

Aleksandra KRZYWICKA, Anna KWARCIAK-KOZŁOWSKA*

WPLYW REAKCJI FOTO-FENTONA NA TOKSYCZNOŚĆ ŚCIEKÓW KOKSOWNICZYCH

W pracy zaprezentowano wyniki testu toksyczności wykorzystującego jednokomórkowe glony. Test hamowania wzrostu glonów przeprowadzono na próbkach ścieków koksowniczych uzyskanych po poddaniu ich działaniu odczynnikiem Fentona (Fe^{2+} i H_2O_2) wraz z dodatkowym naświetlaniem źródłem promieniowania ultrafioletowego. Przebadano dwie dawki jonów żelaza oraz cztery dawki nadtenku wodoru we wszystkich kombinacjach.

1. WSTĘP

Polska jest jednym z największych producentów i eksporterów koksu w Unii Europejskiej. Krajowa produkcja realizowana jest przez 7 zakładów posiadających w sumie 25 baterii koksowniczych. Pomimo czasowego zmniejszenia zapotrzebowania głównego odbiorcy koksu – hut stali i tym samym spadku koniunktury, perspektywy rozwoju koksownictwa wskazują na zwiększenie produkcji w przyszłości. Prognozy z 2012 roku mówiły o 7,7% wzroście zdolności produkcyjnej koksowni znajdujących się na terenie Polski [19]. Z funkcjonowaniem koksowni wiążą się różnorodne oddziaływania na środowisko naturalne.

Procesowi przetwarzania węgla w koks towarzyszy powstawanie wód zużytych. Ścieki koksownicze obejmują wody o różnym pochodzeniu, z czego znaczny udział stanowi woda pogazowa powstająca jako skutek procesów zachodzących w baterii koksowniczej. Podczas działania wysokiej temperatury na wsad węglowy następuje wydzielanie z niego gazu systematycznie odprowadzanego do odbieralnika. Surowy gaz koksowniczy poddawany jest kondensacji i chłodzeniu do wody pogazowej (amoniakalnej). Jego składniki stanowią cenny surowiec wykorzystywany w różnych gałę-

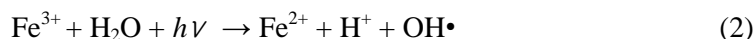
* Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, aleksandra.krzyw@gmail.com.

ziach przemysłu. Z wody pogazowej uzyskanej z kondensacji i chłodzenia gazu wydziela się kondensat wodno-smołowy, odzyskuje się węglowodory. Ponadto oczyszcza się wodę amoniakalną, której ostatecznym przeznaczeniem jest jej wykorzystanie do procesu gaszenia koksu. Ścieki koksownicze charakteryzują się wysokimi wartościami wybranych wskaźników zanieczyszczeń [13]. Ze względu na znaczną zawartość związków organicznych (fenol, toluen, benzen, WWA – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne) jak i nieorganicznych (cyjanki, rodanki, amoniak, siarczki) ścieki te zaliczane są do ścieków stwarzających problemy w konwencjonalnym biologicznym oczyszczaniu. Występujące w ich składzie substancje mogą wykazywać działania toksyczne, w tym mutagenne i kancerogenne. Aktualne polskie ustawodawstwo nie reguluje problemu toksyczności ścieków [9]. Przy określaniu jakości ścieków brane są pod uwagę jedynie wybrane parametry, informujące o ilościowej zawartości pewnych substancji określanych tu zanieczyszczeniami. Natomiast w celu określenia ewentualnego wpływu ścieków na odbiornik naturalny, a zwłaszcza na organizmy w nim bytujące niezbędne jest zbadanie efektów toksycznych, jakie te ścieki mogą wywołać [6, 8]. Do badania toksyczności próbek ścieków służą testy toksyczności. Podstawą ich działania jest obserwowanie widocznego efektu, jaki obecne w próbce substancje toksyczne wywierają na wrażliwe organizmy żywe. Stosowanie biologicznych metod oczyszczania dla ścieków toksycznych, może skutkować całkowitym ich zahamowaniem lub nieodwracalnymi zmianami w biocenozie biorącej udział w procesie oczyszczania [5, 8]. Jednym z rozwiązań problemu toksyczności ścieków koksowniczych jest poddawanie surowych ścieków szeregowi procesów takich jak: usunięcie zanieczyszczeń stałych, ekstrakcja fenolu, usunięcie amoniaku. Efektem jest zmniejszenie stopnia ich zanieczyszczenia do poziomu pozwalającego skierować je na biologiczną część oczyszczalni ścieków [12].

Obiecujące w dziedzinie oczyszczania ścieków przemysłowych wydają się zaawansowane metody utleniania zanieczyszczeń (ang. AOPs-Advanced Oxidation Processes). Pojęcie aktywności w tym przypadku odnosi się do powstających różnymi sposobami rodników wykazujących znaczną aktywność chemiczną, w tym wysoki potencjał utleniający. Pojawiające się reaktywne rodniki w mieszaninie reakcyjnej są w stanie atakować wiązania w cząsteczkach pierścieniowych związków aromatycznych prowadząc do ich rozpadu i często inicjując reakcję łańcuchową [1]. Reakcja foto-Fentona ($UV/Fe_2+/H_2O_2$) jest reakcją fotochemiczną, co oznacza, że kluczowym czynnikiem decydującym o skuteczności jest promieniowanie elektromagnetyczne. Niezbędny do zainicjowania omawianej reakcji utleniania jest odczynnik Fentona, czyli sól żelazawa, rzadziej żelazowa oraz nadtlenek wodoru. Oba składniki stosowane są w różnych proporcjach, najczęściej wyznaczanych doświadczalnie. Mechanizm reakcji nie jest do końca poznany. Jedną z teorii mówi, że reakcja sprowadza się do tworzenia rodników hydroksylowych $OH\cdot$ z cząsteczek nadtlenu wodoru. Poniższe wzory (1) i (2) ilustrują tę reakcję [4, 18].



Jony żelaza pełnią tu rolę dawcy elektronów, przy czym same ulegają utlenieniu. Z czasem dochodzi do wyczerpania źródła jonów żelaza (II) i reakcja utleniania ulega zahamowaniu bez możliwości regeneracji reagentów. Z kolei w reakcji foto-Fentona wspomaganą obecnością źródła promieniowania, zwłaszcza z zakresu długości fali odpowiadającej UV-C, dochodzi do fotokatalitycznej regeneracji utlenianego żelaza.



Ponadto reakcja ta jest źródłem dodatkowych rodników hydroksylowych [18]. Na efektywność procesu foto-Fentona wpływa kilka czynników: dawka reagentów, czas reakcji, odczyn, temperatura, moc lampy, długość fali. Ze względu na specyfikę reakcji fotochemicznych, wciąż nie zdołano ujednoczyć wymagań procesowych reakcji foto-Fentona dla różnych rodzajów substratów [3, 10, 11].

2. METODYKA

Substrat do badań stanowiły surowe ścieki koksownicze poddane mechanicznemu usunięciu substancji stałych i smołowych. Dokonano charakterystyki przedmiotowych ścieków przed poddaniem ich działaniu reakcji zaawansowanego utleniania. Oznaczenia analityczne wykonywano zgodnie z metodyką podawaną przez Hermanowicz i in [7]. Uzyskana charakterystyka przedstawiona została w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka ścieków surowych

Wskaźnik (jednostka)	Wartość	Wartość dopuszczalna przez rozporządzenie [16]
ChZT, chemiczne zapotrzebowanie na tlen, (mg O ₂ /dm ³)	6500	250
BZT ₅ , pięciodniowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen, (mg O ₂ /dm ³)	180	30
Odczyn, (pH)	8,98	6,50–9,00
OWO, ogólny węgiel organiczny, (mg C/dm ³)	2590	30
Azot całkowity (mg N/dm ³)	1600	10
Bardzo wysoka ostra toksyczność (wobec glonów)		brak

Ścieki surowe charakteryzowały się wysokimi wartościami podstawowych wskaźników, nawet kilkukrotnie przekraczającymi wartości dopuszczalne do zrzutu do odbiorników naturalnych. Ścieki wykazywały bardzo niską podatność na biologiczną

degradację. Z tego względu uzasadnione było podjęcie problemu ich wstępnego oczyszczenia.

Reakcję foto-Fentona przeprowadzono w reaktorach o pojemności czynnej $0,5 \text{ dm}^3$, w których zanurzony był żarnik będący źródłem promieniowania ultrafioletowego. Do ścieków dodawano kolejno oba składniki odczynnika Fentona. Po dodaniu pierwszego z nich – siarczanu (VI) żelaza (II) zawartość reaktorów mieszano w celu rozpuszczenia soli. Następnie dodawano stopniowo roztwór nadtlenu wodoru. W doświadczeniu wykorzystano dwie dawki jonów żelaza: 10 g/dm^3 oraz $2,5 \text{ g/dm}^3$. Dla każdej dawki żelaza przebadano cztery dawki nadtlenu wodoru. Ilość nadtlenu wodoru zwiększała się w postępie geometrycznym o $q=2$, przy wyjściowej ilości odpowiadającej 1:2,5 (ChZT:H₂O₂). Po dodaniu reagentów załączano źródło światła i rozpoczynano właściwy proces trwający 60 minut. Zawartość reaktorów mieszano oraz napowietrzano. W celu zakończenia reakcji mieszaninę neutralizowano do wartości pH odpowiadającej wartości dopuszczalnej wyznaczonej przez rozporządzenie. Następnie po godzinie sedimentacji wytrąconego osadu ciecz nadosadową dekantowano i przesączano.

Otrzymane próbki ścieków po reakcji foto-Fentona zostały użyte do wykonania testu hamowania wzrostu jednokomórkowych glonów *Chlorella vulgaris* zgodnie z wytycznymi OECD [14]. Test polegał na inkubacji glonów przez przyjęty czas 72 godzin w badanych próbkach ścieków. Próbkę kontrolną stanowiła hodowla na czystej pożywce rekomendowanej przez OECD. W odstępach dwudziestoczterogodzinnych mierzono gęstość biomasy komórkowej poprzez zliczanie komórek pod mikroskopem przy użyciu komory Thoma. Po wykonaniu testów przesiewowych na próbkach nierozcieńczonych wykonano szereg pięciu rozcieńczeń próbek w malejącym postępie geometrycznym. Przeprowadzono właściwy test mierząc gęstość komórek inkubowanych w poszczególnych stężeniach. Porównano szybkości wzrostu glonów (μ) dla każdego rozcieńczenia ścieków i obliczono procent zahamowania szybkości wzrostu glonów.

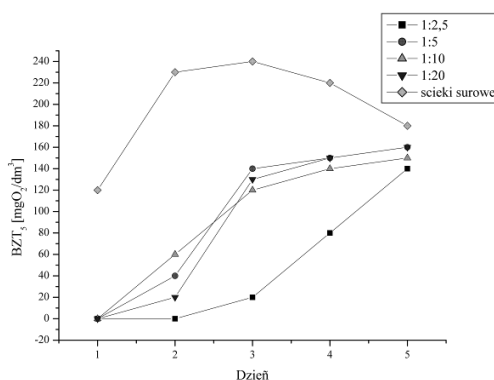
Następnie wyliczono wartość E_rC_{50} (0–72h) jako stężenie efektywne ścieków, powodujące pięćdziesięcioprocentową inhibicję szybkości wzrostu glonów po czasie 72 godzin korzystając z linii regresji, których równania wyliczono dla każdej próbki. Uzyskane wartości E_rC_{50} (0–72h) przeliczono na jednostki toksyczności (TU) i przyporządkowano do odpowiedniej klasy toksyczności zgodnie z klasyfikacją Persoone i in [8, 15].

W celu pokazania zmian toksyczności pod wpływem reakcji foto-Fentona, oprócz testu hamowania wzrostu glonów, wykorzystano oznaczenie wartości pięciodobowego biochemicznego zapotrzebowania na tlen. Oznaczenie BZT₅ wykonano za pomocą zestawów OXI Top WTW.

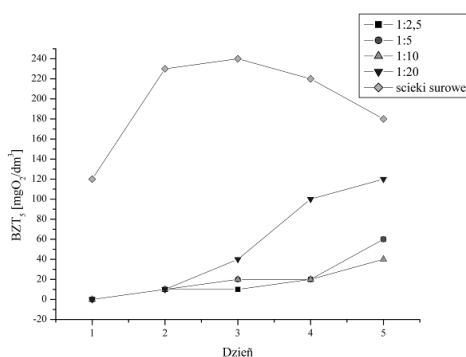
3. WYNIKI I DYSKUSJA

Kształt krzywej BZT zależy od wielu czynników, w tym od zawartości w ściekach substancji o charakterze toksycznym. Proces oznaczania biochemicznego zapotrzebowania na tlen oparty jest na aktywności metabolicznej żywych mikroorganizmów. Stąd obecność substancji toksycznych w ściekach może zakłócić przebieg procesu biologicznego utleniania substancji. Wyniki uzyskane po przeprowadzeniu oznaczenia biochemicznego zapotrzebowania na tlen w ciągu pięciu dni przedstawiono na dwóch wykresach (rys.1a i 1b). W porównaniu do krzywej BZT₅ ścieków surowych, w obu przypadkach kształt krzywych nie odpowiada prawidłowemu.

a)



b)

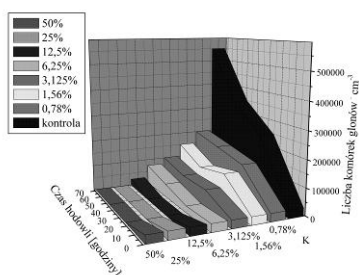


Rys. 1. Zależność wartości BZT₅ od czasu oznaczenia dla: a) 2,5 g/dm³ żelaza; b) 10 g/dm³ żelaza. Ilości nadtlenku wodoru jednakowe w obu przypadkach

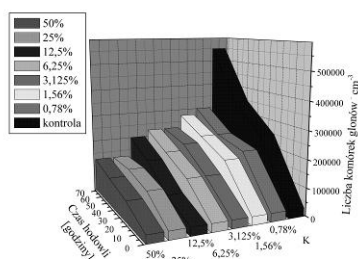
Na podstawie kształtu krzywej dla ścieków surowych (rys. 1a i 1b) można przypuszczać, że nie wykazują one działania toksycznego wobec organizmów osadu czynnego biorących aktywny udział w biologicznym utlenianiu.

Zauważono, że niezależnie od ilości dodawanego żelaza zastosowanie odczynnika Fentona z promieniowaniem ultrafioletowym powoduje opóźnienie rozpoczęcia procesu biologicznego utleniania przez organizmy w porównaniu do ścieków surowych. Świadczy o tym widoczna lag-faza, czyli faza zastoju. Wydłużona faza lag, dobrze widoczna na rys. 1b świadczy o trudności zaadaptowania się metabolizmu mikroorganizmów osadu czynnego do substancji toksycznych obecnych w próbce. Czterokrotne zwiększenie ilości żelaza wprowadzanego do próbki poddawanej reakcji foto-Fentona (rys. 1b) wydaje się wywierać bardziej toksyczny efekt. Zauważono hamujący wpływ stosowania odczynnika Fentona zawierającego mniejszą dysproporcję ilości reagentów. Pozwala to przypuszczać, że na podatność ścieków na biologiczną degradację po zastosowaniu silnie utleniającej mieszaniny wraz z promieniowaniem ultrafioletowym ma wpływ ilość dodawanego żelaza.

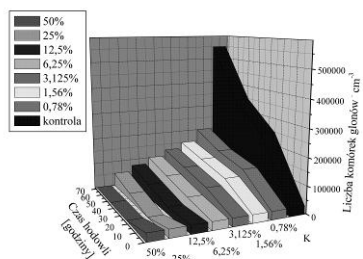
Test hamownia wzrostu glonów pozwolił wyznaczyć stężenia próbek powodujące obserwowalny efekt przejawiający się w 50% zahamowaniu przyrostu liczby komórek. Krzywe prezentujące przyrost biomasy glonów w czasie prowadzenia procesów przedstawiono na rys. 2 a-h. Ze względu na krótki czas prowadzenia inkubacji, kształt krzywych wzrostu nie odpowiada kształtowi typowej krzywej przyrostu biomasy. W najczęściej spotykanej krzywej wzrostu mikroorganizmów wyróżnić można fazę wzrostu logarytmicznego podczas której liczba komórek glonów wzrasta w postępie logarytmicznym. Kolejną fazą jest spoczynek oraz faza zamierania, która wskazuje na wyczerpywanie się substancji odżywczych w pożywce, towarzyszące temu nagromadzenie metabolitów i powolne zmniejszenie szybkości przyrostu biomasy.



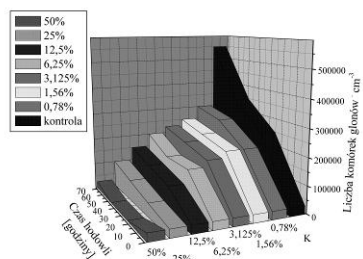
a)



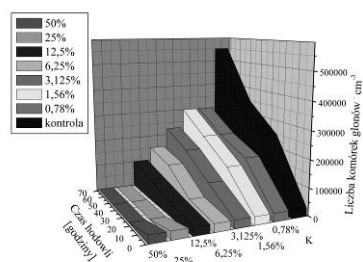
b)



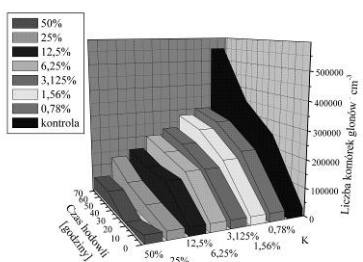
c)



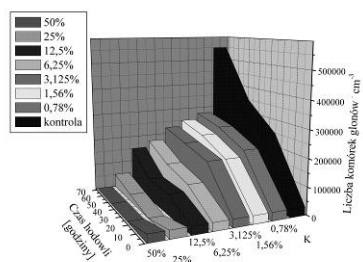
d)



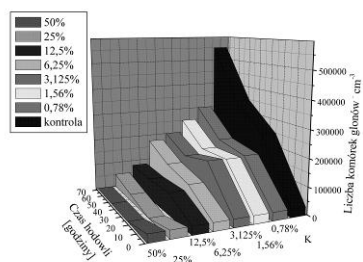
e)



f)



g)

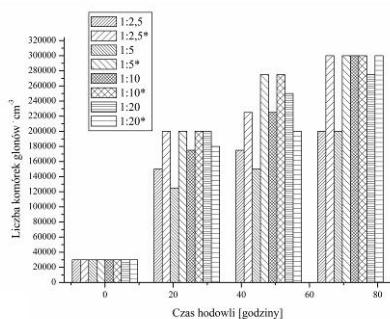


h)

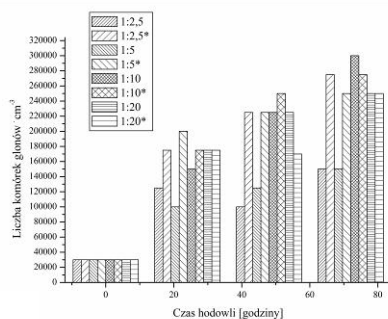
Rys. 2. Krzywe wzrostu biomasy: a) Ilość nadtlenuku wodoru 1:2,5 ChZT:H₂O₂; ilość żelaza 10 g/dm³; b) Ilość nadtlenuku wodoru 1:2,5 ChZT:H₂O₂; ilość żelaza 2,5 g/dm³; c) Ilość nadtlenuku wodoru 1:5 ChZT:H₂O₂; ilość żelaza 10 g/dm³; d) Ilość nadtlenuku wodoru 1:5 ChZT:H₂O₂; ilość żelaza 2,5 g/dm³; e) Ilość nadtlenuku wodoru 1:10 ChZT:H₂O₂; ilość żelaza 10 g/dm³; f) Ilość nadtlenuku wodoru 1:10 ChZT:H₂O₂; ilość żelaza 2,5 g/dm³; g) Ilość nadtlenuku wodoru 1:20 ChZT:H₂O₂; ilość żelaza 10 g/dm³; h) Ilość nadtlenuku wodoru 1:20 ChZT:H₂O₂; ilość żelaza 2,5 g/dm³

W kilku przypadkach (rys. 2a, 2c, 2e, 2g) wyraźnie zaznaczona była faza początkowego zastoju, co podyktowane było koniecznością zaadaptowania się organizmu testowego do nowego medium. Zauważono, że kształt krzywych przyrostu biomasy

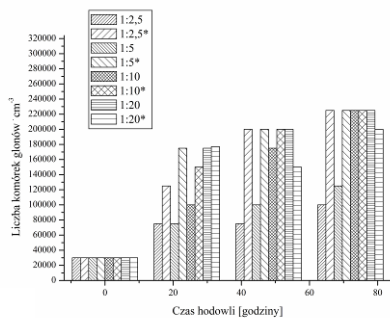
stawał się zbliżony do standardowego w przypadku stosowania odczynnika Fentona zawierającego mniejszą dawkę żelaza (rys. 2b, 2d, 2f, 2h). W tych przypadkach możliwe było wyróżnienie fazy wzrostu logarytmicznego i fazę stacjonarną. Dla lepszego zobrazowania wpływu dawek reagentów odczynnika Fentona na wzrost jednokomórkowych glonów, na poniższych wykresach (rys. 3 a-g) przedstawiono gęstości komórek dla różnych dawek reagentów w czasie. Każdy z wykresów dotyczy innego rozcieńczenia próbek.



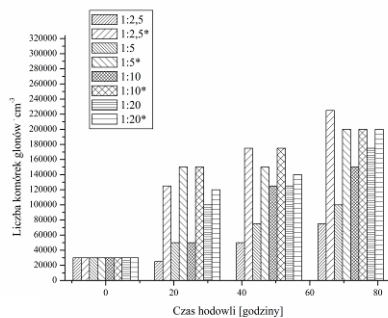
a)



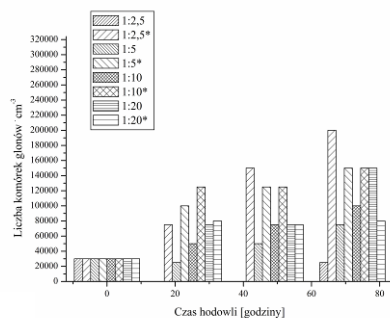
b)



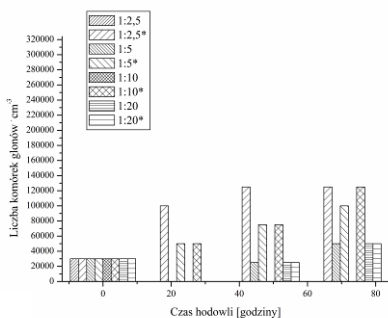
c)



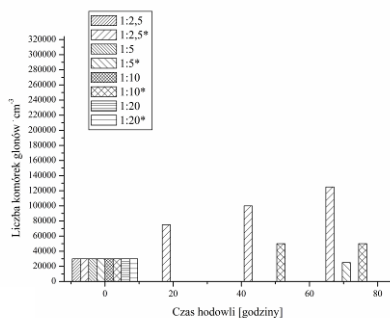
d)



e)



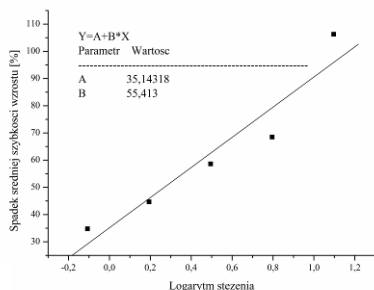
f)



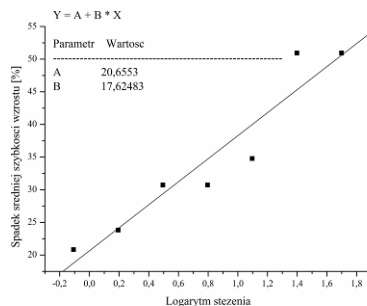
g)

Rys. 3. Wpływ dawek reagentów na przyrost biomasy dla różnych stężeń próbek: a) 0,78%, b) 1,58%, c) 3,125%; d) 6,25%; e) 12,5%; f) 25%; g) 50%. Gwiazdką oznaczono przypadki użycia niższej dawki żelaza

Wyraźnie widać, że mniejsze zahamowanie wzrostu glonów uzyskano dla próbek powstałych po procesie zużywającym mniejsze ilości żelaza. Graficzna prezentacja zależności stężenie-efekt została przedstawiona na rysunkach od 4a do 4h.

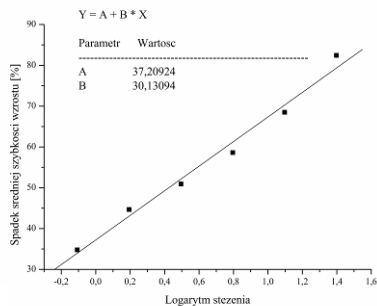


a)

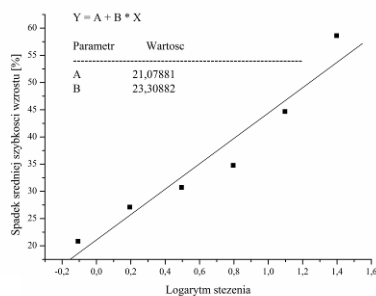


b)

Rys. 4 (a-b). Zależność stężenie-efekt dla 1:2,5 ChZT:H₂O₂. Dawki żelaza: a) 10 g/dm³; b) 2,5 g/dm³

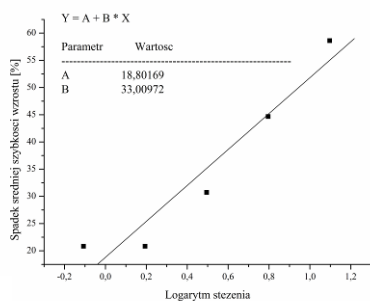


c)

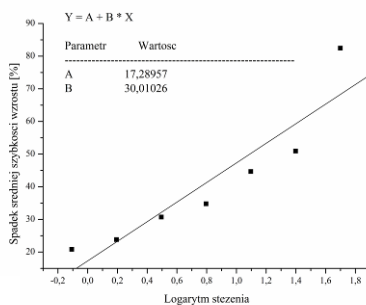


d)

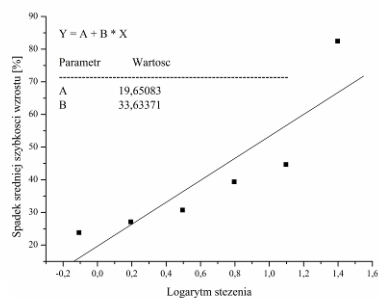
Rys. 4 (c-d). Zależność stężenie-efekt dla 1:5 ChZT:H₂O₂. Dawki żelaza: c) 10 g/dm³; d) 2,5 g/dm³



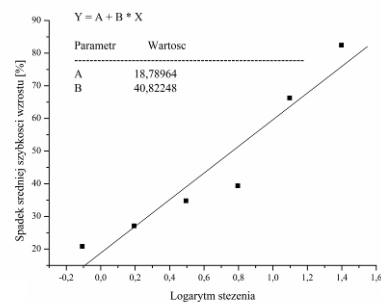
e)



f)

Rys. 4 (e-f). Zależność stężenie-efekt dla 1:10 ChZT:H₂O₂. Dawki żelaza: e) 10 g/dm³; f) 2,5 g/dm³

g)



h)

Rys. 4 (g-h). Zależność stężenie-efekt dla 1:20 ChZT:H₂O₂. Dawki żelaza: g) 10 g/dm³; h) 2,5 g/dm³

Na podstawie powyższych wykresów obliczono wartości ErC₅₀ (0–72h). Wartości efektywnych stężeń zgodnie z przyjętą metodyką przeliczono na jednostki toksyczności i odpowiednio sklasyfikowano. Wartości efektywnych stężeń powodujących zahamowanie wzrostu glonów w 50% oraz odpowiadające im jednostki toksyczności wraz z opisem klasyfikacyjnym umieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Toksyczność ścieków po procesie foto-Fentona

ChZT:H ₂ O ₂	Dawka żelaza (g/dm ³)	EC ₅₀ (%)	Wartość TU	Klasyfikacja toksyczności
1:2,5	2,5	40,84	2,45	Ostra toksyczność
	10	1,87	53,47	Wysoka ostra toksyczność
1:5	2,5	18,23	5,48	Ostra toksyczność
	10	2,71	36,9	Wysoka ostra toksyczność
1:10	2,5	12,59	7,94	Ostra toksyczność
	10	8,70	11,49	Wysoka ostra toksyczność
1:20	2,5	14,00	7,14	Ostra toksyczność
	10	7,63	13,11	Wysoka ostra toksyczność
- (ścieki surowe)	-	0,20	500	Bardzo wysoka ostra toksyczność

Przeprowadzone doświadczenie pozwala jasno stwierdzić, że poddanie ścieków koksowniczych reakcji foto-Fentona powoduje obniżenie ich toksyczności (tabela 2). Jednak wciąż są to ścieki wykazujące znaczną toksyczność względem jednokomórkowych glonów. Zauważono wyraźny wpływ ilości dodawanych reagentów wchodzących w skład odczynnika Fentona na toksyczność próbek. Zaobserwowano odmienne zależności pomiędzy efektywnym stężeniem próbek a ilością dodawanego żelaza. Generalnie im mniej wykorzystano w odczynniku Fentona żelaza (rys. 4b, 4d, 4f, 4h), tym uzyskano wyższe stężenie efektywne próbek, czyli niższą toksyczność. Ośmiokrotnie większa dawka nadtlenu wodoru przy $2,5 \text{ g/dm}^3$ żelaza (rys. 4h w porównaniu do 4b) powodowała zwiększenie toksycznego efektu prawie trzykrotnie. Przypuszcza się, że mogło być to spowodowane obecnością w próbce znacznych ilości nieprzereagowanego nadtlenu wodoru, wykazującego bezpośrednio działanie toksyczne. Z kolei taka sama dawka nadtlenu wodoru przy większej ilości żelaza (rys. 4g) wywołała odwrotny efekt. W ten sposób uzyskano próbkę wykazującą czterokrotnie niższy efekt toksyczny (tabela 2). Podobne zależności obserwowano dla pozostałych dawek nadtlenu wodoru. Analizując mechanizm reakcji rodnikowych stanowiących istotę zaawansowanego utleniania należy przypuszczać, że toksyczny efekt tych procesów może być powodowany pojawieniem się w ściekach pośrednich produktów utleniania [2]. Z kolei obniżenie toksyczności może świadczyć o rozkładzie związków refrakcyjnych do prostszych, lecz w dalszym ciągu mogących wywierać hamujące działanie na funkcje życiowe organizmów żywych [17].

4. PODSUMOWANIE

Reakcja foto-Fentona spowodowała spadek toksyczności ścieków koksowniczych. Jednak poziom toksyczności nie pozwolił zaklasyfikować takich ścieków jako nietoksycznych. Stwierdzono, że na zmianę właściwości toksycznych ścieków koksowniczych poddawanych reakcji foto-Fentona mają wpływ dawka żelaza i nadtlenu wodoru. W zbadanych przypadkach, mniej toksyczny wpływ zarówno na organizmy osadu czynnego, jak i jednokomórkowe glony wywierały próbki uzyskane po zastosowaniu niższej dawki żelaza. Badania potwierdziły, że kluczem do uzyskania ścieków koksowniczych o zmniejszonej toksyczności po omówionym procesie jest właściwe jego zaplanowanie, zwłaszcza pod względem ilości dodawanych odczynników. Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że zwiększaniu dawki nadtlenu wodoru powinno towarzyszyć zwiększanie ilości dodawanego żelaza. Wymagane jest opisanie kinetyki tego procesu w celu uzyskania możliwości precyzyjnego doboru reagentów.

Praca badawcza została zrealizowana w ramach: BS/MN/401-303/14.

Autorka Aleksandra Krzywicka jest stypendystką programu „DoktoRIS – program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska”.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



LITERATURA

- [1] ARAÑA J., TELLO RENDÓN E., DOÑA RODRÍGUEZ J.M., HERRERA MELIÁN J.A., GONZÁLEZ DÍAZ O., PÉREZ PEÑA J., *Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the Photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR*, Chemosphere, 2001, Vol. 44, 1017–1023.
- [2] BARBUSIŃSKI K., *Toxicity of Industrial Wastewater Treated by Fenton's Reagent*, Polish Journal of Environmental Studies, 2005, Vol. 14, No. 11.
- [3] BARBUSIŃSKI K., *Zaawansowane utlenianie w procesach oczyszczania wybranych ścieków przemysłowych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013, 29–53.
- [4] BAUER R., FALLMANN H., *The Photo-Fenton Oxidation — A cheap and efficient wastewater treatment method*, Res. Chem. Intermed., 1997, Vol. 23, 341–354.
- [5] BUITRÓN G., SOTO G., VITE G., MORENO J., *Strategies to enhance the biodegradation of toxic compounds using discontinuous processes*, Water Science Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res., 2001, Vol. 43, 283–290.
- [6] DRIES J., De SCHEPPER W., GEUENS L., BLUST R., *Removal of ecotoxicity and COD from tank truck cleaning wastewater*, Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res., 2013, Vol. 68, 2202–2207.
- [7] HERMANOWICZ W., *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1976.
- [8] JAKUBOWICZ P., STELIGA T., KLUK D., *Ocena zmian toksyczności ostrej wód złożowych z wykorzystaniem testów ekotoksykologicznych*, Nafta – Gaz, 2013, Vol. 69, No. 5.
- [9] KRZYWICKA A., *Zmiana stopnia usunięcia zanieczyszczeń określanych wartością wskaźnika ChZT w ściekach koksowniczych oczyszczanych w reakcji Fentona*, Młodzi naukowcy dla polskiej nauki, część VII, nauki inżynierskie, t. 3, 2012, 17–23.
- [10] KRZYWICKA A., *Wybrane metody pogłębionego utleniania wykorzystujące promieniowanie ultrafioletowe*, Dokonania Młodych Naukowców, 2013, 310–314.
- [11] KRZYWICKA A., *Ścieki przemysłowe poddane wybranym pogłębionym procesom utleniania opartym na fotolizie*, Mater. Konf. Innowacje w Procesach Produkcyjnych, Technologicznych i Bezpieczeństwie, XXXVIII Studencka Sesja Naukowa, Częstochowa, pod red. D. MUSIAŁ, E. STANIEWSKIEJ, G. STRADOMSKIEGO, 2014, 76–79.
- [12] KRZYWICKA A., KWARCIAK-KOZŁOWSKA A., *Wpływ odczynu środowiska na efektywność reakcji zaawansowanego utleniania w układzie H_2O_2/Fe^{2+}* , Wpływ Młodych Naukowców na Osiągnięcia Polskiej Nauki (5). Nauki inżynierskie (inżynieria środowiska), 2013, 50–54.
- [13] NAJLEPSZE DOSTĘPNE TECHNIKI (BAT). Wytyczne dla branży koksowniczej, 2005.
- [14] OECD, *Test No. 201: Freshwater Alga and Cyanobacteria, Growth Inhibition Test*. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris 2011.
- [15] PERSOONE G., MARSALEK B., BLINOVA I., TÖRÖKNE A., ZARINA D., MANUSADZIANAS L., NALECZ-JAWECKI G., TOFAN L., STEPANOVA N., TOTHOVA L., KOLAR B., *A practical and user-friendly toxicity classification system with microbiotests for natural waters and wastewaters*, Environ. Toxicol., 2003, Vol. 18, 395–402.

- [16] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Dz.U. 2014 poz. 1800.
- [17] SOŁECKA M., *Wpływ H_2O_2 i odczynnika Fentona na toksyczność barwników syntetycznych względem wybranych mikroorganizmów testowych*, Ekol. Tech., 2012, Vol. 20, No. 2, 88–95.
- [18] TARR M.A., *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*, 2003 CRC Press, 165–171.
- [19] ŻARCZYŃSKI P., SIKORSKI C., STRUGAŁA A., *Określenie strategicznych kierunków rozwoju technologicznego koksowni w Polsce na podstawie prognozy bazy surowcowej oraz oczekiwań odbiorców koks*, Polityka Energ., 2012, Vol. 15, No. 4, 269–283.

THE EFFECT OF PHOTO-FENTON REACTION TO COKING WASTEWATER TOXICITY

Advanced oxidation processes are new and promising methods for industrial wastewater treatment. The Fenton reagent is a mixture of ferrous ion and hydrogen peroxide. The most important in Fenton reaction is formation of hydroxyl radical, which are non-selective oxidant. Fenton reagent is applied to degradation of non-biodegradable contamination. The paper presents the results of toxicity testing. Algae growth inhibition test was carried out on samples obtained after photo-Fenton treatment of coke wastewater. The aim of study was to discuss the impact of Fenton reagent on toxicity of the samples. Toxicity of eight samples was analyzed. The results has shown that both dose of ferrous ion and hydrogen peroxide influence the toxic effect. The use of 4-fold lower dose of Fe^{2+} has resulted in decrease of toxicity. The residual hydrogen peroxide results in the increase of toxicity.