

dr Anna DMOCHOWSKA
dr Dariusz DMOCHOWSKI
prof. dr hab. inż. Stanisław BIEDUGNIS
dr inż. Mariusz SMOLARKIEWICZ
Wydział Inżynierii Bezpieczeństwa Cywilnego SGSP

Pośrednie elektrotlenianie anodowe zanieczyszczeń zawartych w odciekach ze składowisk odpadów komunalnych jako jedna z wysokoefektywnych metod ich oczyszczania

Omówienie
LEAD

Po przewiezieniu przez wozy asenizacyjne do oczyszczalni miejskiej, najczęściej odcieki mieszane są ze ściekami komunalnymi i razem oczyszczane. Na większych składowiskach coraz częściej odcieki kierowane są do lokalnej oczyszczalni, w której poddawane są oczyszczaniu: mechanicznemu, chemicznemu i biologicznemu [4, 13].

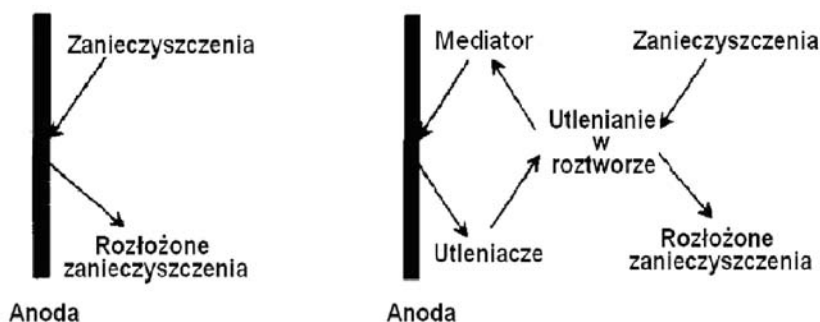
Dobór metody oczyszczania biologicznego zależy od wieku składowiska i składu odcieków, wymaganego ubytku BZT₅, oraz od powierzchni terenu, przeznaczonego na zaplecze składowiska. W celu zwiększenia efektywności oczyszczania odcieków stosuje się połączone z biologicznymi metody chemiczne i fizykochemiczne, np. koagulację. Tę metodę stosuje się do odcieków zawierających znaczne ilości koloidów i bardzo drobnych zawiesin. Do oczyszczania odcieków stosuje się również promieniowanie UV, ozonowanie lub połączenie obu procesów [1, 6, 8].

Biologiczne oczyszczanie odcieków oznacza głównie zmniejszenie zawartości stosunkowo łatwo biodegradowalnych zanieczyszczeń organicznych, natomiast nadal pozostają w nich zanieczyszczenia nieorganiczne oraz związki chlorowcopochodne. Dlatego zalecane są kombinowane metody oczyszczania odcieków, np. łączenie oczyszczania biologicznego z adsorpcją na węglu aktywnym i strącaniem chemicznym [9].

Słowa kluczowe: skład odcieków ze składowisk odpadów komunalnych, badania chromatograficzne odcieków surowych oraz po wytypowanych czasach elektrolizy przy optymalnych warunkach prowadzenia procesu elektrolizy.

1. Pośrednie elektrotlenianie anodowe

Podczas procesu elektrolizy roztworów mogą zachodzić procesy bezpośredniego elektrotleniania na anodzie, a także procesy elektrotleniania pośredniego w roztworze za pomocą utleniacza, wytwarzanego w wyniku procesu elektrodowego [2, 3, 11].



Rys. 1. Schemat bezpośredniego i pośredniego elektrotleniania anodowego [5]

Przy dużych stężeniach jonów chlorkowych w oczyszczanych ściekach, najczęściej wykorzystywaną reakcją jest utlenianie zanieczyszczeń za pomocą chloru wydzielonego na anodzie [7]:



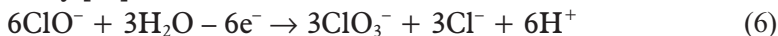
Chlor reaguje z wodą dając kwas chlorowy (I) i solny (I). Ilość wydzielonego chloru zależy od początkowego stężenia jonów chlorkowych.



Kwas chlorowy (I) [lub w środowisku alkalicznym jon chloranowy (I)] bierze udział w reakcjach utleniania zanieczyszczeń, przy czym sam redukuje się do Cl^- :



Jon chloranowy (I) w reakcji dysproporcjonowania przechodzi w jon chloranowy (V) i chlorkowy [12]:



Powstawanie chloranów (V) może zachodzić również wg reakcji:



Szczegółowy mechanizm powstawania chloru na anodzie podczas anodowego elektrotleniania nie jest jeszcze do końca poznany. Jednym z proponowanych mechanizmów jest reakcja jonów chlorkowych z zaadsorbowanym na anodzie atomem tlenu, w wyniku której tworzy się rodnik OCl [8].

Według innej teorii tlenek metalu tworzący anodę, utlenia jony chlorkowe według schematu [10]:



W przypadku gdy w roztworze występują wysokie stężenia jonów siarczanowych (VI), zachodzi reakcja, która prowadzi do powstawania nadsiarczanów (VI):



W środowisku obojętnym i alkalicznym nadsiarczany są słabszymi utleniaczami od chloru [12, 14].

Konkurencyjną reakcję powstawania tlenu:



można hamować przez zastosowanie anody o dużym nadpotencjale względem tego pierwiastka [13].

2. Obiekt badań

Obiektem badań były odcieki ze składowiska znajdującego się w odległości kilometra od zabudowań wsi Baniocha i Łubna, położonego na terenie Gminy Góra Kalwaria w odległości ok. 40 km od Warszawy.

Celem badań było zbadanie procesu pośredniego, anodowego elektROUTLENIA zanieczyszczeń znajdujących się w odciekach ze składowiska. Po przeprowadzeniu badań jakościowych i ilościowych zanieczyszczeń chemicznych w odciekach surowych, ustaleniu optymalnych parametrów procesu elektrolizy dla anody SPR, przeprowadzono analizę GC-MS związków znajdujących się w ekstrakcie odcieków surowych oraz ekstraktach odcieków po wytypowanych czasach elektrolizy.

3. Badania

W badaniach zastosowano elektrolizer wykonany z pleksiglasu o wymiarach $200 \times 120 \times 70$ mm, wewnątrz którego umieszczono równolegle i na przemian 2 anody i 3 katody. Katody były wykonane ze stali nierdzewnej, anody natomiast z Sn/Pd/Ru. Wybór anody oparty był na wnioskach wysuniętych z przeglądu literatury oraz badań własnych. Najważniejszym wyróżnikiem była efektywność usuwania jonów amonowych, a następnie zanieczyszczeń organicznych. Elektrody zawieszono w pokrywie elektrolizera za pomocą prętów ze stali nierdzewnej. W środku pokrywy znajdował się otwór o średnicy 10 mm, umożliwiający wylot gazów powstających w czasie procesu elektrolizy. Objętość badanego roztworu wynosiła 1000 ml. Na dnie elektrolizera umieszczone zostało mieszadło magnetyczne, zapewniające ciągłe mieszanie roztworu.

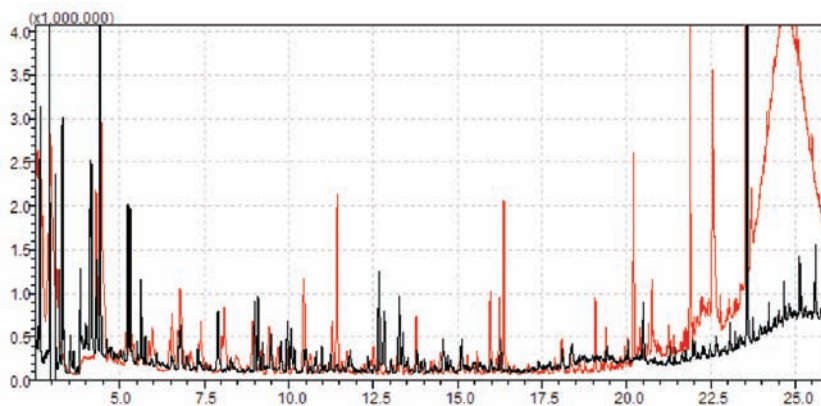
Oznaczenia chromatograficzne wykonano kilkakrotnie, zarówno dla ekstraktów odcieków surowych, jak i po określonych czasach elektrolizy. Anality wydzielano ekstrakcyjnie, dodając do 1 litra odcieków 2×25 ml dichlorometanu. Ekstrakcje prowadzono w butelkach szklanych z użyciem mieszadła magnetycznego (max 100 obr./min). Oddzielony ekstrakt osuszano bezwodnym siarczanem

(VI) sodu (Na_2SO_4) przez godzinę. Proces oczyszczania ekstraktu przeprowadzano w kolumnie szklanej ze szklanym spiekem o średnicy wewnętrznej 10 mm i długości 300 mm. Wypełnienie kolumn, w kolejności od dna, stanowiło: 4 g florisilu i 1 g bezwodnego siarczanu (VI) sodu. Kolumnę przygotowywano każdorazowo bezpośrednio przed jej użyciem. Po naniesieniu próbki na warstwę wypełnienia, anality wyplukiwano za pomocą 25 ml dichlorometanu. Otrzymany w ten sposób eluat zatężano na wyparce obrotowej do objętości 2 ml. Oczyszczony i zatężony ekstrakt analizowano przy użyciu chromatografu gazowego Hewlett-Packard 5890II/5971 sprzężonego ze spektrometrem mas Finnigan Mat. Próbkę ekstraktu o objętości $1 \mu\text{l}$ nastrzykiwano w trybie bez podziału strumienia gazu – splitless. Składniki rozdzielano na kolumnie kapilarnej Restem RTX-5 (odpowiednik DB-5; $d = 0,32 \text{ mm}$, $l = 60$, grubość fazy stacjonarnej $25 \mu\text{l}$), pracującej w programie temperaturowym: początkowa temperatura pieca 80°C , w czasie 8 min., narost temperatury $6^\circ\text{C}/\text{min}$ do 284°C przez 14 min. Przepływ gazu nośnego (He) wynosił 25 cm/s . Temperatura dozownika wynosiła 275°C . Spektrometr mas pracował przy następujących parametrach: jonizacja EI przy 60 eV , temperatura źródła jonów 185°C , temperatura linii transferowej 250°C , tryb pracy Full Scan [5].

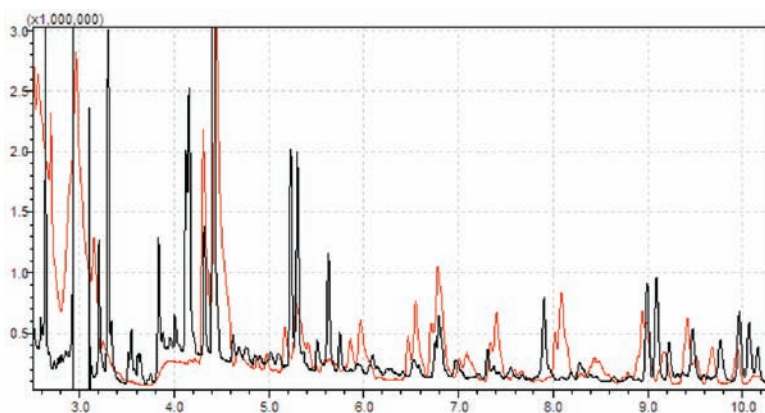
4. Wyniki badań

Wszystkie próbki odcieków charakteryzowały się wysokim stężeniem jonów chlorkowych, wynoszącym od 2904 do 5850 mg/l. Znaczne były również stężenia jonów amonowych, mieszczące się w granicach $302 \div 698 \text{ mg/l}$. Stwierdzono wysokie wartości przewodności właściwej, zmieniające się w przedziale: $16\ 020 \div 22\ 350 \mu\text{S}$, co odzwierciedla duże stężenie rozpuszczonych w odciekach soli. Niskie stosunkowo były stężenia jonów Ca^{2+} ($65 \div 97 \text{ mg/l}$), Mg^{2+} ($45 \div 72 \text{ mg/l}$). Zwraçała jednak uwagę znaczna i zmienna w czasie zawartość fosforu ogólnego ($7,2 \div 19,6 \text{ mg/l}$). Odcieki charakteryzowały się ponadto dużą zawartością zanieczyszczeń organicznych. Wartości ChZT mieściły się w granicach: $2346 \div 4825 \text{ mg/l O}_2$, natomiast wartości BZT₅ wahały się między 559 a 1177 mg/l O₂. We wszystkich badanych próbkach nieznacznie zmieniała się wartość stosunku ChZT/BZT₅. Wynosiła od 4,1 do 4,4. Fakt ten świadczy o tym, iż zanieczyszczenia zawarte w odciekach ze składowiska z Łubnej są trudno rozkładalne metodami biochemicznymi, a samo składowisko należy do średnio ustabilizowanych.

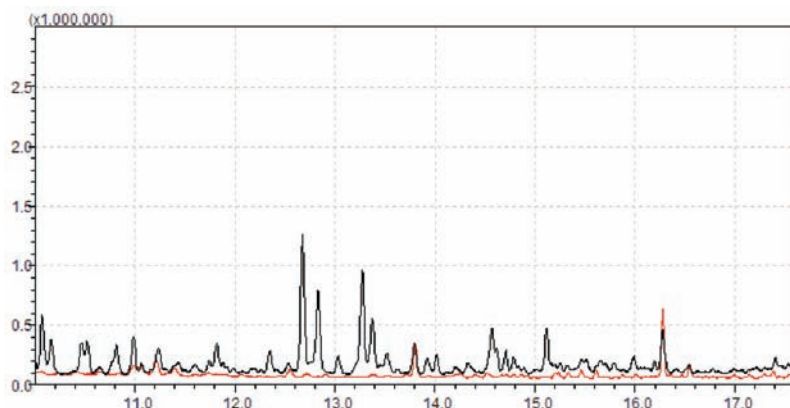
Na rys. 2a przedstawiono pełen chromatogram ekstraktu pochodzącego od związków występujących w odciekach surowych oraz w odciekach po 60 min trwania procesu elektrolizy z użyciem elektrody SPR przy gęstości prądu 3 A/dm^2 . Kryteria przyjęte przy identyfikacji związków obecnych w odciekach, to co najmniej 80% podobieństwa danego związku do widma związku obecnego w bibliotece aparatu analizującego. Wśród zidentyfikowanych związków ponad trzy czwarte z obecnych w odciekach surowych oraz po poszczególnych czasach elektrolizy została zidentyfikowana z podobieństwem $95 \div 98\%$.



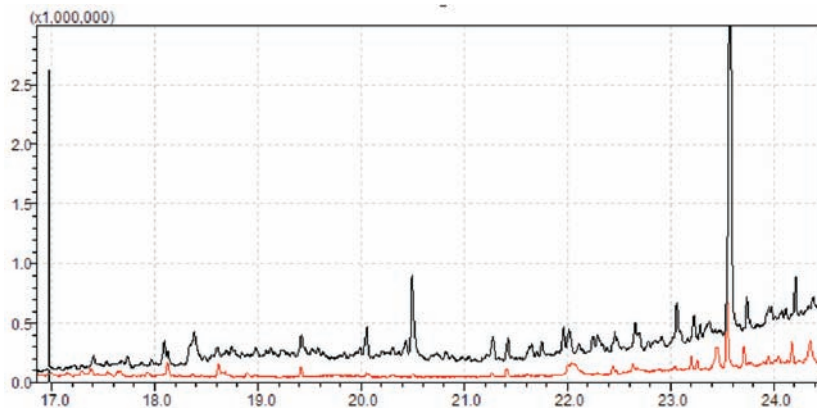
Rys. 2a. Chromatogram ekstraktu odcieków surowych (czerwony) oraz po ostatnim czasie elektrolizy 60 minut (czarny) [5]



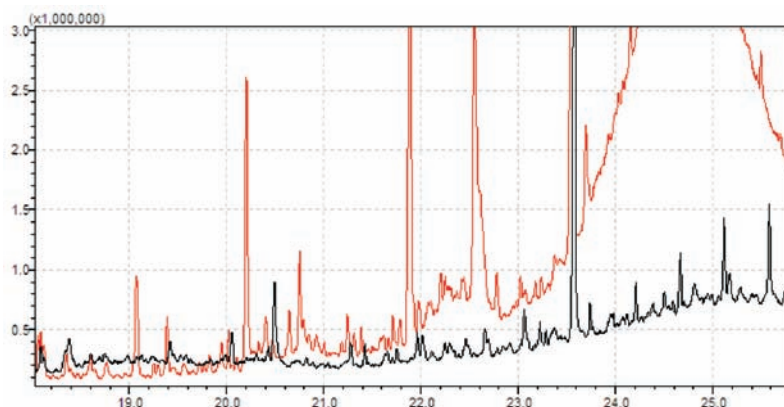
Rys. 2b. Chromatogram ekstraktu odcieków surowych (czerwony) oraz po ostatnim czasie elektrolizy (czarny) 60 minut, obejmujący czasy retencji 3 ÷ 10 min [5]



Rys. 2c. Chromatogram ekstraktu odcieków surowych (czerwony) oraz po 60 minutach elektrolizy (czarny), obejmujący czasy retencji 11 ÷ 17 min [5]



Rys. 2d. Chromatogram ekstraktu odcieków surowych (czerwony) oraz po 60 minutach elektrolizy (czarny), obejmujący czasy retencji 17÷24 min [5]



Rys. 2e. Chromatogram ekstraktu odcieków surowych (czerwony) oraz po 60 minutach elektrolizy (czarny), obejmujący czasy retencji 19÷25 min [5]

Podczas elektrolizy otrzymane widma zmieniają się. Niektóre związki znikają, ale jednocześnie tworzą się inne. Jest to widoczne na chromatografach podzielonych na kolejne czasy retencji (rys. 2b do 2e). W ekstrakcie odcieków surowych wykryto: ftalan dibutyłu – stężenie w odciekach surowych wynosiło – 348 $\mu\text{g/l}$. Po 5 min elektrolizy spadło do 276 $\mu\text{g/l}$ i na tym poziomie utrzymywało się przez 45 min. Po 60 min odnotowano jego nieznaczny spadek do 197 $\mu\text{g/l}$, toluen – 285 $\mu\text{g/l}$. Po 5 min jego stężenie spadło do 182 $\mu\text{g/l}$. Po kolejnych czasach 10, 15 min stężenie spadło odpowiednio do 182 i 113 $\mu\text{g/l}$. Po 45 min nie odnotowano jego obecności, co najprawdopodobniej związane było z nakładaniem się pików innych związków. Po 60 min elektrolizy jego stężenie wynosiło – 52 $\mu\text{g/l}$, trimetylobenzen – 97 $\mu\text{g/l}$. Jego stężenie po 10 min wynosiło – 4,2 $\mu\text{g/l}$, kwas 3 metylo masłowego – 82 $\mu\text{g/l}$, po 15 min jego stężenie wynosiło 3 $\mu\text{g/l}$, naftalen – 65 $\mu\text{g/l}$, którego stężenie po 60 min wynosiło 7,3 $\mu\text{g/l}$, cyment

– 34 $\mu\text{g/l}$, po 30 min jego stężenie spadło do 0,5 $\mu\text{g/l}$, 1-metylo-etylo benzen, obecny w odciekach surowych w stężeniu 30 $\mu\text{g/l}$. Po 5 min elektrolizy jego stężenie spadło do 12 $\mu\text{g/l}$, natomiast po 10 min do 7 $\mu\text{g/l}$.

Część związków zidentyfikowana w ekstrakcie odcieków surowych była rejestrowana po wytypowanych czasach elektrolizy. Tak jest w przypadku ftalanu dibutyli, toluenu, naftalenu. Dwóch ostatnich związków nie zarejestrowano po odpowiednio: 45 i 30 min., co jest najprawdopodobniej związane z nakładaniem się pików innych związków. Zidentyfikowano natomiast: kwas 2-metylomastłowy obecny w odciekach surowych w ilości 19 $\mu\text{g/l}$, po 5 min procesu jego stężenie spadło do 6 $\mu\text{g/l}$; kwas kapronowy, jego stężenie z 23 $\mu\text{g/l}$ w odciekach surowych spadło do 1,4 $\mu\text{g/l}$ po 5 min elektrolizy; trimetylobenzen – z 97 $\mu\text{g/l}$ stężenie spadło do 4,2 $\mu\text{g/l}$ po 10 min; kwas 3-metylomastłowy – z 82 $\mu\text{g/l}$ nastąpił spadek stężenia do 3 $\mu\text{g/l}$ po 15 min procesu elektrotleniania.

Dla czasu retencji 8,86 min i odcieków po 10 min elektrolizy, pojawił się niezidentyfikowany alkan w stężeniu 1,3 $\mu\text{g/l}$. Wystąpił on również po 30 min elektrolizy w stężeniu 1,5 $\mu\text{g/l}$, a po kolejnych 15 min procesu jego stężenie wzrosło do 12,9 $\mu\text{g/l}$ i utrzymało się do 60 min elektrolizy. Analogicznie dla czasu retencji 13,52 min w ekstrakcie odcieków surowych znajdował się niezidentyfikowany alkan w stężeniu 5,6 $\mu\text{g/l}$, którego stężenie po 10 min procesu wzrosło do 16,9 $\mu\text{g/l}$ a po kolejnych czasach elektrolizy (15, 30, 45, 60 min) malało odpowiednio: 5,5, 4,8, 2,2, 0,3 $\mu\text{g/l}$. Poszczególne związki z tej grupy nie występowały w znaczących stężeniach jednak ich sumaryczna, przybliżona zawartość po kolejnych czasach procesu wynosiła odpowiednio: 229, 249, 161, 142, 137 i 33 $\mu\text{g/l}$.

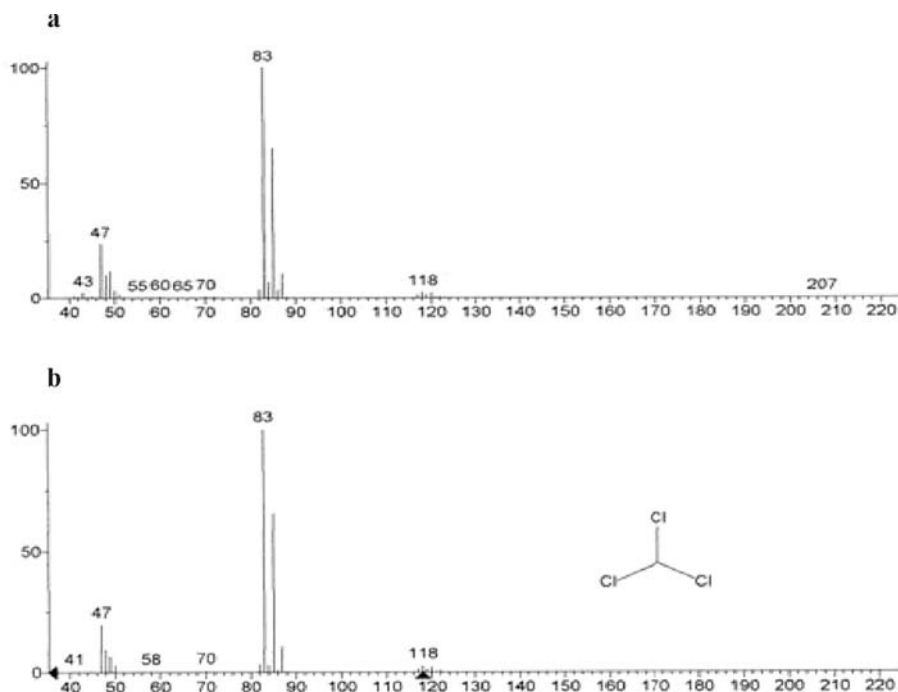
Całkowite stężenie związków zidentyfikowanych w ekstrakcie odcieków surowych wynosiło 1,28 mg/l. Jest to jednak bardzo niewiele w porównaniu z sumaryczną zawartością zanieczyszczeń organicznych w odciekach, w których ChZT wynosiło 4825 mg/l O_2 . Jest to prawdopodobnie spowodowane tym, że dużo związków (polarnych) nie zostało wyekstrahowanych dichlorometanem. Również część pików należąca do związków podobnych mogła ulec nałożeniu, przez co ich identyfikacja stała się niemożliwa.

W trakcie elektrolizy obserwowano powstawanie nowych związków niezidentyfikowanych w odciekach surowych. Bardzo dużą grupę stanowiły związki chlorowcopochodne. Stężenia tych substancji zmieniały się w trakcie procesu. Stężenia niektórych z powstających związków początkowo rosły, a po kolejnych okresach trwania elektrolizy malały. Natomiast stężenia innych związków pod koniec procesu elektrotleniania znów zaczynały rosnąć.

Wśród zidentyfikowanych związków chloroorganicznych, były: chlorotoluenu, którego stężenie po 5 min. procesu elektrolizy wynosiło 0,15 $\mu\text{g/l}$, po 30 min wzrosło do 4,3 $\mu\text{g/l}$, a następnie spadło po kolejnych 15 min do 3,9 $\mu\text{g/l}$. Po 60 min elektrolizy jego stężenie wynosiło 2,2 $\mu\text{g/l}$, 2,3-dichloro-butanol – został zidentyfikowany po 5 min procesu w stężeniu 0,8 $\mu\text{g/l}$. Do czasu 45 min jego stężenie

wzrosło do 11 $\mu\text{g/l}$, jednak po 60 min spadło do 4,4 $\mu\text{g/l}$, 1,1,2,2, tetra-chloroetan – zidentyfikowany po 5 min czasu elektrolizy w stężeniu 2,4 $\mu\text{g/l}$. Stężenie tego związku systematycznie rosło do 30 min do wartości 5,1 $\mu\text{g/l}$, po 45 min wynosiło 8,4 $\mu\text{g/l}$. W końcowym czasie procesu, po 60 min, nieznacznie spadło do wartości 6,2 $\mu\text{g/l}$ [5].

Na rys. 3 przedstawiono sposób identyfikacji danego związku, opierający się na podobieństwie jego widma do widma znajdującego się w bazie danych.



Rys. 3. a – związek obecny w ekstrakcie odcieków, zidentyfikowany jako: b – Trichlorometan, CHCl_3 , MF: 898, RMF: 906, CAS: 67-66-3, ID: 41524

Do powstałych w czasie elektrotleniania związków chloropochodnych, których stężenie systematycznie rosło do końca procesu należał 3-chloro-2-metylobutan, zidentyfikowany po 5 min elektrolizy w stężeniu 2,4 $\mu\text{g/l}$. Po elektrolizie jego stężenie wynosiło 38 $\mu\text{g/l}$.

Po 5 min elektrolizy w odciekach zidentyfikowano również inne chloropochodne, jednak w znacznie niższych stężeniach, niż związki wymienione wyżej. Stężenia tych zanieczyszczeń w trakcie procesu elektrolizy rosły w przedziałach czasowych od 30 min do 45 min, a następnie malały. Do tej grupy należą: 1-, 2-, 3-tri-chloropropanol – 2,3 $\mu\text{g/l}$, dichloroacetonitryl – 1,5 $\mu\text{g/l}$, 2-chloro-etylobenzen – 0,4 $\mu\text{g/l}$, trichlorometan – 0,2 $\mu\text{g/l}$.

Po 10 min elektrolizy zidentyfikowano: chlorobutadien – 18 $\mu\text{g/l}$, bromodichlorometan – 9,1 $\mu\text{g/l}$ chloroaceton – 7,3 $\mu\text{g/l}$, chlorobenzaldehyd – 2 $\mu\text{g/l}$.

Po 15 min zidentyfikowano: 1,1-dimetylo-3-chloropropanol w stężeniu $27 \mu\text{g/l}$, które po 60 min wzrosło do $43 \mu\text{g/l}$.

Po 30 min elektrolizy pojawiły się: kwas 3-chloromasłowy w stężeniu $17 \mu\text{g/l}$, chlorobenzen – $9,5 \mu\text{g/l}$, po 15 min jego stężenie wzrosło do $17 \mu\text{g/l}$, a po kolejnych 15 min spadło do $12 \mu\text{g/l}$, chlorometylobuten – $8,3 \mu\text{g/l}$, którego stężenie po kolejnych 15 min wzrosło do $36 \mu\text{g/l}$, a po kolejnych 15 min spadło do wartości $14 \mu\text{g/l}$.

Do związków zidentyfikowanych, z mniejszym podobieństwem, w niewielkich stężeniach od kilku do kilkunastu $\mu\text{g/l}$, należały związki siarki jak: tetratio-nina, lentionina czy heksatiepan.

W wielu przypadkach związki na początku elektrolizy były identyfikowane, w odciekach surowych, z dużym podobieństwem ($85 \div 95\%$). Po upływie czasu ich podobieństwo identyfikacji malało nawet do 40%. Jest to najprawdopodobniej związane z nakładaniem się widm poszczególnych zanieczyszczeń, powodujących nieprawidłową identyfikację danego związku.

Wśród związków chloroorganicznych występujących w odciekach surowych zidentyfikowano: chlorometylobuten w stężeniu $0,7 \mu\text{g/l}$ oraz 1-chloro-6-fenyl-heksan w stężeniu $0,20 \mu\text{g/l}$, których stężenie w czasie elektrolizy początkowo rosło, a następnie malało jak omówiono wcześniej. Wzrost zawartości związków chloropochodnych już po 5 min prowadzenia elektrolizy jest oczywisty, ponieważ większa dawka chloru powstającego w procesie anodowym powoduje wzrost intensywności procesu utleniania związków organicznych oraz podstawiania chloru do łańcuchów węglowodorowych. Najprawdopodobniej podczas pierwszej fazy utleniania chlorem, dominuje proces jego podstawiania do cząsteczek związków organicznych o dużych rozmiarach. W późniejszej fazie dominuje proces ich degradacji. Szybkość procesów utleniania powstałych wcześniej chlorowcopochodnych jest większa od szybkości powstawania nowych chlorowcopochodnych.

Wyników badań GC-MS nie można porównać z wynikami innych, analogicznych badań, gdyż nie były one dotychczas prowadzone. Niemniej jednak znane są mechanizmy, chlorowania niektórych związków. Pozwala to na wyciągnięcie wniosków związanych ze źródłem obecności produktów ich elektROUTLENIA w odciekach. Najprawdopodobniej niektóre z produktów elektROUTLENIA są produktami reakcji chlorowania białek oraz aminokwasów zawartych w odciekach ze składowisk komunalnych. Dotyczy to dichloroacetonitrylu, który jest produktem chlorowania alaniny, znajdującej się w kolagenie [11, 13]. Produktami chlorowania aminokwasów są też prawdopodobnie 2-chloropropanonitryl, jak również chlorobenzaldehyd. Natomiast brak wielu innych produktów chlorowania aminokwasów [9] może świadczyć o tym, iż były one obecne w odciekach w małych ilościach i nie zostały zidentyfikowane albo, że uległy procesowi dalszego chlorowania.

5. Podsumowanie

Elektrotlenianie prowadzi do powstawania wielu nowych związków w tym wielu chlorowcopochodnych. Całkowite stężenie chloropochodnych początkowo wzrastało, a następnie malało w miarę procesu elektrotleniania. Świadczy to, iż po pewnym czasie, reakcje utleniania chlorem związków obecnych w odciekach, a także przejściowych półproduktów i produktów elektrotleniania, dążące do uwalniania chloru z cząsteczek, dominują nad reakcjami, w których chlor zostaje podstawiony.

Dominującym wśród związków zidentyfikowanych w odciekach był ftalan dibutyli, którego obecność notowano również w czasie całego procesu elektrolizy. Jego obecność w odciekach surowych można tłumaczyć tym, że był on stosowany w produkcji tworzyw sztucznych, które znalazły zastosowanie do wyrobu zabawek i artykułów codziennego użytku. Te po zużyciu najprawdopodobniej zostały wywiezione na składowisko. Ftalan dibutyli odznacza się dużą trwałością i odpornością na utlenianie. W końcowym etapie procesu elektrotleniania obecny był w stężeniu $197 \mu\text{g/l}$.

W ekstrakcie odcieków surowych stwierdzono też obecność dużej grupy związków należących do ciężkich węglowodorów aromatycznych. Dotyczy to czasów retencji w zakresie od 23,5 do 26 min. Po 30 min elektrolizy odnotowano obecność innych związków w tym niezidentyfikowanych alkanów. Identyfikacja tych związków była bardzo trudna z powodu trudności w detekcji ich widma macierzystego.

W odciekach surowych zidentyfikowano, choć z mniejszym podobieństwem, związki krzemooorganiczne, zawierające grupę siloksanową: oktametylotetrasiloksan, dodekametylo-cykloheksasiloksan i dekametylopentasiloksan, których stężenia wynosiły od kilku do kilkunastu $\mu\text{g/l}$. Związki te były stosunkowo odporne na elektrotlenianie, ponieważ występowały w odciekach po 45 i 60 min elektrolizy.

6. Wnioski

- Wraz z postępem elektrolizy substancje zidentyfikowane w odciekach surowych ulegają elektrotlenianiu i następuje stopniowy ich zanik. Wzrasta jednak ilość nowo powstałych identyfikowalnych związków.
- W efekcie pośredniego elektrotleniania anodowego powstaje wiele związków chloropochodnych, ale również takich, które chloru w cząsteczce nie zawierają. W pierwszym etapie chlor zostaje podstawiony w cząsteczce związku, po czym może nastąpić rozerwanie wiązań w wyniku czego powstają związki prostsze.
- W trakcie procesu powstające chloropochodne to w znacznej mierze pochodne metanu i butanu natomiast związki, które nie zawierają atomu chloru, to głównie kwasy karboksylowe.

- W czasie elektrolizy obserwowane jest najpierw zwiększanie a potem zmniejszanie ilości chlorowcopochodnych. Świadczyć to może o tym, iż powstałe chlorowcopochodne ulegają dalszemu elektroutlenianiu, połączonemu z oderwaniem podstawionego chloru.
- Powodem identyfikacji tak małej ilości związków z wystarczająco dużym podobieństwem (do widma w bibliotece) zarówno w ekstrakcie odcieków surowych jak i po odpowiednich czasach elektrolizy jest fakt, że obecne w odciekach związki organiczne są związkami o dużej masie cząsteczkowej oraz są związkami charakteryzującymi się dużą polarnością.
- Biorąc pod uwagę wysoki stopień usuwania azotu amonowego, który w procesie oczyszczania odcieków pozwala ominąć etap nityfikacji i denityfikacji, jak również znaczny spadek stężenia zanieczyszczeń organicznych, mierzony spadkiem wartości ChZT, można uznać, iż elektroutlenianie można zaliczyć do wysokoefektywnych metod oczyszczania odcieków.

Litertura

- [1] Can O.T., Kobya M., Demirbas E., Bayramoglu M.: *Chemosphere* 62 (2006) 161–187.
- [2] Chen Y.J., Young T.F., Lee S.L., Huang H.J., Hsi T.S., Chu J.G., Jang D.J.: *Vacuum* 80 (2006) 818–822.
- [3] Chu J., Zhang Q., Xu D.: *J. Envir. Eng. Sci.*, 7(6), 627–633, (2008).
- [4] Deng Y., Englehardt J.D.: *Waste Management*, 27, (2007), 380–388.
- [5] Dmochowska A.: *Rozprawa doktorska*, Wydawnictwa PW, 2010.
- [6] Koch I., Chen Hamacher X., Hicke K., Thiemann W.: *Jurnal of Photobiology A: Chemistry* 162 (2004) 261–271.
- [7] Medici A., Pedrini P., De Batisti A., Fantin G., Fogagnolo M., Guerrini A.: *Steroids* 66 (2001) 63–69.
- [8] Prabhakaran D., Kannadasan T., Basha C.A.: *Int. I Environ. Sci. Tech.* 6(3), 491–498, (2009).
- [9] Riediker M.S., Zipper C., Kohler H.P.E., Giger W.: *Water Analysis* 35 (2006) 39–49.
- [10] Sakalis A., Fytianos K., Nickel U., Voulgaropoulos A.: *Chemical Engineering Journal* 119 (2006) 127–133.
- [11] Vlyssides A.G., Karlis P.K., Mahnken G.: *Journal of Applied Electrochemistry* 33 (2003) 155–159.
- [12] Wang F., Smth D.W., El-Din M.G.: *Water Reseach* 40 (2006) 463–474.
- [13] Wichitsathian, Asian Institute of Technology, School Environmental, Resources ang Development Tailand, (2004).
- [14] Zhang H., Zhang D., Xhou J.: *Journal of Hazardous Mater B* 135 (2006) 106–111.

Anna DMOCHOWSKA
Dariusz DMOCHOWSKI
Stanisław BIEDUGNIS
Mariusz SMOLARKIEWICZ

Indirect Anodic Electrooxidation of Pollutants in the Leachate from Municipal Landfills as One of the Highly Effective Methods for Cleaning

One of the most difficult operational problems for landfills economy are leachates. This is due to exacerbations requirements on the quality of treated sewage entering in both the surface water to the land and to the municipal sewage system. Taking this into account, the site of the newly built project must provide ways and means of leachate treatment.

The conducted research to date shows that the indirect anodic electrooxidation of pollutants in the leachate leads to a significant reduction in the COD and complete removal of the ammonium ion leaching, using high chloride content. This allows to bypass the step of nitrification and denitrification in the purification of effluents which proves that the indirect electrooxidation of leachate can be classified as highly effective methods of treatment.

Keywords: the leachate from municipal landfills, leachate chromatography tests on selected raw and electrolysis time under optimal conditions, the process of electrolysis.