciono ubrzanje, $9,81\ m^2\ s^{-1}$
U_f	operativna brzina fluidizacije, $m\ s^{-1}$
d_p	prečnik čestica, m
ρ_f	gustina fluida, $kg\ m^{-3}$

Zahvalnica: Ovaj rad je urađen u okviru projekta TR-33007, finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the council, of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy.
- [2] Gogate PR, Pandit AB, A review of imperative technologies for waste-water treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Adv Environ Res.* 2004; 8: 501-551.
- [3] Tchobanoglous G, Burton F, Stensel H, *Wastewater engineering*. New York: Metcalf & Eddy Inc; 2003.
- [4] Mohajerani M, Mehrvar M, Ein-Mozaffari F, An Overview of The Integration of Advanced Oxidation Technologies And Other Processes For Water And Wastewater Treatment, *International Journal of Engineering*. 2009; 3 (2): 120 – 147.
- [5] Shamsuddin AKM, Guang-Yu Yang, *Inositol & its Phosphates: Basic Science to Practical Applications*, Sharjah: Bentham Science Publishers; 2015.
- [6] Cheves W, Fenton's reagent revisited, *Acc Chem Res.* 1975; 8 (4): 125–131.
- [7] Parsons S, and Williams M, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. Parsons S (ed). IWA Publishing, London; 2004.
- [8] Yoon J, Lee Y, Kim S, Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment, *Water Sci Technol.* 2001; 44 (5): 15-21.
- [9] Wadley S, Waite TD, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London; 2006.
- [10] Klavarioti M, Mantzavinos D, Casinos D, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environ Int.* 2009; 35: 402–417.



- [11] Rodríguez R, Espada JJ, Pariente MI, Melero JA, Martínez F, Molina R, Comparative life cycle assessment (LCA) study of heterogeneous and homogenous Fenton processes for the treatment of pharmaceutical wastewater, *J Clean Prod.* 2016; 124: 21-29.
- [12] Tomic S, Knezevic M, Rajic N, Povrenovic D, Removal of magnesium in spring water using the natural zeolite in a continuous flow system, *Hem Ind.* 2014; 68(4): 475-482.
- [13] Tomic S, Rajic N, Hrenovic J, Povrenovic D, Removal of Mg from spring water using natural clinoptilolite, *Clay Minerals.* 2012; 47 (1): 81-92.
- [14] Stanic T, Dakovic A, Zivanovic A, Tomasevic-Canovic M, Dondur V, Milicevic S, Adsorption of arsenic (V) by iron (III)-modified natural zeolitic tuff, *Environ Chem Lett.* 2009; 7 (2): 161-166.
- [15] Milicevic S, Milosevic V, Povrenovic D, Stojanovic J, Martinovic S, Babic B, Removal of heavy metals from aqueous solution using natural and Fe(III) oxyhydroxide clinoptilolite, *Clays Clay Miner.* 2014; 61 (6): 508-516.
- [16] Milicevic S, Boljanac T, Martinovic S, Vlahovic M, Milosevic V, Babic B, Removal of copper from aqueous solutions by low cost adsorbent-Kolubara lignite, *Fuel Process Technol.* 2012; 95: 1-7.
- [17] Lemic J, Tomacevic-Canovic M, Adamovic M, Kovacevic D, Milicevic S, Competitive adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on organo-zeolites, *Micropor Mesopor Mat.* 2007; 105 (3): 317-323.
- [18] Matijasevic S, Dakovic A, Iles D, Milicevic S, Adsorption of uranyl ion on acid-modified zeolitic mineral clinoptilolite, *Hem Ind.* 2009; 63 (5): 407-414.
- [19] Milicevic S, Matovic Lj, Petrovic D, Đukic A, Milosevic V, Đokic D, Kumric K, Surfactant modification and adsorption properties of clinoptilolite for the removal of pertechnetate from aqueous solutions, *J Radioanal Nucl Ch.* 2016; 310 (2): 805-815.
- [20] Milicevic S, Martinovic S, Milosevic V, Stojanovic J, Povrenovic D, Differences in coating mechanism of structurally different aluminosilicates observed through the thermal analysis, *J Therm Anal Calorim.* 2018; 1-9.
- [21] Hwang CJ, Krasner SW, Scilimenti MJ, Amy GL, Dickenson E, Bruchet A, Prompsy C, Filippi G, Croue JP, Violleau D, LeenheerJA, Polar NOM: Characterization, DBPs, Treatment, AWWA Research Foundation; 2002.
- [22] Mendez-Arriaga F, Almanza R, Water remediation by UV-vis/H₂O₂ process photo-Fenton-like oxidation, and zeolite ZSM5, *Desalin Water Treat.* 2014; 52: 5822-5832.
- [23] Chun J, Lee H, Lee SH, Hong SW, Lee J, Lee C, Lee J, Magnetite/mesocellular carbon foam as a magnetically recoverable fenton catalyst for removal of phenol and arsenic. *Chemosphere.* 2012; 89: 1230-1237.
- [24] Iboukhoulief H, Amrane A, Kadi H, Removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by a Fenton-like system H₂O₂/Cu(II)-thermodynamic and kinetic modelling, *Desalin Water Treat.* 2014; 1-6.
- [25] David H, Bremner Arthur E, Burgess DHK, Cheol N, Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide, *Appl Catal B.* 2006; 63 (1-2): 15-19.
- [26] Bai C, Gong W, Feng D, Xian M, Zhou Qi, Chen S, Zhongxue G, Yanshui Z, Natural graphite tailings as heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of rhodamine B, *Chem Eng J.* 2012; 197: 306-313.
- [27] Samuel QV, Moraisa CSD, Rodriguesa FJ, Maldonado HM, Madeira M, Heterogeneous Fenton's oxidation using Fe/ZSM-5 as catalyst in a continuous stirred tank reactor, *Sep Purif Technol.* 2015; 141: 235-245.
- [28] Wu J, Lin G, Li P, Yin W, Wang X, Yang B, Heterogeneous Fenton-like degradation of an azo dye reactive brilliant orange by the combination of activated carbon-FeOOH catalyst and H₂O₂, *Water Sci Technol.* 2013; 67 (3): 572-8.
- [29] Fumihiko O, Takehiro N, Naohito K, Improvement of the Homogeneous Fenton Reaction for Degradation of Methylene Blue and Acid Orange II, *Chem Pharm Bull.* 2018; 66 (5): 585-588.
- [30] Aleksandar MS, Višefazni disperzni sistemi, 4th ed, Beograd: Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, 1997; 212-216. (in Serbian)
- [31] Smith RB, In Encyclopedia of Atmospheric Sciences Edition, 2thed, Yale University, New Haven, CT, USA, 2015.
- [32] Janevski J, Stojanović B, Stojiljković M, Minimalna brzina fluidizacije praškastih materijala u dvokomponentnom fluidizovanom sloju, 12. Simpozijum termičara SCG, Sokobanja, 18 - 21. Oktobar 2005. (in Serbian)
- [33] Jena HM, Roy GK, Meikap BC, Hydrodynamics of a gas-liquid-solid fluidized bed with hollow cylindrical particles, *Chem Eng Process.* 2009; 48: 279-287.
- [34] Knezevic M, Povrenovic D, Influence of fluid-mechanical characteristics of the system on the volumetric mass transfer coefficient and gas dispersion in three-phase system, *Hem Ind.* 2014; 68 (4): 483-490.
- [35] Knezevic M, Povrenovic D, Influence of fluid-mechanical parameters on volumetric mass transfer coefficient in a spout-fluid bed with a draft tube, *Chem Eng Sci.* 2015; 134: 129-137.
- [36] Nonglak B, Atsawin J, Tuksinaiya P, Jin A, Chalermchai R, Treatability of phenol-production wastewater: Rate constant and pathway of dimethyl phenyl carbinol oxidation by hydroxyl radicals, *J Environ Manage.* 2017; 204: 613-621.
- [37] Isara M, Chavalit R, Ming-Chun L, Removal of 2,4-dichlorophenol by fluidized-bed Fenton process, *Sustain Environ Res.* 2010; 20(5): 325-331.
- [38] Shanshanchou, Chihpinhuang, Yao-Huihuang, Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Oxidation by Supported γ -FeOOH in a Fluidized-Bed Reactor: Kinetic Approach, *Environ Sci Technol.* 2001; 35: 1247-1251.
- [39] Mahdi E, Farshchia H, Aghdasiniaa A, Khataeeb, Modeling of heterogeneous Fenton process for dye degradation in a fluidized-bed reactor: Kinetics and mass transfer, *J Clean Prod.* 2018; 182: 644-653.

- [40] Emmanuela M, Matiraa T-C, Chenb M-C, Luc Maria LPD, Degradation of dimethyl sulfoxide through fluidized-bed Fenton process, *J Hazard Mater.* 2015; 300: 218-226.
- [41] Anotai J, Sakulkittimasak P, Boonrattanakij N, Lu MC, Kinetics of nitrobenzene oxidation and iron crystallization in fluidized-bed Fenton process, *J Hazard Mater.* 2009; 165 (1-3): 874-80.
- [42] Jin A, Chia-Chi S, Yi-Chun T, Ming-Chun L, Effect of hydrogen peroxide on aniline oxidation by electro-Fenton and fluidized-bed Fenton processes, *J Hazard Mater.* 2010; 183: 888-893.
- [43] Jun L, Jun L, Rongwu M, Fuchao W, Balasubramanian S, Treatment of recalcitrant organic silicone wastewater by fluidized-bed Fenton process, *Sep Purif Technol.* 2014; 132: 16-22.
- [44] Jin A, Pumis T, Chia-Chi S, Ming-Chun L, Degradation of o-toluidine by fluidized-bed Fenton process: statistical and kinetic study, *Environ Sci Pollut Res.* 2012; 19: 169-176.
- [45] Chia-Chi S, Chia-Min C, Jin A, Ming-Chun L, Removal of monoethanolamine and phosphate from thin-film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) wastewater by the fluidized-bed Fenton process, *Chem Eng J.* 2013; 222: 128-135.
- [46] Chun-Ping H, Yao-Hui H, Application of an active immobilized iron oxide with catalytic H₂O₂ for the mineralization of phenol in a batch photo-fluidized bed reactor, *Appl Catal A.* 2009; 357 (2): 135-7.
- [47] Yu-Jen S, Meng-Tso T, Yao-Hui H, Mineralization and defluorination of 2,2,3,3-tetrafluoro-1- propanol (TFP) by UV oxidation in a novel three-phase fluidized bed reactor (3P-FBR), *Water Res.* 2013; 47: 2325 -2330.
- [48] Huiyuan L, Ricky P, Yan W, Hui Z, Yao-Hui H, Mineralization of bisphenol A by photo-Fenton-like process using a waste iron oxide catalyst in a three-phase fluidized bed reactor, *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2015; 53: 68-73.
- [49] Hui-Pin C, Yao-Hui H, Changha L, Decolorization of reactive dye using a photo-ferrioxalate system with brick grain-supported iron oxide, *J Hazard Mater.* 2011; 188: 357-362.
- [50] Geldart D, Types of fluidization, *Powder Technol.* 1973; 7: 285-292.
- [51] Mustapha Mohammed B, Abdul A, Abdul R, Monash P, Applications of fluidized bed reactors in wastewater treatment - A review of the major design and operational parameters, *J Clean Prod.* 2017; 141: 1492-1514.
- [52] Huang, YH, Shih, YJ, Cheng, FJ, Novel KMnO₄-modified iron oxide for effective arsenite removal, *J Hazard Mater.* 2011; 198: 1-6.
- [53] Nannan W, Tong Z, Guangshan Z, Peng W, A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment, *J Environ Chem Eng.* 2016; 4: 762-787.
- [54] Fengxi C, Shenglong X, Xuanlin H, Xinhong Q, Ionothermal synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as efficient heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of organic pollutants with H₂O₂, *J Hazard Mater.* 2017; 322: 152-162.
- [55] Marta IL, Mariel S, An overview on heterogeneous Fenton and photo Fenton reactions using zerovalent iron materials, *J Adv Oxid Technol.* 2017; 20(1)
- [56] Xu XR, Li XY, Li XZ, Li HB, *Sep Purif Technol.* 2009; 68: 261-266.
- [57] Szpyrkowicz L, Juzzolino C, Kaul SN, *Water Res.* 2001; 35: 2129-2136.
- [58] Soon AN, Hameed BH, Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, *Desalination.* 2011; 269: 1-16.
- [59] Rivas FJ, Beltran FJ, Frades J, Buxeda P, *Water Res.* 2001; 35: 387-396.
- [60] Hassan A, Alireza K, Mohammad S, Pariya T, Pilot Plant Fluidized-Bed Reactor for Degradation of Basic Blue 3 in Heterogeneous Fenton Process in the Presence of Natural Magnetite, *Environ Prog Sustain.* 2017; 36 (4): 1944-7442.
- [61] Yan W, Ricky P, Hui Z, Yao-Hui H, Degradation of the azo dye Orange G in a fluidized bed reactor using iron oxide as a heterogeneous photo-Fenton catalyst, *RSC Advances.* 2015; 45276-45283.
- [62] Jin A, Naruemol W, Nonglak B, Heterogeneous fluidized-bed Fenton process: Factors affecting iron removal and tertiary treatment application, *Chem Eng J.* 2018; 352: 247-254.

SUMMARY

Fenton process in dispersed systems for industrial wastewater treatment

Ana Popović¹, Sonja Milićević¹, Vladan Milošević¹, Branislav Ivošević¹, Jelena Čarapić¹, Vladimir Jovanović¹, Dragan Povrenović²

¹*Institute for Technology of Nuclear and other Mineral Raw Materials, Belgrade, Serbia*

²*University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia*

(Review paper)

Industrial wastewater contains recalcitrant organic compounds with a very complex chemical structure, built of molecules with long chains of carbon atoms and attached different functional groups. Chemical or biological treatments used for removal of these compounds are being replaced with more efficient non-commercial wastewater treatments. Advanced oxidation processes overcome limitations of conventional methods regarding formation of by-products during degradation of recalcitrant organic compounds. The Fenton process, or use of the Fenton's reagent, has become one of the most utilized processes due to simplicity, economy and accessible amounts of ferrous iron and hydrogen-peroxide, which are used in the process. In specific, the Fenton's reagent is a catalytic-oxidative mixture of these two components. The ferrous iron Fe^{2+} initiates and catalyzes decomposition of H_2O_2 , resulting in generation of hydroxyl radicals, which are the main radical species in the process able to detoxify several organic pollutants by oxidation. In addition, other mechanisms besides formation of hydroxyl radicals may occur during the Fenton process and participate in degradation of target pollutants. Generally, the treatment efficiency relies upon the physical and chemical properties of target pollutants and the process operating conditions. The main disadvantage of the Fenton process is production of sludge formed by iron hydroxide at certain pH values. An alternative solution for this problem is application of this process in fluidized bed reactors.

This paper presents an overview of Fenton and photo-Fenton processes in dispersed systems for removal of different industrial wastewater pollutants. The most important process parameters, required for efficient degradation of recalcitrant organic compounds are also described, such as the catalyst type, pH value, temperature, H_2O_2 concentration and retention time. Strict control of Fenton process parameters in fluidized bed reactors at desired values can bring these systems to the commercial use.

Keywords: advanced oxidation processes, Fenton process, photo-Fenton process, fluidized bed reactors