



## Application of Fenton for the landfill leachate treatment

Jarosław GAWDZIK<sup>1</sup>, Jolanta LATOSIŃSKA<sup>2</sup>, Maria ŻYGADŁO<sup>3</sup>

1 Politechnika Świętokrzyska, Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel.: 41-34-24-571

2 Politechnika Świętokrzyska, Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel.: 41-34-24-571,  
e-mail: [jlatosin@tu.kielce.pl](mailto:jlatosin@tu.kielce.pl)

3 Politechnika Świętokrzyska, Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel.: 41-34-24-571

### Abstract

The method of leachate treatment using Fenton and improved coagulation processes was described. Experiments were carried on leachate from municipal landfill in Promnik near Kielce (Poland). Coagulation was helped by fly ash taken from municipal heat-power plant. The amount of ferric (II) coagulant dosage on efficiency of permanganate index removal were studied. The characteristic values of main physico-chemical parameters for the examined leachate samples are presented. Results show that advanced oxidation processes enable mineralization of refractory organic compounds contained in leachate, which are not readily biodegradable. The addition of ashes (0.2%) during flocculation is beneficial.

**Keywords:** keyword 1, keyword 2, keyword 3

### Streszczenie

Zastosowanie metody Fentona do oczyszczania odcieków składowiskowych

W pracy przedstawiono sposób podczyszczania odcieków składowiskowych za pomocą metody opracowanej przez Fentona, wspomaganą dodatkowo procesem koagulacji. Eksperyment został przeprowadzony na odciekach ze składowiska odpadów bytowych Promnik koło Kielc. Proces koagulacji był wspomagany przy udziale popiołów pobranych z Elektrociepłowni Kielce. Badano wpływ dawki żelaza (II) na efektywność usuwania utlenialności. Przedstawiono wartości charakterystyczne głównych parametrów fizyczno-chemicznych dla badanych prób odcieków składowiskowych. Wyniki badań potwierdzają słuszność stosowania zaawansowanych procesów utleniania chemicznego, które umożliwiają mineralizację trudno biodegradowalnych związków organicznych zawartych w odciekach. Wykazano ponadto, że dodatek niewielkiej ilości popiołów (0,2%) podczas flokulacji może poprawić efektywność usuwania barwy i utlenialności z odcieków.

**Słowa kluczowe:** odcyszczanie odcieków składowiskowych, proces Fentona, środki wspomagające koagulację.

### 1. Wstęp

W Polsce co roku powstaje około 14 mln ton odpadów komunalnych. Ponad 90% odpadów komunalnych jest deponowanych na składowiskach. Konsekwencją składowania odpadów jest powstawanie odcieków, których charakterystyczną cechą jest zróżnicowany skład chemiczny zmieniający się w czasie i zależny od rodzaju deponowanych odpadów oraz sposobu eksploatacji składowiska.

Ocieki składowiskowe powstają na skutek infiltracji wód opadowych do bryły składowiska. Ocieki ze składowisk odpadów bytowych zawierają w swoim składzie substancje rozpuszczalne w odpadach oraz hydrolizaty, w następstwie przemian biochemicznych w zdeponowanej masie odpadów [1, 2]. Na podstawie obserwacji w czasie zmian podstawowych wskaźników chemicznych odcieków ze składowisk, jak: pH, BZT<sub>5</sub>, ChZT, OWO, azot amonowy, azot ogólny, fosfor ogólny, zasadowość ogólna, zawiesina ogólna czy zawartość metali ciężkich można scharakteryzować proces stabilizowania się przemian w masie odpadów. Przykładowo wzrost wskaźnika pH odcieków wskazuje na przechodzenie składowiska do fazy metanogenezy stabilnej [3]. Należy podkreślić, iż wyżej wymienione wskaźniki zanieczyszczeń w odciekach składowiskowych są

wielokrotnie wyższe od występujących w ściekach komunalnych [4]. Skład odcieków wykazuje duże zróżnicowanie (tabela 1.1).

Tabela 1.1. Charakterystyka odcieków składowiskowych [5, 6].

Parametr	„Młode” składowiska (< 1-2 lat)	„Stare” składowiska (> 5 -10 lat)	Wartości dopuszczalne wg [7]
pH	6,0	6,6-7,5	6,5-9,0
BZT <sub>5</sub> mg/dm <sup>3</sup>	1800 – 60000	0,0 – 260	25
ChZT, mg/ dm <sup>3</sup>	3000-60000	100 - 500	125
OWO, mg/ dm <sup>3</sup>	1500 – 20000	80 - 465	30
Azot amonowy, mg/ dm <sup>3</sup>	10 - 800	20 – 370	10
Zawiesina ogólna, mg/ dm <sup>3</sup>	200 - 2000	100 – 400	35
Chlorki, mg/ dm <sup>3</sup>	200 – 3000	100 – 2080	1000

Istnieje szereg czynników wpływających na jakość odcieków, tj. wiek składowiska, ilość opadów atmosferycznych, sezonowe zmiany pogody, rodzaj i skład odpadów. W zależności od warunków pogodowych, zmienia się barwa odcieków od brązowej do czarnej. Obecność barwy brązowej w odcieku jest związana z występowaniem rozpuszczonych substancji organicznych, takich jak substancje humusowe [8].

Ze względu na dużą złożoność składu chemicznego odcieków jako miarę zawartości związków organicznych wykorzystuje się umowne wskaźniki BZT<sub>5</sub> i ChZT. Wraz z rosnącym wiekiem składowiska notuje się spadek zawartości związków organicznych wyrażonych wskaźnikami BZT<sub>5</sub> i ChZT oraz zwiększenie stosunku ChZT/BZT<sub>5</sub>, co związane jest z faktem, że w ogólnej puli związków organicznych maleje udział kwasów lotnych i innych małomolekularnych związków organicznych zaliczanych do łatwo rozkładalnych przez mikroorganizmy [9].

Odcieki składowiskowe mogą przedostawać się w głąb gruntu poza obszar składowiska, co stanowi poważne zagrożenie dla wód gruntowych ze względu na obecność związków refrakcyjnych, amoniaku, azotu organicznego, metali ciężkich, chlorowanych związków organicznych czy też soli nieorganicznych [10,11].

Wysokie stężenia zanieczyszczeń ze składowisk odpadów komunalnych powodują, że niedopuszczalne jest bezpośrednie wprowadzanie odcieków do jakiegokolwiek naturalnego odbiornika [7]. Powyższe uwarunkowania powodują, że opracowanie wysoko sprawnych metod oczyszczania odcieków pozostaje nadal otwartym problemem. Wybór metody oczyszczania w dużej mierze zależy od składu chemicznego odcieków oraz podatności na biodegradację występujących w nich związków organicznych. W przypadku odcieków ze składowisk „młodych” zalecane są metody biologiczne (tlenowe/beztlenowe), a do oczyszczania odcieków ze składowisk ustabilizowanych, zawierających związki refrakcyjne - metody fizyczno-chemiczne (utlenianie chemiczne, koagulacja, sedimentacja, adsorpcja i strącanie). W wielu przypadkach duże stężenia zanieczyszczeń organicznych, w tym refrakcyjnych, powodują, że w celu uzyskania odpływu o wymaganej jakości konieczne jest stosowanie połączonych metod fizyczno-chemicznych i biologicznych [10,12-14]. Wielu autorów [1,15-16] sugeruje zastosowanie stosunkowo prostych technik polegających na koagulacji i flokulacji odcieków składowiskowych przy pomocy siarczanu glinu i/lub siarczanu i chlorku żelaza. Sole żelaza (III) okazały się bardziej skuteczne niż sole glinu (III). W celu uzyskania dużych, łatwo sedimentujących kłaczków, w procesie koagulacji stosowane są substancje wspomagające, m.in. bentonit, pylisty węgiel aktywny, krzemionka, zeolity oraz flokulanty.

W ostatnim dwudziestoleciu spopularyzowały się metody oparte na technikach membranowych, takich jak mikrofiltracja [17], ultrafiltracja [18-20], nanofiltracja [12,21] czy odwrócona osmoza [22-23]. Stosowane są ponadto procesy hybrydowe, w których wykorzystuje się chemiczne utlenianie (ozon, nadtlenek wodoru + UV) i ultrafiltrację i/lub odwróconą osmozę [3]. Połączone metody utleniania chemicznego i biodegradacji z wykorzystaniem sekwencyjnych reaktorów biologicznych (SBR) wspomaganych koagulacją solami Fe (III) są niejednokrotnie bardzo skuteczne [24]. Do innych metod mających na celu redukcję TOC, ChZT, BZT<sub>5</sub>, chlorku amonu oraz barwy odcieków składowiskowych należy elektroliza [5,25-26]. Dobór metody oczyszczania odcieków zależy przede wszystkim od ich składu fizyczno-chemicznego oraz przyjętych standardów jakości ścieków.

W ostatnich latach coraz większym zainteresowaniem cieszą się metody pogłębionego utleniania (Advanced Oxidation Process–AOP). Niekiedy, gdy zawodzą metody konwencjonalne, są one jedyną skuteczną metodą usuwania substancji organicznych, odpornych na biodegradację, częstokroć toksycznych, a nawet kancerogennych. Metody AOP polegają na wytworzeniu wysoko reaktywnego rodnika hydroksylogowego ( $\bullet\text{OH}$ ). Do tego celu stosuje się: nadtlenek wodoru, ozon, promieniowanie UV, ultradźwięki oraz katalizatory, np.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  – w różnych kombinacjach. Powstający rodnik hydroksylogowy ma najwyższy ze znanych utleniaczy potencjał utleniający 2,75 V i działa selektywnie na większość związków organicznych. Jedną z metod pogłębionego utleniania jest reakcja Fentona, w której do generowania rodników hydroksylogowych stosuje się mieszaninę żelaza (II) i nadtlenu wodoru.

Rodniki hydroksylogowe powstają w procesie Fentona zgodnie z reakcją:



W czasie reakcji Fentona obok rodnika hydroksylogowego powstaje żelazo (III) wytrącające się w formie koloidu wodorotlenku żelazowego (III). Reakcja Fentona pozwala prowadzić równoległe procesy utleniania i koagulacji ścieków. Efekt utleniający reagentów Fentona jest silnie zależny od pH roztworu oraz stosunku  $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ . Optymalne wartości odczynu pH zawierają się pomiędzy 3 a 4, natomiast masowy stosunek żelaza (II) do nadtlenu wodoru wynosi 1 : 5 [27].

Po zakończeniu reakcji Fentona przeprowadza się flokulację odcieków przy  $\text{pH}=7,0$  (korekta mlekiem wapiennym) i sedymentację. Pozostałe po procesie Fentona związki refrakcyjne można usunąć w drodze adsorpcji. Procesy adsorpcji mogą być prowadzone w warunkach przepływowych np. z zastosowaniem kolumn wypełnionych (GWA) lub statycznych (PWA). Szybkość procesów adsorpcji z roztworów zależy od rozmiarów cząstek adsorbentu - im cząstki są mniejsze, tym szybciej zachodzą procesy adsorpcji. Z tego powodu czas potrzebny do uzyskania stężenia równowagowego w przypadku adsorbentów pylistych (PWA) jest krótszy niż przy zastosowaniu adsorbentów granulowanych, charakteryzujących się większymi rozmiarami cząstek [9].

## 2. Materiały i metody

Celem badań podjętych przez autorów była ocena skuteczności metody Fentona wspomaganą procesem adsorpcji w procesie oczyszczania odcieków ze składowiska odpadów bytowych, zlokalizowanego w Promniku k/Kielce. Składowisko Promnik jest eksploatowane od 1985 roku. Zgodnie z założeniami Wojewódzkiego Planu Gospodarki Odpadami składowisko w Promniku jest przewidziane do rozbudowy w ramach jednego z elementów przyjętego do realizacji Regionalnego Zakładu Gospodarki Odpadami dla rejonu centralnego województwa świętokrzyskiego, o wydajności 100 000 Mg/rok.

Do badań wykorzystano odcieki pobrane ze składowiska w Promniku k/Kielc (tabela 2.1.).

W charakterze sorbenta i środka wspomagającego flokulację wykorzystano popiół lotny węgla kamiennego z Elektrociepłowni w Kielcach (tabela 2.2). Popiół do badań pobrano spod elektrofiltra zgodnie z normą [28]. Popiół ze względu na wartość modułu tlenkowego należy do popiołów krzemianowych.

Próbę odcieków do badań pobrano ze zbiornika odcieków zlokalizowanego na terenie składowiska. Odcieki wykazywały silne zabarwienie koloru czarnego, zapach specyficzny substancji ropopochodnych i  $\text{pH}=7,81$ .

Proces podczyszczania przeprowadzono na 6 roztworach odcieków składowiskowych o  $\text{ChZT}_{\text{KMnO}_4}=2400 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ . Badania prowadzono przy  $\text{pH} = 3$  (korekta stęż.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), dla różnych dawek żelaza (50 i 100  $\text{gFe}/\text{m}^3$ ) i przy dwóch stosunkach  $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$  (1:5 i 1:10) w temperaturze  $20^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}$ . Po 4 godzinach utleniania we flokulatorze Conbest JLT6, próby neutralizowano za pomocą  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  do  $\text{pH}=7,0$ .

Tabela 2. 1. Charakterystyka odcieków ze składowiska w Promniku k/ Kielc.

Właściwość	Jednostka	Wartość
pH	-	6,75
Utlenialność	$\text{gO}_2/\text{m}^3$	2400
Barwa	$\text{gPt}/\text{m}^3$	1500
Przewodnictwo właściwe	$\mu\text{S}/\text{cm}$	509
Rtęć	$\text{gHg}/\text{m}^3$	0,0
Chrom	$\text{gCr}/\text{m}^3$	0,019

Właściwość	Jednostka	Wartość
Cynk	gZn/ m <sup>3</sup>	0,058
Miedź	gCu/ m <sup>3</sup>	0,001
Ołów	gPb/ m <sup>3</sup>	0,005
Nikiel	gNi/ m <sup>3</sup>	0,006
Kadm	gCd/ m <sup>3</sup>	0,0023

Tabela.2. 2. Charakterystyka popiołu lotnego wykorzystanego do badań.

Właściwość	Jednostka	Popiół lotny
wilgotność	%	0,18
strata prażenia	%	7,52
SiO <sub>2</sub>	%	45,67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	8,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	23,47
CaO	%	5,09
wolne CaO	%	0,064
MgO	%	3,69
SO <sub>3</sub>	%	0,61
Na <sub>2</sub> O	%	0,83
K <sub>2</sub> O	%	1,4
gęstość właściwa	g/cm <sup>3</sup>	2,13
powierzchnia właściwa (BET)	cm <sup>2</sup> /g	6170
miałkość	%	28,9

W celu przeprowadzenia flokulacji próby mieszano przez 30 minut z popiołem lotnym. Dawkę popiołu zmieniano w zakresie 0-2000 g PEC/m<sup>3</sup>. Zawiesinę po flokulacji poddano 30-minutowej sedymentacji. Po usunięciu zawiesiny metodą filtracji przez sączek d=0,45 μm w klarownym roztworze oznaczono barwę odcieków i ChZT (metodą nadmanganianową).

### 3. Dyskusja wyników

Otrzymane wyniki badań wykazały, że proces utleniania odczynnikami Fentona jest skuteczną metodą podczyszczania odcieków składowiskowych (tabela 3.1.). We wszystkich przypadkach uzyskano ok. 80% redukcji barwy roztworu. Wyjątek stanowiła próba z dawką 100 gFe<sup>2+</sup>/m<sup>3</sup> przy stosunku żelaza do nadtlenu wodoru wynoszącym 1:10 i zawartości popiołu 2000 gPEC/m<sup>3</sup>. Uzyskany poziom redukcji barwy dla dawki popiołu wynosił 67%. Z analizy wyników widać, że dawka popiołów nie powinna być wyższa od 200 g/m<sup>3</sup>. Przy dawce perhydroflu 500 gH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> uzyskano około 94% usunięcia ChZT przy różnych dawkach żelaza i/lub popiołu PEC (rysunek 3.1.).

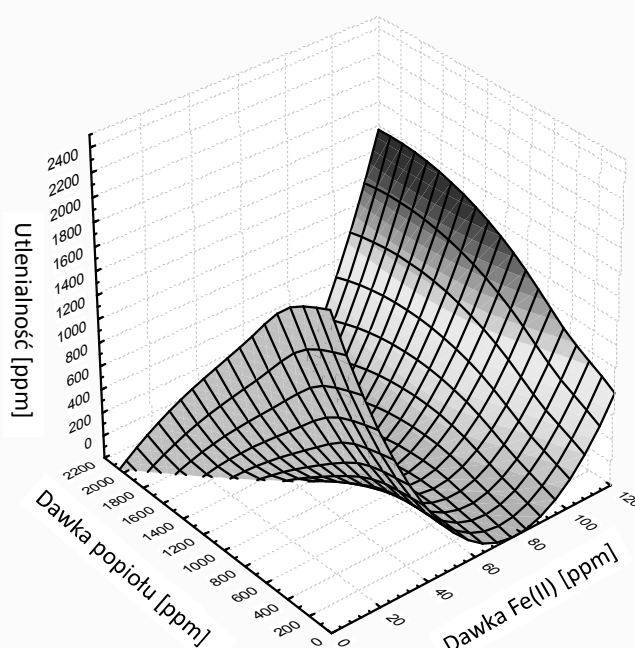
Tabela 3.1 Zestawienie wyników badań utleniania AOP odcieków ze składowiska odpadów komunalnych w Promniku.

Oznaczenie	Jednostka	Odcieki surowe	Odcieki oczyszczone					
			Dawka koagulanta Fe(II)					
	gFe/m <sup>3</sup>	0	50	50	100	100	100	100
			Dawka perhydroflu					
	gH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	0	500	500	500	1000	1000	1000
			Dawka popiołu PEC					
	gPEC/m <sup>3</sup>	0	0	200	200	400	800	2000
pH	-	7,8	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Barwa	gPt/m <sup>3</sup>	1500	320	230	230	280	300	500

Ozaczenie	Jednostka	Ocieki surowe	Ocieki oczyszczone					
% redukcji barwy	%	0	79	85	85	81	80	67
Utlenialność	$\text{gO}_2/\text{m}^3$	2400	125	120	120	160	400	450
% usunięcia $\text{ChZT}_{\text{KMnO}_4}$	%	0,0	94,8	95,0	95,0	93,0	83,0	81,0

\* PEC – popiół z Elektrociepłowni Kielce

Badania wykazały, że zadowalające efekty redukcji utlenialności uzyskano już przy dawce koagulanta równej  $50 \text{ gFe}/\text{m}^3$  (94,8%). Natomiast przy stosunku  $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$  dawka  $100 \text{ g Fe}^{2+}/\text{m}^3$  umożliwia 85% redukcji barwy i 95% redukcji ChZT. Przy stosunku  $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:10$  największą efektywność uzyskano dla dawki popiołu równej  $200 \text{ gPEC}/\text{m}^3$ . Wzrost dawki koagulanta z 50 do  $100 \text{ gFe}/\text{m}^3$  nie wpłynął na wzrost usunięcia barwy i utlenialności.



Rys. 3.1. Zależność ChZT odcieków oczyszczonych od dawki Fe(II) i popiołu.

Dalsze prace badawcze ukierunkowane będą na określenie sekwencji procesów jednostkowych (tj. utlenianie, chemiczne strącanie, flokulacja, sedimentacja, filtracja, elektroliza, sorpcja) umożliwiającej opracowanie technologii maksymalnego podczyszczenia odcieków.

#### 4. Podsumowanie

Przeprowadzony eksperyment na odciekach ze składowiska w Promniku pozwala stwierdzić skuteczność metody pogłębionego utleniania w celu redukcji ChZT. Skutecznym środkiem wspomagającym usuwanie zanieczyszczeń jest popiół lotny z węgla kamiennego. Popiół spełnia rolę koagulanta i środka wspomagającego sedimentację.

Procesy pogłębionego utleniania pozwalają na mineralizację organicznych związków refrakcyjnych, trudno ulegających biodegradacji, szkodliwych dla człowieka i środowiska naturalnego. Wykazano, że dodatek (rzędu

0,2%) popiołów lotnych z węgla kamiennego na etapie flokulacji wpływa korzystnie na efektywność usuwania barwy i ChZT z odcieków składowiskowych.

### Literatura

1. Maleki A., Zazouli M.A., Izanloo H., Rezaee R., 2009, Composting plant. Leachate treatment by a coagulation – flocculation process, *America-Eurasian J.Agric.&Environ.Sci.*, 5(5): 638-643
2. Rivas F.J., Beltran F., Calvarho F., Acedo B., Gimeno O., 2004, Stabilized leachates: sequential coagulation –flocculation and chemical oxidation process, *Journal of hazardous Materiale B*, 116: 95-102
3. Renou S., Givaudan J.G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P., 2008, Landfill leachate treatment,: Review and opportunity, *Journal of Hazardous Materials*, 150: 468-493
4. Żygadło M., *Strategia gospodarki odpadami komunalnymi*, Wydawnictwo PZITS, Poznań 2001
5. Deng Y., Ehglehardt J.D., 2007, Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment, *Waste Management*, 27, 380-388
6. Szyce J., 2003, *Odcieki ze składowisk odpadów komunalnych*, Warszawa, Instytut Ochrony Środowiska
7. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego Dz.U. 2006 nr 137 poz. 984, z póź. zm.
8. Kurniawan T.A., Lo W., Chan G.Y.S., 2006, Radicals-catalysed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate, *Chemical Engineering Journal*, 125: 35-57
9. Kulikowska D., Characterization of organics and methods treatment of leachate from stabilized municipal landfills, *Ecological Chemistry and Engineering S*, 16, (3), 389-402
10. Tatsi A.A., Zouboulis A.I., Matis K.A., Samara P., 2003, Coagulation flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates, *Chemosfere*, 53: 737-744
11. Uygur A., Kargi F., 2004, Biological nutrient removal from pre-treated landfill leachate in a sequencing batch reactor. *Journal of Environmental Management*, 71: 9-14
12. Trebouet D., Schlumpf J.P., Jaouen P., Quemeneur F., 2001, Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical –nanofiltration processes, *Water Research*, 35(12): 2935-2942
13. Wang Z.P., Zhang Z., Lin Y.J., Deng N.S., Tao T., Zhuo K., 2002, Landfill leachate treatment by a coagulation –photooxidation process, *Journal of Hazardous Material*, 95(1/2): 153-159