

PODCZYSZCZANIE ODCIEKÓW SKŁADOWISKOWYCH Z WYKORZYSTANIEM OZONU

Jacek Leszczyński¹, Izabela Tałałaj¹, Maria Walery¹, Paweł Biedka¹

¹ Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok, e-mail: jleszczynski@pb.edu.pl

STRESZCZENIE

Badano zastosowanie ozonu do podczyszczania odcieków składowiskowych pochodzących z ustabilizowanego składowiska odpadów stałych. Ocieki pochodziły ze składowiska zlokalizowanego w pobliżu Bielska Podlaskiego. Wartości głównych badanych wskaźników kształtowały się na poziomie: pH 8,32; ChZT 870 mgO₂/dm³; BZT₅ 90 mgO₂/dm³; NH₄⁺ 136,2 mgN/dm³; absorbancja UV₂₅₄ 0,312, mętność 14 NTU. Zastosowano dawki ozonu od 115,5 do 808,5 mgO₃/dm³. Największą efektywność usuwania ChZT, barwy i absorbancji UV₂₅₄ wynosiła odpowiednio 37,3%; 81,6% and 59,2% przy zastosowaniu najwyższej dawki ozonu 808,5 mgO₃/dm³. Po ozonowaniu zaobserwowano wzrost proporcji BZT₅/ChZT z 0,1 do 0,23.

Słowa kluczowe: ocieki składowiskowe, ozonowanie.

LANDFILL LEACHATES PRETREATMENT BY OZONATION

ABSTRACT

In this paper, the application of ozonation processes for stabilized landfill leachate treatment was investigated. The leachate came from a municipal sanitary landfill located nearby Bielsk Podlaski. The average values of its main parameters were: pH 8.32; COD 870 mgO₂/dm³; BOD 90 mgO₂/dm³; NH₄⁺ 136.2 mgN/dm³; UV₂₅₄ absorbance 0.312 and turbidity 14 NTU. The ozone dosages used were in the range of 115.5 to 808.5 mgO₃/dm³ of the leachate. The maximum COD, color and UV₂₅₄ absorbance removal was respectively 37.3%; 81.6% and 59.2% by applying a high ozone dose of 808.5 mgO₃/dm³. After oxidation, the ratio of BOD/COD was increased from 0.1 up to 0.23.

Keywords: landfill leachate, ozonation

WPROWADZENIE

Ocieki powstające w trakcie składowania odpadów ze względu na różnorodny skład i wysoki ładunek zanieczyszczeń stanowią istotny problem podczas oczyszczania. W trakcie składowania, w wyniku przemian biochemicznych w deponowanych odpadach następuje rozkład biodegradowalnych frakcji materii organicznej, co prowadzi do stabilizacji składu odcieków. Ocieki pochodzące ze składowisk starszych wykazują znacznie niższe stężenia ChZT poniżej 3 g/dm³ oraz charakteryzują się niską proporcją BZT₅/ChZT poniżej 0,1. W tego typu składowiskach przeważają również związki organiczne trudniej ulegające biodegradacji [Morais, Zamora 2005, Haapea i in. 2002].

Do oczyszczania odcieków stosowanych jest wiele metod takich jak: koagulacja, sorpcja, chemiczne utlenianie, procesy membranowe – odwrócona osmoza, ultra i nanofiltracja [Amokrane i in. 1997, Marttinen i in. 2002, Zamora i in. 2000, Alvarez-Vazquez i in. 2004] oraz metody pogłębionego utleniania, w których generowane są wysoko reaktywne wolne rodniki OH• o wysokim potencjale oksydacyjno-redukcyjnym. W metodach pogłębionego utleniania stosuje się najczęściej połączenia: O₃/UV, H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂/UV oraz katalizatory Mn²⁺, Fe²⁺, TiO₂ [Biń 1995]. Ocieki pochodzące ze składowisk zawierają wysokie stężenia azotu amonowego, który może być usuwany przez odpędzanie [Grygorczuk-Petersons 2007].

Ozon jest silnym utleniaczem, reagującym w temperaturze otoczenia z większością związków organicznych bezpośrednio albo pośrednio poprzez wytworzenie rodników [Lucas i in. 2010]. Proces ozonowania stosowany jest do podczyszczania odcieków pochodzących ze składowisk ustabilizowanych w połączeniu z sorpcją, koagulacją, jak również procesami biologicznymi, [Cortez i in. 2010]. W tym przypadku z uwagi na wzrost proporcji BZT₅/ChZT ozonowanie zwiększa udział frakcji biodegradowalnych w odciekach. W wyniku działania ozonu następuje utlenianie związków organicznych niepodatnych na rozkład biochemiczny. Produktem końcowym są zazwyczaj kwas octowy i szczawiowy. Przy zastosowaniu mniejszych dawek ozonu rozpad wiązań związków wielkocząsteczkowych może prowadzić do powstania alkoholi, aldehydów i ketonów. [Cortez i in. 2011, Wang i in. 2003]

Celem badań było określenie skuteczności podczyszczania odcieków składowiskowych z wykorzystaniem procesu ozonowania.

METODYKA BADAŃ

System do ozonowania składał się z generatora ozonu firmy Triligaz zasilanego powietrzem o wydajności maksymalnej 8 g O₃/h i reaktora, komory kontaktowej o średnicy 0,07 m i wysokości 0,9 m. Mieszaninę powietrza i ozonu dostarczano w sposób ciągły poprzez dyfuzor ceramiczny o średnicy 15 mm dodatkowo mieszając próbkę mieszadłem magnetycznym w celu zapewnienia jednorodnej dystrybucji gazu do fazy ciekłej. Badania prowadzono przy przepływie powietrza ozonowanego 1,1 dm³/min i koncentracji ozonu 10,5 mgO₃/dm³ w układzie statycznym w próbkach odcieków o objętości 1 dm³. Czas ozonowania wynosił od 10 do 70 min zapewniając dawkę ozonu od 115,5 do 808,5 mgO₃/dm³.

W trakcie badań oznaczono pH, przewodność elektrolityczną właściwą, barwę, mętność, absorbancję UV₂₅₄, ChZT, BZT₅, azot amonowy. Badania analityczne przeprowadzono zgodnie z procedurą [APHA 1999]. Do oznaczenia pH i przewodności wykorzystano pH-metr Hach session 4, BZT₅ oznaczono zestawem Oxitop, mętność nefelometrem Hach, absorbancję UV spektrofotometrem UV-Vis - Pharo 300 w kuwecie 1 cm przy długości fali 254 nm. Koncentrację ozonu w mieszaninie powietrzno-ozonowej oznaczono metodą jodometryczną [International Ozone Association 2011].

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Badania z wykorzystaniem procesu ozonowania prowadzono w odciekach pochodzących z ustabilizowanego składowiska odpadów stałych, świadczy o tym niska wartość proporcji BZT₅/ChZT wynosząca 0,1. Zgodnie z przyjętymi wskaźnikami wartość proporcji BZT₅/ChZT poniżej 0,12 w odciekach surowych wskazuje na taki rodzaj składowiska [Kang i in. 2002]. Badania [Wang i in. 2003] zwracają również uwagę na fakt, iż odcieki ze składowisk ustabilizowanych wykazują wyższe wartości pH, zazwyczaj powyżej 7. Badane odcieki charakteryzowały się pH 8,32, wysoką wartością ChZT 870 mgO₂/dm³, przy jednocześnie niskiej wartości BZT₅ 90 mgO₂/dm³, niską mętnością 14 NTU oraz intensywną barwą 1009 mgPt/dm³. Wyniki badań odcieków zestawiono w tabeli 1.

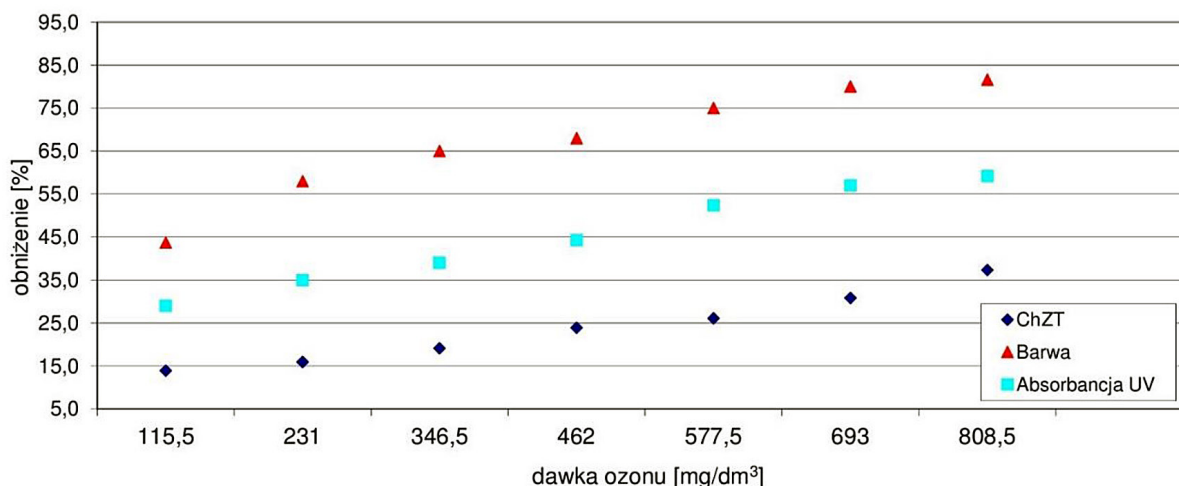
Efektywność obniżenia barwy, ChZT i absorbancji UV w odciekach poddanych procesowi ozonowania przedstawiono na rysunku 1.

Badania potwierdzają fakt, iż proces ozonowania w sposób istotny obniża barwę. Wyrażone obniżenie barwy (43,7%) zaobserwowano już po czasie ozonowania wynoszącym 10 minut (115,5 mgO₃/dm³), w tych warunkach efekt usunięcia ChZT wynosił 13,9%, absorbancji UV_{254nm} 29%. Eksperyment prowadzono w odciekach przy pH 8,32. Wg badań przeprowadzonych przez [Cortez i in. 2010] wyższe wartości pH zwiększają liczbę cząsteczek ozonu, która ulega rozkładowi tworząc rodniki OH• o wysokim potencjale oksydacyjno-redukcyjnym, co zwiększa efektywność usuwania zanieczyszczeń organicznych.

Najwyższy stopień usunięcia badanych wskaźników odnotowano przy czasie ozonowania 70 minut (dawka 808,5 mgO₃/dm³). W tym przy-

Tabela 1. Skład odcieków składowiskowych
Table 1. Characteristic of landfill leachate

Parametr	Jednostka	Wynik oznaczenia
pH	–	8,32
Przewodność	mS/cm	734
ChZT	mg O ₂ /dm ³	870
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	90
Barwa	mg Pt/dm ³	1009
Absorbancja UV _{254nm}	–	0,312
Mętność	NTU	14
Azot amonowy	mg N/dm ³	136,2



Rys. 1. Obniżenie ChZT, barwy i absorbancji UV₂₅₄ w zależności od czasu ozonowania
Fig. 1. The effect of ozone on the removal of COD, color and UV₂₅₄ absorbance

padku wartość barwy wynosiła 186 mgPt/dm³, ChZT 545 mgO₂/dm³ i absorbancji UV₂₅₄ 0,127, co zapewniło efektywność obniżenia barwy na poziomie (81,6%), ChZT (37,3%) i absorbancji UV₂₅₄ (59,2%). Niższe wartości absorbancji UV₂₅₄ po procesie ozonowania mogą wskazywać na rozpad związków organicznych trudno rozkładalnych [Sevimli 2005]. W wyniku ozonowania odcieków odnotowano także wzrost proporcji BZT₅/ChZT. Wartość BZT₅ przy najkrótszym i najdłuższym czasie kontaktu kształtowała się w zakresie od 93 mgO₂/dm³ do 124 mgO₂/dm³. Tym samym wartość proporcji BZT₅/ChZT wzrosła do 0,23 przy największej dawce ozonu. W swoich badaniach [Bila i in. 2005] podczas ozonowania odcieków o stężeniu ChZT 3100 mgO₂/dm³, BZT₅ 130 mgO₂/dm³ dawkami ozonu 0,5; 1,5 i 3,0 gO₃/dm³ uzyskali obniżenie ChZT odpowiednio o 8%, 15% i ok. 50%, tym samym stosunek BZT₅/ChZT wzrósł do 0,14 przy dawce 0,5 gO₃/dm³, do 0,25 przy dawce 1,5 gO₃/dm³ oraz do 0,3 przy największej dawce ozonu tj. 3,0 gO₃/dm³. W badaniach przeprowadzonych przez [Cortez i in. 2010] wartość BZT₅/ChZT wzrosła z 0,1 do 0,17. Z kolei wg badań przeprowadzonych przez [Wu i in. 2004] zastosowanie dawki 1,2 g/dm³ spowodowało wzrost proporcji BZT₅/ChZT z 0,06 do 0,5.

PODSUMOWANIE

W przeprowadzonych badaniach z wykorzystaniem procesu ozonowania uzyskano wysoką efektywność obniżenia barwy i absorbancji

UV₂₅₄, przy stosunkowo niskiej skuteczności usuwania wskaźnika ChZT. Najlepszy wynik obniżenia wartości ChZT, uzyskany przy największej dawce ozonu (808,5 mgO₃/dm³) wyniósł 37,3%. Ze względu na wymagane wysokie dawki ozonu podczyszczanie odcieków tą metodą jest stosunkowo kosztowne. Natomiast istotną zaletą procesu ozonowania jest wzrost proporcji BZT₅/ChZT. W porównaniu do odcieków surowych wartość BZT₅/ChZT wzrosła do 0,23, co może zwiększać podatność odcieków na biodegradację.

LITERATURA

1. Alvarez-Vazquez H., Jefferson B., Judd S. 2004. Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: a brief review. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 79: 1043–1049.
2. APHA. 1999. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th edition, Washington, DC.
3. Amokrane A., Comel C., Veron J. 1997. Landfill Leachates Pre-treatment by Coagulation-Flocculation. *Wat. Res* 31 (11), 2775–2782.
4. Bila D.M., Montalvao A.F., Silva A.C., Dezotti M. 2005. Ozonation of landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. *J. Hazard. Mater.* B117, 235–242.
5. Biń A.K. 1995. Zastosowanie ozonowania oraz procesów pogłębionego utleniania do uzdatniania wody pitnej i oczyszczania ścieków w Polsce. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection)*, 2, 7–25.
6. Borzacconi L.I., Lopez M., Ohanian Vianas M.

1999. Anaerobic aerobic treatment of municipal solid waste leachate. *Environ. Technol.* 20, 211–217.
7. Cortez S., Teixeira P., Oliveira R., Mota M. 2011. Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments. *Journal of Environmental Management* 92, 749–755.
8. Cortez S., Teixeira P., Oliveira R., Mota M. 2010. Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* 182, 730–734.
9. Grygorczuk-Petersons E.H. 2007. Ammonia nitrogen removal from leachates by means of stripping, *Polish Journal of Environmental Studies*, 16(3B), 158–161.
10. Haapea P., Korhonen S., Tuhkanen T. 2002. Treatment of industrial landfill leachates by chemical and biological methods: ozonation, ozonation + hydrogen peroxide, hydrogen peroxide and biological post-treatment for ozonated water. *Ozone Sci. Eng.* 24, 369–378.
11. International Ozone Association. 2011. Quality Assurance Committee, Revised Standardized Procedure. 001/96.
12. Kang K., Shin K., Park H. 2002. Characterization of humic substances present in landfill leachates with landfill ages and its implications. *Water Research*. 36, 4023–4032.
13. Lucas M.S., Peres J.A., Li Puma G. 2010. Treatment of winery wastewater by ozonebased advanced oxidation processes (O_3 , O_3/UV and $O_3/UV/H_2O_2$) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Sep. Purif. Technol.* 72, 235–241.
14. Marttinen SK., Kettunen RH., Sormunen KM. 2002. Screening of physical-chemical Methods for Removal of Organic Material, Nitrogen and Toxicity from Low Strength Landfill Leachates. *Chemosphere*. 46, 851–858.
15. Morais J.L., Zamora P.P. 2005. Use of advanced oxidation process to improve the biodegradability of mature landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 123, 181–186.
16. Sevimli M.F. 2005. Post-treatment of pulp and paper industry wastewater by advanced oxidation processes. *Ozone Sci. Eng.* 27, 37–43.
17. Wang F., Smith D. W., Gamal El-Din M. 2003. Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment – A review. *Journal of Environmental Engineering and Science* 2, 413–427.
18. Wu J., Wu C. C., Ma H. W., Chang C. C. 2004. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. *Chemosphere* 54, 997–1003.
19. Zamora R.M.R., Moreno A.D, Orta de Velasquez M.T. i Ramirez I.M. 2000. Treatment of landfill leachates by comparing advanced oxidation and coagulation-flocculation processes coupled with activated carbon adsorption. *Water Sci. Technol.* 41(1), 231–235.