



SPRAWOZDANIE Z PROJEKTU

„Efektywne usuwanie mikrozanieczyszczeń ze ścieków przy użyciu elektrochemicznego utleniania na nanokrystalicznych anodach diamentowych (DIAOPS)”

Jednostki uczestniczące w projekcie:

- **Wydział Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki:**
Dr hab. inż. Robert Bogdanowicz, dr inż. Michał Sobaszek, dr inż. Mattia Pierpaoli
- **Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska:**
dr hab. inż. Sylwia Fudala-Książek, dr hab. inż. Aneta Łuczkiwicz, dr inż. Małgorzata Szopińska, mgr inż. Barbara Wilk
- **Podmioty zewnętrzne:** Ośrodek Readaptacji Stowarzyszenia Solidarni "PLUS" EKO "Szkoła Życia" w Wandzinie; Zakład Utylizacyjny "Eko Dolina" Sp. z o.o. w Łęczycach, Grupowa Oczyszczalnia Ścieków „Dębogórze”, PEWIK Gdynia.

Całkowity koszt kwalifikowany projektu: 438 078,68 PLN

Kwota dotacji WFOŚiGW w Gdańsku: 350 000 PLN

Projekt współfinansowany w latach 2017-2019 ze środków Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Gdańsku w ramach konkursu „Pomorskie projekty badawczo-rozwojowe” (edycja 2017 r.), umowa nr WFOŚ/D/201/7/2018.

Gdańsk, lipiec 2021

Spis treści

| | |
|--|-----------|
| 1. Geneza projektu..... | 3 |
| 2. Wstęp teoretyczny | 4 |
| 2.1 Charakterystyka chemiczna i wpływ środowiskowy wybranych modelowych mikrozanieczyszczeń | 4 |
| 2.2 Zaawansowane procesy utleniania (AOP)..... | 5 |
| 2.3 Charakterystyka elektrod diamentowych domieszkowanych borem..... | 7 |
| 3. Cel i zakres projektu | 9 |
| 4. Podsumowanie i wnioski | 10 |
| 5. Efekt ekologiczny | 12 |
| 6. Lista publikacji i doniesień konferencyjnych | 14 |
| 7. Literatura | 15 |
| 8. Podziękowania | 21 |

1. Geneza projektu

Woda jest podstawą zrównoważonego rozwoju, a jej prawidłowa jakość jest niezbędna do zachowania życia na Ziemi. Ponowne wykorzystanie wody w ramach gospodarki w obiegu zamkniętym może ograniczyć problemy braku wody pitnej poprzez zapewnienie alternatywnego źródła wody (Giakoumis i in., 2020). Uzyskując odpowiedni stopień oczyszczenia ścieków (w kontekście dezynfekcji i wysokim stopniu usunięcia mikrozanieczyszczeń, MZ) można zwiększyć dostępność wody pitnej. Obecnie konwencjonalne oczyszczalnie ścieków, oparte zazwyczaj na procesach osadu czynnego (metodach biologicznych) są nieskuteczne w usuwaniu większości trwałych związków organicznych, w tym MZ. Uważa się, że dzięki zastosowaniu nowych, zaawansowanych technologii uzdatniania wody i ścieków możemy uzyskać wysokie korzyści środowiskowe, gospodarcze i społeczne. Dzisiaj już nikt nie ma wątpliwości, że obecność pozostałości MZ w ściekach z oczyszczalni ścieków (OŚ), odciekach składowiskowych i wodach powierzchniowych/morskich (odbiorników ścieków) jest znaczącym problemem środowiskowym, który stanowi nowe wyzwanie dla zaawansowanych technologii oczyszczania ścieków (Luczkiewicz i in. 2018).

Najbardziej skomplikowaną matrycą do oczyszczania są ocieki składowiskowe, stąd ich analiza i utylizacja była głównym nurtem badawczym. W Polsce przez wiele lat składowanie odpadów na zorganizowanych składowiskach było główną metodą ich utylizacji. Niestety składowanie odpadów generuje skutki uboczne m.in. w postaci odorów, zanieczyszczeń okolicznego środowiska (rozwiezwanymi drobnymi odpadami), odcieków. Ocieki składowiskowe powstają na skutek bezpośredniej infiltracji wód opadowych w i przez bryłę składowanych i charakteryzują się złożoną kompozycją chemiczną (zawierają wysokie stężenia zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych w tym amoniak, kwasy humusowe, ksenobiotyki i sole nieorganiczne, substancje organiczne nierozkładalne biologicznie). W literaturze można znaleźć wiele doniesień na temat zagrożeń ekologicznych związanych z nieprawidłową utylizacją odcieków składowiskowych (np. De Brito i in., 2019; Fudala-Książek i in., 2017). Co więcej istnieje realne niebezpieczeństwo migracji tych zanieczyszczeń z nieprawidłowo eksploatowanego lub nieuszczelnionego składowiska odpadów do wód podziemnych (Wilk i in. 2019).

Obecnie w Polsce stosuje się głównie metodę odwróconej osmozy do podczyszczania odcieków. Badania i doświadczenia naukowców oraz technologów wskazują jednak, iż stosowanie odwróconej osmozy w długim horyzoncie czasowym nie rozwiązuje problemu utylizacji odcieków składowiskowych, a nawet może go pogłębiać poprzez zawracanie koncentratu na kwaterę. Jednym z możliwych rozwiązań jest zastosowanie Zaawansowanych Procesów Utleniania (w tym elektrochemicznego utleniania, EO) do degradacji związków organicznych. EO pozwala na skuteczne usuwanie zanieczyszczeń nieulegających biodegradacji i ma następujące zalety w porównaniu z innymi konwencjonalnymi procesami: wysoka skuteczność usuwania MZ, ograniczenie biotoksyczności, niewielkie rozmiary reaktora oraz dobra skalowalność i modułowość systemu (Pierpaoli i in., 2021). Z tego punktu widzenia atrakcyjną technologią utylizacyjną jest utlenianie elektrochemiczne substancji organicznych (*ang. electrochemical oxidation*, EO), czy jonów amonowych na powierzchni elektrod metalicznych i półprzewodnikowych. Domieszkowany borem nanokrystaliczny diament (*ang. Boron Dimond Dopped*, BDD) jest wydajnym materiałem półprzewodnikowym do zastosowania w wytwarzaniu elektrod do procesów rozkładu i mineralizacji niebezpiecznych i tzw. „trudnych” mikrozanieczyszczeń w różnego typu matrycach środowiskowych (ścieków, odcieków składowiskowych, czy wód opadowych, technologicznych itd.). Struktura BDD umożliwia efektywne przeprowadzanie reakcji utleniania co prowadzi do mineralizacji trudnoodegradowalnych zanieczyszczeń. Jest to możliwe ze względu na szersze okno elektrochemiczne oraz wysoką odporność chemiczną BDD w stosunku do dotychczas stosowanych elektrod ołowiowych czy grafitowych. Wytworzenie i zastosowanie elektrod diamentowych do utylizacji elektrochemicznej mikrozanieczyszczeń w różnych matrycach środowiskowych jest innowacyjnym podejściem.

2. Wstęp teoretyczny

2.1 Charakterystyka chemiczna i wpływ środowiskowy wybranych modelowych mikrozanieczyszczeń

Obecnie nadrzędnym celem działań w zakresie gospodarki wodno-ściekowej na całym świecie jest ochrona ilości i jakości zasobów wodnych (Kreuzinger 2013). W ostatnich latach zwraca się szczególną uwagę na identyfikowane w ekosystemach wodnych mikrozanieczyszczenia (w zakresach stężeń od kilku ng/L do kilku µg/L). Do mikrozanieczyszczeń (ang. *micropollutants* lub *emerging contaminants*) zalicza się szeroki wachlarz związków antropogenicznych takich jak np. pestycydy, farmaceutyki, lotne związki organiczne (VOCs), metale i półmetale, hormony, produkty higieny osobistej, detergenty oraz plastyfikatory (Pierpaoli i in., 2021). Większość z wymienionych grup związków ujawnia charakter toksyczny (nawet w śladowych stężeniach) w stosunku do różnych gatunków fauny i flory. Ponadto, wymienione związki mogą ulegać bioakumulacji w tkankach organizmów zwierząt oraz ludzi, są trudnobiodegradowalne, co wzmacnia ich trwałość w środowisku (Kudlek i Dudziak, 2017). W tabeli 2.1.1 przedstawiono modelowe mikrozanieczyszczenia identyfikowane w środowisku wraz z ich charakterystyką fizyczną i chemiczną.

Tabela 2.1.1. Charakterystyka fizyczna i chemiczna wybranych mikrozanieczyszczeń

| MIRKOZANIECZYSZCZENIE | | | | | | |
|---|---|-----------------------|---|--|------------------|----------------------|
| Parametr/ Jednostka | DIC | SMX | CAR | PFOA | PFOS | BP A |
| Masa molowa [g/mol] | 296,14 | 253,29 | 236,27 | 414,07 | 500,13 | 228,29 |
| Rozpuszczalność w wodzie w tem 25 °C [mg/L] | 2,37 | 610 | 18 | 9500 | 680 | 120 |
| Punkt wrzenia przy ciśnieniu 760 mmHg [°C] | 412 | 482 | 411 | 189 | 133 | 360 |
| Punkt topnienia [°C] | 283-285 | 167 | 189-192 | 45-50 | 400 | 158 |
| Opis fizyczny (temperatura pokojowa, ciśnienie atmosferyczne) | biały lub prawie biały, krystaliczn y proszek | żółtobiały proszek | biały lub prawie biały, krystaliczny proszek | Biały proszek/ woskowa biała bryła | Biały proszek | Biały prosze k |

Skróty: DIC – diklofenak, SMX – Sulfametoksazol, CAR – karbamazepina, PFOA - kwas perfluorooktanowy, PFOS - Sulfonian perfluorooktanu, BPA - Bisfenol A

W Polsce miejskie oczyszczalnie ścieków nie są przystosowane do usuwania mikrozanieczyszczeń, co skutkuje tym, że związki te najczęściej w postaci niezmienionej lub nieznacznie zmienionej przedostają się do odbiornika (ekosystemów wodne). Należy zaznaczyć, że zaistnienie biologicznego lub fizykochemicznego rozkładu mikrozanieczyszczeń, skutkuje często powstawaniem niebezpiecznych produktów ubocznych, które wykazują wyższą szkodliwość dla środowiska niż związek macierzysty (Kudlek i Dudziak, 2017).

Farmaceutyki takie jak Diklofenak - DIC, Sulfomataxazol-SMX, czy Karbamazepina-CAR są jednymi z najczęściej stosowanych leków na świecie. Dlatego też ich powszechna identyfikacja w ekosystemach wodnych nie jest zaskakująca (Szymonik i Lach, 2012). Diklofenak (niesteroidowy lek przeciwzapalny) wykazuje ostrą toksyczność wobec zooplanktonu i fitoplanktonu, ponadto jest trwały w środowisku wodnym. Przykładowo: pstrąg tęczowy podczas długotrwałej ekspozycji na ten związek doznaje poważnych uszkodzeń nerek oraz skrzel (Mehinto i in., 2010). Sulfametaxozol jest najmniej efektywnie usuwanym antybiotykiem w miejskich

oczyszczalniach ścieków, a przy długotrwałej ekspozycji ryb na omawiany związek (nawet w niskich stężeniach) występują u nich zmiany fizjologiczne i genetyczne (Yang i in., 2020). Z kolei karbamazepina stanowi poważne zagrożenie dla owadów bantosowych, a co najważniejsze, jest coraz częściej identyfikowana w wodzie pitnej i może powodować zaburzenia endokrynologiczne, indukcję oporności na antybiotyk oraz bezpłodność (Hai i in., 2018). Kwas perfluorooktanowy (PFOA) i sulfonian perfluorooktanu (PFOS) są bardzo trwałe w środowisku, akumulują się w organizmach i mogą powodować między innymi raka (kwas perfluorooktanowy), uszkodzenia wątroby oraz być przyczyną niskiej wagi urodzeniowej niemowląt. Badania na zwierzętach wykazały, że ekspozycja na kwas perfluorooktanowy i sulfonian perfluorooktanu powoduje zaburzenia funkcji układu immunologicznego, zaburzenia rozwoju gruczołu sutkowego oraz otyłość. Z kolei Bisfenol A, który jest stosowany głównie do produkcji żywic epoksydowych i tworzyw sztucznych z poliwęglanu, wpływa negatywnie na wzrost, reprodukcję i rozwój organizmów wodnych.

Podsumowując można stwierdzić, zgodnie ze stanowiskiem Komisji Europejskiej i innych organizacji, że istnieje potrzeba monitoringu mikrozanieczyszczeń na poziomie europejskim. Ponadto należy zbadać i opracować możliwości modernizacji wybranych oczyszczalni ścieków komunalnych poprzez zastosowanie bardziej zaawansowanych technologii, które będą w stanie usunąć szeroki zakres mikrozanieczyszczeń przy poniesieniu racjonalnych kosztów.

2.2 Zaawansowane procesy utleniania (AOP)

Chemiczne utlenianie jest metodą pozwalającą na mineralizację substancji organicznych zawartych w ściekach, odciekach do CO_2 oraz H_2O , zwiększa również podatność na biodegradację organicznych substancji inertnych, które następnie mogą zostać usunięte w biologicznym procesie oczyszczania (Renou i in., 2008). Chemiczne utlenianie wykorzystywane jest również do usuwania resztkowych stężeń zanieczyszczeń (mikrozanieczyszczeń) w przypadku, gdy wymagany jest bardzo wysoki stopień ich usunięcia (Miksch, 2009). Jako substancje utleniające używano od wielu lat: chlor, podchloryn wapniowy, nadmanganian potasu, ozon (Szyc, 2003). Obecnie częściej stosowane są zaawansowane procesy utleniania w skrócie AOP (z ang. *Advanced Oxidation Processes*). Efektywność tych procesów wynika ze zwiększonej szybkości utleniania zanieczyszczeń na skutek wytworzenia wysoko reaktywnych rodników hydroksylowych (OH^\bullet), powstających z dodawanych związków utleniających. Zaletą rodników hydroksylowych jest niska specyficzność w stosunku do związków organicznych i wysoki potencjał utleniający ($E^\circ=2,80\text{ V}$), a zatem jest w stanie szybko utlenić wiele opornych cząsteczek (Surmacz-Górska, 2001, Miksch, 2009). Kinetyka procesów AOP zależy od stężenia i rodzaju substancji inertnych, temperatury, oraz obecności wolnych rodników (Kurniawan i in., 2006). Generalnie, zaawansowane procesy utleniania dzieli się na dwie grupy (Karolewski., 2015; Surmacz-Górska, 2001; Wiszniowski i in., 2006):

- A. Chemiczne utlenianie,
 - o Ozonowanie (O_3) przy wysokim odczynie ($\text{pH}>8,5$);
 - o Ozonowanie (O_3) + nadtlenek wodoru (H_2O_2);
 - o Ozonowanie (O_3) + katalizator;
 - o Reakcja Fentona;
 - o Utlenianie w warunkach nadkrytycznych (ang. Supercritical water oxidation – SCWO);
 - o Mokre utlenianie powietrzem (ang. Wet air oxidation-WAO);
 - o **Utlenianie elektrochemiczne**
- B. Fotochemiczne utlenianie, wspomagane fotolizą:
 - o Fotokataliza UV;
 - o Utlenianie ozonem wspomagane fotolitycznie (O_3/UV);
 - o Utlenianie nadtlakiem wodoru wspomagane fotolitycznie ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$);
 - o Utlenianie ozonem i nadtlakiem wodoru wspomagane fotolitycznie ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$);
 - o Utlenianie odczynnikiem Dentona wspomagane fotolitycznie;

o Utlenianie fotokatalityczne (UV/TiO₂);

Przykładowo, utlenianie odczynnikiem Fentona (w stosunku molowym Fe²⁺:H₂O₂ = 1:10), który jest często stosowany dla odcieków zapewniało 70–85% efektywność usuwania ChZT, natomiast redukcja toksyczności była nieznaczna (Cotman i Gotvajn, 2010). W przypadku procesu Fentona wspomaganego fotolitycznie uzyskuje się zwiększoną szybkość utleniania związków organicznych. Podczas prowadzonych badań przez Primo i in. (2008) nad procesem Fentona wspomaganym fotolitycznie (UV/Fe²⁺/H₂O₂) stwierdzono, iż jest to jedna z najskuteczniejszych metod, pozwalająca na 78% redukcję ChZT z odcieków składowiskowych, w porównaniu z innymi badanymi procesami (UV/Fe²⁺/H₂O₂>Cu²⁺/H₂O₂>Fe²⁺/H₂O₂>UV/H₂O₂>UV). Pozwala także na całkowite usunięcie barwy, bez obecności H₂O₂w odpływie.

Oprócz odczynnika Fentona, w ostatnich latach ozon jest jednym z najczęściej stosowanych, a jednocześnie najsilniejszym utleniaczem (potencjał utleniający - E° = 2,07 V) (Kurniawan i in., 2006). Wolne rodniki hydroksylowe powstające podczas ozonowania w środowisku zasadowym, powodują utlenianie związków organicznych, ale może dojść również do ich rozkładu pod wpływem samego ozonu (Surmacz-Górska, 2001). Badania przeprowadzone przez Calli i in. (2005) wskazują, iż przy dawce ozonu równiej 3 g O₃/dm³ dla odcieków o początkowym stężeniu ChZT = 5850 mg O₂/dm³, można usunąć 85% substancji organicznej. Silva i in. (2004) dla różnych dawek ozonu (od 0,1 do 3 g O₃/dm³), uzyskali efektywność usuwania ChZT w granicach od 2,5 do 48%, natomiast w odniesieniu do barwy, stopień jej redukcji wahał się od 36 do 87%. Ozonowanie wspomaganie fotolitycznie pozwala również uzyskać wysokie efekty. Stosując dawkę ozonu 1,6 g O₃/g ChZT można uzyskać 80% redukcję ChZT (Surmacz-Górska, 2001). Zastosowanie łącznie ozonu i nadtlenu wodoru pozwala na 90% efektywność usuwania materii organicznej (Renou i in., 2008). Stosując wspomaganie fotolityczne utlenianie nadtlakiem wodoru można uzyskać w biologicznie oczyszczonych odciekach od 60 do 95% usunięcia ChZT oraz od 85 do 90% redukcję adsorbowlanych związków chloroorganicznych (AOX) (Surmacz-Górska, 2001). W badaniach prowadzonych nad procesem H₂O₂/UV uzyskano zdecydowany wzrost stosunku BZT₅/ChZT od 0,1 do 0,45 (Qureshi i in., 2002).

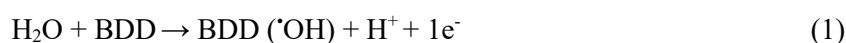
Utlenianie fotokatalityczne polega na wybiciu elektronu z pasma walencyjnego na pasmo przewodnictwa katalizatora, którym jest najczęściej dwutlenek tytanu - TiO₂. Wybicie elektronu na pasmo przewodnictwa i powstanie dodatnio naładowanej „dziury” w paśmie walencyjnym następuje pod wpływem napromieniowania katalizatora promieniami UV o energii równej lub wyższej od różnicy energii ΔE między pasmami walencyjnymi i przewodnictwa (Surmacz-Górska, 2001).

Ze względu na rosnący niedobór zasobów wody pitnej na całym świecie oraz wiele zanieczyszczeń, generowanych przez rolnictwo, przemysł i gospodarstwa domowe, które są odprowadzane do wód naturalnych, jest bardzo ważne i pilne opracowanie skutecznej ochrony wód powierzchniowych i podziemnych. W tym celu należy wybrać strategię umożliwiającą z technicznego i ekonomicznego punktu widzenia oczyszczanie ścieków surowych, ale również ich doczyszczanie po np. biologicznych procesach oczyszczania, przed ich odprowadzeniem do środowiska w celu ograniczenia wprowadzania mikrozanieczyszczeń. Podejście to wynika z faktu, iż łatwiej oczyszcza się ścieki niż później rekultywuje wody ich odbiornika (ze względu na ilość). Zgodnie z tym podejściem opracowanie efektywnej, ekologicznej, ekonomicznej i, jeśli to możliwe, łatwej w obsłudze i niedrożej metody na potrzeby odzysku wody jest wyzwaniem technologicznymi.

Metody AOP stanowią bardzo wydajne technologie remediacji wód i ścieków zawierających trwałe zanieczyszczenia organiczne. Jednak AOP mają wspólną wadę, którą jest znaczące zapotrzebowanie na energię elektryczną, do urządzeń takich jak ozonatory, lampy UV, ultradźwięki, co często znacząco podwyższa koszt oczyszczania ścieków czy odcieków. Na przykład w przypadku całkowitej mineralizacji zanieczyszczeń oraz usunięcia toksyczności odcieków należy stosować wysokie dawki utleniaczy, co również podnosi koszty (Silva i in., 2004). Należy również zwrócić uwagę, iż niektóre produkty pośrednie utleniania mogą zwiększyć toksyczność odcieków. Dlatego też w realizowanym projekcie przyjęto metodę elektrochemicznego utleniania. W przeciwieństwie do innych procesów elektrolizacji (EO) jest metodą, w której nie występują dodatkowe reagenty i produkty uboczne (jak np. osad itp.), czyli jest to metoda o najmniejszym wpływie na środowisko. Jednocześnie należy podkreślić, iż w trakcie procesu następuje rozkład związków

organicznych niebiodegradowalnych, a w przypadku powstawania produktów charakteryzują się niższą toksycznością (Wilk i in, 2021, w recenzji).

Zastosowanie EO do oczyszczania ścieków za pomocą anod BDD zostało opisane w wielu pracach (m in. Ukundimana i in. 2018; Zhuo i in. 2020; Panizza i in. 2008). Zgodnie z modelem Comninellisa w degradacji związków organicznych w odciekach za pomocą anod BDD pośredniczą głównie rodniki hydroksylowe poprzez bezpośrednie i/lub pośrednie utlenianie. W przypadku bezpośredniego utleniania zanieczyszczenie najpierw ulega fizycznej adsorpcji na powierzchni anody, a następnie jest utleniane za pośrednictwem bardzo reaktywnych, krótkotrwałych rodników hydroksylowych (zachodzi to poniżej potencjału reakcji wydzielania tlenu na anodach) (Abdelhay i in. 2020; Linares-Hernández 2010). Proces pośredniego utleniania jest konsekwencją adsorpcji rodników hydroksylowych w na powierzchni anody (rodniki powstające w reakcji wyładowania wody (Wilk i in. 2019), co pokazują równania 1–2.



W pośrednim utlenianiu anodowym mogą również pośredniczyć elektrogenerowane w próbce środki utleniające, takie jak podchloryn, chlor, ozon lub nadtlenek wodoru (Abdelhay i in., 2020). Jak wskazano w literaturze, aktywny chlor najpierw usuwa N-NH_4^+ (Urriaga i in. 2012; Yao i in. 2019). Następnie, jeśli w odciekach występuje nadwyżka zawartości aktywnego chloru, następuje intensywne utlenianie związków organicznych.

2.3 Charakterystyka elektrod diamentowych domieszkowanych borem

Elektrody diamentowe domieszkowane borem (BDD) są wytwarzane w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganego plazmą mikrofalową (MWPACVD). Domieszkowanie atomami boru odbywa się in-situ podczas wzrostu warstwy. Naturalny jak i syntetyczny diament jest materiałem półprzewodnikowym o bardzo szerokiej przerwie energetycznej $E_g = 5,45$ eV. Dla potrzeb realizacji zastosowań, elektronicznych, optoelektronicznych czy chemicznych. Ważnym elementem jest typ domieszkowania oraz poziom jego koncentracji w warstwie diamentowej. Domieszkowanie będzie miało wpływ na szereg parametrów takich jak: przewodnictwo elektryczne, stałe optyczne, parametry elektrochemiczne itp., a także na samą morfologię i chemiczną kompozycję warstw diamentowych (Bogdanowicz i in. 2013a; Gajewski i in. 2009; Wu i in. 2006). Typową domieszką do uzyskania przewodnictwa typu *p* jest bor, który indukuje pasmo akceptorowe nieznacznie powyżej pasma walencyjnego na poziomie 0,37 eV (Collins and Williams 1971). To pasmo jest dostępne dla elektronów z pasma walencyjnego. Kiedy elektron z pasma walencyjnego przechodzi do pasma powstałego wskutek domieszkowania powstają dziury, w wyniku czego powstaje przewodnictwo.

Elektrody BDD posiadają szereg zalet takich jak przewodnictwo elektryczne od półprzewodnikowego do metalicznego, są wysoce odporne i stabilnie chemicznie, dzięki czemu mogą pracować w warunkach o mocno podwyższonej agresywności. Najistotniejszym parametrem elektrochemicznym charakteryzującym daną elektrodę jest potencjałowe okno pracy, czyli zakres potencjału, w którym nie następuje rozkład wody na wodór i jony wodorotlenowe. Standardowe elektrody z mikrokrystalicznego diamentu posiadają szerokie okno elektrochemiczne od -1,25 V do +2,3 V w porównaniu do standardowej elektrody wodorowej (SHE) (Swain 1994; Swain and Ramesham 1993; Vinokur i in. 1996; Martin i in. 1996). To sprawia, że na anodach diamentowych domieszkowanych borem uzyskuje się prawie całkowitą mineralizację materii organicznej przy bardzo wysokich wydajnościach prądowych.

Diament syntezowany w reaktorze plazmowym CVD jest z terminowany zakończeniami H, pod warunkiem odpowiedniego schłodzenia w atmosferze wodoru. Skutkuje to hydrofobową powierzchnią wykazującą kąty kontaktu z wodą tak wysokie jak $\sim 90^\circ$. Powierzchnia zakończona H jest często stabilna w powietrzu przez kilka miesięcy, jednak z czasem będzie się powoli utleniać, stając się bardziej hydrofilowa.

Zawartość niediamentowych faz (NDC) w BDD wpływa na zawężenie potencjałowego okna pracy, a także większych prądów tła. Obecność NDC może również zmienić sposób, w jaki elektroda zachowuje się wobec różnych systemów redoks, zwłaszcza te, które są wrażliwe na powierzchnię. Ilość fazy sp^2 może hamować ale także przyspieszać elektrochemiczne utlenianie związków organicznych.

Uważa się, że w elektrodach diamentowych domieszkowanych borem utlenianie ChZT odbywa się głównie poprzez wytwarzane silnie utleniające rodniki hydroksylowe, podczas gdy usuwanie amoniaku następuje poprzez utlenianie za pomocą elektrogenerowanego aktywnego chloru. W związku z tym usuwanie ChZT można zwiększyć, pracując w kwaśnym pH, ponieważ zmniejszyłoby to stężenie jonów CO_3^{2-} i HCO_3^- , związków, które są zawsze obecne w ściekach. Jony te są skutecznymi zmiataczami rodników OH^\cdot , a zatem mogą zmniejszać szybkość utleniania ChZT (Cossu i in. 1998).

W pracy Marco Panizza i Carlos A. Martinez-Huitle (Panizza and Martinez-Huitle 2013) dokonano porównania elektrod takich jak trójskładnikowego tlenku Ti–Ru–Sn, PbO_2 i BDD do elektrochemicznego utleniania odcieków składowiskowych. Autorzy prowadzili elektrolizę przy stałym prądzie 2A przez 8 godzin. Uzyskane wyniki wykazały, że zanieczyszczenia organiczne obecne w ściekach zostały tylko częściowo utlenione. Stosując anodę PbO_2 , amon i barwnik zostały całkowicie usunięte po 8 godzinach, ale obecne było resztkowe ChZT ze względu na tworzenie się półproduktów, które są trudne do utlenienia. Natomiast, anoda BDD zapewnia całkowite usunięcie ChZT, koloru i amonu dzięki elektrogeneracji rodników hydroksylowych z wody.

Zhao i in. (Zhao i in. 2010) badali kombinację obróbki biochemicznej i elektrochemicznego utleniania na elektrodzie BDD. Autorzy wykazali występowanie efektu synergistycznego przy takim utlenianiu, jednakże wartość BOD_5/COD wzrosła z 0,016 do 0,51. Fernandes i in. (Fernandes i in. 2012) donieśli o anodowym utlenianiu wstępnie oczyszczonego biologicznie odcieku na elektrodzie BDD. Opisano również wpływ rozcieńczenia LL i zastosowanego natężenia prądu na proces elektrochemicznego utleniania. Na podstawie dostępnych danych przypuszcza się, że elektrody BDD mogą potencjalnie degradować różne mikrozanieczyszczenia obecne w LL. Ponadto, ze względu na wysokie stężenie Cl^- w LLs, podejrzewano również efektywne utlenianie jonów amonowych do gazowego azotu i/lub azotanów (Cabeza i in. 2007).

3. Cel i zakres projektu

Celem projektu było opracowanie technologii DIAOPS do usuwania mikrozanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych i odciekach składowiskowych przy użyciu zawansowanych procesów utleniania na elektrodach diamentowych.

Wymieniony cel w pełni wpisuje się w ***RPS Ekoefektywne Pomorze 2020*** w cele operacyjne z SRWP: Bezpieczeństwo i efektywność energetyczna oraz dobry stan środowiska:

- Wsparcie przedsięwzięć z zakresu efektywności energetycznej (Utlenianie na elektrodach diamentowych jest wysoce sprawne energetycznie co przyczyni się do zwiększenia efektywności energetycznej oczyszczalni ścieków oraz składowisk odpadów.)
- Rozwój systemów odbioru i oczyszczania ścieków komunalnych oraz wód opadowych i roztopowych (Utlenianie mikrozanieczyszczeń to kolejny, 4 stopień oczyszczania ścieków komunalnych)
- Rozwój kompleksowych systemów zagospodarowania odpadów komunalnych (Zastosowanie technologii utleniania na diamentcie to nowe podejście umożliwiające zagospodarowanie odcieków ze składowisk komunalnych)

Ponadto, opracowana technologia DIAOPS wpisuje się w:

- ✓ ***Priorytet 2.1. Ograniczenie zagrożeń naturalnych*** ponieważ projekt ma na celu ochronę życia i zdrowia oraz ochronę dóbr materialnych na obszarach zabudowanych.
- ✓ ***Działanie 3.1.1. Ograniczanie emisji zanieczyszczeń do wód w zlewniach, poprawa jakości wód RSP*** dotycząc Obszarów Strategicznej Interwencji: Obszarów aglomeracji ściekowych niespełniających wymagań akcesyjnych oraz terenów poza aglomeracjami ściekowymi.

Stosowanie elektrod diamentowych, które pozwalają chronić środowisko i przyczyniają się do zrównoważonego rozwoju gospodarowania jego zasobami, w wyniku usuwania mikrozanieczyszczeń niebezpiecznych dla zdrowia i życia organizmów żywych ze ścieków przemysłowych, oraz bytowo - gospodarczych zrzucanych do rzek czy też Morza Bałtyckiego wpisywał się w **Priorytet II i IV Strategii działania WFOŚiGW w Gdańsku na lata 2013-2016 z perspektywa do 2020 r.**

Ponadto uzyskane wyniki badań są zgodne celami **strategii działania Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Gdańsku na lata 2021-2024 z perspektywą do 2027 (Priorytet I – Adaptacja do zmian klimatu, ochrona wód i gospodarka wodna i III - Gospodarka o obiegu zamkniętym, w tym gospodarowanie odpadami) (2020). I znakomicie wpisują się w Krajowe Inteligentne Specjalizacje KIS 7 - Gospodarka o obiegu zamkniętym.**

W projekcie została opracowana technologia (DIAOPS) utleniania elektrochemicznego na elektrodach diamentowych domieszkowanych borem (*ang. Boron Doped Diamond, BDD*) o różnym stężeniu domieszkowania borem jako wstępny etap utylizacji odcieków przed zrzutem ich do kanalizacji miejskiej oraz IV etap oczyszczania ścieków. Z tego powodu szczególną uwagę zwrócono na sprawność elektrochemicznego utleniania materii organicznej oraz azotu amonowego w badanych próbkach odcieków składowiskowych i ścieków oczyszczonych. Wskaźnikiem skuteczności metody był również poziom redukcji mikrozanieczyszczeń takich jak: bisfenol A (BPA, plastyfikator), diklofenak sodu (niesteroidowy lek przeciwzapalny), sulfometaksazol (antybiotyk), trimetoprim (antybiotyk), kwas perfluorooktanowy (PFOA), sulfonian perfluorooktanu (PFOS) (związki powierzchniowo czynne). Technologia DIAOPS została dostosowana do tzw. funkcji „plug and play” jako okresowo funkcjonujący moduł, gdyż nie wymaga wpracowania ani specjalnego dostosowywania istniejących instalacji. Nie jest ona również wrażliwa na zmiany jakości i ilości ścieków. Elastyczność tego rozwiązania daje zatem nieograniczone możliwości zastosowania DIAOPS, np. w oczyszczaniu wód opadowych, ścieków przemysłowych, czy usuwaniu mikrozanieczyszczeń z komunalnych ścieków oczyszczonych (czwarty stopień oczyszczania).

Reasumując zastosowanie technologii DIAOPS, przyczyni się do ograniczenia negatywnego wpływu zrzutu odcieków (jak i potencjalnie innych ścieków) na środowisko, a także na zdrowie ludzkie. Oprócz w/w aspektów socjoekonomicznych, wdrożenie proponowanego rozwiązania w perspektywie długoletniej poprawi jakość sektorów gospodarki związanych z turystyką i rybołówstwem, oraz podniesienie jakości życia mieszkańców regionu.

4. Podsumowanie i wnioski

W ostatnich latach rozwój gospodarczy, w tym rozwój przemysłu, związany jest ściśle ze wzrostem emisji substancji antropogenicznych, a w szczególności nowopojawiających się zanieczyszczeń środowiska (ang. *new emerging contaminants*). Związki te są ważnym czynnikiem stresogennym dla ekosystemów wodnych, ponieważ ich obecność - nawet przy bardzo niskich stężeniach (poniżej $\mu\text{g/L}$) - może powodować poważne zagrożenia toksykologiczne. Istotną grupę MZ stanowią **farmaceutyki** - substancje chemiczne, szeroko stosowane w medycynie ambulatoryjnej i szpitalnej, lecznictwie weterynaryjnym, a także w rolnictwie. Z tego względu, pomimo że obecnie w Unii Europejskiej nie ma wymagań dotyczących usuwania farmaceutyków ze ścieków, zgodnie ze stanowiskiem Komisji Europejskiej (Sprawozdanie Komisji Europejskiej dla Parlamentu Europejskiego i Rady z 26.02.2019) i wielu innych organizacji, **istnieje potrzeba opracowywania metod ich redukcji**, a także zbadania możliwości modernizacji wybranych oczyszczalni ścieków komunalnych poprzez zastosowanie bardziej zaawansowanych technologii, które będą w stanie usunąć szeroki zakres MP przy racjonalnych kosztach. Dodatkowo zgodnie z zaleceniami Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 01.02.2018 w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi COM/2017/0753 final - 2017/0332 (COD) wskazano limity stężeń dla mikrozanieczyszczeń m.in. **związków perfluorowanych:** perfluorooktanosulfonian (PFOS) – 0,4 $\mu\text{g/L}$, kwas perfluorooktanowy (PFOA) – 4 $\mu\text{g/L}$. Związki te pojawiają się w wodach gruntowych głównie w wyniku zanieczyszczenia gleby pianami gaśniczymi, ale mogą być również skutkiem punktowych zanieczyszczeń przemysłowych lub mogą pochodzić z produktów zawierających materiały wodo- lub tłuszczoodporne, takich jak pokryte teflonem garnki, papier tłuszczoodporny, czy niezatrzymujący brudu sprzęt do uprawiania sportów na wolnym powietrzu. PFOS i PFOA są toksycznymi substancjami trwałymi, wykazującymi zdolność do bioakumulacji. Pomimo tego nadal brakuje technologii do ich utylizacji.

Obecnie wdrażane technologie oparte są głównie na technice ozonowania i adsorpcji na węglu aktywnym i zostały zarekomendowane na podstawie licznych badań, w związku z wysoką efektywnością usuwania MZ, prostotą technologii i racjonalnymi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi. Jednocześnie należy podkreślić, iż te technologie nie są bez wad. W przypadku technologii ozonowania może dochodzić do niekompletnej degradacji MZ oraz do generacji bardziej szkodliwych produktów ubocznych, co wymaga kolejnego stopnia oczyszczania. Dodatkowo ozonowanie jest też procesem wysoce energetycznym. Z kolei w przypadku technologii węgla aktywnego wymagana jest regularna wymiana filtrów z granulowanym węglem aktywnym (ang. *granulated activated carbon*, GAC), natomiast w przypadku sproszkowanego węgla aktywnego (ang. *powdered activated carbon*, PAC) osad musi zostać spalony, a produkcja i regeneracja węgla aktywnego powoduje emisję gazów cieplarnianych generujący istotny ślad węglowy. W odpowiedzi na powyższe problemy z uwagi na wysoki stopień usuwania mikrozanieczyszczeń (**średnio na poziomie 89,12 %** w skali laboratoryjnej i sięgający do **73,75%** w skali pół-technicznej) **technologia DIAOPS jest konkurencyjnym alternatywnym rozwiązaniem do obecnie wdrażanych technologii**. Proces elektrochemicznego utleniania (ang. *electrochemical oxidation* EO) jest to proces, który obejmuje wytwarzanie wysoce reaktywnych rodników, w tym rodników hydroksylowych. Rodniki te charakteryzują się bardzo wysokim potencjałem redoks (2,8 V) i zdolne są do szybkiego i nieselektywnego utleniania wielu związków organicznych do ditlenku węgla i wody. Rodnik hydroksylowy jako nieselektywny utleniacz jest w stanie łatwo modyfikować lub rozkładać prawie wszystkie chemicznie odporne związki organiczne i przekształcać je w mniej szkodliwe produkty pośrednie, a także skutecznie dezynfekować ścieki. Jest to technologia przyjazna środowisku ze względu na wykorzystanie przepływu elektronów, które są poniekąd **“zielonym**

odczynnikiem”, nieprodukującym niebezpiecznych produktów ubocznych, a także nie wymagającym użycia odczynników chemicznych do degradacji zanieczyszczeń.

Ponadto, MZ pochodzenia antropogenicznego najczęściej nie są całkowicie rozkładane biologicznie, a ich transformacja związana jest ze zjawiskiem kometabolizmu oraz współdziałaniu określonych grup mikroorganizmów. Poszukiwaniu nowych, bardziej skutecznych, metod usuwania MZ ze środowiska powinna zawsze towarzyszyć ewaluacja toksyczności powstałych produktów. Produkty transformacji niektórych zanieczyszczeń mogą być bardziej toksyczne w stosunku do organizmów wskaźnikowych niż substancje macierzyste. **Na podstawie uzyskanych wyników badań dot. technologii DIAOPS zauważono niższą toksyczność cieczy poprocesowej, co jest pozytywnym dodatkowym aspektem tej technologii.**

Dlatego też zbadane w projekcie rozwiązanie stanowi podstawę efektywnej, racjonalnej inwestycyjnie i eksploatacyjnie technologii usuwania MZ w ramach **IV stopnia oczyszczania ścieków. Technologia DIAOPS zapewnia redukcję zagrożeń wynikających z obecności w oczyszczonych ściekach substancji pochodzenia antropogenicznego**, które nawet w bardzo niskim stężeniu stanowią istotne źródło negatywnego wpływu na organizmy żywe.

5. Efekt ekologiczny

Najważniejszym efektem ekologicznym projektu jest **opracowana metoda oczyszczania/podczyszczania ścieków (w tym ścieków komunalnych, przemysłowych i wód opadowych), której wdrożenie pozwoli na uzyskanie wysokiego stopnia redukcji wybranych mikrozanieczyszczeń (PFOA, PFOS, Karbamazepina, Bisfenol A, Diklofenak sodu, Sulfametoksazol)**, do wartości odpowiadających wymaganiom zarówno polskim, jak i unijnym bez generowania uciążliwych produktów ubocznych. Technologia DIAOPS pozwala uzyskać wysoką efektywności usuwania związków organicznych wyrażonych jako ChZT i BZT₅ oraz redukcję azotu amonowego, ale przede wszystkim co było głównym założeniem projektu analizowanych mikrozanieczyszczeń, w tym eliminacji substancji priorytetowych, co stanowi wypełnienie zapisów Ramowej Dyrektywy Wodnej (RDW) oraz Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej. Efektywność usuwania ChZT osiągnięto na poziomie 94% w matrycy odcieków składowiskowych, a 75% w matrycy ścieków oczyszczonych. Ponadto efektywność usuwania modelowych mikrozanieczyszczeń była na poziomie 92,11% w odciekach składowiskowych i 87,63% w ściekach oczyszczonych (w skali laboratoryjnej).

Usunięcie mikrozanieczyszczeń np. związków endokrynnie czynnych ze ścieków czy odcieków odprowadzanych do środowiska, zredukuje ich negatywny wpływ na fizjologię rozrodu bezkręgowców morskich Zatoki Gdańskiej, a usunięcie związków przeciwbakteryjnych (antybiotyki, biocydy itp.) ograniczy ich wpływ na bakteriocenozę, a tym samym wyeliminuje możliwość indukcji i przenoszenia cech lekooporności. Towarzysząca tym procesom jednoczesna dezynfekcja ścieków zapewni ponadto odpowiednią jakość sanitarną kąpielisk.

Eliminacja ze ścieków oczyszczonych mikrozanieczyszczeń poprzez zastosowanie elektrochemicznego utleniania na anodach diamentowych, przyczynia się zatem do ograniczenia negatywnego wpływu zrzutu ścieków oczyszczonych na środowisko, a także na zdrowie ludzkie. Oprócz aspektów socjoekonomicznych, wdrożenie proponowanego rozwiązania poprawi jakość sektorów gospodarki związanych z turystyką i rybołówstwem. Efektem długoterminowym projektu jest możliwość podniesienia jakości życia mieszkańców regionu, w którym zostanie zastosowane to rozwiązanie poprzez poprawę walorów oraz stworzenie ekologicznych podstaw do zrównoważonego rozwoju regionu Morza Bałtyckiego. Jednocześnie technologia ta umożliwi zawracanie ścieków do powtórnego wykorzystania (np. jako woda technologiczna), co pozwala chronić zasoby wody pitnej.

Pod względem technologicznym elektrody diamentowe, są konkurencyjne w stosunku do obecnie stosowanych metod usuwania mikrozanieczyszczeń ze ścieków, ponieważ nie generują produktów ubocznych jak np. węgiel aktywny czy odwrócona osmoza. W przypadku elektrochemicznego utleniania na anodach BDD większość mikrozanieczyszczeń zostaje zmineralizowana do CO₂ i H₂O, a część mikrozanieczyszczeń zostaje rozłożona na związki o niższej toksyczności. Modułowość technologii DIAOPS pozwala na wykorzystanie jej jako rozwiązania na stałe związanego z obiektem, oraz jako technologię mobilną - oczyszczającą/podczyszczającą okresowo (np. poprzez wynajem modułu), co w znaczący sposób ogranicza koszty inwestycyjne i eksploatacyjne. Technologia DIAOPS sprawdzi się np. na terenach parków narodowych, krajobrazowych, gdzie są zaostrzone parametry jakości ścieków oczyszczonych, a nie ma dostępu do sieci kanalizacyjnej. Może również służyć jako obiekt tymczasowy podczas np. powodzi, awarii, trzęsienia ziemi, zorganizowanego szpitala polowego itp.

Podsumowując główne osiągnięcia technologii DIAOPS obejmują:

1. Zastosowanie metody DIAOPS prowadzi do skutecznej mineralizacji związków organicznych trudnorozkładalnych (w tym mikrozanieczyszczeń), przy jednoczesnym wspomaganiu dezynfekcji ścieków.
2. Mineralizacja zanieczyszczeń trudnorozkładalnych powoduje wzrost podatności ścieków/odcieków na biologiczne procesy oczyszczania; w wyniku stosowania metody DIAOPS następuje przede wszystkim pełna mineralizacja związków lub rozkład do węglowodorów, o krótkich łańcuchach węglowych, czyli do związków biodegradowalnych.

3. Metoda DIAOPS nie wymaga stosowania reagentów, a konserwacja elektrod odbywa się z wykorzystaniem naturalnych elektrolitów np. roztworu NaCl.
4. Nie powstają szkodliwe i uciążliwe produkty uboczne.
5. Metoda DIAOPS jako moduł może być wykorzystywana okresowo, gdyż nie wymaga wpracowania ani specjalnego dostosowywania istniejących instalacji, nie jest również wrażliwa na zmiany jakości i ilości ścieków; elastyczność tego rozwiązania daje nieograniczone możliwości zastosowania metody (np. w szpitalach polowych, laboratoriach, parkach narodowych itp.)
6. Istnieje możliwość instalacji DIAOPS w kanałach deszczowych w celu eliminacji substancji ropopochodnych i innych mikrozanieczyszczeń

Powyższe osiągnięcia pozwalają uzyskać złożony efekt ekologiczny, czyli ograniczenie wprowadzania do odbiorników mikrozanieczyszczeń wraz ze ściekami bytowymi i przemysłowymi. Daje możliwość odzysku wód technologicznych i wprowadzenie ich do ponownego obiegu. Ograniczenie wprowadzania farmaceutyków, środków powierzchniowo czynnych i wielu innych substancji zaliczanych do tzw. „wiecznych” związków chemicznych, z ang. *Forever Chemicals* do środowiska pozwoli ograniczyć lekooporność bakterii, która jest istotnym zagrożeniem dla zdrowia i życia ludzi.

W związku z powyższym projekt ten wpisuje się w pełni w nowe strategie i cele na poziomie krajowym i europejskim w tym: w cele strategiczne i operacyjne **Krajowych Inteligentnych Specjalizacji KIS 7 - Gospodarka o obiegu zamkniętym**. Ponadto osiągnięto cele postawione w nowej **Strategii działania Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Gdańsku na lata 2021-2024 z perspektywą do 2027 (Priorytet I – Adaptacja do zmian klimatu, ochrona wód i gospodarka wodna i III - Gospodarka o obiegu zamkniętym, w tym gospodarowanie odpadami) (2020)**.

Technologia DIAOPS pozwala chronić środowisko i zdrowie ludzi dzięki efektywnemu oczyszczaniu/podczyszczaniu ścieków bez generowania produktów ubocznych. Elastyczność tego rozwiązania zwiększa możliwości zastosowania metody (zwłaszcza jako elementu modułowego) i potwierdza jego wysoki potencjał wdrożeniowy. Jednocześnie metoda DIAOPS jest prosta w obsłudze, co istotnie może wpłynąć na jej szybkie rozpowszechnienie w kraju jak i na świecie. Podmiot, który zdecydowałby się wdrożyć tą metodę do własnego portfolio może być pewien, że zapewni ona konkurencyjność, ze względu na potencjalny duży rynek zbytu. W konsekwencji rozwój tej innowacyjnej technologii może przyczynić się nie tylko do poprawy jakości środowiska, ale również do wzrostu zatrudnienia w naszym regionie. Należy również zaznaczyć, iż dbałość o efektywną gospodarkę wodno-ściekową jest coraz częściej traktowane jest jako istotny czynnik rozwoju lokalnego (sposób na aktywizację gospodarczą, tworzenie nowych miejsc pracy oraz kreowanie pozytywnego wizerunku danego obszaru). Należy podkreślić, iż w trakcie prowadzenia badań (co nie było pierwotnym założeniem projektu) podjęto również współpracę z Ośrodkiem Readaptacji Stowarzyszenia Solidarni „PLUS” EKO „Szkola Życia” w Wandzinie, gdzie jakość ścieków jest zbliżona do ścieków szpitalnych (a tym samym zawiera wysokie stężenia farmaceutyków - nierozkładalnych biologicznie), które po procesie oczyszczenia wprowadzane są razem z substancjami inertnymi do gruntu. Badania prowadzone w ramach projektu na demonstratorze DIAOPS w warunkach operacyjnych pozwoliły uzyskać redukcję niektórych mikrozanieczyszczeń **aż do 77,11%** (w przypadku PFOA). Ośrodek Wandzinie znajduje się w otulinie lasu, bez dostępu do sieci kanalizacyjnej i gdzie planuje się zamontować instalację testową, prototypową DIAOPS do ścieków oczyszczonych przed odprowadzeniem ich filtrem gruntowym, po modernizacji oczyszczalni biologicznej, a tym samym nastąpi ograniczenie odprowadzania mikrozanieczyszczeń do wód gruntowych, które w ośrodku są źródłem wody pitnej.

6. Lista publikacji i doniesień konferencyjnych

PUBLIKACJE

Publikacje naukowe:

1. Barbara K. Wilk, Sylwia Fudala-Książek., Małgorzata Szopińska, Aneta Łuczkiwicz: Landfill leachates and wastewater of maritime origin as possible sources of endocrine disruptors in municipal wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, (2019), 26, (25) 25690-25701, doi: 10.1007/s11356-019-05566-4
2. Mattia Pierpaoli, Małgorzata Szopińska, Barbara K. Wilk, Michał Sobaszek, Aneta Łuczkiwicz, Robert Bogdanowicz, Sylwia Fudala-Książek, Electrochemical oxidation of PFOA and PFOS in landfill leachates at low and highly boron-doped diamond electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 403 (2021), 123606; 10.1016/j.jhazmat.2020.123606
3. Mattia Pierpaoli, Anna Dettlaff, Małgorzata Szopińska, Katarzyna Karpieńko, Maciej Wróbel, Aneta Łuczkiwicz, Sylwia Fudala-Książek, Robert Bogdanowicz, Simultaneous opto-electrochemical monitoring of carbamazepine and its electro-oxidation by-products in wastewater. [Journal of Hazardous Materials, 419, 126509. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126509>
4. Barbara K. Wilk, Małgorzata Szopińska, Aneta Łuczkiwicz, Michał Sobaszek, Ewa Siedlecka, Sylwia Fudala-Książek, Kinetics of the organic compounds and ammonium nitrogen electrochemical oxidation in landfill leachates at boron-doped diamond anodes (BDD/Si) *Materials* 2021, 14(17), 4971; <https://doi.org/10.3390/ma14174971>

Publikacje w recenzjach:

5. Barbara K. Wilk, Małgorzata Szopińska, Michał Sobaszek, Mattia Pierpaoli, Agata Błaszczuk, Aneta Łuczkiwicz, Sylwia Fudala-Książek, Electrochemical oxidation of landfill leachate using boron-doped diamond anodes: pollution degradation rate, energy efficiency and toxicity assessment [Journal of Cleaner Production, wysłano w 2021]

Publikacje branżowe

6. Sylwia Fudala-Książek, Aneta Łuczkiwicz, Przemysław Kowal, Małgorzata Szopińska, Karol Mazurkiewicz: Optymalizacja podczyszczania odcieków i ścieków, *Przegląd Komunalny*, 8 (2019), s.12-16

KONFERENCJE NAUKOWE

1. Barbara Wilk, Sylwia Fudala-Książek, Małgorzata Szopińska, Michał Sobaszek, Robert Bogdanowicz, Aneta Łuczkiwicz, Efficiency of pollutants removal from landfill leachates using Nb/BDD and Si/BDD anodic oxidation. 2nd IWA Polish Young Water Professionals Conference, Warszawa 12-14. 02.2020 r. (prezentacja: Małgorzata Szopińska)
2. Sylwia Fudala-Książek, Barbara Wilk, Małgorzata Szopińska, Michał Sobaszek, Robert Bogdanowicz, Aneta Łuczkiwicz, Macro- and Micropollutants Removal from Landfill Leachates using Nb/BDD and Si/BDD Anodic Oxidation. 11th Micropol & Ecohazard Conference, Seul (Korea Południowa) 20-24.10. 2019 r. (prezentacja: Sylwia Fudala-Książek)
3. Barbara Wilk, Małgorzata Szopińska, Aneta Łuczkiwicz, Sylwia Fudala-Książek, Advanced Methods for Micropollutants Removal from Wastewater, 10th Eastern European Young Water Professionals Conference, New Technologies in Water Sector; Zagreb, (Chorwacja) 7-12. 05. 2018 r. (prezentacja: Barbara Wilk)
4. Barbara Wilk, Małgorzata Szopińska, Aneta Łuczkiwicz, Sylwia Fudala-Książek, Potential Sources of Phthalates and Bisphenol A in Municipal Wastewater. 10th Eastern European Young Water Professionals Conference, New Technologies in Water Sector; Zagreb, (Chorwacja) 7-12. 05. 2018 r. (prezentacja: Barbara Wilk)

7. Literatura

Abdelhay, A.; Jum'h, I.; Albsoul, A.; Abu Arideh, D.; Qatanani, B. Performance of electrochemical oxidation over BDD anode for the treatment of different industrial dye-containing wastewater effluents. *J. Water Reuse Desalin.* 2020. 10.2166/wrd.2020.064.

Abella'n, M. N. Gebhardt, W. Schroder, H. Fr.: Detection and identification of degradation products of sulfamethoxazole by means of LC/MS and MSn after ozone treatment, *Water Science & Technology*, 58.9, 1803-1812, 2008.

Alharbi, S. K. Kang, J. Nghiem, L. D. van de Merwe J. P., Leusch, F. Price W. E.: Photolysis and UV/H₂O₂ of diclofenac, sulfamethoxazole, carbamazepine, and trimethoprim: Identification of their major degradation products by ESI-LC-MS and assessment of the toxicity of reaction mixtures. *Process Safety and Environmental Protection*, 112 (Part B), 222-234, 2017.

Alharbi, S. K. Price, W. E. Kang, J. Fujioka, T. Nghiem, L. D.: Ozonation of carbamazepine, diclofenac, sulfamethoxazole and trimethoprim and formation of major oxidation products, *Desalination and Water Treatment*, DOI: 10.1080/19443994.2016.1172986. 2016

Arokiaraj, M.C.; Menesson, E. Novel anti-inflammatory and immunomodulation effects of Rose on the endothelium in normal and hypoxic invitro conditions. *Angiol. e Cir. Vasc.* 2019, 15, 238–248.

Wilk, B K., Szopińska, M., Sobaszek, M., Pierpaoli, M., Blaszczyk, A., Luczkiewicz, A., Fudala-Ksiazek, S., Electrochemical oxidation of landfill leachate using boron-doped diamond anodes: pollution degradation rate, energy efficiency and toxicity assessment [Journal of Cleaner Production, wysłano w 2021]

Bogdanowicz R., Fabiański A., Golunski L., Sobaszek M., Gnyba M., Ryl J., Darowicki K., Ossowski T., Janssens S.D., Haenen K., Siedlecka E.M., 2013b. "Influence of the Boron Doping Level on the Electrochemical Oxidation of the Azo Dyes at Si/BDD Thin Film Electrodes." *Diamond and Related Materials* 39 (October): 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2013.08.004>.

Bogdanowicz, R., A. Fabiańska, L. Golunski, M. Sobaszek, M. Gnyba, J. Ryl, K. Darowicki, et al. 2013a. "Influence of the Boron Doping Level on the Electrochemical Oxidation of the Azo Dyes at Si/BDD Thin Film Electrodes." *Diamond and Related Materials* 39 (October): 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2013.08.004>.

Buxton, G. V.; Elliot, A.J. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with bicarbonate ions. *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part 1986*, 27, 241–243. 10.1016/1359-0197(86)90059-7.

Cabeza, Adelaida, Ane Urtiaga, María-José Rivero, and Inmaculada Ortiz. 2007. "Ammonium Removal from Landfill Leachate by Anodic Oxidation." *Journal of Hazardous Materials*, " Selected papers of the proceedings of the 5th European Meeting on Chemical Industry and Environment, EMChIE 2006 " held in Vienna, Austria, 3-5 May 2006, 144 (3): 715–19. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.106>.

Calli B., Mertoglu B., Inanc B., 2005. Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives. *Chemosphere*, vol. 59, pp.819–829.

Collins, A. T., and A. W. S. Williams. 1971. "The Nature of the Acceptor Centre in Semiconducting Diamond." *Journal of Physics C: Solid State Physics* 4 (13): 1789. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/4/13/030>.

Cossu, Raffaello, Anna M. Polcaro, Maria C. Lavagnolo, Michele Mascia, Simonetta Palmas, and Fabrizio Renoldi. 1998. "Electrochemical Treatment of Landfill Leachate: Oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ Anodes." *Environmental Science & Technology* 32 (22): 3570–73. <https://doi.org/10.1021/es971094o>.

Cotman M., Gotvajn A.Ž., 2010. Comparison of different physico-chemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 178, pl. 298-305.

Dbira, S.; Bensalah, N.; Ahmad, M.I.; Bedoui, A. Electrochemical oxidation/disinfection of urine wastewaters with different anode materials. *Materials (Basel)*. 2019, 12. 10.3390/ma12081254.

De Brito, R.A., Filho, H.J.I., Aguiar, L.G., De Alcântara, M.A.K., Siqueira, A.F., Da Rós, P.C.M., 2019. Degradation Kinetics of Landfill Leachate by Continuous-Flow Catalytic Ozonation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 58, 9855–9863. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01391>

Ding, J., Bu, L., Zhao, Q., Kabutey, F.T., Wei, L., Dionysiou, D.D., 2020. Electrochemical activation of persulfate on BDD and DSA anodes: Electrolyte influence, kinetics and mechanisms in the degradation of bisphenol A. *J. Hazard. Mater.* 388. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121789>

Dong, X., Ren, B., Sun, Z., Li, C., Zhang Z., Kong, M., Zheng, S Dionysiou, D.,: Monodispersed CuFe₂O₄ nanoparticles anchored on natural kaolinite as highly efficient peroxymonosulfate catalyst for bisphenol A degradation, *Applied Catalysis B: Environmental* 253, 206–217, 2019.

Fernandes, A., M. J. Pacheco, L. Ciríaco, and A. Lopes. 2012. “Anodic Oxidation of a Biologically Treated Leachate on a Boron-Doped Diamond Anode.” *Journal of Hazardous Materials* 199–200 (January): 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.074>.

Ferrari, A. C., and J. Robertson. 2000. “Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon.” *Physical Review B* 61 (20): 14095–107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>.

Filik, J., J. N. Harvey, N. L. Allan, P. W. May, J. E. P. Dahl, S. Liu, and R. M. K. Carlson. 2006. “Raman Spectroscopy of Nanocrystalline Diamond: An Ab Initio Approach.” *Physical Review B* 74 (3): 035423. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.035423>.

Fudala-Ksiazek S, Pierpaoli M, Kulbat E, Luczkiewicz A (2016) A modern solid waste management strategy – the generation of new by-products. *Waste Manag* 49:516–529. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.022>

Fudala-Ksiazek, S., Pierpaoli, M., Luczkiewicz, A., 2017. Fate and significance of phthalates and bisphenol A in liquid by-products generated during municipal solid waste mechanical-biological pre-treatment and disposal. *Waste Manag.* 64, 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.040>

Fudala-Ksiazek, S., Sobaszek, M., Luczkiewicz, A., Pieczynska, A., Ofiarska, A., Fiszka-Borzyszkowska, A., Sawczak, M., Ficek, M., Bogdanowicz, R., Siedlecka, E.M., 2018. Influence of the boron doping level on the electrochemical oxidation of raw landfill leachates: Advanced pre-treatment prior to the biological nitrogen removal. *Chem. Eng. J.* 334, 1074–1084. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.196>

Gajewski, W., P. Achatz, O. A. Williams, K. Haenen, E. Bustarret, M. Stutzmann, and J. A. Garrido. 2009. “Electronic and Optical Properties of Boron-Doped Nanocrystalline Diamond Films.” *Physical Review B* 79 (4): 045206. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.045206>.

García-Espinoza, J.D., Mijaylova-Nacheva, P., Avilés-Flores, M., 2018. Electrochemical carbamazepine degradation: Effect of the generated active chlorine, transformation pathways and toxicity. *Chemosphere* 192, 142–151. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.147>

Ghazouani, M., Akrou, H., Bousselmi, L., 2017. Nitrate and carbon matter removals from real effluents using Si/BDD electrode. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 9895–9906. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7563-7>

Ghazouani, M., Akrou, H., Bousselmi, L., 2017. Nitrate and carbon matter removals from real effluents using Si/BDD electrode. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 9895–9906. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7563-7>

Giakoumis, T., Vaghela, C., Voulvoulis N. (2020) Chapter Six - The role of water reuse in the circular economy [w:] *Advances in Chemical Pollution, Environmental Management and Protection* 5, 227-252.

Gou, J., Ma, Q., Cui, Y., Deng, X., Zhang, H., Cheng, X., Lia, X., Xie, M., Cheng, Q., Liu H.: Visible light photocatalytic removal performance and mechanism of diclofenac degradation by Ag₃PO₄ sub-microcrystals through response surface methodology, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2017, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2017.01.015>

Hai, F.I., Yang, S., Asif, M.B., Sencadas, V., Shawkat, S., Sanderson-Smith, M., Gorman, J., Xu, Z.Q., Yamamoto, K., 2018. Carbamazepine as a Possible Anthropogenic Marker in Water: Occurrences, Toxicological Effects, Regulations and Removal by Wastewater Treatment Technologies. *Water (Switzerland)* 10. <https://doi.org/10.3390/w10020107>

Hamid, H.; Li, L.Y.; Grace, J.R. Review of the fate and transformation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in landfills. *Environ. Pollut.* 2018, 235, 74–84. 10.1016/j.envpol.2017.12.030.

Huang, K.L.; Wei, K.C.; Chen, M.H.; Ma, C.Y. Removal of organic and ammonium nitrogen pollutants in swine wastewater using electrochemical advanced oxidation. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018, 13, 11418–11431. 10.20964/2018.12.32.

Hutton, Laura A., James G. Iacobini, Eleni Bitziou, Robert B. Channon, Mark E. Newton, and Julie V. Macpherson. 2013. “Examination of the Factors Affecting the Electrochemical Performance of Oxygen-Terminated Polycrystalline Boron-Doped Diamond Electrodes.” *Analytical Chemistry* 85 (15): 7230–40. <https://doi.org/10.1021/ac401042t>.

Ivshina, I. B. Tyumina, E.A., Kuzmina, M.V., Vikhareva E.V.: Features of diclofenac biodegradation by *Rhodococcus ruber* IEGM 346, *Scientific reports*, 9:9159, 2019.

Karolewski S.A., 2015. Zaawansowane utlenianie odcieków składowiskowych - przegląd metod. *Inżynieria Morska*, 2/2015, 81-85.

Kreuzinger, N. 2013. “Micropollutants in the Aquatic Environment.” *Osterreichische Wasser- Und Abfallwirtschaft* 65 (5–6). <https://doi.org/10.1007/s00506-013-0085-3>.

Kreuzinger, N., 2013. Micropollutants in the aquatic environment. *Osterr. Wasser- und Abfallwirtschaft* 65. <https://doi.org/10.1007/s00506-013-0085-3>

Kudlek, E., Dudziak, M., 2017. Wpływ wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych na ekosystemy wodne. *Inżynieria Ekol.* 18, 83–90.

Kurniawan T.A., Lo W. H., Chan G.Y.S., 2006. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. *Chemical Engineering Journal*, vol. 125, p. 35-57.

Lacasa, E., Llanos, J., Cañizares, P., Rodrigo, M.A., 2012. Electrochemical denitrification with chlorides using DSA and BDD anodes. *Chem. Eng. J.* 184, 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.090>

Langas, V., Garnaga-Budrè, G., Björklund, E., Svahn, O., Tränckner, J., Kaiser, A., Luczkiewicz, A., 2019. Determination of the Regional Pharmaceutical Burden in 15 Selected WWTPs and Associated Water Bodies using Chemical Analysis. Project Morpheus 2017-2019, Deliverable 4.1. https://eucc-d-inline.databases.eucc-d.de/files/documents/00001235_morpheus_deliverable_4.1_pharmaceutical_burden.pdf (dostęp 17.06.2021)

Lévy-Clément, C, N. A Ndao, A Katty, M Bernard, A Deneuve, C Comminellis, and A Fujishima. 2003. “Boron Doped Diamond Electrodes for Nitrate Elimination in Concentrated Wastewater.” *Diamond and Related Materials*, 13th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, 12 (3): 606–12. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00368-0](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00368-0).

Linares-Hernández, I.; Barrera-Díaz, C.; Bilyeu, B.; Juárez-GarcíaRojas, P.; Campos-Medina, E. A combined electrocoagulation-electrooxidation treatment for industrial wastewater. *J. Hazard. Mater.* 2010, 175, 688–694. 10.1016/j.jhazmat.2009.10.064.

Luczkiewicz A., Fudala-Ksiazek S., Jankowska K., Szopinska M. Björklund, E., Svahn, Garnaga-Budrè G., Langas V., Tränckner J., Kaiser A., 2018. Overview of advanced technologies in wastewater treatment for removal of pharmaceuticals and other micropollutants. Status in four coastal regions of the South Baltic Sea Germany, Sweden, Poland and Lithuania". www.morpheus-project.eu/

Martin, Heidi B., Alberto Argoitia, Uziel Landau, Alfred B. Anderson, and John C. Angus. 1996. "Hydrogen and Oxygen Evolution on Boron-Doped Diamond Electrodes." *Journal of The Electrochemical Society* 143 (6): L133–36. <https://doi.org/10.1149/1.1836901>.

Mehinto, A.C., Hill, E.M., Tyler, C.R., 2010. Uptake and biological effects of environmentally relevant concentrations of the nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceutical diclofenac in rainbow trout (*oncorhynchus mykiss*). *Environ. Sci. Technol.* 44, 2176–2182. <https://doi.org/10.1021/es903702m>

Michałkiewicz, M., Kruszelnicka, I., Widomska, M., 2018. The variability of the concentration of bioaerosols above the chambers of biological wastewater treatment. *Ecol. Chem. Eng. S* 25, 267–278. <https://doi.org/10.1515/eces-2018-0018>

Michels, N.L.; Kapalka, A.; Abd-El-Latif, A.A.; Baltruschat, H.; Comninellis, C. Enhanced ammonia oxidation on BDD induced by inhibition of oxygen evolution reaction. *Electrochem. commun.* 2010, 12, 1199–1202. 10.1016/j.elecom.2010.06.018.

Miksch K., 2009. Zastosowanie biotechnologii w oczyszczaniu wody, ścieków, gruntów i gazów oraz utylizacji odpadów. Polska Akademia Nauk. Komitet Inżynierii Środowiska, Monografie nr 60. Tom 3. Polska inżynieria środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej. Pod redakcją M.R. Dudzińskiej, L. Pawłowskiego, Lublin 2009.

Moriwaki, H., Takagi, Y., Tanaka, M., Tsuruho, K., Okitsu, K., Maeda Y.,: *Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid*, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 3388-3392, 2005.

Panizza, M., Delucchi, M., Sirés, I., 2010. Electrochemical process for the treatment of landfill leachate. *J. Appl. Electrochem.* 40, 1721–1727. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0109-7>

Panizza, M.; Kapalka, A.; Comninellis, C. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. *Electrochim. Acta* 2008, 53, 2289–2295. 10.1016/j.electacta.2007.09.044.

Panizza, Marco, and Carlos A. Martinez-Huitle. 2013. "Role of Electrode Materials for the Anodic Oxidation of a Real Landfill Leachate – Comparison between Ti–Ru–Sn Ternary Oxide, PbO₂ and Boron-Doped Diamond Anode." *Chemosphere* 90 (4): 1455–60. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.006>.

Patten, Hollie V., Stanley C. S. Lai, Julie V. Macpherson, and Patrick R. Unwin. 2012. "Active Sites for Outer-Sphere, Inner-Sphere, and Complex Multistage Electrochemical Reactions at Polycrystalline Boron-Doped Diamond Electrodes (PBDD) Revealed with Scanning Electrochemical Cell Microscopy (SECCM)." *Analytical Chemistry* 84 (12): 5427–32. <https://doi.org/10.1021/ac3010555>.

Peng, W., Pivato, A., Cerminara, G., Garbo, F., Raga, R., 2020. Denitrification of Mature Landfill Leachate with High Nitrite in Simulated Landfill Columns Packed with Solid Digestate from Organic Fraction of Municipal Solid Waste. *Waste and Biomass Valorization* 11, 411–421. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0422-7>

Pierpaoli, M., Szopińska, M., Wilk, B. K., Sobaszek, M., Łuczkiwicz, A., Bogdanowicz, R., Fudala-Książek, S. (2021) Electrochemical oxidation of PFOA and PFOS in landfill leachates at low and highly boron-doped diamond electrodes. *Journal of Hazardous Material* 403, 23606 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123606>

Pierpaoli, M., Szopińska, M., Wilk, B.K., Sobaszek, M., Łuczkiwicz, A., Bogdanowicz, R., Fudala-Książek, S., 2021. Electrochemical oxidation of PFOA and PFOS in landfill leachates at low and highly boron-doped diamond electrodes. *J. Hazard. Mater.* 403. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123606>

- 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*, vol. 153, pp. 834-842.
- Pruvost, F., and A. Deneuve. 2001. "Analysis of the Fano in Diamond." *Diamond and Related Materials*, 11th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, 10 (3): 531–35. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(00\)00378-2](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00378-2).
- Renou S., Givaudan J.G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P., 2008. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous materials*, vol.150, pp. 468-493l.
- Serrano, K., Michaud, P.A., Comminellis, C., Savall, A., 2002. Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes. *Electrochim. Acta* 48, 431–436. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00688-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00688-6)
- Show, Yoshiyuki, Małgorzata A. Witek, Prerna Sonthalia, and Greg M. Swain. 2003. "Characterization and Electrochemical Responsiveness of Boron-Doped Nanocrystalline Diamond Thin-Film Electrodes." *Chemistry of Materials* 15 (4): 879–88. <https://doi.org/10.1021/cm020927t>.
- Silva A.C., Dezotti M., Sant'Anna Jr., 2004. Treatment and detoxification of sanitary landfill leachate. *Chemosphere* vol. 55, pp. 207-214.
- Solo-Gabriele, H.M.; Jones, A.S.; Lindstrom, A.B.; Lang, J.R. Waste type, incineration, and aeration are associated with per- and polyfluoroalkyl levels in landfill leachates. *Waste Manag.* 2020, 107, 191–200. 10.1016/j.wasman.2020.03.034.
- Surmacz-Górska J., 2001. Degradacja związków organicznych zawartych w odciekach z wysypisk. Monografie nr 5. Polska Akademia Nauk. Komitet Inżynierii Środowiska. Lublin 2001.
- Swain, Greg M. 1994. "The Use of CVD Diamond Thin Films in Electrochemical Systems." *Advanced Materials* 6 (5): 388–92. <https://doi.org/10.1002/adma.19940060511>.
- Swain, Greg M., and Rajeshuni Ramesham. 1993. "The Electrochemical Activity of Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin Film Electrodes." *Analytical Chemistry* 65 (4): 345–51. <https://doi.org/10.1021/ac00052a007>.
- Szyc J. 2003. Odcieki ze składowisk odpadów komunalnych. Monografie. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 2003
- Szymonik, A., Lach, J., 2012. Zagrożenie środowiska wodnego obecnością środków farmaceutycznych. *Inżynieria i Ochr. Środowiska* 15, 249–263.
- Ukundimana, Z.; Omwene, P.I.; Gengec, E.; Can, O.T.; Kobya, M. Electrooxidation as post treatment of ultrafiltration effluent in a landfill leachate MBR treatment plant: Effects of BDD, Pt and DSA anode types. *Electrochim. Acta* 2018, 286, 252–263. 10.1016/j.electacta.2018.08.019.
- Urtiaga, A., Ortiz, I., Anglada, A., Mantzavinos, D., Diamadopoulos, E., 2012. Kinetic modeling of the electrochemical removal of ammonium and COD from landfill leachates. *J. Appl. Electrochem.* 42, 779–786. <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0458-5>
- Ushizawa, Koichi, Kenji Watanabe, Toshihiro Ando, Isao Sakaguchi, Mikka Nishitani-Gamo, Yoichiro Sato, and Hisao Kanda. 1998. "Boron Concentration Dependence of Raman Spectra on {100} and {111} Facets of B-Doped CVD Diamond." *Diamond and Related Materials* 7 (11): 1719–22. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(98\)00296-9](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(98)00296-9).
- Vinokur, N., B. Miller, Y. Avyigal, and R. Kalish. 1996. "Electrochemical Behavior of Boron-Doped Diamond Electrodes." *Journal of The Electrochemical Society* 143 (10): L238–40. <https://doi.org/10.1149/1.1837157>.

Wang, G., Lu, G., Zhao, J., Yin, P., Zhao, L., 2016. Evaluation of toxicity and estrogenicity of the landfill-concentrated leachate during advanced oxidation treatment: chemical analyses and bioanalytical tools. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 16015–16024. DOI: 10.1007/s11356-016-6669-2

Wang, Shihua, and Greg M. Swain. 2007. “Spatially Heterogeneous Electrical and Electrochemical Properties of Hydrogen-Terminated Boron-Doped Nanocrystalline Diamond Thin Film Deposited from an Argon-Rich CH₄/H₂/Ar/B₂H₆ Source Gas Mixture.” *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (10): 3986–95. <https://doi.org/10.1021/jp0669557>.

Wilk, B.K.; Fudala-Ksiazek, S.; Szopińska, M.; Luczkiewicz, A. Landfill leachates and wastewater of maritime origin as possible sources of endocrine disruptors in municipal wastewater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019, 26, 25690–25701. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05566-4>

Williams, O. A. 2011. “Nanocrystalline Diamond.” *Diamond and Related Materials* 20 (5): 621–40. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.02.015>.

Wu, Dan, Y. C. Ma, Z. L. Wang, Q. Luo, C. Z. Gu, N. L. Wang, C. Y. Li, X. Y. Lu, and Z. S. Jin. 2006. “Optical Properties of Boron-Doped Diamond.” *Physical Review B* 73 (1): 012501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.012501>.

Yang, C., Song, G., Lim, W., 2020. A review of the toxicity in fish exposed to antibiotics. *Comp. Biochem. Physiol. Part - C Toxicol. Pharmacol.* 237. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2020.108840>

Yao, J., Mei, Y., Xia, G., Lu, Y., Xu, D., Sun, N., Wang, J., Chen, J., 2019. Process optimization of electrochemical oxidation of ammonia to nitrogen for actual dyeing wastewater treatment. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 16. <https://doi.org/10.3390/ijerph16162931>

Ying, D., Xu, X., Yang, C., Wang, Y., Jia, J., 2013. Treatment of mature landfill leachate by a continuous modular internal micro-electrolysis Fenton reactor. *Res. Chem. Intermed.* 39, 2763–2776. <https://doi.org/10.1007/s11164-012-0796-2>

Zhang, C., Jiang, Y., Li, Y., Hu, Z., Zhou, L., Zhou, M., 2013. Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review. *Chem. Eng. J.* 228, 455–467. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.033>

Zhang, T.; Lan, X.; Qiao, Z.; Wang, R.; Yu, X.; Xu, Q.; Wang, Z.; Jin, L.; Wang, Z. Role of the (H₂O)_n (n = 1–3) cluster in the HO₂ + HO → 3O₂ + H₂O reaction: Mechanistic and kinetic studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, 20, 8152–8165. 10.1039/c8cp00020d.

Zhang, J., Guan X, Ru(III)-catalyzed permanganate oxidation of bisphenol A, *Desalination and Water Treatment*, 52, 4592–4601, 2014.

Zhao, Guohua, Yaning Pang, Lei Liu, Junxia Gao, and Baoying Lv. 2010. “Highly Efficient and Energy-Saving Sectional Treatment of Landfill Leachate with a Synergistic System of Biochemical Treatment and Electrochemical Oxidation on a Boron-Doped Diamond Electrode.” *Journal of Hazardous Materials* 179 (1): 1078–83. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.115>.

Zhou, B., Yu, Z., Wei, Q., Long, H.Y., Xie, Y., Wang, Y., 2016. Electrochemical oxidation of biological pretreated and membrane separated landfill leachate concentrates on boron doped diamond anode. *Appl. Surf. Sci.* 377, 406–415. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.045>

Zhuo, Q.; Wang, J.; Niu, J.; Yang, B.; Yang, Y. Electrochemical oxidation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) substitute by modified boron doped diamond (BDD) anodes. *Chem. Eng. J.* 2020, 379. 10.1016/j.cej.2019.122280.

8. Podziękowania

Zespół projektowy pragnie serdecznie podziękować Wojewódzkiemu Funduszowi Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Gdańsku za podjęcie decyzji o finansowaniu projektu pt.: „Efektywne usuwanie mikrozanieczyszczeń ze ścieków przy użyciu elektrochemicznego utleniania na nanokrystalicznych anodach diamentowych (DIAOPS)”. A także pracownikom trzech jednostek: Zakład Utylizacyjnego “Eko Dolina” Sp. z o.o. w Łężycach, Ośrodka Readaptacji Stowarzyszenia Solidarni "PLUS" EKO "Szkoła Życia" w Wandzinie oraz z Grupowej Oczyszczalnia Ścieków „Dębogórze” PEWIK Gdynia, które czynnie brały udział w realizacji projektu, za udzieloną pomoc i wsparcie.