

dr Anna DMOCHOWSKA  
dr Dariusz DMOCHOWSKI  
Wydział Inżynierii Bezpieczeństwa Cywilnego  
Szkoła Główna Służby Pożarniczej

## **Wpływ stężenia zanieczyszczeń na zużycie energii w trakcie elektrochemicznego oczyszczania odcieków ze składowisk odpadów komunalnych**

### **Effect of Concentration of Pollutants on Energy Consumption During Electrochemical Treatment of Leachate from Municipal Waste Disposal**

#### **Streszczenie**

Odcieki powstające na składowisku odpadów komunalnych powinny być gromadzone i poddawane unieszkodliwianiu. Powoduje to, że gospodarka ściekowa jest jednym z najtrudniejszych technologicznych zagadnień związanych z prowadzeniem składowiska. Skład odcieków jest bardzo zróżnicowany i zależy głównie od typu składowanych odpadów oraz wieku składowiska. Niestety, odcieki powstają również jeszcze przez długi czas po zakończeniu jego eksploatacji. W praktyce odcieki najczęściej wywożone są ze składowiska i oczyszczane łącznie ze ściekami komunalnymi w oczyszczalniach biologicznych.

Aby zwiększyć efektywność oczyszczania odcieków, prowadzone są badania nad zastosowaniem innych, wysokoefektywnych metod, m.in. elektrochemicznych, w tym pośredniego elektrotleniania anodowego.

W artykule przedstawiono wpływ wielkości ładunku zanieczyszczeń zawartych w odciekach na zużycie energii wykorzystywanej w tym procesie. Z badań wynioskowano, że energia zużyta do usunięcia jednostkowego ładunku zanieczyszczeń jest tym mniejsza, im jest ich więcej.

**Słowa kluczowe:** odcieki, elektrotlenianie, zużycie energii

## Summary

Leachate generated in municipal waste should be collected and subjected to disposal. The result is that, the wastewater is one of the most difficult technological issues related to the conduct of the landfill. The composition of leachate is very diverse and depends mainly on the type of waste disposed of and the age of the landfill. Unfortunately, the leachate also arise for a long time after the end of its life.

In practice, the most common is the procedure to export the leachate from the landfill and treat them with all municipal wastewater in the biological waste treatment plants.

To increase the efficiency of leachate treatment, the research on the use of other, highly effective methods is carried out, among others the electrochemical methods including indirect electrooxidation anode.

The article presents the impact of the size of the load of pollutants contained in the leachate to the energy used in the process. It was concluded that the more units of pollutant load is, the less energy to remove them is used.

**Keywords:** leachate, electrooxidation, energy consumption

## Wstęp

W czasie opadów atmosferycznych, woda przedostaje się w głębiej położone warstwy odpadów znajdujących się na składowisku. Część jej pozostaje wewnątrz masy odpadów. Ilość wody, która nie zostanie zatrzymana w masie odpadów i przesiąknie przez nią, nazywana jest „wielkością odpływu”. Wartość ta zależy od ilości dostarczonej wody, technologii składowania odpadów oraz ich składu i wieku. Mniej odcieków powstanie na składowiskach, na których odpady, dobrze rozdrobnione i silnie zagęszczone, są składowane w cienkich warstwach. Również wtedy gdy nieeksploatowane sektory są zazieleniane a skarpy składowiska sukcesywnie rekultywowane [1, 8].

W trakcie składowania odpadów, zawarte w nich związki organiczne ulegają fermentacji z wydzielaniem metanu, a następnie częściowo rozłożone ulegają wypłukiwaniu. Natomiast związki mineralne są bezpośrednio wypłukiwane przez opady atmosferyczne. Zmniejsza się wartość stosunku  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ , co jest spowodowane szybkim zmniejszaniem się stężenia siarczanów, które w warunkach anaerobowych redukowane są do siarkowodoru. Procesy te rzutują na zachodzące zmiany ilościowe i jakościowe w odciekach. W początkowej fazie składowania odpadów (do 5 lat) następują zmiany odczynu; odcieki charakteryzują się wyraźnym, kwaśnym odczynem (pH 3,7 ÷ 6,4), wynikającym z obecności głównie kwasów karboksylowych. Typowymi produktami przemian, zachodzących w złożu odpadów, są również lotne kwasy organiczne, zawierające od 1 do 6 atomów węgla w cząsteczce, niskocząsteczkowe aldehydy oraz aminokwasy, alkohole i węglowodany. Największą grupę związków obecnych w odciekach stanowią lotne kwasy karboksylowe, które stanowią od 56 do 91% ogólnego węgla

organicznego. W późniejszym okresie składowania odpadów (5 ÷ 10 lat) odczyn odcieków staje się obojętny lub lekko alkaliczny (pH 7 ÷ 7,6). Jest to związane ze wzrostem intensywności fermentacji metanowej, która powoduje rozkładanie lotnych kwasów organicznych na metan i ditlenek węgla. Zwiększa się wówczas stabilizacja materii organicznej w wyniku zachodzenia procesu humifikacji. W odciekach, ze składowisk eksploatowanych ponad 10 lat, obserwowany jest wzrost wartości pH do 8,5 ÷ 9,5. Zawartość jonów fosforanowych utrzymuje się maksymalnie w granicach kilkudziesięciu mg/l i rzadko przekracza 100 mg/l. Na szczególną uwagę zasługują jony chlorkowe, których stężenie w odciekach może wynosić kilka tysięcy mg/l. Źródłem tych jonów są przede wszystkim zmiotki uliczne, gromadzone na składowiskach w okresie jesienno-zimowym. Jony chlorkowe pochodzą również z odpadów z przemysłu rolno-spożywczego i rybnego.

W odciekach obecne są także metale ciężkie. Wraz z procesem starzenia się składowiska, metale te są lepiej sorbowane przez składniki organiczne i mineralne jego podłoża. W związku z tym są znacznie słabiej wypłukiwane z odpadów. Sprzyja temu wzrost wartości pH [8, 9, 13].

W odciekach występują związki humusowe, głównie kwasy huminowe. Zawartość tych związków rośnie wraz z wiekiem składowiska. W odciekach zidentyfikowano także wiele związków z grupy pestycydów, wśród których oznaczono między innymi: aldrynę, ametrynę, altrazyne i bentazon. Zidentyfikowano i oznaczono również wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne oraz aromatyczne i alifatyczne związki posiadające w cząsteczce atomy chloru, takie jak: tetrachloroetylen (0,1-1 $\mu$ g/l), dichlorobenzen (1 $\mu$ g/l), kwas dichlorofenylopropionowy (1 $\mu$ g/l), chlorofenol (1-3 $\mu$ g/l), chlorobenzen (62  $\mu$ g/l), trichlorofenol (1,0  $\mu$ g/l), etylobenzen (179  $\mu$ g/l), fenantren (52  $\mu$ g/l), naftalen (400  $\mu$ g/l) i piren (6  $\mu$ g/l) [2, 10, 14].

Związki oznaczone w odciekach to również: kwas (4-chloro- 2-metylo-fenylo-) propionowy – (6,5  $\mu$ g/l), kwas (4-chloro- 2-metylo-fenylo-) octowy – (0,05  $\mu$ g/l), kwas (2,4-dichloro-fenylo-) octowy – (0,55  $\mu$ g/l), kwas 2-(2,4-dichlorofenylo-) propionowy – (0,15  $\mu$ g/l), kwas 2-(4-chlorofenylo-) propionowy – (0,14  $\mu$ g/l), 2,4- dichlorofenol (15 ÷ 130  $\mu$ g/l), 2,6 – dichlorofenol (18 ÷ 65  $\mu$ g/l), 2,3,4 – trichlorofenol (8 ÷ 40  $\mu$ g/l), 2,3,4,5 – tetrachlorofenol (5 ÷ 20  $\mu$ g/l), 2,3,4,6 – tetrachlorofenol (10 ÷ 25  $\mu$ g/l), pentachlorofenol (0,005  $\mu$ g/l) [8, 11, 12].

Tak duża różnorodność związków i ich toksyczność oraz zaostrzenia wymogów dotyczących jakości ścieków oczyszczanych, wprowadzanych zarówno do wód powierzchniowych, do ziemi, jak i do kanalizacji miejskiej powodują, że opracowywanych jest wiele metod oczyszczania odcieków.

W przypadku odcieków ze stosunkowo młodych składowisk skuteczne są biologiczne metody oczyszczania zarówno tlenowe, jak i beztlenowe [7, 8].

W celu zwiększenia efektywności oczyszczania odcieków stosuje się; połączone z biologicznymi metody chemiczne i fizykochemiczne. Jedną z rozwijających

się metod chemicznych jest pośrednie elektrotlenianie anodowe z wykorzystaniem różnego rodzaju anod stosowanych przy różnych anodowych gęstościach prądowych [11, 13, 14].

W niniejszym artykule przedstawiono wpływ stężenia związków organicznych, mierzonych wartością ChZT oraz stężenia azotu amonowego na zużycie energii podczas elektrochemicznego procesu oczyszczania odcieków składowiskowych.

## 1. Metodyka badań

Przedmiotem badań były odcieki pochodzące ze składowiska odpadów komunalnych Łubna.

Opis stanowiska badawczego, dokładny przebieg procesu elektrotleniania z podaniem poszczególnych parametrów, szczegółowo podano we wcześniejszych publikacjach [3, 4, 5, 6].

Wyszczególnione w artykule wartości wskaźników zanieczyszczeń oceniane były na podstawie wyników oznaczeń:

- azotu amonowego – metodą bezpośredniej nessleryzacji, wg PN-ISO 7150:2002. Przed oznaczeniem usuwano chlor za pomocą roztworu tiosiarczanu sodu.
- Chemicznego Zapotrzebowania Tlenu (ChZT), metodą dichromianową wg PN-ISO 15705.

W czasie trwania procesu elektrolizy, przy każdej zastosowanej anodowej gęstości prądu ( $1 \div 5 \text{ A/dm}^2$ ) mierzono także temperaturę elektrolitu i napięcie na zaciskach elektrod.

Wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń dla odcieków zamieszczono w tabeli 1.

**Tabela 1.** Wybrane wartości wskaźników zanieczyszczeń dla odcieków ze składowiska odpadów komunalnych

Lp.	Wskaźnik	Jednostka	Numery próbek odcieków/wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń						
			I	II	III	IV	V	VI	VII
1	Azot amonowy	mg/l	597	600	426	399	698	302	397
2	ChZT	mg/l O <sub>2</sub>	3919	3012	2894	2507	2346	2510	4825

Źródło: opracowanie własne.

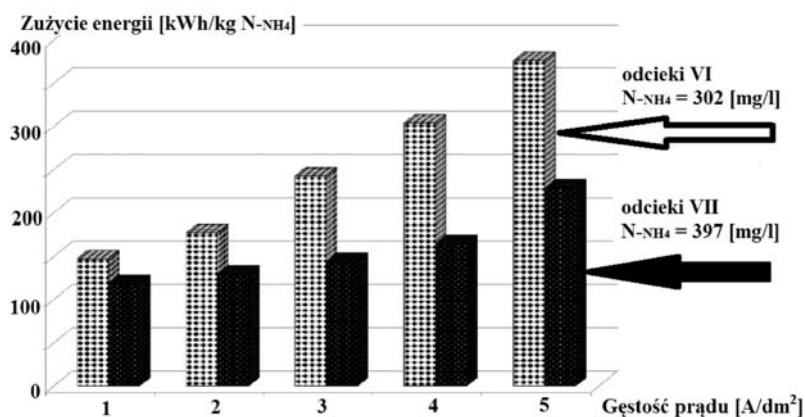
Wszystkie obliczone wartości: zużycie energii [ $\text{kWh/m}^3$ ], zużycie energii [ $\text{kWh/kg N-NH}_4$ ], ilość usuniętego ChZT [ $\text{kg/kg N-NH}_4$ ], zużycie energii/kg usuniętego ładunku ChZT [ $\text{kWh}$ ], dla badanych odcieków I ÷ VII przedstawiono w tabeli 2. W tabeli tej przedstawiono również napięcie końcowe oraz ilość usuniętego ChZT w kg, przypadającą na 1 kg azotu amonowego.

**Tabela 2.** Zużycie energii w procesie elektrotleniania zanieczyszczeń w próbkach odcieków I ÷ VII

Odcieki	Gęstość prądu [A/dm <sup>2</sup> ]	Zużycie energii [kWh/m <sup>3</sup> ]	Zużycie energii [kWh/kg N <sub>NH4</sub> ]	Ilość usuniętego ChZT [kg/kgN <sub>NH4</sub> ]	Zużycie energii [kWh]/kg usuniętego ładunku ChZT	Napięcie końcowe [V]
1	2	3	4	5	6	7
<b>I</b>	1	66,2	110,8	4,61	24,0	5,2
	2	79,7	133,5	4,37	30,5	6,5
	3	93,5	156,6	4,03	39	8,2
	4	108,9	182,4	4,02	43,4	9,5
	5	132,0	221,1	4,1	53,9	11,0
<b>II</b>	1	49,7	82,7	3,16	26,2	4,5
	2	51,2	85,3	2,99	28,5	4,8
	3	60,3	100,2	2,8	35,7	5,9
	4	76,5	127,5	2,77	46	7,5
	5	112,0	186,7	2,82	66,2	9,4
<b>III</b>	1	31,8	74,6	4,63	16,1	4,3
	2	36,7	86,2	4,6	18,7	5,1
	3	52,5	123,2	4,23	29,1	7,5
	4	64,1	150,5	4,2	35,8	8,9
	5	82,0	192,5	4,31	44,7	10,7
<b>IV</b>	1	29,8	74,6	3,59	20,7	4,2
	2	31,2	78,1	3,34	23,3	4,6
	3	35,4	88,7	3,29	27,0	5,2
	4	44,4	111,3	3,43	32,4	6,4
	5	65,1	163,2	3,46	47,2	9,3
<b>V</b>	1	34,2	49,0	1,79	27,4	3,5
	2	38,9	55,7	1,53	36,4	4,1
	3	54,5	78,1	1,46	53,5	5,8
	4	66,2	94,8	1,41	67,2	6,9
	5	86,9	124,5	1,54	80,8	9
<b>VI</b>	1	44,5	147,4	6,82	21,6	4,1
	2	53,5	177,2	6,35	27,9	5,5
	3	73,3	242,7	6,07	39,9	7,8
	4	91,8	303,9	6,33	48,0	9,3
	5	113,6	376,2	6,61	56,4	11,0
<b>VII</b>	1	47,1	118,6	8,19	14,4	4,0
	2	51,4	129,5	7,55	17,2	4,7
	3	57,2	144,1	7,16	20,1	5,5
	4	65,5	164,9	7,12	23,2	6,3
	5	90,7	228,4	7,27	31,4	8,0

Źródło: opracowanie własne.

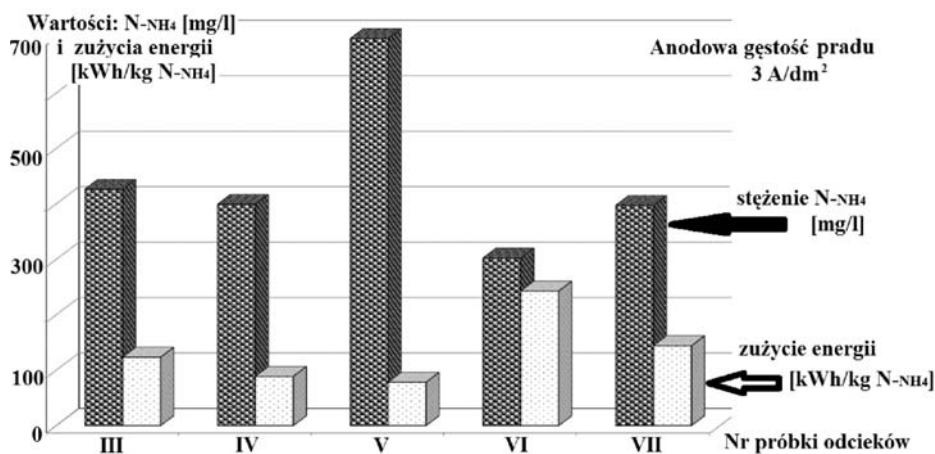
Na rysunku 1 przedstawiono zużycie energii w kWh na kg usuniętego azotu amonowego, podczas elektrolizy dla próbek odcieków o różnym ładunku tego zanieczyszczenia.



Rys. 1. Zużycie energii dla odcieków o różnym stężeniu jonów amonowych, dla anodowych gęstości prądu 1 ÷ 5 A/dm<sup>2</sup>

Źródło: opracowanie własne [3].

Jak wynika z otrzymanych wyników, zużycie energii jest tym mniejsze, im mniejsza jest anodowa gęstość prądu. Natomiast energia zużyta na usunięcie jednostkowego ładunku zanieczyszczeń jest tym mniejsza, im zanieczyszczeń jest więcej, co przedstawiono na rysunku 4 dla odcieków VI i VII w odniesieniu do wszystkich anodowych gęstości prądu. Oczywiście im wyższa gęstość prądu, tym większe zużycie energii.

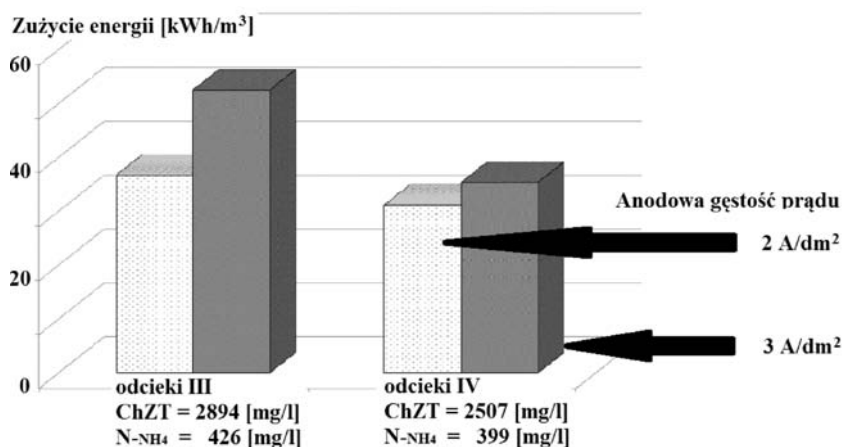


Rys. 2. Zależność zużycia energii na kilogram ładunku zanieczyszczeń, od jego wielkości dla odcieków III ÷ VII

Źródło: opracowanie własne [3].

Widoczne jest to również na rysunku 2, na którym zestawiono pary danych, dotyczące zależności wielkości ładunku zanieczyszczeń i energii zużytej na jego usunięcie dla próbek odcieków III÷VII.

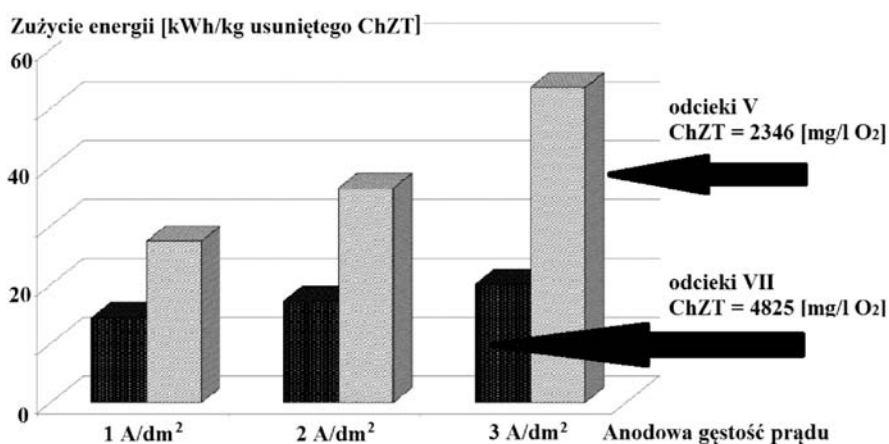
Energia zużyta do elektrotleniania danej objętości zanieczyszczeń z odcieków jest tym mniejsza, im mniej jest tych zanieczyszczeń, co przedstawiono na rysunku 3 dla próbek odcieków III i IV, dla dwóch anodowych gęstości prądowych.



Rys. 3. Zużycie energii kWh/m<sup>3</sup> dla próbek odcieków o różnym ładunku zanieczyszczeń, przy dwóch anodowych gęstościach prądu

Źródło: opracowanie własne [3].

Na rysunku 4 przedstawiono zużycie energii na 1 kg usuniętego ładunku ChZT.



Rys. 4. Zużycie energii w zależności od usuniętego ładunku ChZT oraz od anodowej gęstości prądu

Źródło: opracowanie własne [3].

Było ono najniższe w przypadku odcieków VII, odznaczających się największą wartością tego wskaźnika i najwyższe, przy tych samych anodowych gęstościach prądu, dla próbek odcieków V, mających najniższą wartość ChZT. Zużycie energii dla odpowiednich próbek odcieków rosło wraz ze wzrostem anodowej gęstości prądu.

Najwyższą wydajność prądową uzyskano przy anodowej gęstości prądu wynoszącej 3 A/dm<sup>2</sup>.

## Podsumowanie

Jak wynika z przeprowadzonych badań, zużycie energii jest tym mniejsze, im mniejsza jest gęstość prądu (mniejsze napięcie dla niższego natężenia).

Dla odcieków I o wartości ChZT równej 3919 mg/l O<sub>2</sub> oraz stężeniu jonów amonowych – 597 mg/l i gęstości prądu 1 i 2 A/dm<sup>2</sup>, zużycie energii wyniosło odpowiednio: 110,8 i 133,5 kWh/kg N<sub>NH4</sub>. Dla kolejnych dwu gęstości prądu 3 i 4 A/dm<sup>2</sup> zużycie było wyższe i wynosiło odpowiednio: 156,6 i 182,4 kWh/kg N<sub>NH4</sub>. Najwyższe zużycie energii równe 221,1 kWh/kg N<sub>NH4</sub> uzyskano dla gęstości 5 A/dm<sup>2</sup>.

Energia zużyta do elektrotleniania danej objętości zanieczyszczeń z odcieków jest tym mniejsza, im mniej tych zanieczyszczeń.

Dla odcieków III (ChZT – 2894 mg/l O<sub>2</sub>, N<sub>NH4</sub> – 426 mg/l) i dla gęstości prądu 2 A/dm<sup>2</sup> zużycie energii wyniosło 36,7 kWh/m<sup>3</sup>, dla 3 A/dm<sup>2</sup> – 52,5 kWh/m<sup>3</sup>. Natomiast dla odcieków IV, charakteryzujących się mniejszym stężeniem zanieczyszczeń (ChZT – 2507 mg/l O<sub>2</sub>, N<sub>NH4</sub> – 399 mg/l), zużycie energii wyniosło dla tych samych gęstości prądu odpowiednio: 31,2 oraz 35,4 kWh/m<sup>3</sup>.

Ilość energii potrzebna do usunięcia jednostkowego ładunku zanieczyszczeń jest tym mniejsza, im zanieczyszczeń jest więcej, wzrasta wówczas wydajność prądowa. Najmniejsze zużycie energii potrzebnej na usunięcie kilograma azotu amonowego, przy gęstości prądu 3 A/dm<sup>2</sup>, przy której wydajność prądowa była największa (78,1 kWh), uzyskano dla odcieków V, w których stężenie jonów amonowych było najwyższe i wynosiło 698 mg/l. Dla gęstości prądu 1 i 2 A/dm<sup>2</sup> zużycie to wynosiło odpowiednio: 49,0 i 55,7 kWh/kg N<sub>NH4</sub>.

Największe zużycie energii odnotowano dla odcieków VI, w których stężenie jonów amonowych było najniższe (302 mg/l N). Dla gęstości prądu 1 A/dm<sup>2</sup> wynosiło 147,4 kWh/kg N<sub>NH</sub>, natomiast dla gęstości prądu 2 ÷ 4 A/dm<sup>2</sup> odpowiednio 177,2 ÷ 303,9 kWh. Zużycie energii na kilogram usuniętego ładunku ChZT było najniższe w przypadku odcieków VII, odznaczających się największą wartością tego wskaźnika (ChZT - 4825 mg/l O<sub>2</sub>) i przy gęstości prądu: 1, 2 i 3 A/dm<sup>2</sup> wynosiło: odpowiednio: 14,4, 17,2 oraz 20,1 kWh.

Natomiast największe zużycie energii, przy tych samych gęstościach prądu, wystąpiło przy elektrotlenianiu zanieczyszczeń z odcieków V, mających najniższą wartość ChZT – 2346 mg/l O<sub>2</sub>. Wynosiło ono odpowiednio: 27,4, 36,4 oraz 53,5 kWh.



## Literatura

- [1] Bradley O.C., Tarun A., Morton B., Shane A.S.: Investigating landfill leachate as a source of trace organic pollutants. *Chemosphere* 2015, 127, 269–275.
- [2] Cossu R., Polcaro A. M., Lavagnolo M. C., Mascia M., Rendoli F.: Electrochemical treatment of landfill leachate. *Environmental Science & Technology* 1998, 32(22), 3570-3573.
- [3] Dmochowska A.: Rozprawa doktorska: „Badania procesów elektrotleniania anodowego w zastosowaniu do oczyszczania odcieków ze składowisk odpadów komunalnych”. Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Środowiska, 2009.
- [4] Dmochowska A., Dmochowski D., Biedugnis S.: Pośrednie elektrotlenianie anodowe zanieczyszczeń zawartych w odciekach ze składowisk odpadów komunalnych jako jedna z wysokoefektywnych metod ich oczyszczania. *Zeszyty Naukowe SGSP* 2013, 48(4).
- [5] Dmochowska A., Dmochowski D., Biedugnis S., Smolarkiewicz M.: Oczyszczanie odcieków ze składowisk odpadów komunalnych. Porównanie wyników badań nad elektrotlenianiem anodowym z rezultatami uzyskanymi przez innych autorów. *Zeszyty Naukowe SGSP* 2014, 49(1).
- [6] Dmochowska A., Dmochowski D.: Badanie efektywności wytypowanych anod w procesie elektrotleniania mierzonej ubytkiem amoniaku i zanieczyszczeń organicznych w czasie elektrolizy odcieków ze składowiska odpadów komunalnych. *Zeszyty Naukowe SGSP* 2014, 51(3).
- [7] 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, characterization of organics and methods. *Journal Hazardous Mater* 2010, 178(3), 699-705.
- [8] Kulikowska D.: Charakterystyka oraz metody usuwania zanieczyszczeń organicznych z odcieków pochodzących z ustabilizowanych składowisk odpadów komunalnych. *Ecological chemistry and engineering* 2009, 16(3).
- [9] Leszczyński J.: Podczyszczanie odcieków ze składowisk odpadów stałych. *Inżynieria Ekologiczna*, 2011, 25.
- [10] Maiti T., Hazra A., Debsarkar A.: Leachate characterization and identification of dominant pollutants using leachate pollution index for an uncontrolled landfill sit. *Global J. Environ. Sci. Manage.*, 2(2), 177-186, 2016.
- [11] Nomngongo N., Ngila J.K., Msagati A.M., Iwuoha E.I.: Determination of selected persistent organic pollutants in wastewater from landfill leachates, using an amperometric biosensor. *Physics and Chemistry of the Earth* 2012, 50–52, 252–261.
- [12] Norma D., Fernandes A., Pacheco M. J., Lopes A.: Electrocoagulation and anodic oxidation integrated process to treat leachate from a portuguese landfill. *Portugaliae Electrochimica Acta* 2012 30(3), 221-234.

- [13] Vlassides A., Papaioannou D., Loizidon M., Karlis P.: Testing an electrochemical method treatment of textile dye wastewater. *Waste Management* 2000, 20(2), 569-574.
- [14] Yang D., Engelhardt J.: Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Management* 2007, 27(3), 380-388.