

## PODCZYSZCZANIE ODCIEKÓW SKŁADOWISKOWYCH Z WYKORZYSTANIEM OZONU

Jacek Leszczyński<sup>1</sup>, Izabela Tałałaj<sup>1</sup>, Maria Walery<sup>1</sup>, Paweł Biedka<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 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 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>; BZT<sub>5</sub> 90 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>; NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 136,2 mgN/dm<sup>3</sup>; absorbancja UV<sub>254</sub> 0,312, mętność 14 NTU. Zastosowano dawki ozonu od 115,5 do 808,5 mgO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>. Największą efektywność usuwania ChZT, barwy i absorbancji UV<sub>254</sub> wynosiła odpowiednio 37,3%; 81,6% and 59,2% przy zastosowaniu najwyższej dawki ozonu 808,5 mgO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>. Po ozonowaniu zaobserwowano wzrost proporcji BZT<sub>5</sub>/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 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>; BOD 90 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>; NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 136.2 mgN/dm<sup>3</sup>; UV<sub>254</sub> absorbance 0.312 and turbidity 14 NTU. The ozone dosages used were in the range of 115.5 to 808.5 mgO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> of the leachate. The maximum COD, color and UV<sub>254</sub> absorbance removal was respectively 37.3%; 81.6% and 59.2% by applying a high ozone dose of 808.5 mgO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>. 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/dm<sup>3</sup> oraz charakteryzują się niską proporcją BZT<sub>5</sub>/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: O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV oraz katalizatory Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, TiO<sub>2</sub> [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 BZT<sub>5</sub>/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 O<sub>3</sub>/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 dm<sup>3</sup>/min i koncentracji ozonu 10,5 mgO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> w układzie statycznym w próbkach odcieków o objętości 1 dm<sup>3</sup>. Czas ozonowania wynosił od 10 do 70 min zapewniając dawkę ozonu od 115,5 do 808,5 mgO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>.

W trakcie badań oznaczono pH, przewodność elektrolityczną właściwą, barwę, mętność, absorbancję UV<sub>254</sub>, ChZT, BZT<sub>5</sub>, azot amonowy. Badania analityczne przeprowadzono zgodnie z procedurą [APHA 1999]. Do oznaczenia pH i przewodności wykorzystano pH-metr Hach session 4, BZT<sub>5</sub> 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 BZT<sub>5</sub>/ChZT wynosząca 0,1. Zgodnie z przyjętymi wskaźnikami wartość proporcji BZT<sub>5</sub>/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 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, przy jednocześnie niskiej wartości BZT<sub>5</sub> 90 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, niską mętnością 14 NTU oraz intensywną barwą 1009 mgPt/dm<sup>3</sup>. Wyniki badań odcieków zestawiono w tabeli 1.

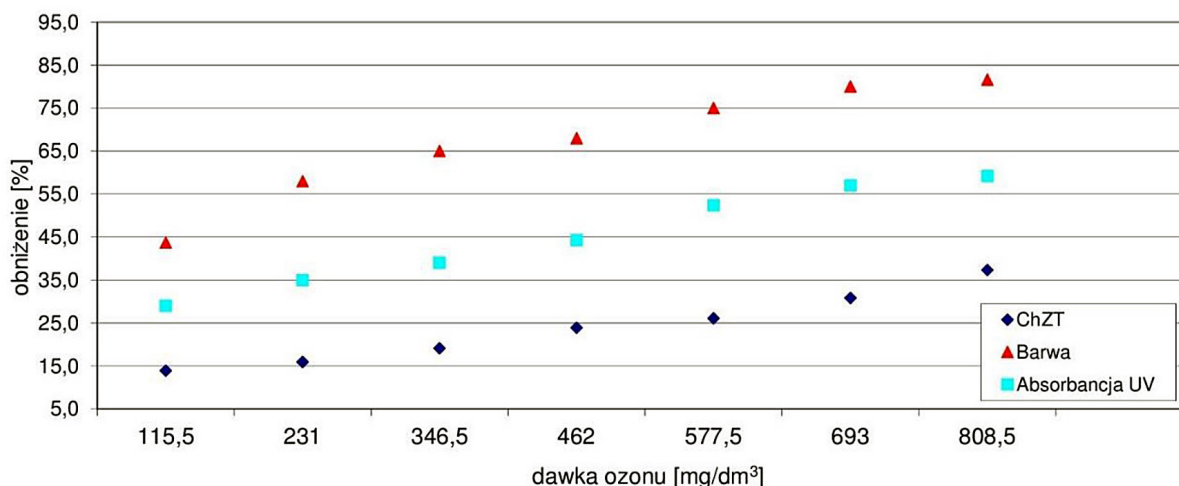
Efektywność obniżenia barwy, ChZT i absorbancji UV w odciekach poddanych procesowi ozonowania przedstawiono na rysunku 1.

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 mgO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>), w tych warunkach efekt usunięcia ChZT wynosił 13,9%, absorbancji UV<sub>254nm</sub> 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 mgO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>). 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 <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	870
BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	90
Barwa	mg Pt/dm <sup>3</sup>	1009
Absorbancja UV <sub>254nm</sub>	–	0,312
Mętność	NTU	14
Azot amonowy	mg N/dm <sup>3</sup>	136,2



**Rys. 1.** Obniżenie ChZT, barwy i absorbancji UV<sub>254</sub> w zależności od czasu ozonowania  
**Fig. 1.** The effect of ozone on the removal of COD, color and UV<sub>254</sub> absorbance

padku wartość barwy wynosiła 186 mgPt/dm<sup>3</sup>, ChZT 545 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> i absorbancji UV<sub>254</sub> 0,127, co zapewniło efektywność obniżenia barwy na poziomie (81,6%), ChZT (37,3%) i absorbancji UV<sub>254</sub> (59,2%). Niższe wartości absorbancji UV<sub>254</sub> po procesie ozonowania mogą wskazywać na rozpad związków organicznych trudno rozkładalnych [Sevimli 2005]. W wyniku ozonowania odcieków odnotowano także wzrost proporcji BZT<sub>5</sub>/ChZT. Wartość BZT<sub>5</sub> przy najkrótszym i najdłuższym czasie kontaktu kształtowała się w zakresie od 93 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> do 124 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. Tym samym wartość proporcji BZT<sub>5</sub>/ChZT wzrosła do 0,23 przy największej dawce ozonu. W swoich badaniach [Bila i in. 2005] podczas ozonowania odcieków o stężeniu ChZT 3100 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, BZT<sub>5</sub> 130 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> dawkami ozonu 0,5; 1,5 i 3,0 gO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> uzyskali obniżenie ChZT odpowiednio o 8%, 15% i ok. 50%, tym samym stosunek BZT<sub>5</sub>/ChZT wzrósł do 0,14 przy dawce 0,5 gO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>, do 0,25 przy dawce 1,5 gO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> oraz do 0,3 przy największej dawce ozonu tj. 3,0 gO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>. W badaniach przeprowadzonych przez [Cortez i in. 2010] wartość BZT<sub>5</sub>/ChZT wzrosła z 0,1 do 0,17. Z kolei wg badań przeprowadzonych przez [Wu i in. 2004] zastosowanie dawki 1,2 g/dm<sup>3</sup> spowodowało wzrost proporcji BZT<sub>5</sub>/ChZT z 0,06 do 0,5.

## PODSUMOWANIE

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

UV<sub>254</sub>, przy stosunkowo niskiej skuteczności usuwania wskaźnika ChZT. Najlepszy wynik obniżenia wartości ChZT, uzyskany przy największej dawce ozonu (808,5 mgO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>) 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 BZT<sub>5</sub>/ChZT. W porównaniu do odcieków surowych wartość BZT<sub>5</sub>/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.