

Wojciech BARAN¹, Ewa ADAMEK¹, Jolanta SOCHACKA¹, Andrzej SOBCZAK¹
i Andrzej MAKOWSKI¹

PROGNOZOWANIE KUMULACJI TRUDNO BIODEGRADOWALNYCH ZANIECZYSZCZEŃ W ODCIEKACH ZE SKŁADOWISK ODPADÓW

FORECAST OF THE ACCUMULATION OF POLLUTANTS RESISTANT TO BIODEGRADATION IN LEACHATES FROM LANDFILL

Abstrakt: Często stosowanym procesem do oczyszczania odcieków ze składowisk odpadów jest odwrócona osmoza (RO). Wadą tego procesu jest generowanie znacznej ilości odpadów, które ponownie trafiają na składowisko. W pracy przedstawiono model ilustrujący wzrost stężenia substancji trudno biodegradowalnych w odciekach ze składowisk odpadów po ich uprzednim oczyszczeniu metodą RO z refluksiem. Model ten zakłada, że procesy biodegradacyjne opisuje równanie kinetyczne pierwszego rzędu. Stwierdzono, że zastosowanie RO z refluksiem w przypadku, gdy czas półtrwania substancji jest dłuższy od czasu retencji, powoduje wzrost ilości tej substancji na składowisku odpadów. Postępująca w dłuższym przedziale czasowym kumulacja zanieczyszczeń odpornych na biodegradację może stwarzać poważne zagrożenie dla środowiska.

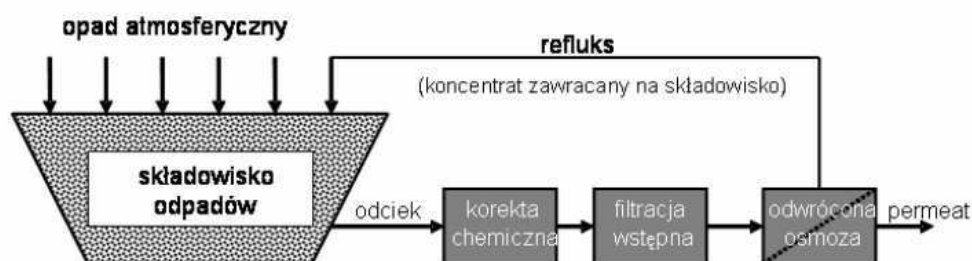
Słowa kluczowe: odcieki, składowisko odpadów, kumulacja zanieczyszczeń

Odcieki ze składowisk odpadów powstają w wyniku wymywania przez wody deszczowe różnego rodzaju substancji chemicznych ze złoża składowiska. Odcieki takie charakteryzują się dużym ładunkiem substancji biogennej i organicznej oraz często odpornością na biodegradację [1-4]. Według dostępnych danych literaturowych, wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) odcieków ze składowisk miejskich osiągają 50 000 mg O₂/dm³ [5], a nawet 70 900 mg O₂/dm³ [4]. Jednocześnie odcieki tego typu zawierają duże stężenia azotu amonowego (do 13 000 mg/dm³), metale ciężkie, nieorganiczne aniony, związki organiczne łatwo ulegające biodegradacji (np. kwasy tłuszczowe) oraz związki organiczne, również toksyczne, odporne na biodegradację [4]. Stosowany jako wskaźnik biodegradowalności stosunek biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT) do ChZT dla większości scharakteryzowanych odcieków ma wartości w zakresie 0,2÷0,5, co świadczy o ich średniej biodegradowalności [4, 6]. Jednak w przypadku „starych” składowisk w odciekach wzrasta stężenie substancji odpornej na biologiczny rozpad. Stosunek BZT/ChZT nierzadko przyjmuje wartości < 0,02 [3]. Poza tym zmienne warunki atmosferyczne powodują dużą zmienność ilości odcieków i stężeń wymywanych substancji. Przykładowo, wartości ChZT odcieków ze składowisk odpadów w Dąbrowie Górniczej i Siemianowicach Śląskich zazwyczaj pozostają w granicach od 1000 do 2000 mg O₂/dm³, jednak okresowo mogą osiągać wartość nawet 14 000 mg O₂/dm³ [1].

Odprowadzenie odcieków do konwencjonalnych oczyszczalni biologiczno-mechanicznych nie gwarantuje skutecznego ich oczyszczenia. Ponadto z powodu przekraczania normatywnych wskaźników zanieczyszczeń jest niezgodne z obowiązującym

¹ Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, tel. 032 364 15 63, email: bw-xxl@wp.pl

stanem prawnym [7]. Fakty te wymuszają stosowanie odrębnego, zintegrowanego z składowiskiem, systemu oczyszczania tych odcieków. W tym celu wykorzystuje się degradację aerobową i anaerobową, metody sorpcyjne, koagulację i flokulację, metody filtracyjne oraz chemiczne utlenianie [1-4, 8, 9]. Charakterystykę tych metod zamieszczono w pracy Renou i współpr. [4]. Wśród nowych sposobów oczyszczania odcieków zainteresowanie wzbudzają zaawansowane procesy utleniania (AOP) i odwrócona osmoza (RO) [3, 4, 7, 9, 10]. Zwłaszcza RO rekomenduje się jako wysoce efektywną i przyjazną dla środowiska. Przykładowo, we Francji w 2002 r. już 13% odcieków z składowisk odpadów oczyszczano tą metodą [11].



Rys. 1. Uproszczony schemat oczyszczania odcieków ze składowisk odpadów metodą odwróconej osmozy [7]

Fig. 1. A simplified scheme of leachates landfills treatment using a reverse osmosis method [7]

W instalacji z użyciem RO (rys. 1) odciek (po korekcie pH) poddaje się wstępnej filtracji, a następnie właściwemu oczyszczaniu na modułach membranowych. Powstające w tym etapie odpady w formie skoncentrowanego roztworu zawracane są ponownie na składowisko (refluks). Według Adamczak [7], stosowanie membran osmotycznych odpornych na duży ładunek organiczny gwarantuje usunięcie chlorków i azotu ogólnego (ok. 90%), ChZT i fosforanów (ok. 80%) oraz BZT₅ (ok. 50%). Natomiast wg Reinhart [3], dzięki metodzie RO możliwe jest osiągnięcie wydajności przekraczających 90, a nawet 99%. Jednak tak duża efektywność nie jest związana z degradacją zanieczyszczeń zawartych w odciekach, lecz wyłącznie z ich separacją.

Jak już wspomniano, zastosowanie refluksu powoduje, że koncentrat zanieczyszczeń (po RO) ponownie trafia na składowisko, gdzie w dalszym ciągu podlega biodegradacji. Szybkość procesów biodegradacyjnych jest zróżnicowana i opisywana zazwyczaj za pomocą równania kinetycznego pierwszego rzędu [6, 12]:

$$r_i = -\frac{dC_i}{dt} = k_i C_i \quad (1)$$

gdzie: r_i - szybkość reakcji rozkładu i -tej substancji, C_i - stężenie molowe i -tej substancji, t - czas reakcji, k_i - stała szybkości reakcji rozkładu i -tej substancji.

Po scałkowaniu i przekształceniu równania (1) otrzymuje się zależność:

$$C = C_o e^{-k_i t} \quad (2)$$

gdzie: C - stężenie molowe substancji po czasie reakcji t , C_o - początkowe stężenie molowe tej substancji.

Do opisu procesów biodegradacyjnych zamiast parametru k często stosowaną wielkością jest czas półtrwania ($t_{0,5}$). Wzajemną zależność pomiędzy wartościami k i $t_{0,5}$ dla reakcji pierwszego rzędu przedstawia równanie:

$$t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3)$$

Z równań (2) i (3) wynika zależność:

$$C = \frac{C_o}{2^{t/t_{0,5}}} \quad (4)$$

a w przypadku, gdy reakcja zachodzi bez znacznej zmiany objętości środowiska reakcyjnego:

$$n = \frac{n_o}{2^{t/t_{0,5}}} \quad (5)$$

gdzie: n - liczba moli substancji po czasie reakcji t , n_o - początkowa liczba moli tej substancji.

Ponieważ szybciej ulegają rozkładowi substancje o krótkich czasach półtrwania (łatwo biodegradowalne), a znacznie wolniej substancje o długich czasach półtrwania (trudno biodegradowalne), z biegiem czasu na składowisku będą gromadzić się substancje trudno biodegradowalne. Ma to potwierdzenie w wartościach stosunku BZT₅/ChZT, wyznaczanych w zależności od wieku składowiska [4]. Stosowanie refluksu prawdopodobnie pogłębi to negatywne zjawisko.

Celem pracy było stworzenie modelu ilustrującego zmiany ilościowe substancji trudno biodegradowalnych na składowiskach odpadów, których odcieki zagospodarowywane są z udziałem refluksu.

Metodyka

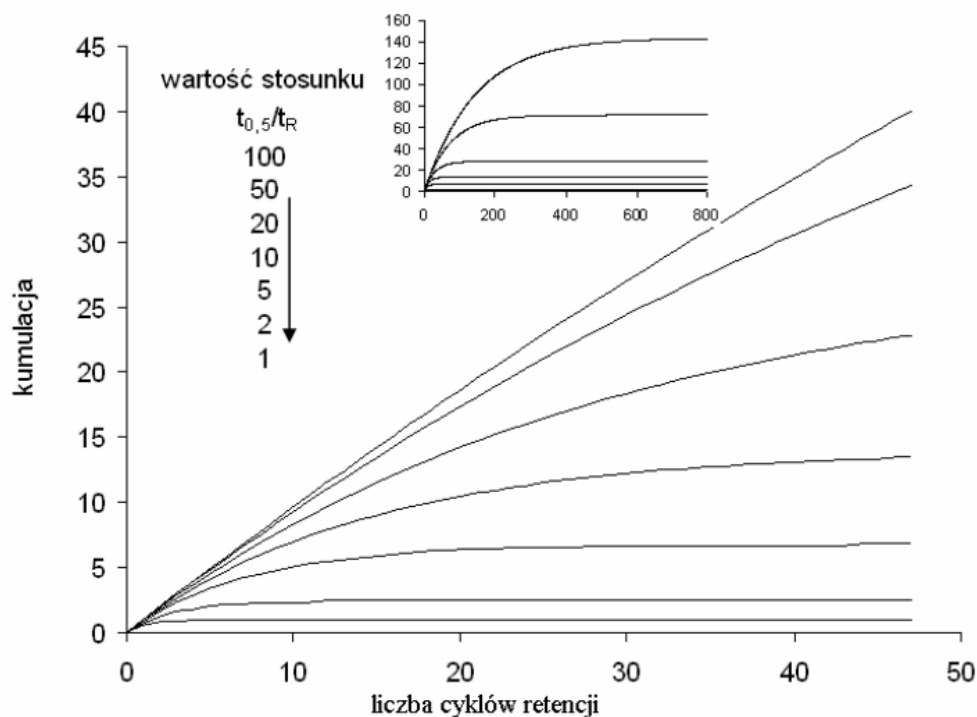
Przedstawiony model zmian stężenia substancji trudno biodegradowalnych w odciekach z składowisk odpadów zakłada, że:

- procesy biodegradacyjne są reakcjami pierwszego rzędu,
- składowisko jest nadal eksploatowane, a strumień nowych odpadów jest stały pod względem ilościowym i jakościowym,
- substancje trudno biodegradowalne pochodzą ze strumienia nowych odpadów i z refluksu,
- praktycznie 100% substancji trudno biodegradowalnych po procesie RO znajduje się w strumieniu refluksu.

Średni czas przebywania substancji na składowisku oznaczono jako czas retencji (t_R), wartość kumulacji substancji na składowisku przyjęto jako wartość stosunku ilości substancji znajdujących się w odcieku do ilości tych substancji w strumieniu odpadów wprowadzanych na składowisko, a czas pracy składowiska wyrażono jako wielokrotność t_R . Nie uwzględniono mających wpływ na wartości $t_{0,5}$ i t_R okresowych zmian temperatury, zmian w natężeniu przepływu rozpuszczalnika (wody) przez składowisko i różnic w szybkości wymywania substancji oraz innych procesów mających wpływ na transport masy w składowisku.

Wyniki

Uzyskane rezultaty przedstawiono na rysunku 2. Wskazują one, że w przypadku, gdy czas półtrwania substancji jest większy od jej czasu retencji ($t_{0,5}/t_R > 1$), obserwowany jest asymptotyczny wzrost ilości tej substancji na składowisku.



Rys. 2. Zależność pomiędzy czasem połowicznego rozpadu i średnim czasem przebywania substancji (wyrażone jako $t_{0,5}/t_R$), poziomem jej kumulacji na składowisku i ilością (wielokrotnością) jej średnich czasów retencji. Na miniaturze przedstawiono prognozę długoterminową

Fig. 2. The relationship between the half-life and the retention time of a compound (estimated as $t_{0,5}/t_R$), its accumulation level in landfill and number of (multiply) its average retention time. The insert shows the long-range prognosis

Im dłuższy jest czas półtrwania substancji trudno biodegradowalnej, tym dłuższy będzie czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi i większa będzie ilość substancji kumulowanej na składowisku. Z kolei im dłuższy jest czas retencji substancji, tym wolniejszy będzie przyrost jej ilości skumulowanej na składowisku.

Skutkiem kumulacji będzie również wzrost średniego stężenia substancji trudno biodegradowalnych w odcieku. W przypadku rzeczywistych składowisk odpadów wzrost stężenia tych substancji może być większy niż wynika to z przedstawionej prognozy. Będzie to spowodowane m.in. zachodzącymi procesami rozkładu substancji nietrwałych lub ich przemianami do trwalszych produktów. Właśnie te procesy odpowiadają za opisane wcześniej zmiany właściwości odcieków wraz ze „starzeniem się” składowiska.

Wniosek

Z przedstawionych obliczeń wynika fakt znacznego intensyfikowania kumulacji zanieczyszczeń trudno biodegradowalnych na składowisku przy stosowaniu RO z refluksiem. Dlatego stosowanie tej metody w dłuższym czasie może być potencjalnie niebezpieczne dla środowiska. Jako metody bardziej odpowiednie do oczyszczania odcieków wskazane są procesy fizykochemiczne prowadzące do mineralizacji lub przynajmniej degradacji trudno biodegradowalnych zanieczyszczeń.

Literatura

- [1] Surmacz-Górska J., Miksch K. i Kita T.: Arch. Ochr. Środow., 2000, **26**, 43-54.
- [2] Gladchenko M. i Kalyuzhnyi S.: Inż. Ochr. Środow., 2003, **6**, 107-119.
- [3] Reinhart D.R.: Long-Term Treatment and Disposal of Landfill Leachate - Final Report. Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, Gainesville, USA 2007.
- [4] Renou S., Givaudau J.G., Poulain S., Dirassouyan F. i Moulin P.: J. Hazard. Mater., 2008, **150**, 468-493.
- [5] Ozturk I., Altinbas M., Koyuncu I., Arikan O. i Gomec-Yangin C.: Waste Manage., 2003, **23**, 441-446.
- [6] Klimiuk E. i Łebkowska M.: Biotechnologia w ochronie środowiska. WN PWN, Warszawa 2004.
- [7] Adamczak B.: EkoTechnika, 2004, **31**, 6-7.
- [8] Heavey M.: Waste Manage., 2003, **23**, 447-454.
- [9] Kurniawan T.A., Lo W.H. i Chan G.Y.: J. Hazard. Mater., 2006, **129**, 80-100.
- [10] Thörneby L., Hogland W., Stenis J., Mathiasson L. i Somogyi P.: Waste Manage. Res., 2003, **5**, 424-435.
- [11] Agence De l'Environnement et de Maitrise de l'Energie (ADEME). Enquete sur les installations de traitement des dechets menagers et assimilés. Paris 2002.
- [12] Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J. i Koziorowski B.: Fizyko-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1980.

FORECAST OF THE ACCUMULATION OF POLLUTANTS RESISTANT TO BIODEGRADATION IN LEACHATES FROM LANDFILLS

Abstract: Leachates from landfills have been often treated using physical processes eg reverse osmosis method (RO). However, this process generates a significant amount of wastes which get again onto landfills. In this study it was established the potential model illustrated an increase of concentration of substances resistant to biodegradation in leachates after their pre-treated using of RO and reflux methods. This model is based on generally accepted assumption that biodegradation processes are described according to the first-order kinetic equation. The results obtained show that using of RO with reflux, in the case when half-life of a compound is longer than a retention time, one observe the increased amount of this substance in landfill. In other words, pollutants resistant to biodegradation will accumulate there. Therefore, the use of reflux in a longer time intervals causes a serious environmental hazard.

Keywords: leachates, landfill, accumulation of pollutants