



Analiza chromatograficzna związków chemicznych w odciekach ze składowiska odpadów komunalnych poddawanych elektroulenianiu

*Dariusz Dmochowski, Anna Dmochowska, Stanisław Biedugnis
Szkoła Główna Służby Pożarniczej, Warszawa*

1. Wstęp

Odpady gromadzone na składowiskach komunalnych są potencjalnym źródłem długotrwałego zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego, składnikami obecnymi w głównie odciekach. Na większych składowiskach odcieki kierowane są do lokalnych oczyszczalni, w których poddawane są oczyszczaniu: mechanicznemu, chemicznemu i biologicznemu [3,10]. Odcieki transportowane są do oczyszczalni miejskich, gdzie są mieszane ze ściekami komunalnymi. Dobór metody oczyszczania zależy od wieku składowiska i składu odcieków oraz wymaganej efektywności usunięcia związków organicznych wyrażanych wskaźnikami BZT₅ i ChZT. W celu zwiększenia efektywności oczyszczania odcieków stosuje się; zintegrowane z biologicznymi metody chemiczne i fizykochemiczne np. koagulację, flotację. Do oczyszczania odcieków stosowane są także zaawansowane procesy utleniania takie jak: naświetlanie promieniowaniem UV, ozonowanie lub ich połączenie [4].

Podczas biologicznego oczyszczania następuje rozkład łatwobio-degradowalnych zanieczyszczeń organicznych, natomiast nie są usuwane zanieczyszczenia nieorganiczne oraz inertne związki chlorowcopochodne. W związku z tym zalecane są zintegrowane metody oczyszczania odcieków, np. połączenie oczyszczania biologicznego z adsorpcją na węglu aktywnym lub ze strącaniem chemicznym. Wśród metod oczyszczania coraz większe znaczenie zyskują metody elektrochemiczne. Tech-

nologie te, oparte na procesach utleniania i redukcji, nie wymagają dodatkowych utleniaczy chemicznych i mogą być realizowane w temperaturze pokojowej, pod ciśnieniem atmosferycznym.

Podczas procesu elektrolizy roztworów mogą zachodzić procesy bezpośredniego elektROUTLENIANIA na anodzie, a także procesy elektROUTLENIANIA pośredniego w roztworze za pomocą utleniacza, wytwarzanego w wyniku procesu elektrodowego [1,6]. Przy dużych stężeniach jonów chlorkowych w oczyszczanych ściekach, zachodzi utlenianie zanieczyszczeń za pomocą chloru wydzielonego na anodzie (1,2) [7,8]:



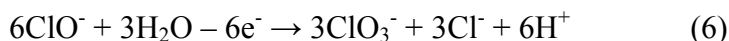
Chlor reaguje z wodą dając kwas chlorowy(I) i solny(I) (3,4). Ilość wydzielonego chloru zależy od początkowego stężenia jonów chlorkowych.



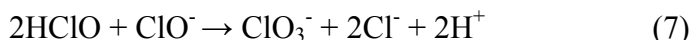
Kwas chlorowy(I) (lub w środowisku alkalicznym jon chloranowy(I)) bierze udział w reakcjach utleniania zanieczyszczeń, przy czym sam redukuje się do Cl^- (5):



Jon chloranowy(I) w reakcji dysproporcjonowania przechodzi w jony: chloranowy(V) i chlorkowy wg reakcji (6) [5,9]:



Powstawanie chloranów(V) może zachodzić również wg reakcji (7):



Szczegółowy mechanizm powstawania chloru na anodzie podczas anodowego elektROUTLENIANIA nie jest jeszcze do końca poznany.

Celem badań była identyfikacja produktów rozkładu zanieczyszczeń organicznych obecnych w odciekach surowych oraz w czasie elektROUTLENIANIA anodowego [2].

2. Metodyka badań

Obiektem badań były odcieki ze składowiska znajdującego się w odległości 1 km od zabudowań wsi Baniocha i Łubna, położonego na terenie Gminy Góra Kalwaria w odległości ok. 40 km od Warszawy. Do badań fizyczno-chemicznych i chromatograficznych, odcieki pobrano jako próbki chwilowe do trzech pojemników o pojemności 20 l każdy. Próbkę przechowywano w lodówce. Następnie prowadzono proces pośredniego elektrolizowania anodowego. W badaniach zastosowano elektrolizer wykonany z pleksiglasu o wymiarach 200 x 120 x 70 mm, wewnątrz którego umieszczono równolegle i na przemian 2 anody i 3 katody. Katody były wykonane ze stali nierdzewnej, anodami były – 2 x Sn/Pd/Ru, nazwana jako SPR. Wybór anody oparty był na wnioskach wysuniętych z przeglądu literatury oraz badań własnych [2]. Elektrody zawieszono w pokrywie elektrolizera przy pomocy 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 było mieszadło magnetyczne, zapewniające ciągłe mieszanie roztworu.

Pobór próbek do badań chromatograficznych prowadzono w ustalonych przedziałach czasowych: 5, 10, 15, 30, 45, 60 minut procesu elektrolizy.

Ilościowe oznaczenia chromatograficzne wykonano w dwóch powtórzeniach. Anality wydzielano ekstrakcyjnie, dodając do 1 litra odcieków po 2 x 25 ml dichlorometanu. Ekstrakcję ciec-ciecz, prowadzono w butelkach szklanych z użyciem mieszadła magnetycznego (max 100 obr/min), przez 6 godzin. Oddzielony ekstrakt osuszano bezwodnym siarczanem(VI) sodu (Na_2SO_4) przez 1 h. Proces oczyszczania ekstraktu przeprowadzano w kolumnie szklanej o średnicy wewnętrznej 10 mm i długości 300 mm ze szklanym spiekem. Wypełnienie kolumny kondycjonowano bezpośrednio przed jej użyciem, stanowiło je w kolejności od dna: 4 g florisilu i 1 g bezwodnego siarczanu(VI) sodu. Po naniesieniu próbki na warstwę wypełnienia, anality wypłukiwano za pomocą 25 ml dichlorometanu. Otrzymany w ten sposób eluat zatężano w 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 μl 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 μl), pracującej w następującym programie temperaturowym: początkowa temperatura pieca 80°C, w czasie 8 min., narost temperatury 6°C/min. do 284°C przez 14 min. Przepływ gazu nośnego, którym był hel, wynosił – 25 cm/s, a temperatura dozownika wynosiła – 275°C. Parametry spektrometru mas były następujące: jonizacja EI przy 60 eV, temperatura źródła jonów – 185°C, temperatura linii transferowej – 250°C.

3. Wyniki badań

Wyznaczone do badań próbki odcieków surowych charakteryzowały się wysokim stężeniem jonów chlorkowych, wynoszącym – 5 850 mg/l. Znaczne było również stężenie jonów amonowych – 3962 mg/l. Stwierdzono wysoką wartość przewodności właściwej – 18940 μS , co odzwierciedla duże stężenie soli rozpuszczonych. Niskie stosunkowo było stężenie jonów Ca^{2+} (69 mg/l), Mg^{2+} (54 mg/l). Odnotowano znaczną zawartość fosforu ogólnego (7,2 mg/l). Odcieki charakteryzowały się ponadto dużą zawartością zanieczyszczeń organicznych. Wartość ChZT wynosiła 4825 mg/l O_2 , natomiast wartość BZT₅ – 1177 mg/l O_2 .

W tabeli 1 przedstawiono wszystkie zidentyfikowane związki w odciekach surowych oraz po kolejnych czasach elektrolizacji.

Tabela 1. Związki zidentyfikowane w odciekach surowych oraz po wytypowanych czasach procesu elektrolizy

Table 1. Compounds identified in the raw leachate and leachate after selected times of the electrolysis process

Zidentyfikowany związek	Czas elektrolizy [min] / Stężenia związków w $\mu\text{g/l}$						
	0	5	10	15	30	45	60
Ftalan dibutyłu	348	276	272	219	220	215	197
Toluen	275	182	113	96	84		51
Trimetylobenzen	97	12	4,2				
Kwas 3-metylo-masłowy	82	53	12	3			
Naftalen	65	51	44	35		19	7,3

Tabela 1. cd.

Table 1. cont.

Zidentyfikowany związek	Czas elektrolizy [min] / Stężenia związków w µg/l						
	0	5	10	15	30	45	60
Dodekan	48	32	26		9	6,2	
Etylobenzen	39	35	22	18		8,2	
1-metylo-2etylo- benzen	30	12	7				
Heksatiepan	28	19	8,3				
Tetrationina	27	22	17	9,2	3,3		
Benzen	26	13	18		6,5		
Tetradekan	24	9,2	7,4	5,8			
Kwas benzoesowy	22	10	18	20	12		
Kwas masłowy	20	63	34	21	6		
Kwas 2-metylo -masłowy	19	6					
Aldehyd benzoesowy	16	14	7,2	1,4			
Undekan	9,5	8,7	6,4	2,1			
1-etylo,3metylo- benzen	4,7	3,0	2,1	1,5			
1,2,3,5-tetra-metylobenzen	2,2	2,0	1,8	0,9			
o-hydroksybifenyl	1,7	1,4	1,0	0,3			
2-etoksynaftalen	1,6	1,5	1,1	0,4			
1.1'-(1,3-propano-) bis benzen	1,6	1,3	1,0	0,8			
Fenantren	1,4	1,2	0,8	0,2			
Piren	1,1	1,1	1,0	0,4	0,1		
Chlorometylobuten	0,7	0,33	0,2				
1-chloro-6-fenylheksan	0,20	0,15	0,02				
Heksanol		11	37		79	83	65
Chlorotoluen		0,15	0,9	2,4	4,3	3,9	2,2
2,3-dichloro-butanol		0,8	1,7	5,7	8,2	11	3,4
1,1,2,2-tetrachloro-etan		2,4	3,5	4,2	5,1	8,4	6,2
3-chloro-2-metylo butan		2,4	4,5	11,5	26	35	38
1,2,3-trichloro- propanol		2,3	4,1	6,2	8,8	10	9,1
Dichloroacetonitryl		1,5	2,2	7,3	9,0	12	4,5
1-chloro-3metylo-benzen		0,6	14	25	31	18	5,1

Tabela 1. cd.

Table 1. cont.

Zidentyfikowany związek	Czas elektrolizy [min] / Stężenia związków w µg/l						
	0	5	10	15	30	45	60
Dichloroacetonitryl		1,5	2,2	7,3	9,0	12	4,5
1-chloro-3metylo-benzen		0,6	14	25	31	18	5,1
2-chloro-etylo-benzen		0,4	0,9	1,44	4,3	9,7	10,2
Trichlorometan		0,2	5,8	17	22	40	11
Chlorobenzaldehyd			19	33	15		
Chlorobutadien			18	24	9		
Bromodichlorometan			9,1	12	18	21	16
Chloroaceton			7,3	23	19	6,5	
Benzaldehyd			2,0	3,3			
Chloropropanonitryl			1,4	2,8	0,9		
1-chloro-propan			0,6	8,3	13	27	18
1,1-dichloro propanon 2				5,4	9,1		
Heptan				5,2	14	23	
1,1-dimetylo-3-chloro-propanol					27	41	43
Kwas 3-chloromasłowy					17	13	3
Chlorobenzen					9,5	17	12
3,3-dimetylobutanon					8,5	11	
Chlorometylobuten					8,3	36	14
2,3-dichloro-2-metylo-butan						22	44
4-chloro-2 butanon						39	18

Kryterium 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 95–98%, pozostałe z podobieństwem 83–85%.

Całkowite stężenie związków zidentyfikowanych w ekstrakcie odcieków surowych wynosiło 1,28 mg/l. Jest to jednak niewielki odsetek w porównaniu z sumaryczną zawartością zanieczyszczeń organicznych w odciekach, w których ChZT wynosiło 4825 mg/l O₂. 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.

Wśród zidentyfikowanych w odciekach surowych związków, największe stężenie miał ftalan dibutyli (348 µg/l), które po 60 min. procesu elektrolizy zmalało o 43,4%. Związkiem, który również był obecny przez cały czas prowadzenia procesu był toluen (275 µg/l). Po 60 min. początkowe stężenie uległo zmniejszeniu o 81,5%. Po zakończeniu procesu nastąpił także spadek stężenia naftalenu (65 µg/l) o 88,8%. Z pozostałych związków oznaczonych w odciekach surowych po 15 min. nie wykryto trimetylobenzenu, 1metylo- 2etylo- benzenu, heksatiepanu, benzenu, chlorometylo- butenu, 1chloro- 5fenyloheksanu. Po 30 min. procesu nie oznaczono między innymi: kwasu 3metylomasłowego, tetradekanu, aldehydu benzoesowego, undekanu, 1etylo-3metylobenzenu, 1,2,3,5 tetrametylobenzenu.

W trakcie prowadzenia procesu odnotowano obecność nowych związków, których stężenia początkowo rosły a po 60 min. malały. Po 5 min. oznaczono między innymi: heksanol, chlorotoluen, 2,3dichlorobutanol, 1,1,2,2 tetrachloroetan. Po 10 min. oznaczono: bromodichloroetan i 1chloropropan, chlorobenzen, 3,3dimetylobutanon.

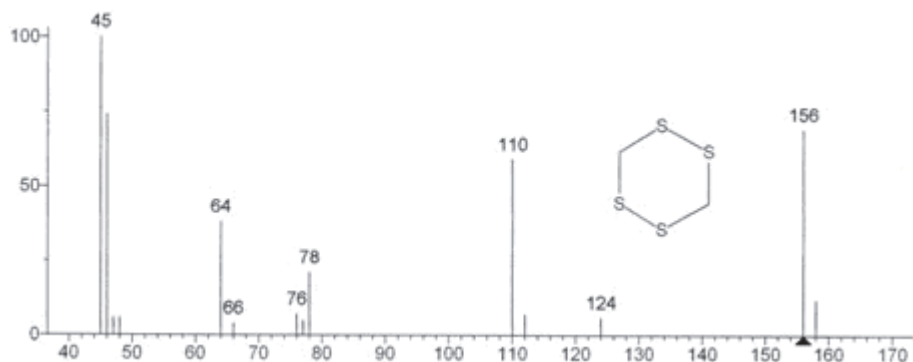
Oznaczono również związki, których stężenie miało tendencję rosnącą do końca procesu: 3chloro- 2 metylobutan, 2chloro- 3etylobenzen.

Po 15 min. w elektrolicie odnotowano obecność 1,1 dichloropropanu oraz heptanu, których nie wykryto po zakończeniu procesu. Natomiast po 45 min oznaczono 2,3 dichloro- 2metylo- butan, którego stężenie, po zakończeniu elektrolizy wzrosło dwukrotnie.

Przykładowy chromatogram przedstawiono na rysunku 1.

Wzrost zawartości związków chloropochodnych już po 5 min. trwania 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 wielkoczą-

steczkowych związków organicznych. W późniejszej fazie dominuje proces ich degradacji. Szybkość procesów utleniania powstałych wcześniej chlorowcopochodnych jest większa od szybkości powstawania nowych chlorowcopochodnych.



Rys. 1. Tetrationina

Fig. 1. Tetrathionine

Porównanie otrzymanych wyników z danymi literaturowymi jest trudne gdyż nie znaleziono danych na ten temat. Można jedynie ze znanych mechanizmów chlorowania niektórych związków wyciągnąć wnioski dotyczące źródła obecności produktów ich elektroutleniania. Najprawdopodobniej niektóre z nich 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. Produktami chlorowania aminokwasów są też prawdopodobnie 2-chloropropanonitryl, jak również chlorobenzaldehyd. Natomiast brak wielu innych produktów chlorowania aminokwasów może świadczyć o tym, iż były one obecne w odciekach w małych ilościach poniżej granicy oznaczalności albo, że uległy procesowi dalszego chlorowania.

4. Wnioski

Na podstawie otrzymanych wyników badań w przyjętych warunkach można sformułować następujące wnioski:

1. Dominującym wśród zidentyfikowanych związków organicznych w odciekach surowych był ftalan dibutyli, którego stężenie podczas elektrolizy uległo zmniejszeniu o 43,4%.
2. Podczas całego procesu w elektrolicie obecny był również toluen i naftalen, których stężenia uległy zmniejszeniu odpowiednio o 81,5% i 88,8%.
3. Wszystkie pozostałe związki zidentyfikowane w odciekach surowych uległy podczas elektrolizy rozkładowi.
4. Stężenia takich związków jak: chlorotoluen, 2,3 dichlorobutanol, 1,1,2,2 tetrachloroetan, dichloroacetonitryl, trichlorometan, 1chloro 3metylobenzen, 2chloro 3etylobenzen, 1chloropropan, powstających podczas procesu miały tendencję początkowo rosnącą natomiast pod koniec malejącą.
5. W grupie powstających podczas elektrolizy chloropochodnych, część identyfikowana była na końcu procesu a stężenia ich w trakcie miały charakter rosnący. Dotyczyło to takich związków jak: 3chloro2metylobutan, 2chloro3etylobenzen, 1,1dimetylo 3chloro propanol, chlorometylobutan.
6. W trakcie procesu powstające chloropochodne to w znacznej mierze pochodne metanu i butanu.

Literatura

1. **Cossu R., Polcaro A. M., Lavagnolo M. C., Mascia M., Rendoli F.:** *Electrochemical treatment of landfill leachate: oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes.* Environmental Science & Technology, 32(22), 3570–3573 (1998).
2. **Dmochowska A.:** *Rozprawa doktorska.* Wydawnictwa PW, 2010.
3. **Guo J. S., Abbas A. A., Chem Y. P., Liu Z. P., Fang F.:** *Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR and coagulation process.* Journal Hazardous Mater. 178(3), 699–705 (2010).
4. **Norma D., Fernandes A., Pacheco M. J., Lopes A.:** *Electrocoagulation and anodic oxidation integrated process to treat leachate from a portuguese sanitary landfill.* Portugaliae Electrochimica Acta, 30(3), 221–234 (2012).

5. **Vlyssides A., Karlis P., Mahnken G.:** *Influens of various parameters on the electrochemical treatment of landfill leachates.* Journal of Applied Electrochemistry, 33 155–159 (2003).
6. **Perez G., Saiz J., Ibanez R., Urtiga A.:** *Assesment of the formation of inorganic oxidation by products the electrocatalitic from landfill leachate.* Water Research 46, 2579–2590 (2012).
7. **Rabbani D., Mostafaii G., Rozitalab N.:** *Application of electrochemical proces for removal of copper from leachate.* World Applied Science Journal, 17(4), 442–446 (2012).
8. **Vlassides A., Papaioannou D., Loizidon M., Karlis P.:** *Testing an electrochemical method treatment of textile dye wastewater.* Waste Management 20(2), 569–574 (2000).
9. **Yang D., Engelhardt J.:** *Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment.* Waste Management, 27(3), 380–388 (2007).
10. **Xu Z. Y., Zeng Z. M., Yang Y., Sun H. S., Chen Y.:** *Biological treatment of landfill leachate with the integration of partial nitrification, anaerobic ammonium oxidation and heterotrophie denitrification.* Bioresource Technology, 101(1), 79–86 (2010).

Chromatographic Analysis of Chemical Compounds in the Leachate from Municipal Landfill, Undergoing Electrooxidation

Abstract

One of the develop leachate treatment methods is their anodic electrooxidation. As a result of the process there are many chlorinated compounds, but also those that chlorine in the molecule do not. In the first step chlorine is substituted in the molecule, and may be followed by separation of chlorine and the breaking of bonds resulting in the formation simpler compounds. Compound, which was determined in the raw leachate was the greatest concentration of dibutyl phthalate – 348 µg/l. At lower concentrations were detected: toluene – 285 µg/l, trimethylbenzene – 97 µg/l, acid, 3metylo- butyric acid – 82 µg/l, naphthalene – 65 µg/l, 1metylo- 3etylobenzene – 30 µg/l. During electrolysis determined new compounds, identified in the raw leachate. A very large group of halogenated compounds formed. For compounds whose concentration grew during the electrolysis until 60 min. were: 3chloro- 2-methyl- butane, acetoni- trile, chloroform, 1,1dimetylo- 3chloro- propanol, 2chloro- 3etylobenzene. The group of compounds, where the concentrations of 10, 15 minutes of electrolysis to grow and after 30, 45 minutes is decreased until the end of the process

(60 min). were among other compounds: 1,2,3trichloropropanol, 1chloro-3metylobenzene, 3chloro- methane. Group of compounds, which were determined after 15, 30 minutes. electrolysis, but have not been determined after 60 min. i.e. at the end of the process, include: chloroacetone, benzoaldehyd, chlorinated nitrile, 1,1-dichloro-2-propanone.

Słowa kluczowe:

odcieki, składowisko, elektrotlenianie, GC-MS

Keywords:

leachate, landfill, electrooxidation, GC-MS