

PODCZYSZCZANIE ODCIEKÓW SKŁADOWISKOWYCH Z WYKORZYSTANIEM CHLORKU ŻELAZA(III) I NADTLENKU WODORU

Jacek Leszczyński¹

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

STRESZCZENIE

W artykule badano zastosowanie chlorku żelaza(III) i nadtlenu wodoru do oczyszczania odcieków pochodzących z ustabilizowanego składowiska odpadów. Ocieki charakteryzowały się barwą 980 gPt/m³, wartością pH 8,03; ChZT 605 gO₂/m³; BZT₅ 65 gO₂/m³; NH₄⁺ 92 gN/m³; przewodnością 6,47 mS/cm; absorbancją UV₂₅₄ 0,300 i mętnością 1,6 NTU. Wykazano, że stosując chlorek żelaza(III) i nadtlenek wodoru można skutecznie usuwać z odcieków barwę, ChZT i absorbancję UV₂₅₄. Proces prowadzono w różnych stosunkach wagowych H₂O₂/Fe w zakresie od 1,7 do 32. Najlepsze warunki prowadzenia procesu uzyskano przy stosunku Fe/ChZT równym 0,9 i H₂O₂/Fe równym 4,2. W tych warunkach skuteczność usuwania ChZT wynosiła 72%, barwy 93% i absorbancji UV₂₅₄ 82,2%.

Słowa kluczowe: ocieki składowiskowe, koagulacja, utlenianie.

PRETREATMENT OF LANDFILL LEACHATE USING IRON(III) CHLORIDE AND HYDROGEN PEROXIDE

ABSTRACT

In this paper, the application of Iron(III) chloride and hydrogen peroxide oxidation processes for stabilized landfill leachate treatment was investigated. The leachate came from a municipal sanitary landfill and the average values of its main parameters were: pH 8,03; COD 605 gO₂/m³; BOD 65 gO₂/m³; NH₄⁺ 92 gN/m³; conductivity 6,47 mS/cm; UV₂₅₄ absorbance 0,300 and turbidity 1,6 NTU. It is demonstrated that the application of Iron(III) chloride and hydrogen peroxide can effectively remove leachate pollutants such as color, COD and UV₂₅₄ absorbance. A combination process, accomplished at different weight ratios of reagents H₂O₂/Fe was 1,7 to 32. The best conditions for process were found at a ratio Fe/COD equal to 0,9 and H₂O₂/Fe equal to 4,2. Leachates were significantly oxidized under these conditions in terms of COD removal 72%, color removal 93% and UV₂₅₄ absorbance removal 82,2%.

Keywords: landfill leachate; coagulation, oxidation.

WPROWADZENIE

W trakcie składowania odpadów powstają odcieki, których skład zmienia się wraz z czasem funkcjonowania składowiska. Odcieki ze składowisk, których czas eksploatacji nie przekracza 1 roku charakteryzują się wysokimi wartościami BZT₅ (3 do 13 g/dm³), ChZT (30–60 g/dm³) oraz stosunkiem BZT₅/ChZT 0,4–0,7 [Alvarez-Vazquez i in. 2004, Baig i in. 1999]. W wyniku przemian biochemicznych zachodzących w składowanych odpadach następuje rozkład biodegradowalnych frakcji materii organicznej, co prowadzi do stabilizacji składu odcieków, które wykazują znacznie niższe stężenia ChZT poniżej 3 g/dm³ oraz charakteryzują się stosunkiem BZT₅/ChZT poniżej 0,1. W tego typu składowiskach przeważają związki organiczne trudniej ulegające biodegradacji [Morais i in. 2005, Haapea i in. 2002]. Odcieki oprócz zanieczyszczeń organicznych mogą zawierać metale ciężkie, rozpuszczone substancje mineralne, głównie chlorki [6] oraz wysokie stężenia azotu amonowego [Grygorczuk-Petersons 2005]. Powszechnie uważa się, że odcieki zawierają również związki uznawane za niebezpieczne, w tym pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), oraz aromatyczne związki zawierające chlor [Murray i in. 1990], pestycydy, głównie MCPP i atrazynę [Rügge i in. 1999], benzenosulfoniany i naftalenosulfoniany [Riediker i in. 2000].

W zakresie stosowanych metod oczyszczania lub częściowego podczyszczania odcieków stosowane są zarówno procesy fizyczno-chemiczne, jak i biologiczne. Procesy biologiczne przeznaczone są głównie do podczyszczania odcieków charakteryzujących się wyższym stosunkiem BZT₅/ChZT. Natomiast zastosowanie procesów fizyczno-chemicznych, pozwala nie tylko na częściowe usunięcie zanieczyszczeń, lecz równocześnie może prowadzić do zwiększenia udziału biodegradowalnej frakcji materii organicznej, co umożliwi ich oczyszczanie metodami biologicznymi. Spośród fizyko-chemicznych procesów do oczyszczania odcieków wykorzystuje się koagulację, sorpcję, chemiczne utlenianie oraz metody membranowe. [Forgie 1988,11, Chianese i in. 1999], azot amonowy może być usuwany przez odpędzanie [Grygorczuk-Petersons 2007].

Najczęściej jako koagulanty stosowane są sole glinu i żelaza: Al₂(SO₄)₃, FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃ oraz polichlorek glinu. Dość powszechnie do usuwania zanieczyszczeń z odcieków składowiskowych, wykorzystywany jest FeCl₃. [Tatsi i in. 2003] Do podczyszczania odcieków stosowane są również procesy utleniania, głównie ozonowanie oraz metody pogłębionego utleniania, w których generowane są wysoko reaktywne wolne rodniki OH[•]. Rodniki te działają nieselektywnie, szybko reagują z wieloma związkami organicznymi, w tym z trudno usuwalnymi związkami refrakcyjnymi. W zaawansowanych metodach utleniania stosuje się najczęściej ozon z nadtleniem wodoru, promieniowanie UV oraz ich wzajemne połączenia: O₃/UV, H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂/UV. Dodatkowo można stosować katalizatory, np. TiO₂, Mn²⁺, Fe²⁺ oraz połączenia H₂O₂/Fe²⁺ (reakcja Fentona), TiO₂/UV, and TiO₂/H₂O₂/UV [Biń i in 1996].

Proces Fentona opiera się na wytwarzaniu reaktywnych wolnych rodników zdolnych do rozkładu wielu zanieczyszczeń obecnych w odciekach składowiskowych jak również w ściekach przemysłowych. [Kossmann i in. 1998] Skuteczność reakcji Fentona zależy między innymi od pH, dawki reagentów i czasu reakcji. Metodą Fentona zanieczyszczenia usuwane są zarówno w procesie koagulacji jak i utleniania. [Rush i in. 1988] Proces może być skutecznie stosowany do bezpośredniego usuwania wielu zanieczyszczeń. W wyniku utleniania część związków organicznych ulega przekształcaniu do form łatwiej ulegających biodegradacji, co umożliwia ich dalsze unieszkodliwianie metodami biologicznymi [Peres i in. 2204]. Wg [Yoon i in. 1998] podstawową rolę w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z odcieków metodą Fentona odgrywa koagulacja. W pracy [Kang i in. 2000] stwierdzono, że najbardziej istotny wpływ na usuwanie ChZT w procesie Fentona ma pH i dawka siarczanu żelaza(II) oraz odczyn, przy jakim prowadzona jest koagulacja.

Celem badań było określenie skuteczności usuwania z odcieków składowiskowych barwy, ChZT oraz absorbancji UV_{254} z wykorzystaniem Chlorku żelaza(III) i nadtlenu wodoru.

METODYKA BADAŃ

Badania doświadczalne prowadzono w układzie technologicznym obejmującym: oksydację, neutralizację, koagulację, flokulację, sedymentację i filtrację. Do badań zastosowano odcieki pochodzące ze składowiska odpadów stałych zlokalizowanego w pobliżu Bielska Podlaskiego. Obecnie składowisko nie przyjmuje odpadów komunalnych, natomiast na składowisku nadal powstają odcieki. Proces prowadzono z wykorzystaniem chlorku żelaza(III) w trzech seriach badawczych. W każdej serii badań stosowano zmienne dawki $FeCl_3$ w zakresie 100; 200; 400; 600 i 800 gFe/m^3 , oraz stałą dawkę nadtlenu wodoru, odpowiednio 1200; 2200 i 3200 gH_2O_2/m^3 . Tym samym w zależności od dawki żelaza stosunek H_2O_2/Fe (g/g) przy dawce 1200 gH_2O_2/m^3 wynosił (12,0; 6,7; 3,3; 2,2; 1,7), przy dawce 2200 gH_2O_2/m^3 (22,0; 11,7; 5,8; 3,9; 2,9) oraz przy dawce 3200 gH_2O_2/m^3 (32,0; 16,7; 8,3; 5,6; 4,2). Stosunek $Fe/ChZT$ kształtował się w zakresie 0,17; 0,35; 0,69; 1,04; 1,39; 1,74, natomiast współczynnik $H_2O_2/ChZT$ wynosił odpowiednio 2; 3,6 i 5,3. W badaniach technologicznych zastosowano: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (35%), nadtlenek wodoru o stężeniu 30%, do neutralizacji stosowano H_2SO_4 oraz $NaOH$ (efekt rozcieńczenia odcieków reagentami uwzględniono w obliczeniach). W trakcie badań oznaczano pH, ChZT, BZT₅, barwę, mętność, absorbancję UV_{254} , dodatkowo w odciekach surowych badano azot amonowy i przewodność elektrolityczną właściwą. Badania analityczne przeprowadzono zgodnie z procedurą [APHA 1999]. W obliczeniach ChZT uwzględniono nadtlenek wodoru pozostały po procesie wg [Talinli i in. 1992]. 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. Oznaczenie pozostałego H_2O_2 w próbce wykonano w oparciu o metodykę zaproponowaną przez [Belhateche i in. 1991]. Pomiar wykonano przy długości fali 310 nm w kuwecie pomiarowej o długości drogi optycznej 1 cm.

Proces prowadzono w próbkach o objętości $0,5 \text{ dm}^3$, w pierwszej fazie procesu odcieki doprowadzono do $\text{pH}=3$, następnie dawkowano chlorek żelaza(III) i nadtlenek wodoru, próbkę wraz z reagentami mieszano intensywnie przez 30 sek., następnie wolno przez 2 godziny z intensywnością ok. 40 obr./min. Po procesie wolnego mieszania próbki neutralizowano, ponownie mieszano przez 30 minut i pozostawiono do sedimentacji. W oddzielonej od osadów warstwie cieczy sklarowanej oznaczono: pH , ChZT, BZT_5 , barwę, mętność oraz absorbancję UV_{254} .

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Badane odcieki ze względu na wyłącznie składowiska z eksploatacji charakteryzowały się znacznie niższymi stężeniami zanieczyszczeń w porównaniu do typowego składu odcieków pochodzących ze składowiska ustabilizowanego. Pomimo wyłączenia z eksploatacji na składowisku nadal powstają odcieki, które wymagają dalszego oczyszczania. Wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń w odciekach przeznaczonych do badań zestawiono w tabeli 1.

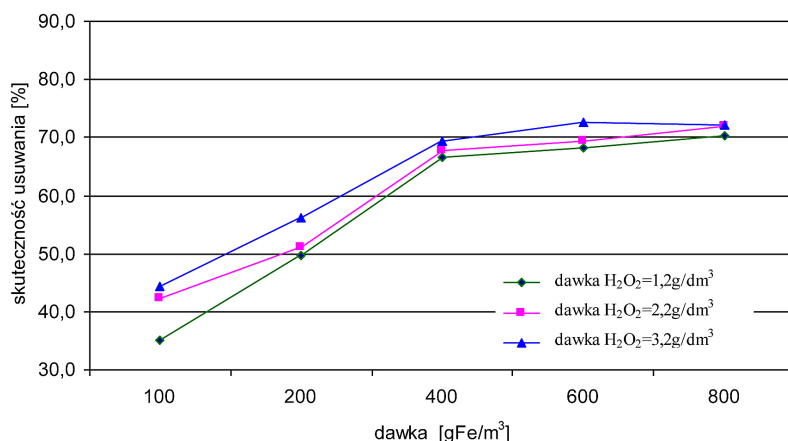
Efekt usunięcia ChZT po procesie w zależności od dawki chlorku żelaza(III) i nadtlenu wodoru przedstawiono na rysunku 1. Z uwagi na przyjęte dawki FeCl_3 oraz wartość ChZT w odciekach surowych stosunek Fe/ChZT kształtował się z zakresie 0,17–1,32. Przy czym powyżej wartości 0,66 nie obserwowano już tak istotnego wzrostu efektu usuwania ChZT. W swoich badaniach [Primo i in. 2008] wykazali, że wartość współczynnika powyżej 0,33 nie przynosi już tak istotnego wzrostu efektu usuwania ChZT.

Wartość współczynnika H_2O_2/ChZT określono w oparciu o powszechnie stosowane badania z zastosowaniem reakcji Fentona. Na przykład, [Kurt i in. 2002] oraz [Kim i in. 1997] zastosowali współczynnik H_2O_2/ChZT równy 1, przy czym

Tabela 1. Charakterystyka odcieków ze składowiska odpadów

Table 1. Characterization of landfill leachate

Oznaczenie	Jednostka	Odcieki surowe
Odczyn		8,03
Barwa	$\text{g Pt}/\text{m}^3$	980
Przewodność	mS/cm	6,47
Mętność	NTU	1,6
ChZT_{Cr}	$\text{g O}_2/\text{m}^3$	605
BZT_5	$\text{g O}_2/\text{m}^3$	65
Absorbancja $\text{UV}_{254 \text{ nm}}$	cm^{-1}	0,300
Azot amonowy	g/m^3	92



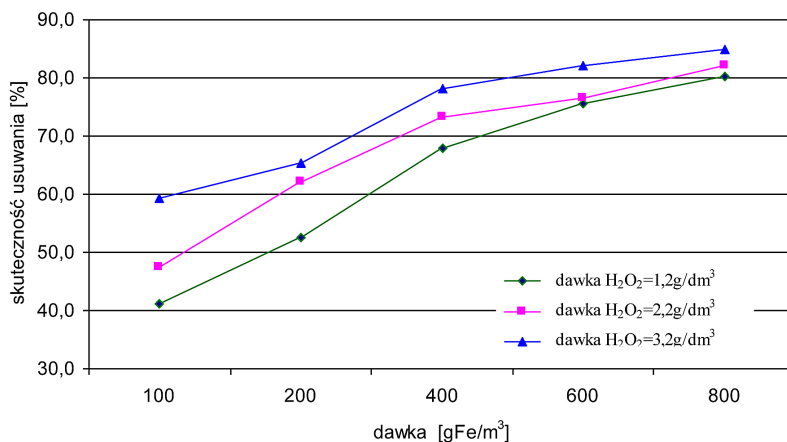
Rys. 1. Skuteczność usuwania ChZT w zależności od dawki chlorku żelaza(III) i nadtlenu wodoru

Fig. 1. COD removal at different iron chloride(III) and hydrogen peroxide doses

podczyszczanie odcieków przy wartości współczynnika $H_2O_2/ChZT$ powyżej 2 nie wykazało istotnych różnic w usuwaniu ChZT. W innych badaniach [Deng i in. 2006] podają, że w procesie Fentona bardziej decydująca okazuje się dawka nadtlenu wodoru, a teoretyczny stosunek ChZT do H_2O_2 wynosi 470,6/1000.

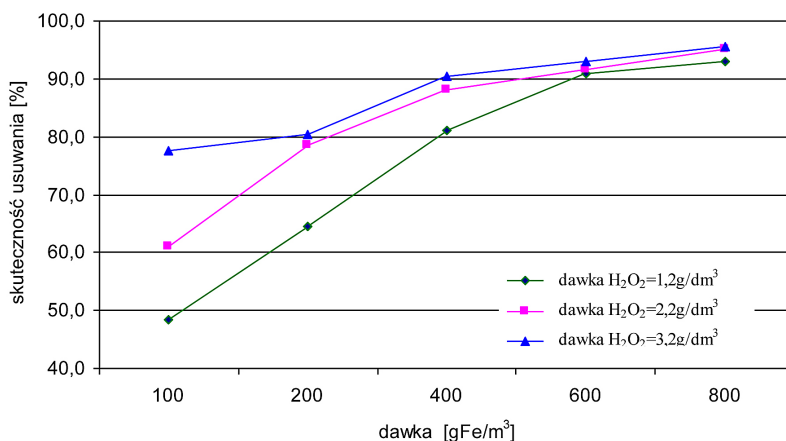
Stężenie zanieczyszczeń wyrażonych jako ChZT zmieniało się w zależności od dawki nadtlenu wodoru od 392 do 179 gO_2/m^3 przy dawce 1200 gH_2O_2/m^3 , od 349 do 170 gO_2/m^3 przy dawce 2200 gH_2O_2/m^3 i od 336 do 168 gO_2/m^3 przy dawce 3200 gH_2O_2/m^3 . W odniesieniu do uzyskanych wartości, efekt usunięcia ChZT wynosił odpowiednio (35,2–70,4%), (42,3–71,9%) i (44,5–72,2%). W badaniach zaobserwowano, że największy wpływ nadtlenu wodoru na wzrost skuteczności usuwania ChZT wystąpił przy dawce chlorku żelaza(III) 100 i 200 gFe/m^3 , przy większych dawkach żelaza dawka nadtlenu wodoru nie wpływała istotnie na redukcję ChZT.

Skuteczność usuwania Barwy i absorbancji UV_{254} przedstawiono na rysunkach 2 i 3. W odciekach po procesie przy najniższej dawce $FeCl_3$ 100 gFe/m^3 i dawce 1200 gH_2O_2/m^3 redukcja barwy wynosiła 48,5%, absorbancji UV_{254} 41,3%. Wyższe dawki H_2O_2 pozwoliły na dalsze obniżenie tych wskaźników i tak przy dawce 2200 gH_2O_2/m^3 efekt usuwania barwy wynosił 61%, absorbancji UV_{254} 47,5%, natomiast przy dawce 3200 gH_2O_2/m^3 barwa obniżyła się o 77,5%, absorbancja UV_{254} o 59,4%. Odpowiednio przy maksymalnej zastosowanej dawce $FeCl_3$ 800 gFe/m^3 i poszczególnych dawkach H_2O_2 efekt wyrażony w procentach wynosił dla barwy 93; 95; 95,5% i absorbancji UV_{254} 80,2; 82,2 i 84,8%. Z przedstawionych danych wynika, że w przypadku barwy i absorbancji UV_{254} od dawki żelaza 600 gFe/m^3 nie odnotowano dalszego, istotnego obniżenia tych wskaźników, przy czym podobnie jak w przypadku ChZT największy wpływ H_2O_2 na redukcję barwy i absorbancji UV_{254} odnotowano przy najniższej dawce $FeCl_3$, tj. 100 gFe/m^3 .



Rys. 2. Skuteczność usuwania absorbancji UV₂₅₄ w zależności od dawki chlorku żelaza(III) i nadtlenku wodoru

Fig. 2. UV₂₅₄ absorbance removal at different iron chloride(III) and hydrogen peroxide doses



Rys. 3. Skuteczność usuwania barwy w zależności od dawki chlorku żelaza(III) i nadtlenku wodoru

Fig. 3. Color removal at different iron chloride(III) and hydrogen peroxide doses

Ze względu na stężenie H₂O₂ prawidłowe oznaczenie BZT₅ możliwe było jedynie w próbkach uzyskanych przy najwyższej dawce FeCl₃, (800 gFe/m³). W tym przypadku wartość BZT₅ przy poszczególnych dawkach nadtlenku wodoru (1200, 2200 i 3200 g H₂O₂/m³) wynosiła odpowiednio 19,0; 16,0 i 15,0 gO₂/m³, natomiast stosunek BZT₅/ChZT 0,1 i 0,09 przy najniższej i najwyższej dawce H₂O₂. W porównaniu do odcieków surowych wartość współczynnika BZT₅/ChZT nie uległa zmianie. Odmiennie wyniki uzyskano w reakcji Fentona z wykorzystaniem siarczana żelaza(II) i H₂O₂, [Morais i. in. 2005] gdzie po procesie stwierdzono wzrost współczynnika BZT₅/ChZT, co jednocześnie zwiększa podatność odcieków na oczyszczanie metodami biologicznymi.

WNIOSKI

1. Uzyskane wyniki badań wskazują na możliwość podczyszczania odcieków z ustabilizowanego składowiska odpadów stałych z zastosowaniem chlorku żelaza(III) i nadtlenu wodoru.
2. W badaniach wykazano wzrost skuteczności usuwania ChZT, barwy i absorbancji UV_{254} w zależności od dawki nadtlenu wodoru, przy czym największy wpływ H_2O_2 obserwowano przy dawce $FeCl_3$ 100 gFe/m^3 w odniesieniu do barwy.
3. Po procesie nie odnotowano wzrostu współczynnika $BZT_5/ChZT$, wartość $BZT_5/ChZT$ w próbkach przy dawce $FeCl_3$ 800 gFe/m^3 była zbliżona do wartości w odciekach surowych, co jednocześnie nie pogarsza warunków ewentualnego oczyszczania odcieków metodami biologicznymi.
4. Podczyszczanie odcieków z wykorzystaniem chlorku żelaza(III) i nadtlenu wodoru jest procesem stosunkowo prostym, niewymagającym stosowania zaawansowanej aparatury. Zaletą jest również możliwość zastosowania w istniejących instalacjach, gdzie prowadzony jest proces koagulacji.

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. Baig S., Coulomb I., Courant P., Liechti P. 1999. Treatment of landfill leachates: Lapeyrouse and Satrod Case Studies. *Ozone Sci. Eng.* 21, 1–22.
4. Belhateche D., Symons J.M. 1991. Using Cobalt-Ultraviolet Spectrophotometry to Measure Hydrogen Peroxide Concentration in Organically Laden. *Groundwaters Journal (American Water Works Association)* Vol. 83, No. 8, Capital Financing, 70–73.
5. Biń A.K., Wąsowski J. 1996. Procesy zaawansowanego utleniania chemicznego w uzdatnianiu wód podziemnych. Wyd. PW, Warszawa.
6. Bossmann SH., Oliveros E., Gob S., Siegwart SP., Dahlem L., Payawan S. 1998. New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reaction. *J. Phys. Chem. A* 102, 55–42.
7. Chianese A., Rolando R., Verdone N. 1999. Treatment of landfill leachate by reverse osmosis. *Water Res.*, 33, 647–652.
8. Deng Y., Englehardt J.D. 2006. Treatment of landfill leachate by Fenton process. *Water Research*. 40, 3683–3694.
9. Forgie D.J.L. 1988. Selection of the most appropriate leachate treatment methods, Part 2. A review of recirculation, irrigation and potential physicochemical treatment methods. *Water Pollut. Res. J.*, 23, 329–340.

10. Grygorczuk-Petersons E.H. 2005. Deamonizacja wód odciekowych. [W:] Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Vol. 32, 753–757.
11. Grygorczuk-Petersons E.H. 2007. Ammonia nitrogen removal from leachates by means of stripping. *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 16, nr 3B, 158–161.
12. 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.
13. Kang Y.W., Hwang K.Y. 2000. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Res.* 34, 2786–2790.
14. Kim S.M., Geissen S.U., Vogelpohl A. 1997. Landfill leachate treatment by a photoassisted fenton reaction, *Water Sci. Technol.* 35, 239–248.
15. Kurt U., Gonullu M.T., Avsar Y., Arslankaya E., 2002. Research on treatability of young landfill leachates by Fenton's reaction. In: *Proceedings of the ISWA 2002 World Environmental Congress and Exhibition, Istanbul, 8–12 July*, p. 901.
16. 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.
17. Murray H.E., Beck J.N. 1990. Concentrations of synthetic organic chemicals in leachate from a municipal landfill. *Environ. Pollut.*, 67, 195–203.
18. Peres J.A., Beltran de Heredia J., Dominguez J.R. 2004. Integrated Fenton's reagent – Coagulation Flocculation process for the Treatment of Cork processing Wastewater. *J. Hazard. Mater.* 107(3), 115–121.
19. Primo O., Rivero M.J., Ortiz I. 2008. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials* 153, 834–842.
20. Riediker S., Suter M.J.-F., Giger W. 2000. Benzene- and naphthalenesulfonates in leachates and plumes of landfills. *Water Res.*, 34(7), 2069–2079.
21. Rush J.D., Koppenol W.H. 1988. Reactions of iron(II) nitrilotriacetate and iron(II) ethylenediamine-N,N'-diacetate complexes with hydrogen peroxide, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 4957–4963.
22. Rügge K., Bjerg P. L., Mosbaek H., Christensen T. 1999. Fate of MCPP and atrazine in an anaerobic landfill leachate plume (Grindsted, Denmark). *Water Res.*, 33(10), 2455–2458.
23. Talinli I., Anderson G.K. 1992. Interference of hydrogen peroxide on the standard cod test *Water Research*. Vol. 26, No. 1, 107–110.
24. Tatsi A.A., Zouboulis A.I., Matis K.A., Samaras P. 2003. Coagulation-Flocculation Pre-treatment of Sanitary Landfill Leachates. *Chemosphere* 53, 737–744.
25. Yoon J., Cho S., Cho Y., Kim S. 1988. The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics. *Water Sci. Technol.* 38, 209–214.