

OGRANICZENIE UCIAŹLIWOŚCI ZAPACHOWEJ CIŚNIENIOWEJ SIECI KANALIZACYJNEJ Z WYKORZYSTANIEM ODCZYNNIKA FENTONA

Anna Nowicka¹, Marcin Zieliński¹, Marcin Dębowski¹, Magda Dudek¹

¹ Katedra Inżynierii Środowiska, Wydział nauk o Środowisku, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Warszawska 117, 10-720 Olsztyn, e-mail: anna.grala@uwm.edu.pl, marcin.zielinski@uwm.edu.pl, marcin.debowski@uwm.edu.pl, magda.dudek@uwm.edu.pl

STRESZCZENIE

Celem opisanych badań było zaproponowanie metody pozwalającej wyeliminować bądź ograniczyć występowanie uciążliwości zapachowej kanalizacji komunalnej obserwowanej przy jednej z ulic w Mławie. W celu eliminacji uciążliwości zapachowej wykorzystano proces pogłębionego utleniania za pomocą odczynnika Fentona. Badania zmierzające do określenia niezbędnej dawki reagentów: PIX oraz perhydrolu wykazały, że zastosowanie najmniejszej testowanej dawki 0,1 g Fe²⁺/dm³ oraz 0,5 g H₂O₂/dm³ spowodowało zahamowanie podatności ścieków na zagniwanie.

Słowa kluczowe: zagniwanie ścieków, reakcja Fentona, pogłębione utlenianie

REDUCING ODOR NUISANCE PRESSURE SEWERAGE SYSTEM USING FENTON'S REAGENT

ABSTRACT

The aim of this study was to propose a method to eliminate or reduce the occurrence of odor nuisance municipal sewage system located at one of the streets in Mława. In order to eliminate odor nuisance uses advanced oxidation processes. Studies aimed at determining the dose required reagents: PIX and hydrogen peroxide showed that the use of the lowest dose tested of 0,1 g of Fe²⁺/dm³ and 0,5 g H₂O₂/dm³ resulted in inhibition susceptibility wastewater rotting.

Keywords: wastewater decay, Fenton reaction, deep oxidation

WPROWADZENIE

Jednym z problemów występujących w sieci kanalizacyjnej oraz zbiornikach bezodpływowych jest uciążliwość zapachowa powodowana procesami zagniwania ścieków. Podczas eksploatacji tych urządzeń brak dostępu tlenu z zewnątrz powoduje, że mikroorganizmy żyjące w takim środowisku zużywają tlen zarówno w postaci rozpuszczonej, jak i związanej w azotanach, azotynach i siarczanach. W przypadku wyczerpania dostępnego tlenu następują procesy redukcji, co powoduje rozpoczęcie zagniwania ścieków [Dębowski i in. 2008].

W Polsce problem zapachowej uciążliwości obiektów komunalnych i przemysłowych nie jest jeszcze unormowany pod względem prawnym

i metodycznym. Brak polskich norm w zakresie metod oceny intensywności odorów i przepisów określających ich oddziaływanie na środowisko uniemożliwia zarówno nakazywanie ograniczania emisji odorów, jak i egzekwowanie nakazów przez organy ochrony środowiska. Obecnie czynnikiem nacisku są głównie protesty lokalnej społeczności lub duża świadomość ekologiczna decydentów. Można jednak zakładać, iż w najbliższej przyszłości powstaną odpowiednie przepisy regulujące i rozwiązujące problemy uciążliwości zapachowej obiektów gospodarki komunalnej, w tym sieci kanalizacyjnych. Znalezienie odpowiedniego, wydajnego rozwiązania tego problemu ma duże znaczenie dla społeczności zamieszkujących obszary narażone na ciągłe, bądź okresowe oddziaływanie czynników odorotwórczych.

Jedno z potencjalnych rozwiązań problemu polega na hermetyzacji obiektów gospodarki ściekowej, wentylacji oraz oczyszczaniu zanieczyszczonego powietrza z wykorzystaniem np.: biofiltrów. Istnieje również możliwość stosowania różnego rodzaju biopreparatów opartych na procesach mikrobiologicznych i biochemicznych, które pozwalają na wyeliminowanie przedstawionych uciążliwości. Dane literaturowe oraz doświadczenia własne autorów artykułu pozwalają stwierdzić, iż alternatywną i konkurencyjną metodą warunkującą ograniczenie a nawet całkowite wyeliminowanie procesów zagniwania w sieciach kanalizacyjnych może być wykorzystanie procesów pogłębionego utleniania z zastosowaniem nadtlenu wodoru lub reakcji Fentona [Park i in. 1999; Huang i in. 2001; Kosaka i in. 2001; Chamarro i in. 2001]. Pozwala ona na generowanie wysoko reaktywnych rodników hydroksylowych $\text{OH}^\cdot$ o potencjale utleniającym 2,8 V, które wchodzi w reakcję niemal ze wszystkimi związkami organicznymi, ograniczają lub zupełnie eliminują procesy zagniwania oraz pozwalają na wydajną higienizację obrabianego medium. Utleniacz powoduje rozkład substancji organicznych i wydajnie opóźnia wystąpienie warunków anaerobowych w ściekach lub osadzie, natomiast jony żelaza (III) lub koloidalny wodorotlenek żelaza (III) reagują z siarkowodorem w środowisku w którym powstaje [Lai i in. 2016, Li i in. 2016, Moaris i Zamora 2005, Kurniawan i in. 2006].

Celem prezentowanych badań było określenie możliwości wykorzystania reakcji pogłębionego utleniania z wykorzystaniem odczynnika Fentona do ograniczenia zagniwania ścieków, a tym samym eliminacji uciążliwości zapachowej kanalizacji sanitarnej w ul. Polnej w Mławie.

METODYKA

Charakterystyka stanu istniejącego

Podczyszczone ścieki przemysłowe z Zakładu Mięsnego Polonus Sp. z o.o. oraz z Zakładu Ubojnia Drobiu S.J. wraz ze ściekami bytowymi pochodzącymi od mieszkańców miejscowości Uniszki Cegielnia trafiają do tłoczni ścieków zlokalizowanej w sąsiedztwie Zakładu Mięsnego w południowo-wschodniej części miejscowości Uniszki Cegielnia. Ścieki z zakładów przemysłowych dopływające do tłoczni są stale monitorowane pod względem jakości. Nie obserwowane

są przekroczenia jakości ścieków względem wartości dopuszczalnych. Rurociągiem tłocznym ścieki komunalne kierowane są do studni rozprężnej zlokalizowanej w Mławie przy ul. Polnej. Dalej płyną one w kierunku Miejskiej Oczyszczalni Ścieków systemem kanałów grawitacyjnych. W sąsiedztwie ulicy Polnej w Mławie obserwowana jest uciążliwość zapachowa istniejącej kanalizacji sanitarnej, związana ze ściekami dopływającymi przewodem tłocznym z miejscowości Uniszki Cegielnia. Uciążliwość zapachowa obserwowana jest z różną częstotliwością i natężeniem, co potwierdzają zarówno zgłoszenia mieszkańców jak i obserwacje pracowników „Wod-Kan” Sp. z o.o. w Mławie. Ścieki z zakładów przemysłowych dopływające do tłoczni są stale monitorowane pod względem jakości. Nie obserwowane są przekroczenia jakości ścieków względem wartości dopuszczalnych.

Charakterystyka hydrauliczna

Podstawowe parametry techniczne i hydrauliczne kanału tłocznego Uniszki Cegielnia – Mława ul. Polna:

- długość kolektora tłocznego – 2900 m,
- średnica kolektora tłocznego – 160 mm,
- wydajność pompy tłocznej – 12,22 dm³/s,
- średnia ilość ścieków – 230 m³/d = 9,85 m³/h

Na podstawie tych danych wyznaczono hydrauliczny czas zatrzymania ścieków w kolektorze HRT:

$$HRT = \frac{V_k}{Q_{hrs}} [h]$$

$$HRT = \frac{58,28 [m^3]}{9,58 [m^3/h]} \approx 6 [h]$$

Gdzie: V_k – objętość kanału [m³]

Q_{hrs} – przepływ średni godzinowy [m³/h]

Na podstawie średnicy przewodu $D = 160\text{mm}$ i długości ok. $L = 2900\text{ m}$ wyliczono objętość:

$$V_k = \frac{\pi \times D^2}{4} \times L [m^3]$$

$$V_k = \frac{3,14 \times 0,16[m]^2}{4} \times 2900[m]$$

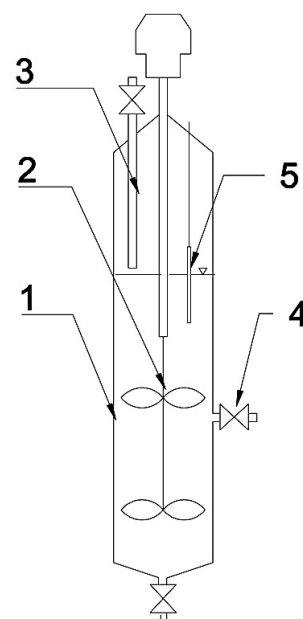
$$V_k = 58,28 [m^3] \quad V_k = 58,28 [m^3]$$

W celu zweryfikowania hipotezy, iż metodą warunkującą ograniczenie lub całkowite wyeliminowanie procesów zagniwania ścieków w sieciach kanalizacyjnych jest wykorzystywanie procesów pogłębionego utleniania (reakcja Fentona), przeprowadzono badania zmierzające do określenia niezbędnej dawki reagentów PIX (roztwór siarczynu żelaza) oraz perhydrolu (30% nadtlenek wodoru H_2O_2), przy której zagniwanie ścieków zostanie zahamowane na czas odpowiednio długi by nie dochodziło do uciążliwości zapachowej.

Pomiary jakości ścieków

Poboru próbki ścieków do badań dokonano ze studni kontrolnej przed kanałem tłocznym w miejscowości Uniszki Cegielnia (tab. 1). Natychmiast po pobraniu próbkę przewieziono do laboratorium Katedry Inżynierii Środowiska UWM w Olsztynie (próbkę transportowano w przenośnej komorze termostatujszącej temperaturze $5^\circ C$).

Ścieki umieszczono w czterech cylindrycznych stalowych reaktorach o pojemności 5 dm^3 wyposażonych w czujnik temperatury oraz mieszadło, wyrównujące koncentrację masy i rozkład temperatur. Reaktory znajdowały się w szafie termostatujszącej, w której utrzymywano stałą temperaturę $20^\circ C$ (rys. 1). Do każdego z reaktorów wprowadzono $5,0\text{ dm}^3$ ścieków oraz odpowiednie ilości roztworu PIX 113 ($Fe_2(SO_4)_3$) oraz nadtlenu wodoru (30% H_2O_2) (tab. 2). Uruchomiono mieszanie, a następnie w odstępach czasu: (0,25, 1,0 3,0, 6,0, 18,0, 24,0 48,0, 96,0 h) określonych dokonywano pomiaru potencjału redox za pomocą sondy multiparametrycznej Hach Lange HQ 440D. W tych samych odstępach czasu dokonywano poboru próbek ścieków do oznaczenia



Rys. 1. Schemat reaktora: 1 – obudowa o objętości czynnej 5 dm^3 , 2 – mieszadło 40 obr./min, 3 – doprowadzenie ścieków i reagentów, 4 – pobór próbek, 5 – elektroda redox

Fig. 1. Scheme of reactor: 1 – the volume of open housing 5 dm^3 , 2 – the agitator 40 rpm, 3 – the supply of sewage and reagents, 4 – sampling, 5 – redox electrode

stężenia ogólnego węgla organicznego (OWO). Analizę OWO przeprowadzono za pomocą analizatora TOC Shimadzu.

WYNIKI I DYSKUSJA

Zastosowany w doświadczeniu układ reagentów chemicznych miał bezpośredni wpływ na wartość potencjału utleniająco redukującego ścieków. Potencjał redox ścieków bezpośrednio przed wprowadzeniem reagentów wynosił -145 mV . Do reaktora 1, stanowiącego punkt odniesienia, nie wprowadzano reagentów. Potencjał redox dla próbki kontrolnej malał od $-145\pm\text{mV}$ w momencie wprowadzenia ścieków do reaktora do $-200\pm\text{mV}$ po 98 h prowadzenia eksperymentu, przy czym największy 25% spadek wartości potencjału zaobserwowano pomiędzy 1 a 6 h. Po wprowadzeniu czynnika utleniającego obserwowano wzrost potencjału w zależności od dawki zastosowanych reagentów od $210\pm 9\text{ mV}$ w reaktorze 2 do $298\pm 11\text{ mV}$ w reaktorze 4. Dzięki zastosowaniu odczynnika Fentona, po 6 h w reaktorach 2, 3 i 4 nie obserwowano warunków sprzyjających zagniwaniu. Potencjał redox we wszystkich przypadkach wzrósł do wartości powyżej 50 mV .

Tabela 1. Wyniki pomiarów jakości ścieków

Table 1. The results of measurements of effluent quality

Parametr	Jednostka	Studnia kontrolna przed rurociągiem tłocznym
Zawiesina	mg/dm^3	970
ChZT	$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$	3240
BZT ₅	$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$	2430
Azot całkowity	mg N/ dm^3	210
Azot amonowy	$\text{mg N-NH}_4/\text{dm}^3$	2,23
Fosfor ogólny	mg P/ dm^3	49,1
pH	–	7,19

Tabela 2. Dawkowanie PIX 113 i H₂O₂**Table 2.** Dosage PIX 113 and H₂O₂

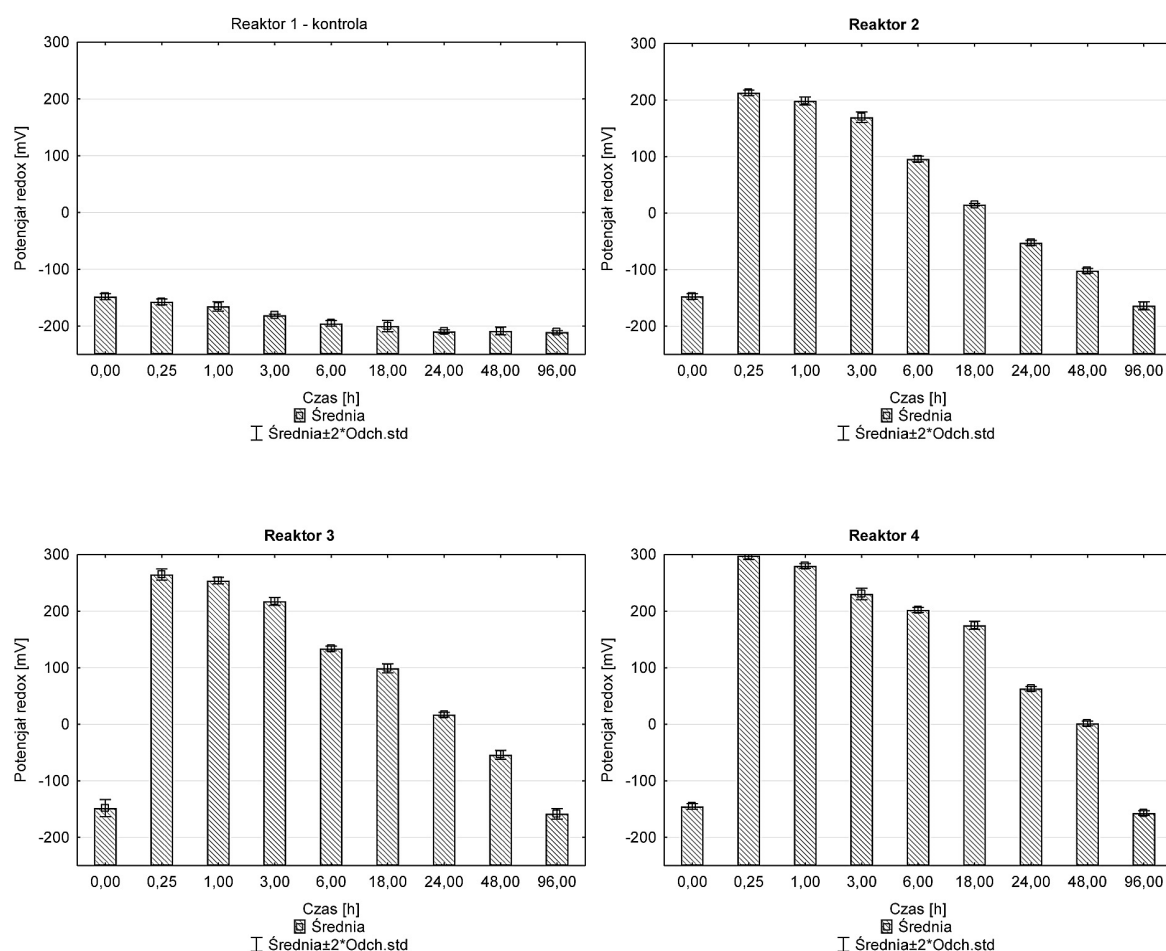
Dodatek	Jednostka	Reaktor 1	Reaktor 2	Reaktor 3	Reaktor 4
PIX 113	ml/dm ³	0	0,1	0,1	0,1
30% H ₂ O ₂	ml/dm ³	0	0,5	1,5	3,0

W reaktorze 2, do którego dodano najmniejszą ilość odczynnika Fentona potencjał redox ścieków po 6 godzinach zatrzymania wzrósł o 67% w porównaniu z wartością początkową, podobnie było w przypadku reaktorów 2 i 3, w tym przypadku potencjał wzrósł kolejno o 92 i 141%. Po 24 h w reaktorze 2 potencjał redox wynosił -52 ± 4 mV, a w reaktorach o wyższych dawkach utleniacza wynosił odpowiednio 17 ± 2 mV w reaktorze 3 i 63 ± 4 mV w reaktorze 4.

Zastosowanie techniki pogłębionego utleniania spowodowało istotne zmniejszenie stężenia związków organicznych w ściekach. Średnie stężenie OWO w próbce kontrolnej kształtowało się na poziomie od 1120 mg/dm³ na początku eks-

perymentu do 990 mg/dm³ zaobserwowanych na koniec badań. Wykorzystanie układu utleniającego Fe³⁺/H₂O₂ pozwoliło na ograniczenie tego parametru do wartości 865,2 mg/dm³, 716,8 mg/dm³ i 537 mg/dm³ odpowiednio w 2, 3 i 4 reaktorze, już po pierwszej godzinie zatrzymania ścieków w układach (rys. 3). W kolejnych pomiarach od 3 do 96 h nie stwierdzono istotnych zmian w stężeniu OWO w badanych ściekach.

Opisane badania wykazały, że najmniejsza z zastosowanych dawek odczynnika Fentona pozwala na skuteczne powstrzymanie procesu zagniwania ścieków przez dostatecznie długi czas. Przy czasie zatrzymania wynoszącym 6 h, dawka 0,1 ml/dm³ PIX 113 + 0,5 ml/dm³ dodana do reak-



Rys. 2. Zmiana wartości potencjału redox w zależności od dawki reagentów i czasu zatrzymania w reaktorze
Fig. 2. Change the value of the redox potential, depending on the dose of reagents and stop time in the reactor

tora 2 spowodowała opóźnienie zagnicia ścieków o czas dłuższy niż 6h, potencjał redox spadł wówczas poniżej +50eV.

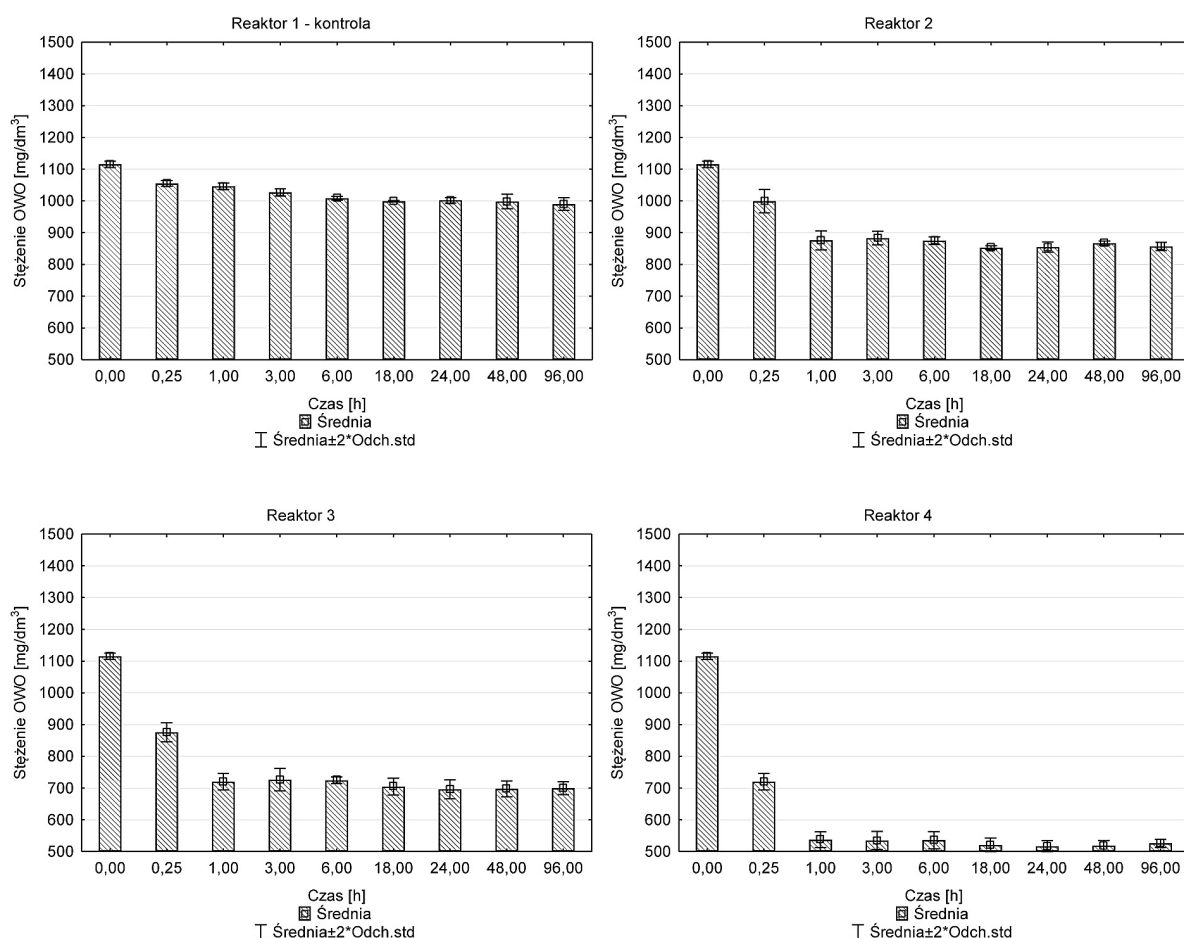
W zależności od rodzaju realizowanej w danej chwili produkcji oraz stosowanych zabiegów jakość ścieków może ulegać znaczącym zmianom. W wyniku zagniwania zmiana może ulegać stosunek azotu amonowego do azotu całkowitego, natomiast całkowita jego ilość nie ulega istotnym zmianom.

Potencjał redox $< +50\text{mV}$ w ściekach jest dowodem na to, że warunki do tworzenia H_2S zostały osiągnięte. Na dopływie ścieków do kanalizacji tłocznej stwierdzono wartość potencjału redox na poziomie 40 mV, natomiast w kanalizacji w ul. Polnej wartość ta wynosiła już -95mV przy odczuwalnym zapachu gnilnym.

Przyczyną powstawania uciążliwości zapachowej jest zagniewanie ścieków podczas tłoczenia z Uniszek Cegielnia do Mławy. Czas zatrzymania ścieków w rurociągu wynosi dla przepływu średniego około 6 h. W przypadku przepływów

mniejszych od średniego czas zatrzymania będzie wzrastał, dla przepływów większych będzie się skracał. Polska norma PN-EN 1671 w punkcie 5.4.3 zaleca się, by ścieki nie były przetrzymywane wewnątrz systemu dłużej niż 8 godzin. Doświadczenia eksploatacyjne wskazują natomiast, że czas ten powinien być skracany nawet do mniej niż 4 h.

Decydującym czynnikiem wpływającym na szybkość zagniewania jest pochodzenie i skład ścieków. W przypadku ścieków pochodzących z przemysłu mięsnego (te dominują w omawianym przypadku ścieki bytowe od mieszkańców wsi to około 10% objętości) obserwowane są znacząco wyższe ilości związków organicznych co przyspiesza ich zagniewanie w porównaniu do ścieków bytowych. Obiekty gospodarki komunalnej są źródłem odorów pochodzących np.: kwasów tłuszczowych, siarkowych związków organicznych, aldehydów oraz gazów nieorganicznych, takich jak amoniak czy siarkowodor. Większość tych odorów powstaje w wyniku roz-



Rys. 3. Zmiana stężenie OWO w zależności od dawki reagentów i czasu zatrzymania w reaktorze

Fig. 3. Changing the concentration of TOC depending on the dose of the reactants and the retention time in the reactor

kładu substancji organicznych z udziałem bakterii beztlenowych. Najważniejszym produktem tych przemian jest siarkowodor. W płynących kolektorach ściekach następuje relatywnie szybkie zużycie tlenu na rozkład substancji organicznych i zapoczątkowanie procesów beztlenowych. Jako źródło energii bakterie beztlenowe wykorzystują jony siarczanowe obecne w ściekach, redukując je do jonów siarczkowych, które w postaci siarkowodoru opuszczają środowisko ściekowe powodując uciążliwości zapachowe w środowisku.

Ścieki z przemysłu mięsnego posiadają wysokie stężenie bardzo łatwo rozkładalnych biologicznie związków organicznych i z reguły podwyższoną temperaturę ścieków, stąd ich duży potencjał tworzenia siarczków i wydzielania H_2S . Siarkowodor rozpuszczony w ściekach jest w równowadze z siarkowodorem w fazie gazowej. Uwolnienie siarkowodoru do atmosfery następuje wtedy, gdy odczyn ścieków zaczyna się zmniejszać (zmiana udziałów procentowych między H_2S_{aq} ; HS^- ; S^{2-}). Uwalnianiu siarkowodoru z ścieków sprzyja także przepływ burzliwy ścieków np. w komorze rozprężnej. Takie zjawisko ma miejsce w omawianym przypadku przy ul. Polnej w Mławie.

Reaktywność wolnych rodników oraz ich wysoki potencjał oksydacyjny pozwalają na wykorzystanie systemów pogłębionego utleniania do rozkładu substancji opornych na biodegradację [Lee i in. 1998; Kwon i in. 1999; Lee i in. 2001]. Produkty reakcji Fentona posiadają zdolność utleniania większości nawet bardzo złożonych i opornych na rozkład związków węglowych. Utlenianiu ulegają między innymi fenole, ketony, alkohole, benzen, nitrobenzen, perchloroetylen, toluen, *p* - toluen, anilina, *p* – nitrofenol, związki humusowe, a także formaldehyd [Gierżatowicz, Pawłowski 1985; Murphy i in. 1989; Al-Hayek,; Kowal 1996;; Engwall i in 1999; Arienzo i in. 2001].

W prezentowanych badaniach analizowano wpływ dawki odczynnika Fentona na usunięcie ogólnego węgla organicznego, już przy najniższej dawce reagentów ograniczono zawartość węgla organicznego w ściekach o około 20%. Taki stopień usunięcia OWO znacząco ograniczył podatność ścieków na zagniwanie. Istotnym czynnikiem wpływającym na możliwości aplikacyjne opisaną metody jest szybkość jej działania. Efekty w postaci usunięcia związków organicznych następowały w ciągu pierwszej godziny re-

akcji. Oznacza to, iż reagenty mogą być wprowadzane do kanalizacji okresowo, a porządkowy efekty utleniania zanieczyszczeń będzie obserwowany niemal natychmiast [Dębowski i in. 2006]. zaproponowali rozwiązania techniczne dla aparatury kontrolno-pomiarowej, która umożliwia sterowanie systemem dozowania odczynników w sposób zautomatyzowany w zależności od obserwowanych parametrów ścieków. Jest to istotne o tyle, że uciążliwość zapachowa kanalizacji jest stwierdzana jest okresowo. Możliwość ograniczenia dozowania reagentów jedynie do momentów gdy istnieje taka bezpośrednia konieczność znacznie ogranicza kosztocłonność stosowania tej metody.

Uciążliwość zapachowa sieci kanalizacyjnej może wynikać z błędów projektowych i wykonawczy bądź złego stanu technicznego. Bardzo często jest jednak efektem zmianami w gospodarce ściekowej zakładów przemysłowych. Ograniczenia i oszczędności zużycia wody prowadzą do zmniejszenia ilości powstający ścieków nie muszą się natomiast wiązać ze zmniejszeniem ładunku zanieczyszczeń. Niższa prędkości przepływu w kanalizacji grawitacyjnej, czy jak w prezentowanym przypadku wydłuża czas ich zatrzymania w rurociągu prowadzi do problemów z zagniwaniem i uciążliwością zapachową kanalizacji. Prezentowane rozwiązanie z zastosowaniem odczynnika Fentona może być w prosty i szybki sposób wykorzystane do rozwiązania kłopotliwych społecznie problemów eksploatacyjnych sieci kanalizacyjnych.

WNIOSKI

W trakcie prowadzonych badań laboratoryjnych stwierdzono, iż zastosowanie systemu pogłębionego utleniania z wykorzystaniem odczynnika Fentona jest skuteczną metodą ograniczania procesu zagniwania ścieków. Układ utleniający Fe^{2+}/H_2O_2 pozwolił w przypadku zastosowania najniższych dawek reagentów $0,1 \text{ g } Fe^{2+}/dm^3$ i $0,5 \text{ g } H_2O_2/dm^3$, na skuteczne zahamowanie procesu zagniwania ścieków na wymagany czas 6 h. Należy mieć także na uwadze że przeprowadzone badania miały charakter wstępny, w przypadku podjęcia decyzji o wykorzystaniu metody z odczynnikiem Fentona do zapewnienia odpowiedniej jakości ścieków należałoby przeprowadzić szczegółowe badania optymalizacyjne.

LITERATURA

1. Al-Hayek N., Dore M., 1990. Oxidation of phenols in water by hydrogen peroxide on alumina supported iron. *Water Research*, 24(8), 973–982.
2. Arana J., Rendón E.T., Doiguez J.M.D., Melian J. A.H., Diaz O.G., Peña J.P., 2001. Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR. *Chemosphere*, 44 (5), 1017–1023.
3. Beltran-Heredia J., Torregrosa J., Garcia J., Dominquez J.R., Tierno J.C., 2001. Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment. *Water Science Technology*, 44 (5), 103–108.
4. Chamarro E., Marco A., Esplugas S., 2001. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, 35 (4), 1047–1057.
5. Dębowski, M., Zieliński, M., Krzemieniewski, M., Białowiec, A., 2008. Wykorzystanie reakcji Fentona do ograniczania procesu zagniwania i powstawania siarkowodoru w ściekach komunalnych. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 10, 289–300.
6. Dębowski M., Zieliński M., Krzemieniewski M., 2006. Możliwość wykorzystania odczynnika Fentona w procesach usuwania uciążliwości zapachowych powstających w sieciach kanalizacyjnych i zbiornikach bezodpływowych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2, 19–23.
7. Engwall M.A., Pignatello J.J., Grasso D., 1999. Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction. *Water Research*, 33(5), 1151–1158.
8. Gierżatowicz R., Pawłowski L., 1985. Detoksykacja ścieków cyjankalicznych nadtlenkiem wodoru. *Gaz Woda i Technika Sanitarna*, 1 (26).
9. Huang Y. – H., Chen C. – C., Huang G. – H., Chou S. – S., 2001. Comparison of a novel electro – Fenton method with Fenton's reagent in creating a highly contaminated waste – water. *Water Science and Technology*, 43 (2), 17–24.
10. Morais P.P., Zamora P.P., 2005. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *Journal Hazardous Materials*, 123, 181–186.
11. Jiuyi L., Lei Z., Lele Q., Xiujun T., Aimin W., Yanmei Z., Liao M., Yong C., 2016,. Removal of refractory organics in nano filtration concentrates of municipal solid waste leachate treatment plants by combined Fenton oxidative-coagulation with photo-Fenton processes. *Chemosphere*, 146, 442–449.
12. Kitis M., Adams C.D., Daigger G.T., 1999. The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants. *Water Research*, 33 (11), 2561–2568.
13. Kosaka K., Yamada H., Shishida K., Echigo S., 2001. Evaluation of the treatment performance of a multistage ozone/hydrogen peroxide process by decomposition by-products. *Water Research*, 35 (15), 3587–3594.
14. Kowal A.L., 1996. Zastosowanie wody utlenionej w procesach oczyszczania wody i ścieków. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 1, 3–5.
15. Lee B - D., Hosomi M., Murakami A., 2001. A hybrid Fenton oxidation-microbial treatment for soil highly contaminated with benz(a)anthracene. *Chemosphere*, 43 (8), 1127–1132.
16. Lee B - D., Hosomi M., Murakami A., 1998. Fenton oxidation with ethanol to degrade anthracene into biodegradable 9,10-anthraquinone: a pretreatment method for anthracene-contaminated soil. *Water Science and Technology*, 38 (7), 91–97.
17. Kurniawan T.A., Lo, Chan G.Y.S., 2006. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. *Chemical Engineering Journal*, 125, 35–57.
18. Wei W.L.Q., Zhuang J., Lu M., Tang D., 2016. Fenton reaction-based colorimetric immunoassay for sensitive detection of brevetoxin B. *Biosensors and Bioelectronics*, 80, 249–256.