

Barbara PIECZYKOLAN<sup>1</sup>, Magdalena AMALIO-KOSEL<sup>1</sup> i Izabela PŁONKA<sup>1</sup>

## PODCZYSZCZANIE ODCIEKÓW SKŁADOWISKOWYCH ZA POMOCĄ CaO

### PRETREATMENT OF LANDFILL LEACHATE USING CaO

**Abstrakt:** Przeprowadzono badania podczyszczania odcieków pochodzących z „młodego” składowiska odpadów komunalnych za pomocą odpędzania amoniaku przy użyciu CaO. Głównym celem podczyszczania było obniżenie stężenia związków organicznych (ChZT) oraz azotu amonowego zawartego w odciekach. Określono wpływ czasu reakcji oraz dawki CaO na wartość parametru ChZT oraz stężenie azotu amonowego w odciekach. Badania wykazały, że w przypadku usuwania związków organicznych nie odnotowano znacznego wpływu czasu reakcji, gdyż zwiększanie czasu flokulacji z 20 do 60 minut nie poprawiało efektywności oczyszczania. Natomiast na stopień obniżenia wartości ChZT miała wartość dawki CaO. Zwiększenie dawki z wartości 5 do 25 g/dm<sup>3</sup> (L) umożliwiło zwiększenie stopnia obniżenia ChZT z 22,2 aż do 59,3%. W przypadku natomiast usuwania azotu amonowego widoczny był wpływ czasu odpędzania. Wydłużenie czasu reakcji z 1 godziny do 24 godzin (dawka CaO równa 17,5 g/dm<sup>3</sup> (L)) umożliwiło zwiększenie efektywności od 14,3 do 79,4% usunięcia N-NH<sub>4</sub>.

**Słowa kluczowe:** odcieki składowiskowe, odpędzanie amoniaku, koagulacja za pomocą CaO

W Polsce nadal głównym sposobem unieszkodliwiania odpadów komunalnych jest deponowanie ich na zorganizowanych składowiskach. Produkty gazowe oraz ciekłe procesu fermentacji zachodzącego wewnątrz masy odpadów mogą przedostawać się poza obręb złoża. Z tego względu składowiska stanowią istotne zagrożenie dla otaczającego go środowiska naturalnego. Zanieczyszczenia te mogą migrować do środowiska trzema drogami: wodami podziemnymi i powierzchniowymi, glebą oraz powietrzem [1-3]. Głównym źródłem zagrożenia dla wód gruntowych są odcieki powstające i wydostające się poza bryłę źle zabezpieczonego składowiska odpadów. Odciekami tymi nazywamy wody z opadów atmosferycznych, które przeniknęły przez złożo odpadów. Odciekami mogą również stać się wody powierzchniowe i podziemne, które miały kontakt ze składowanymi odpadami. Ponadto są nimi również wody powstające w procesie przemian fizykochemicznych i biochemicznych, którym ulega materia organiczna zawarta w deponowanych odpadach [4, 5].

Głównymi zanieczyszczeniami znajdującymi się w odciekach są związki organiczne zarówno łatwo, jak i trudno rozkładalne na drodze biochemicznej, a także związki azotu (głównie amonowego), którego stężenia mogą wynosić nawet kilka tysięcy mg w 1 dm<sup>3</sup>. Masa organiczna zawarta w odpadach ulega beztlenowemu rozkładowi, a produkty pośrednie fermentacji uwalniane są do odcieków. Z tej przyczyny wraz z wydłużaniem się czasu eksploatacji składowiska zmienia się stężenie związków organicznych łatwo rozkładalnych i trudno rozkładalnych. Wskutek tego obniża się wartość stosunku BZT<sub>5</sub>/ChZT, gdyż w odpadach długo składowanych pozostaje głównie materia organiczna trudno rozkładalna na drodze biochemicznej (ChZT), podczas gdy znacznemu obniżeniu ulega wartość BZT<sub>5</sub>. Natomiast zawartość azotu w odciekach przez cały okres eksploatacji składowiska utrzymuje się na wysokim poziomie [4-7].

<sup>1</sup> Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100, Gliwice, tel. 32 237 28 21, fax 32 237 16 38, email: barbara.pieczykolan@polsl.pl

Zgodnie z polskim prawem, odcieki są to ścieki przemysłowe, które należy ujmować, a następnie unieszkodliwiać [8, 9].

### **Metodyka badań**

Przeprowadzono badania podczyszczania odcieków pochodzących z „młodego” składowiska odpadów komunalnych za pomocą odpędzania amoniaku przy użyciu CaO. Głównym celem podczyszczania było obniżenie stężenia związków organicznych (ChZT) oraz azotu amonowego zawartego w odciekach.

W pierwszym etapie badań prowadzono proces doboru najkorzystniejszych parametrów procesu usuwania związków organicznych wyrażonych jako ChZT. Oznaczenie parametru ChZT wykonywano metodą standardową (dwuchromianową) [10]. Początkowo określono wpływ czasu reakcji, stosując 2 różne dawki CaO, wynoszące 2,5 oraz 25 g/dm<sup>3</sup>, pobierając próbki do analizy po 20, 40 i 60 minutach. W przesączonych przez sączki średnie próbkach wykonano oznaczenie wartości ChZT. Następnie sprawdzono wpływ dawki CaO na wartość parametru ChZT, stosując ustalony we wcześniejszym etapie badań czas reakcji.

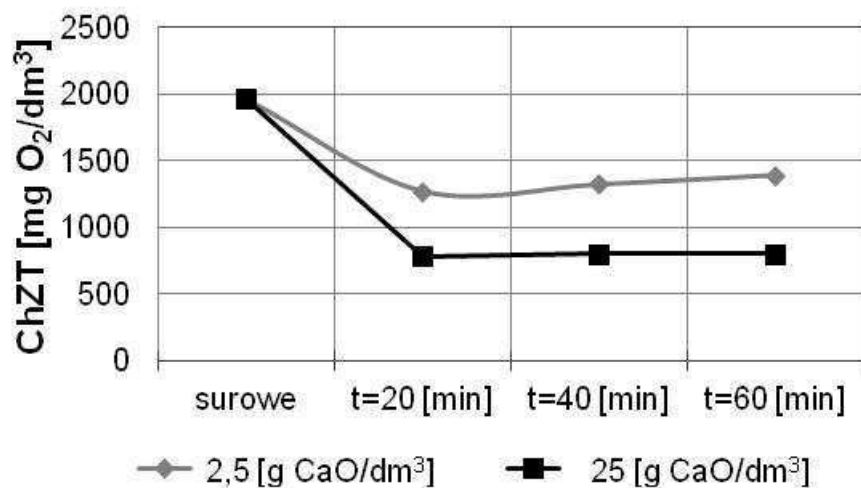
Kolejnym etapem było sprawdzenie czasu reakcji dla dwóch wyznaczonych wcześniej dawek CaO na efektywność usuwania azotu amonowego z badanych odcieków. Odpowiednio po 1, 4 oraz 24 godzinach pobierano próbki, które sączono w celu oddzielenia zawiesiny i oznaczano stężenie azotu amonowego za pomocą testów kuwetowych firmy WTW [11].

Wszystkie eksperymenty realizowane były w okresowych reaktorach o pojemności 1 dm<sup>3</sup> ustawionych na mieszadłach magnetycznych, a zawartość reaktorów mieszana była ze stałą prędkością obrotową równą 300 obr/min.

### **Analiza wyników badań**

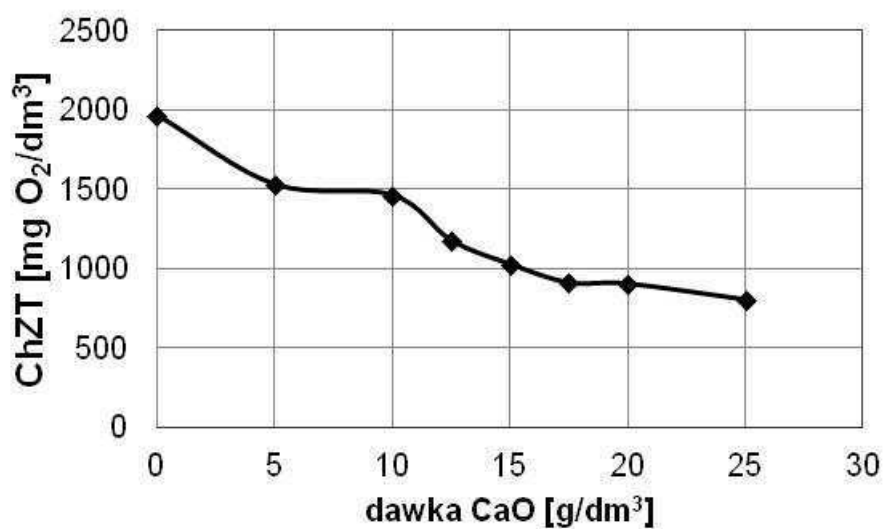
#### *Koagulacja za pomocą CaO*

Przeprowadzone badania wykazały, że w przypadku obu zastosowanych dawek tlenku wapnia zwiększanie czasu reakcji powyżej 20 minut nie poprawiało efektywności procesu (rys. 1). Wartości ChZT we wszystkich badanych próbkach (czas reakcji 20, 40 i 60 minut) były zbliżone. W przypadku dawki CaO = 2,5 g/dm<sup>3</sup> wartość ChZT była równa 1270,2; 1322,4 i 1392,0 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, odpowiednio po 20, 40 i 60 minutach reakcji. Natomiast przy zastosowaniu dawki 25 g CaO/dm<sup>3</sup> ChZT w próbkach odcieków oczyszczonych wynosiło 783,0; 800,4 i 800,4 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, odpowiednio dla czasów jak wyżej. Obserwowano zatem w obu przypadkach nieznaczny wzrost zawartości związków organicznych wraz z wydłużaniem się czasu reakcji. Mogło mieć wówczas miejsce zjawisko desorpcji zanieczyszczeń na skutek zbyt długiego czasu mieszania [12]. Zatem na podstawie uzyskanych wyników jako najkorzystniejszy czas reakcji przyjęto okres 20 minut i stosowano go w drugim etapie badań.



Rys. 1. Wpływ czasu reakcji na efektywność usuwania związków organicznych (ChZT)

Fig. 1. Effect of reaction time on the organic compounds removal efficiency (COD)



Rys. 2 Wpływ dawki CaO na efektywność usuwania związków organicznych (ChZT) przy 20-minutowym czasie reakcji

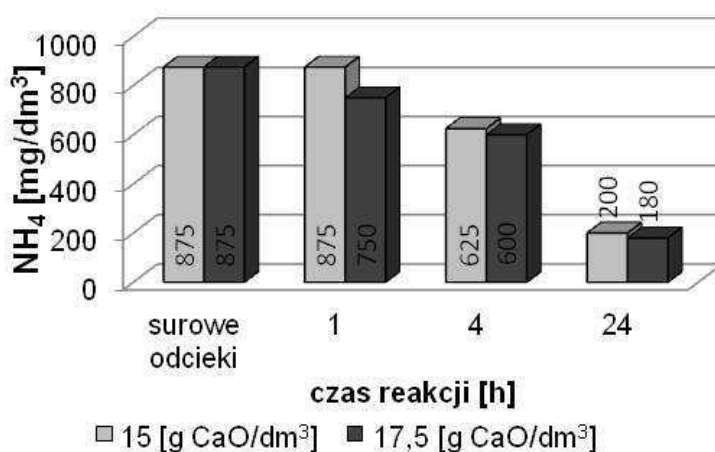
Fig. 2. Effect of CaO dosage on the organic compounds removal efficiency (COD) at 20 minutes of reaction time

W drugim etapie badań zaobserwowano, że wraz ze wzrostem ilości tlenku wapnia stopniowo rosła skuteczność oczyszczania (rys. 2). Zwiększenie dawki z 5 do 25 g/dm<sup>3</sup>

umożliwiło zwiększenie stopnia obniżenia ChZT z 22,2 aż do 59,3%. Świadczy to o tym, że im więcej zastosowano tlenku wapnia, tym większa była ilość zawiesiny sorbującej zanieczyszczenia organiczne (także kłaczkowatej zawiesiny wodorotlenku magnezu o dużej powierzchni sorpcyjnej). Najmniejszą wartość ChZT ( $800,4 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ ) zaobserwowano przy ilości tlenku wapnia równej  $25 \text{ g CaO}/\text{dm}^3$ . Jednakże nieznacznie gorsze efekty odnotowano, gdy dawka CaO wynosiła 15 oraz  $17,5 \text{ g}/\text{dm}^3$ , ChZT w odciekach po procesie wynosiło odpowiednio 1024,8 i  $907,2 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ . Ponadto wskazane dawki były znacznie mniejsze od tej, przy której uzyskano największą efektywność. Z tych względów do dalszego etapu badań wybrano dwie dawki CaO równe 15 oraz  $17,5 \text{ g}/\text{dm}^3$ .

#### Odpędzanie amoniaku

W przeprowadzonych eksperymentach odpędzania amoniaku za pomocą obydwu wyznaczonych wcześniej dawek CaO ( $15$  oraz  $17,5 \text{ g}/\text{dm}^3$ ) odnotowano bardzo duży stopień obniżenia zawartości azotu amonowego w odciekach po 24 godzinach trwania procesu (rys. 3). Jednakże odnotowano niewielki wpływ ilości dawki CaO po tym czasie reakcji na efektywność procesu odpędzania, który wyniósł 77 i 79% przy zastosowaniu dawek CaO odpowiednio 15 i  $17,5 \text{ g}/\text{dm}^3$ . Natomiast obserwowano bardzo wyraźny wpływ czasu reakcji na skuteczność usunięcia azotu amonowego z odcieków. Wydłużenie czasu reakcji z 1 godziny do 24 godzin (dawka CaO równa  $15,0 \text{ g}/\text{dm}^3$ ) umożliwiło zwiększenie efektywności nawet od 0 do 79,4% usunięcia  $\text{N-NH}_4$ . Odnotowano, że w pierwszych godzinach procesu efektywność procesu odpędzania była niewielka i po 1 godzinie odpędzania zawierała się w zakresie od 0 do 14%, a po 4 godzinach - od 28,6 do 31%. Ponadto w próbkach pobranych po 24 godzinach oznaczono zawartość związków organicznych (ChZT), która w przypadku obu zastosowanych dawek tlenku wapnia wynosiła  $1425 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$  (46% obniżenia wartości ChZT).



Rys. 3. Wpływ czasu reakcji na efektywność procesu odpędzania amoniaku z odcieków

Fig. 3. Effect of reaction time on ammonia stripping efficiency

## Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań koagulacji odcieków przy użyciu tlenku wapnia stwierdzono, że najkorzystniejszy czas reakcji wynosił 20 minut, natomiast najkorzystniejsze dawki CaO to 15 oraz 17,5 g/dm<sup>3</sup>. Wydłużanie czasu reakcji powyżej 20 minut nie poprawiało skuteczności usuwania związków organicznych, a czasem nawet ją pogarszało. Mogło to wynikać z faktu, że zbyt długie mieszanie powodowało częściowy rozpad kłaczków oraz desorpcję związków wcześniej zasorbowanych w procesie koagulacji [12]. Natomiast istotny wpływ na skuteczność usuwania związków organicznych wywierała ilość dawki CaO. Wiązało się to z ilością wytwarzanej zawiesiny mającej właściwości sorpcyjne. Im większa dawka, tym w oczyszczanych odciekach znajdowało się więcej kłaczków sorbujących zanieczyszczenia [12].

W przypadku odpędzania amoniaku za pomocą CaO największy wpływ na efektywność usunięcia azotu amonowego miał czas reakcji, gdyż przy obu wybranych dawkach CaO (15 oraz 17,5 g/dm<sup>3</sup>) pH wynosiło 12 i powyżej. W takich warunkach azot amonowy występuje w formie amoniaku gazowego [13], który może zostać uwolniony do atmosfery. Dlatego na podstawie uzyskanych wyników badań wybrano dawkę 15 g CaO/dm<sup>3</sup> jako najkorzystniejszą zarówno do usuwania związków organicznych z odcieków, jak i usuwania azotu amonowego. Ponadto jako najkorzystniejszy czas wybrano okres 24 godzin procesu odpędzania amoniaku.

Proponowana metoda podczyszczania jest stosunkowo prosta do realizacji, gdyż usuwanie dwóch najważniejszych zanieczyszczeń (azotu i związków organicznych) zawartych w odciekach odbywa się w ramach jednego procesu technologicznego. Jednakże instalacja taka musi być wyposażona w system dozowania mleka wapiennego, reaktor, w których będzie zachodziło oczyszczanie, oraz system ujmowania wydzielonego NH<sub>3</sub>, który musi zostać następnie unieszkodliwiony, na przykład przez związanie amoniaku za pomocą kwasu siarkowego w formie siarczanu amonu [13].

## Literatura

- [1] Kulig A. Monitoring składowisk odpadów. *Przełom Komun.* 2002;6:92-95.
- [2] Łuniewski S. *Bezpieczne składowanie odpadów.* Białystok: Ekon Środ; 2000.
- [3] Siedlecka E M, Downar D, Bojanowska I. Nowe przyjazne środowisku technologie składowania odpadów stałych. *Chem Inż Ekol.* 2001;8(7):731-740.
- [4] Rosik-Dulewska C. *Podstawy gospodarki odpadami.* Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2002.
- [5] Surmacz-Górska J. Usuwanie zanieczyszczeń organicznych oraz azotu z odcieków powstających w wysypiskach odpadów komunalnych. *Zesz Nauk Polit Śl, Seria Inżynieria Środowiska.* Gliwice: 2000;44.
- [6] Bilitewski B, Hardtle G, Marek K. *Podręcznik gospodarki odpadami: teoria i praktyka.* Warszawa: Seidel-Przywecki; 2003.
- [7] Jędrzak A. *Biologiczne przetwarzanie odpadów.* Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2007.
- [8] Ustawa „O odpadach” z dnia 27 kwietnia 2001 r., *DzU* 2001, Nr 62, poz. 628.
- [9] Ustawa „Prawo wodne” z dnia 18 lipca 2001 r., *DzU* 2001, Nr 115, poz. 1229.
- [10] Polska Norma PN-74/C-04578/03, *Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą dwuchromianową. Metoda miareczkowa.*
- [11] WTW, metodyka oznaczenia: Test amoniaku 2-150 mg N/dm<sup>3</sup>, nr 1.00683.0001.
- [12] Kowal A, Świdarska-Bróż M. *Oczyszczanie wody.* Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1996.
- [13] Kowal A, redaktor. *Odnowa wody. Podstawy teoretyczne procesów.* Wrocław: Polit Wrocław; 1996.

## PRETREATMENT OF LANDFILL LEACHATE USING CaO

Faculty of Environmental Engineering and Energy, Silesian University of Technology, Gliwice

**Abstract:** Pre-treatment of leachate from “young” municipal landfill by stripping ammonia with CaO was conducted. The main objective of experiments was to reduce the concentration of organic compounds and nitrogen in the leachate. The influence of CaO dosage and reaction time on COD and ammonium nitrogen removal was checked. Studies have shown that at 20 minutes of reaction (25 g/dm<sup>3</sup> dose of CaO) a considerable high removal of organic compounds (59.3%) was achieved. However an increase of reaction time up to 60 minutes was not caused a change of COD removal efficiency. However a significant impact of CaO dose on the COD removal efficiency was observed. Increasing the CaO dose from 5 to 25 g/dm<sup>3</sup> enabled to increase the degree of COD removal from 22.2 up to 59.3%. On the other hand in the case of ammonia nitrogen removal there was observed a significant impact of reaction time on process efficiency. Extending the reaction time from 1 to 24 hours (17.5 g/dm<sup>3</sup> dose of CaO) made it possible to increase the efficiency of ammonia nitrogen removal from 14.3 up to 79.4%.

**Keywords:** landfill leachate, ammonia stripping, coagulation by CaO