

Justyna Koc-Jurczyk

EFEKTYWNOŚĆ OCZYSZCZANIA KONCENTRATU ODCIEKÓW PO ODWRÓCONEJ OSMOZIE ODCZYNNIKIEM FENTONA

Streszczenie. W pracy badano wpływ różnych stosunków molowych reagentów chemicznych odczynnika Fentona na efektywność oczyszczania koncentratu odcieków składowiskowych po odwróconej osmozie. Ocieki pobrano ze składowiska odpadów komunalnych w Kozodrzy koło Rzeszowa. W badaniach zastosowano stosunki $H_2O_2/Fe(II)$ wynoszące 13,3; 6,6; 5 i 3,3. Proces odwróconej osmozy nie wpłynął znacząco na poprawę jakości odcieków. Dalsze zastosowanie odczynnika Fentona nie spowodowało poprawy biodegradowalności odcieków oczyszczonych. Najmniejszy wpływ reagentów na koncentrat stwierdzono przy proporcji $H_2O_2/Fe(II)$ wynoszącej 6,6. Efektywność usuwania ChZT wyniosła 12,6%, a BZT₅ – 61,6%. Najwyższą efektywność usuwania ChZT zaobserwowano w przypadku stosunku $H_2O_2/Fe(II)$ – 13,3 (84,8%). W przypadku BZT₅ najwyższą sprawność oczyszczania stwierdzono przy stosunku molowym reagentów wynoszącym 13,3 (89,7%) oraz 3,3 (89,5%).

Słowa kluczowe: ocieki składowiskowe, odwrócona osmoza, odczynnik Fentona.

WSTĘP

Według danych GUS [Rocznik Statystyczny 2011] w Polsce całkowita ilość wytworzonych odpadów w 2010r. wyniosła 123525 tys. ton, w tym około 12023 tys. ton odpadów komunalnych (w przeliczeniu na 1 mieszkańca – 315 kg). Natomiast na terenie województwa podkarpackiego w 2010 r. wytworzono 418 tys. ton odpadów komunalnych, co stanowi ok. 3,5% ogółu odpadów w skali kraju. W przeliczeniu na 1 mieszkańca Podkarpacia ilość odpadów stanowi 199 kg. Pomimo wielu zagrożeń jakie niesie ze sobą to rozwiązanie, najbardziej rozpowszechnioną metodą unieszkodliwiania odpadów komunalnych jest ich deponowanie na składowiskach, które jest powszechnie aprobowane, ze względu na ekonomiczność tego typu rozwiązania. Jednym z trudniejszych problemów podczas eksploatacji składowisk odpadów jest unieszkodliwianie odcieków powstających w wyniku przesiąkania wód atmosferycznych przez przyłmę składowanych odpadów, wymywając z niej rozpuszczalne związki organiczne i mineralne. Ilość i skład powstających odcieków jest bardzo zmienna i zależy od wielu czynników. Ze względu na fakt, iż ocieki zmieniają swój skład wraz z wiekiem eksploatowanego składowiska, bardzo trudno jest wybrać jedną metodę ich unieszkodliwiania, optymalną przez cały okres ich powstawania (50-70 lat). Ocieki charakteryzują się dużym ładunkiem substancji biogenych i organicznych oraz często odpornością na biodegradację. Mimo iż, ich

ilość stanowi obecnie zaledwie około 0,4% oczyszczanych ścieków komunalnych, to ładunek zanieczyszczeń organicznych niesionych w odciekach, stanowi 2% ładunku zawartego we wszystkich ściekach komunalnych, a ładunek azotu aż 8,5%.

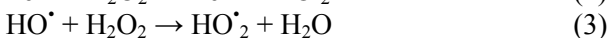
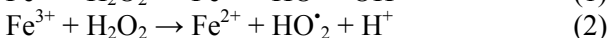
Wybór metody oczyszczania zależy od składu chemicznego odcieków oraz podatności na biodegradację występujących w nich związków organicznych. Jako miarę zawartości związków organicznych w odciekach wykorzystuje się wskaźniki ChZT i BZT. Ocieki powstające mniej niż 2 lata po składowaniu odpadów zawierają więcej frakcji organicznej o stosunkowo niskiej masie cząsteczkowej, w porównaniu z odciekami ze starszych składowisk, znajdujących się w fazie beztlenowej, eksploatowanych dłużej niż 10 lat. W takich odciekach dominują substancje huminowe i fulwowe o wyższej masie cząsteczkowej co powoduje obniżenie biodegradacji odcieków ($BZT/ChZT < 0,3$).

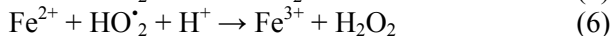
Do oczyszczania odcieków składowiskowych polecane są metody biologiczne, fizyko-chemiczne oraz łączone. Wybór metody w dużej mierze zależy od obecności w odciekach związków organicznych podatnych na biodegradację [Kulikowska 2009]. W celu zmniejszenia ilości zanieczyszczeń stosuje się różne procesy technologiczne, przede wszystkim separacji. Procesy te pozwalają na osiągnięcie m.in. zateżenia, oczyszczania i frakcjonowania związków. Do oczyszczania odcieków składowiskowych polecane są procesy membranowe, takie jak odwrócona osmoza (RO). W trakcie RO przez pory membran mogą przechodzić zarówno cząsteczki rozpuszczalnika, jak i substancji rozpuszczonej, dlatego też proces ten jest związany z różnicą w szybkości transportu obu składników. Odwrócona osmoza umożliwia zatrzymanie soli nieorganicznych oraz organicznych związków małowcząsteczkowych [Biernacka, Suchecka 2004]. Poważną wadą odwróconej osmozy jest powstawanie koncentratu, stanowiącego od 20 do 25% wyjściowej objętości odcieków, w którym występują wszystkie zatrzymane substancje w niezmienionej formie chemicznej.

Metody pogłębionego utleniania (AOP) są zaliczane do efektywnych technologii ochrony środowiska w oczyszczaniu ścieków ciężkich, takich jak ocieki składowiskowe.

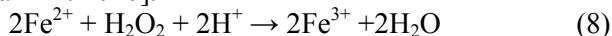
Do najpopularniejszych technik AOP można zaliczyć ozonowanie czy zastosowanie odczynnika Fentona. Reakcja Fentona jest znana z powodu dużych zdolności oksydacyjnych rozkładu chlorowanych związków organicznych i przyjazne środowisku odczynnik [Che, Lee 2001]. Rodniki hydroksylowe (potencjał redox = 2,76 V) są dominującym utleniaczem wytwarzanym podczas reakcji rozkładu H_2O_2 z Fe(II), mają wyższy potencjał redoks niż inne utleniacze, takie jak ozon (2,07 V), nadsiarczan (2,01 V) i nadmanganian potasu w środowisku kwaśnym (1,68 V). Ich wytwarzanie jest oparte na transferze elektronów pomiędzy H_2O_2 i jonami metalu takiego jak Fe(II) w procesie katalitycznym. Jest to metoda ekonomiczna nie potrzebująca energii i urządzeń takich jak ozonator, lampy UV i wytwornice ultradźwięków.

Klasyczna reakcja Fentona składa się z szeregu reakcji [Umar i in. 2010]:





Wytwarzanie rodników hydroksylowych przebiega bardzo gwałtownie. Reakcje 1-7 mogą być definiowane jako dysocjacja H_2O_2 w obecności żelaza jako katalizatora [Umar i in. 2010].



Reakcja 8 oznacza, że proces Fentona przebiega w kwaśnym środowisku, obecność jonów H^+ jest konieczna do rozkładu H_2O_2 .

Podczas oczyszczania odcieków odczynnikiem Fentona zachodzi zarówno utlenianie jak i koagulacja, chociaż rola koagulacji nie została do końca poznana. Yoon i wsp. (2001) podają, że rodniki hydroksylowe produkowane w reakcji Fentona rozpoczynają utlenianie substancji organicznych (RH) i produkcję wysokoreaktywnych rodników organicznych (R^\bullet) które są dalej utleniane.



Wolne rodniki organiczne są niestabilne, a następnie są utleniane do produktów bardziej stabilnych przez jony żelaza, tlen, nadtlenek wodoru czy rodniki hydroksylowe.



Udział procesu utleniania i koagulacji w oczyszczaniu metodą Fentona zależy od stosunku $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$. Koagulacja dominuje przy niskim stosunku reagentów, chemiczne utlenianie przy wysokim. Rodniki hydroksylowe wytwarzane na początku reakcji Fentona reagują głównie z Fe(II) , ponieważ reakcja pomiędzy Fe(II) i rodnikami hydroksylowymi przebiega 10 razy szybciej niż reakcja pomiędzy rodnikami hydroksylowymi i nadtlenkiem wodoru.

Celem badań była ocena wpływu proporcji reagentów chemicznych wykorzystanych w reakcji Fentona na efektywność usuwania z odcieków substancji organicznych, a także na zmianę stosunku BZT_5/ChZT .

METODY BADAŃ

Odcieki wykorzystane w badaniach pochodziły ze składowiska odpadów komunalnych w Kozodrzy koło Rzeszowa. Składowisko funkcjonuje od 1991 roku. Gromadzone są na nim odpady komunalne obojętne oraz inne niż niebezpieczne w ilości około 400 ton/dobę. Na składowisku znajduje się podczyszczania odcieku surowego, z której odpływ kierowany jest na Gminną Oczyszczalnię Ścieków w Skrzyszowie. Od lutego 2012 roku pracuje także oczyszczalnia odcieków oparta na technologii odwróconej osmozy o wydajności 90 $\text{m}^3/\text{dobę}$. Jest to instalacja jednostopniowa, pracująca z ciśnieniem roboczym do 69 bar. Koncentrat odcieków po procesie odwróconej osmozy poddano dalszemu oczyszczaniu metodą odczynnika Fentona. Badania prowadzono w reaktorze laboratoryjnym o pojemności czynnej 1 dm^3 , wy-

posażonym w mieszadło o szybkości 200 rpm. Do odcieków wprowadzono FeSO_4 i H_2O_2 . Dawka Fe(II) była stała i wynosiła $0,03 \text{ mol/dm}^3$, H_2O_2 wprowadzano w celu osiągnięcia stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ wynoszącym 13,3; 6,6; 5 oraz 3,3. Nie regulowano odczynu. Próbkę pobierano po 90 minutach reakcji. We wszystkich analizowano ChZT i BZT₅. W celu zatrzymania reakcji rodnikowej do 100 ml próbki dodawano $1 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{COOH}$, analizy wykonywano po 24 h. Wyniki analiz zostały skorygowane o wartość CH_3COOH w próbce.

WYNIKI I DYSKUSJA

W pracy oczyszczano odcieki z ustabilizowanego składowiska odpadów komunalnych, poddane uprzednio odwróconej osmozie. W tabeli 1 podano skład odcieków surowych i po procesie odwróconej osmozy.

Tabela 1. Skład odcieków surowych i po odwróconej osmozie ze składowiska odpadów komunalnych w Kozodrzy

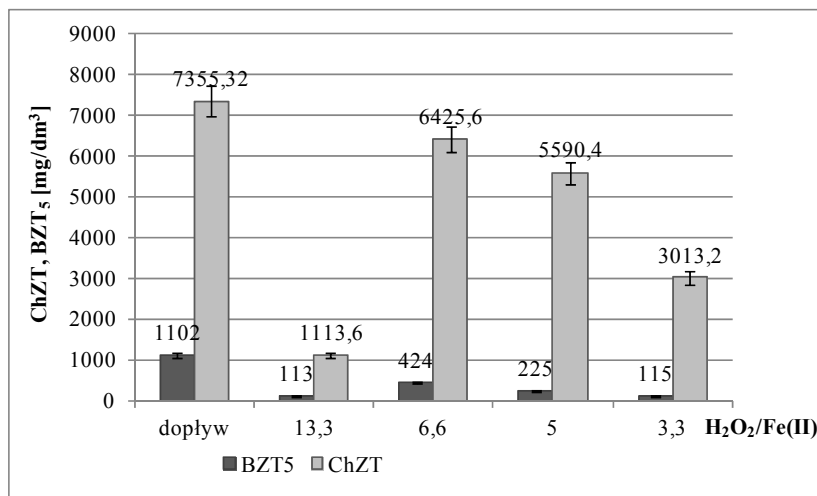
Table 1. The composition of the raw leachate and the reverse osmosis concentrate from municipal waste landfill in Kozodrza

Wskaźnik/Index	Jednostka/Unit	Odcieki/Leachate	
		Surowe/raw	po procesie odwróconej osmozy/ after reverse osmosis
ChZT/COD	mg/dm^3	7758,08	7355,32
BZT ₅ /BOD ₅	mg/dm^3	904	1102
BZT ₅ /ChZT/BOD ₅ /COD	–	0,12	0,15
Sucha pozostałość/ Dry residue	mg/dm^3	10164	10567
Pozostałość po prażeniu/ Residue on ignition	mg/dm^3	7630	7852
Strata po prażeniu/ Loss on ignition	mg/dm^3	2534	2715
Przewodność/Conductivity	mS	17,3	18,5
pH/pH	–	7,5	7,49

Na podstawie prezentowanych wyników stwierdzono, że proces odwróconej osmozy nieznacznie wpłynął na jakość odcieków surowych. Stężenie substancji organicznych wyrażonych jako ChZT obniżyło się o 5%, natomiast stężenie substancji organicznych łatwo rozkładalnych (BZT₅) wzrosło o 18%. W rezultacie nastąpił wzrost stosunku BZT₅/ChZT o 20%. Niewielkie różnice pomiędzy odciekami surowymi, a koncentratem odcieków po odwróconej osmozie można tłumaczyć zawracaniem koncentratu na hałdę składowiska i ponownym gromadzeniem mieszanin świeżych odcieków z koncentratem w zbiorniku retencyjnym.

Dane literaturowe donoszą o odwrotnej tendencji w składzie odcieków poddanych procesowi odwróconej osmozy. Jak podaje Šír i in. (2012) efektywność oddzielenia w odciekach poddanych procesowi odwróconej osmozy substancji organicznych i nieorganicznych wynosi 98-99%. Najefektywniej usuwane są jony Ca^{2+} , Ba^{2+} i Mg^{2+} (99,9%). Autorzy używając w procesie odwróconej osmozy membranę LAB M-30 pracującą pod ciśnieniem 20 MPa i w temperaturze 20°C, osiągnęli efektywności usuwania kwasów humusowych na poziomie powyżej 95,5%. Przewodność elektrolityczna odcieków poddanych procesowi odwróconej osmozy zmalała z 11,6 mS do 0,165 mS, a pH z 7,7 do 6,2. W analizowanych odciekach przewodność w koncentracji była wyższa o 1 mS w porównaniu z odciekami surowymi, a odczyn pozostał bez zmian.

W koncentracji odcieków po odwróconej osmozie stężenie substancji organicznej wyrażonej jako ChZT i BZT₅ wyniosło odpowiednio 7355,22 mg/dm³ i 1102 mg/dm³ (rys. 1). Po działaniu odczynnika Fentona stwierdzono najmniejszy wpływ reagentów na koncentrat przy stosunku molowym H₂O₂/Fe(II) wynoszącym 6,6. Efektywność usuwania ChZT wyniosła 12,6%, a BZT₅ – 61,6%. Najwyższą efektywność usuwania ChZT zaobserwowano w przypadku stosunku H₂O₂/Fe(II) – 13,3 (84,8%). Najniższą sprawność oczyszczania stwierdzono przy stosunku H₂O₂/Fe(II) – 6,6 i jej dalszy wzrost do 59% przy stosunku H₂O₂/Fe(II) wynoszącym 3,3. W przypadku BZT₅ najwyższą sprawność oczyszczania stwierdzono w przypadku stosunku molowego reagentów wynoszącego 13,3 (89,7%) oraz 3,3 (89,5%). Przy stosunku H₂O₂/Fe(II) – 5 efektywność usuwania BZT₅ wyniosła 79,6%.



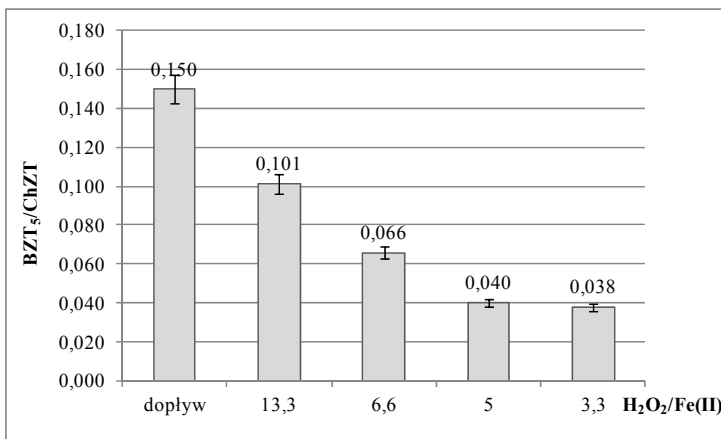
Rys. 1. Stężenie substancji organicznych wyrażonych jako ChZT i BZT₅ w koncentracji i odciekach oczyszczonych przy pomocy odczynnika Fentona

Fig 1. The concentration of organic matter as COD and BOD₅ in the concentrate and leachate treated by Fenton's reagent

Do głównych czynników mających wpływ na efektywność oczyszczania ścieków odczynnikiem Fentona można zaliczyć zastosowane stężenie H_2O_2 , jonów Fe(II), początkowe stężenie zanieczyszczeń, obecność innych jonów, odczyn ścieków oraz czas reakcji. Optymalne pH waha się pomiędzy 2 a 4. Przy pH wyższym niż 4 jony Fe(II) są niestabilne, zostają łatwo utlenione do jonów Fe(III) wchodzących w kompleksy z H_2O_2 [Umar i in. 2010]. W doświadczeniu, z powodu jego aplikacyjnego charakteru nie regulowano odczynu.

Dercó i wsp. (2010) podają, że przy stosunku molowym $H_2O_2/Fe(II)$ wynoszącym 13,3 efektywność usuwania ChZT z odcieków z młodych składowisk odpadów wyniosła 42%, ze starych 81%. W przypadku stosunku molowego $H_2O_2/Fe(II)$ wynoszącego 0,66 efektywność usuwania ChZT wyniosła odpowiednio 50 i 85%. W badaniach własnych oczyszczano koncentrat odcieków po odwróconej osmozie. Przy stosunku molowym $H_2O_2/Fe(II)$ wynoszącym 13,3 efektywność usuwania ChZT wyniosła blisko 85%. Badania nad oczyszczaniem odcieków odczynnikiem Fentona przy różnych wartościach pH prowadzili Cortez i wsp. (2011). Autorzy przy pH równym 7 i stosunku molowym $H_2O_2/Fe(II)$ wynoszącym 3 osiągnęli efektywność usuwania ChZT na poziomie 34%

Proces Fentona może prowadzić do zmiany struktury chemicznej substancji organicznych i zmiany związków niebiodegradowalnych w bardziej biodegradowalne formy. Procesy pogłębionego utleniania pozwalają na pełną mineralizację do ditlenku węgla i wody wielu związków trudno ulegających biodegradacji, szkodliwych dla człowieka i środowiska naturalnego. W przypadku niepełnego rozkładu substancji organicznych, powstające związki mają prostszą budowę i mniejszą masę cząsteczkową, a przez to łatwiej są przyswajane przez mikroorganizmy w procesach biologicznego oczyszczania ścieków. Stosunek $BZT_5/ChZT$ w koncentracie odcieków po procesie odwróconej osmozy wynosiła 0,15. Zastosowanie odczynnika Fentona negatywnie wpłynęło na jakość odcieków oczyszczonych. Wraz ze spadkiem udziału H_2O_2 w mieszaninie reagentów spał również stosunek $BZT_5/ChZT$ (rys. 2).



Rys. 2 Stosunek $BZT_5/ChZT$ w koncentracie i odciekach oczyszczonych przy pomocy odczynnika Fentona

Fig 2. BOD_5/COD ratio in the concentrate and leachate treated by Fenton's reagent

Liczne dane literaturowe donoszą o odwrotnej tendencji w zmianie wartości wskaźników BZT₅ i ChZT w odciekach oczyszczonych metodą Fentona. Cortez i wsp. (2011) stosując stosunek molowy H₂O₂/Fe(II) wynoszący 3 i pH 7 uzyskali wzrost BZT₅/ChZT o 86% w czasie 40 minut reakcji i dalsze wydłużanie czasu nie wpłynęło na wzrost biodegradowalności. Barbusiński i in. (1997) po utlenieniu odczynnikami Fentona odcieków składowiskowych zaobserwowali zmianę stosunku BZT₅/ChZT z 0,05 (odcieki surowe) do 0,2 (odcieki oczyszczone), z czego wynika, że uzyskane produkty utleniania były bardziej podatne na rozkład biochemiczny w porównaniu ze związkami organicznymi występującymi w odciekach surowych. Z danych literaturowych wynika, że w przypadku reakcji Fentona bardzo ważny jest stosunek H₂O₂/Fe(II). Ustalenie optymalnego stosunku pozwala na uniknięcie niepożądanych reakcji wolnorodnikowych, jakie mogą mieć miejsce przy nadmiarze obu reagentów, a powstające rodniki OH[•] są wykorzystywane głównie do utleniania substancji organicznych. Jak podaje Lopez i in. (2004) najbardziej efektywny stosunek molowy H₂O₂/Fe(II) wynosi około 12. Pomimo „uniwersalności” odczynnika Fentona skuteczność oczyszczania odcieków zależy w dużym stopniu od rodzaju utlenianej substancji i jej budowy chemicznej. Stąd konieczne jest wyznaczenie optymalnych warunków prowadzenia procesu dla konkretnych odcieków z danego składowiska odpadów.

PODSUMOWANIE

W pracy badano wpływ stosunku molowego H₂O₂/Fe(II) na proces oczyszczania koncentratu odcieków składowiskowych po odwróconej osmozie metodą Fentona. Stwierdzono, że proces odwróconej osmozy nie wpłynął pozytywnie na jakość odcieków. Różnice w składzie odcieków przed i po procesie odwróconej osmozy były niewielkie. Dalsze poddanie koncentratu po odwróconej osmozie procesowi Fentona nie wpłynęło na poprawę biodegradowalności odcieków. Najwyższą efektywność usuwania substancji organicznych wyrażonych jako ChZT, wynoszącą 84,85% osiągnięto przy stosunku molowym H₂O₂/Fe(II) wynoszącym 13,3, najniższą 12,6% przy H₂O₂/Fe(II) – 6,6. Stopień usunięcia BZT₅ był porównywalny przy najwyższym i najniższym testowanym stosunku H₂O₂/Fe(II) wynoszącym 13,3 oraz 3,3 (ponad 89%). Pomimo zadowalającej efektywności usuwania substancji organicznych wyrażonych jako ChZT i BZT₅ z odcieków, nie osiągnięto wzrostu wartości wskaźnika BZT₅/ChZT. Największy spadek BZT₅/ChZT zaobserwowano w przypadku stosunku molowego H₂O₂/Fe(II) wynoszącego 5 oraz 3,3 (z 0,15 do 0,038).

PIŚMIENNICTWO

- Barbusiński K., Kościelniak H., Majer M. 1997. Oczyszczanie wód podziemnych zalegających pod składowiskiem odpadów przemysłowych. V Ogólnopol. Sympoz. Nauk.-Techn. „Biotechnologia Środowiskowa”: 219-225.
- Biernacka E., Suchecka T.Z. 2004. Techniki membranowe w ochronie środowiska. Wydawnictwo SGGW, s. 85.

- Che H., Lee W. 2001. Selective redox degradation of chlorinated aliphatic compounds by Fenton reaction in pyrite suspension. *Chemosphere*, 82: 1103-1108.
- 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(3): 749-755
- Derco J., Gotvajn A. Ž., Zagorc-Končan J., Almásiová B., Kassai A. 2010. Pretreatment of landfill leachate by chemical oxidation processes. *Chemical Papers*, 64: 237-245.
- Kulikowska D. 2009. Charakterystyka oraz metody usuwania zanieczyszczeń organicznych z odcieków pochodzących z ustabilizowanych składowisk odpadów komunalnych, *Ecological Chemistry and Engineering S*, 16(3): 389-402.
- Lopez A., Pagano M., Volpe A., Di Pinto A.C. 2004. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere*, 54: 1005-1010.
- Rocznik statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej 2011, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa.
- Šír M., Podhola M., Patočka T., Honzajková Z., Kocurek P., Kubal M., Kuraš M. 2012. The effect of humic acids on the reverse osmosis treatment of hazardous landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 207-208: 86-90.
- Umar M., Aziz H.A., Yusoff M.S. 2010. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste Management*, 30: 2113-2121.
- Yoon J., Lee Y., Kim S. 2001. Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment. *Water Science & Technology*, 44: 15-21.

THE EFFICIENCY OF REVERSE OSMOSIS LANDFILL LEACHATE CONCENTRATE TREATMENT BY AOP

Abstract. In this paper the influence of chemical reagents ratios in Fenton's reaction on the efficiency of reverse osmosis landfill leachate concentrate treatment was investigated. The leachate were sampled from the community landfill in Kozodrza (Poland; Podkarpacie Province). In the study 13,3; 6,6; 5 and 3,3 ratios of $H_2O_2/Fe(II)$ was verified. The process of reverse osmosis did not influence significantly the quality of leachate, and further application of the Fenton's reagents did not increase the biodegradability of effluent. The slightest effect of the reactants on concentrate was $H_2O_2/Fe(II)$ was observed with the 6,6 ratio. The efficiency of the COD removal was 12,6%, and BOD5 – 61,6%. The highest COD removal efficiency was observed for the proportion $H_2O_2/Fe(II)$ - 13.3 (84.8%) while the highest efficiency of BOD5 removal was found for the proportion of 13.3 (89.7%) and 3.3 (89.5%).

Keywords: leachate, RO, Fenton's reagent.