

Joanna SURMACZ-GÓRSKA
Katedra Biotechnologii Środowiskowej
Politechnika Śląska
44-100 Gliwice, ul. Akademicka 2
jsgorska@polsl.gliwice.pl

OCZYSZCZANIE ODCIEKÓW ZE SKŁADOWISK ODPADÓW – PRZEGLĄD STOSOWANYCH METOD

Streszczenie. Powstające w obrębie składowisk odpadów odcieki, będące efektem przesączania się wód opadowych przez ulegające beztlenowemu biologicznemu rozkładowi odpady, stanowią poważne zagrożenie dla wód gruntowych. Skład odcieków i ich ilość zmienia się wraz z porami roku i postępującym rozkładem składowanych odpadów. Opisane w artykule sposoby oczyszczania odcieków wysypiskowych są na ogół kombinacją metod biologicznych, służących głównie usunięciu rozkładalnych biologicznie związków organicznych oraz związków azotu, a także metod fizyczno-chemicznych, mających za zadanie usunięcie związków odpornych na rozkład biologiczny i związków toksycznych.

LANDFILL LEACHATE TREATMENT – OVERVIEW OF THE APPLIED METHODS

Summary. The products of anaerobic decomposition of wastes dissolve in percolating rainwater through the body of landfill and leachate is generated. Because of its composition – high concentration of organic compounds and mineral salts, leachate is threat for the environment, especially for groundwater. The leachate quality and amount vary with the seasons of the year and going on decomposition of wastes. Leachate from young landfills is susceptible for biological treatment but with time it is getting more resistant and application of chemical and physical methods is necessary. Therefore the landfill leachate treatment methods combine biological, chemical and physical processes. Biological processes allow to remove biodegradable organic substances and nitrogen compounds. But chemical and physical processes are indispensable for toxic and refractory organic compounds removal. Among chemical processes used for leachate treatment advanced oxidation processes are the most effective. As the physical processes membrane processes, sorption and coagulation are the most popular.

1. Wprowadzenie

Wraz z rozwojem ekonomicznym i postępem cywilizacyjnym stale rosną wymagania stawiane inwestycjom pod względem ochrony środowiska. Wymagania te dotyczą również

obiektów służących bezpośrednio ochronie środowiska, takich jak: oczyszczalnie ścieków, kompostownie, spalarnie odpadów, a także wysypiska odpadów.

Gromadzenie odpadów na składowiskach, nawet prawidłowo zaprojektowanych i eksploatowanych, stwarza wiele zagrożeń dla środowiska. Jednym z istotnych problemów związanych z oddziaływaniem składowiska na środowisko jest ochrona wód gruntowych przed odciekami. Ocieki powstają w wyniku przesiąkania opadów atmosferycznych przez złoże składowiska, wymywając z niego rozpuszczalne związki organiczne i mineralne. Ilość i jakość wymywanych związków organicznych zależy od rodzaju składowanych odpadów i stopnia ich rozkładu. Najczęściej rozkład odpadów następuje w wyniku beztlenowych procesów biologicznych, a w związku z tym produkty pośrednie i końcowe tych procesów będą zawarte w odciekach.

Skala problemu odcieków na polskich składowiskach pozornie wydaje się niewielka, gdyż ilość powstających odcieków w porównaniu z ilością np. ścieków komunalnych jest bardzo mała. W końcu 2001 roku w Polsce było 1036 czynnych zorganizowanych składowisk odpadów komunalnych o łącznej powierzchni 3206,8 ha (GUS, 2002). Przyjmując, że ocieki powstają średnio w ilości 4,8 m³/ha·d (Harrington i Maris, 1986; Żygadło, 1998), ilość odcieków powstających rocznie w Polsce można szacować na około 5,56 hm³, podczas gdy ilość ścieków komunalnych oczyszczonych w Polsce w 2001 r. wynosiła 1227,4 hm³. Widać stąd, że ilość odcieków stanowi zaledwie około 0,4 % ilości oczyszczonych ścieków komunalnych. Jednak problem przestaje być błahy, gdy weźmie się pod uwagę ładunki zanieczyszczeń niesione w odciekach. Przyjmując średnio stężenie zanieczyszczeń organicznych i azotu w ściekach komunalnych jako 0,5 kg ChZT/m³ i 0,05 kgN/m³ (Dymaczewski i in., 1997) oraz odpowiednio 2 kg ChZT/m³ i 1 kg N/m³ w odciekach, ładunek zanieczyszczeń organicznych zawartych w odciekach będzie stanowił około 2 % ładunku zawartego we wszystkich ściekach komunalnych, a ładunek azotu aż 9 % całkowitej ilości związków azotu w ściekach w Polsce. Ten duży ładunek azotu amonowego odprowadzony wraz z odciekami do miejskiej oczyszczalni ścieków może powodować problemy ze sprawnym usuwaniem azotu.

Natomiast bardzo mało rozpoznany, a istotny i rosnący w ostatnim czasie, zwłaszcza w krajach wysoko rozwiniętych, problemem jest obecność w odciekach związków niepodatnych na biologiczny rozkład (refrakcyjnych). Odprowadzanie ich na miejską oczyszczalnię ścieków powoduje jedynie ich rozcieńczenie, a następnie wraz z oczyszczonymi ściekami są wprowadzane do odbiorników, powiększając i tak już znaczną ilość mikrozanieczyszczeń w wodach powierzchniowych i gruntowych. Biorąc pod uwagę problemy z zasobami wodnymi w Polsce i udział procentowy oczyszczonych ścieków w wodach powierzchniowych staje się jasne, że nieusunięte zanieczyszczenia trafiają do stacji uzdatniania wody i tam powinny być usunięte. Jednakże ze względu na znaczne rozcieńczenie tych zanieczyszczeń usuwanie ich jest kosztowne, dotyczy bowiem dużych objętości wody i wymaga stosowania niekonwencjonalnych metod usuwania tych zanieczyszczeń.

2. Ilość i skład odcieków

Ocieki powstają na skutek przesączania się przez złoże wysypiska wód opadowych, które wymywają związki organiczne i mineralne powstałe w wyniku przemian biologicznych i fizyczno-chemicznych, zachodzących w składowanych odpadach.

Powstawanie odcieków trwa przez cały okres eksploatacji wysypiska, a także po jego zamknięciu, w okresie rekultywacji. Skład oraz ilość odcieków powstających w obrębie wysypiska zależą od:

- rodzaju odpadów oraz stopnia ich rozdrobnienia,
- techniki składowania oraz stopnia zagęszczenia odpadów,
- wieku wysypiska,
- przemian biochemicznych i fizycznych zachodzących w odpadach,
- kontaktu złoża odpadów z wodami powierzchniowymi i podziemnymi (dotyczy to nieprawidłowo zabezpieczonych składowisk),
- wilgotności oraz zdolności retencyjnej składowanych odpadów,
- ilości opadów atmosferycznych, wilgotności powietrza oraz prędkości parowania,
- topografii terenu, na którym zlokalizowane jest wysypisko,
- sposobu zabezpieczenia (uszczelnienia czaszy wysypiska),
- warunków gruntowych,
- rodzaju roślinności porastającej wysypisko po rekultywacji (Harrington i Maris, 1986; Żygadło, 1998; Rosik – Dulewska, 1999).

Ze względu na wzajemne oddziaływanie wymienionych czynników bardzo trudno jest przewidzieć ilość i skład odcieków powstających na danym wysypisku. W praktyce ilości te różnią się znacznie od siebie. Przykładowo dane zebrane z 15 niemieckich wysypisk wykazały zmienność ilości odcieków w zakresie od 0,4 do 10,6 m³/ha·d (średnio 4,7 m³/ha·d) (Harrington i Maris, 1986).

Największy wpływ na ilość odcieków mają wody opadowe infiltrujące w głąb wysypiska. Stąd ilość odcieków w ciągu roku będzie ulegała zmianom. Największa będzie od września do kwietnia z maksimum przypadającym w okolicach grudnia (Jędrzak, 1993).

Do obliczeń ilości odcieków wykorzystuje się bilans wodny wysypiska, który ma postać (Rosik – Dulewska, 1999):

$$BWO = N_0 - (A_0 + Y + W + U \pm B), \quad (1)$$

gdzie:

BWO – bilans wodny wysypiska,

N_0 – opady atmosferyczne,

A_0 – spływ powierzchniowy,

Y – wyparowanie,

W – ilość wody w odpadach,

U – woda z procesów konwersji,

B – właściwości pochłaniania wody przez składowane odpady.

Liczba organicznych zanieczyszczeń identyfikowanych w odciekach z wysypisk przekracza 200 związków. Należą do nich: cykliczne węglowodory, związki dwupierścieniowe, aromatyczne węglowodory, pochodne benzenu, alkohole i etery, cykliczne etery, ketony, kwasy i estry, fenole, ftalany, furany, związki zawierające azot, fosfor, siarkę i krzemionkę oraz związki, których identyfikacja okazała się niemożliwa. Wśród wymienionych związków organicznych aż 35 substancji, to tzw. „Priority Pollutants”, takie jak: chlorobenzen, dichlorobenzen, toluen, xyleny, styren, naftalen, metylo-, di-metylo- i tri-metylo-naftalen, bifenyl, fenantren, 9H-fluoren, fluoranten, pyren, metylo-fenole (kresole), tri-chloro-, tetra-chloro- i penta-chloro-fenole, nonylo-fenol, ftalany, di-benzo-furan, chloroanilina oraz tri-butył- i tri-etylowy ester kwasu fosforowego (Bretschneider i Löcher, 1993; Bauer i in., 1998; Paxéus, 2000).

Bardzo wiele czynników, wymienionych wcześniej, ma wpływ na ilość i jakość odcieków. Powoduje to, że skład odcieków na każdym wysypisku jest nieco inny i trudny do prognozowania z dużą wiarygodnością. Dodatkowo, ze względu na zmieniające się warunki wewnątrz wysypiska i postępujący beztlenowy rozkład odpadów wraz z upływem czasu i tzw. starzeniem się wysypiska skład odcieków ulega istotnym zmianom (Harrington i Maris, 1986; Edeline, 1987; Bretschneider i Löcher, 1993; Żygadło, 1998; Rosik – Dulewska, 1999).

W początkowym okresie eksploatacji, gdy wysypisko jest młode, a za takie uznaje się wysypisko, na którym wiek składowanych odpadów nie przekracza 3-5 lat, w odciekach znajduje się bardzo dużo związków organicznych pochodzących z pierwszej, kwaśnej fazy beztlenowego rozkładu odpadów. W tym przypadku zarówno ChZT, jak i BZT₅ odcieków jest bardzo wysokie, a odczyn kwaśny ze względu na obecność w nich znacznych ilości lotnych kwasów tłuszczowych (tab. 1). Stosunek BZT₅/ChZT jest wysoki i sięga wartości nawet powyżej 0,7, co świadczy o dużej podatności związków organicznych zawartych w takich odciekach na rozkład biologiczny. Na skutek postępującego rozkładu związków organicznych w składowanych odpadach wyżej wymienione parametry ulegają zmianom. Wartości ChZT i BZT₅ maleją, jednak nie w sposób równomierny. W odciekach ubywa substancji łatwo rozkładalnych i stosunek BZT₅/ChZT maleje, osiągając dla całkowicie ustabilizowanych wysypisk wartość 0,1. Dzieje się tak na skutek malejącej ilości produktów rozkładu odpadów podatnych na biodegradację i rosnącej ilości produktów odpornych na rozkład biologiczny. Na skutek ustabilizowania się drugiej, metanogennej fazy beztlenowego rozkładu odczyn odcieków wzrasta do około 8,5 pH (Henry i in., 1987; Rosik – Dulewska, 1999).

W skład odcieków wchodzi również zanieczyszczenia, na stężenie których wiek wysypiska nie ma istotnego wpływu. Należą do nich przede wszystkim azot amonowy i organiczny, których stężenie może osiągać nawet kilka tysięcy miligramów na dm³, ale również chlorki i metale ciężkie. Wielkość tych wskaźników zależy głównie od rodzaju składowanych odpadów na wysypisku oraz ilości opadów atmosferycznych, a nie czasu składowania.

Nie zawsze jednak na skład odcieków dominujący wpływ wywiera wiek składowiska. W przypadku prawidłowo eksploatowanych składowisk w Siemianowicach Śląskich i Świętochłowicach część wskaźników zanieczyszczeń miała wartości charakterystyczne dla młodych składowisk, a jednocześnie pozostałe wskaźniki były typowe dla odcieków ze starych składowisk (tab. 1).

Tabela 1

Zestawienie średnich wartości wskaźników zanieczyszczeń w odciekach z młodych i starych składowisk odpadów podawanych w literaturze (Szpadt, 1998, Amokrane i in., 1997, Bretschneider i Locher, 1993, Henry i in., 1987) oraz średnich wartości wskaźników zanieczyszczeń w badanych odciekach (Surmacz – Górska, 2001)

Wskaźnik	Wysypisko < 5 lat	Wysypisko > 5 lat	Wysypisko w Siemianowicach 4/5 rok eksploatacji	Wysypisko w Świętochłowicach 6 rok eksploatacji (starzejące się)
pH	< 6,5	6,5 – 7,5 (wysypisko starzejące się 5 – 10 lat) > 7,5 (wysypisko stare >10 lat)	8,0	8,5
BZT ₅ /ChZT	0,7	0,5 → 0,3	0,53	0,7
BZT ₅ , mg/dm ³	13 000	180	1075	1810
ChZT, mg/dm ³	22 000	3000	2711	2654
SO ₄ , mg/dm ³	500	80	1970	297

Taki skład odcieków najprawdopodobniej jest efektem sposobu eksploatacji wysypiska, w tym np. układania świeżych warstw odpadów na odpadach starych, już częściowo ustabilizowanych biologicznie, recyrkulacji nieoczyszczonych odcieków na składowisko oraz gromadzenia odcieków pochodzących z sektorów, zawierających stare i świeże odpady, w jednym zbiorniku retencyjnym, co powoduje obserwowane uśrednienie ich składu. Niezależnie od przyczyny, która wywołała omówione odmienności od typowego, literaturowego składu odcieków, fakt ten należy uznać za jeszcze jeden dowód na to, że skład odcieków z danego składowiska jest bardzo trudny do przewidzenia i każdorazowo wymaga badań, a dane literaturowe mogą służyć jedynie jako dalekie przybliżenie.

3. Biologiczne metody oczyszczania odcieków

Biologiczne oczyszczanie odcieków stosuje się w celu usunięcia z nich zanieczyszczeń organicznych, ulegających biodegradacji (oznaczanych jako BZT) oraz azotu, występującego głównie w postaci związków amonowych. Rozkład związków organicznych może być prowadzony jako proces beztlenowy lub tlenowy. Natomiast azot amonowy najpierw utlenia jest w trakcie nityfikacji do azotynów i azotanów, a następnie redukowany do azotu gazowego w procesie denityfikacji.

Beztlenowe oczyszczanie stosuje się przede wszystkim w przypadku młodych odcieków, które charakteryzują się wartościami BZT₅ od kilku do kilkudziesięciu tysięcy miligramów w litrze. Ponadto zawierają one bardzo duże ilości łatwo rozkładalnych

biologicznie zanieczyszczeń organicznych podatnych na fermentację, takich jak lotne kwasy tłuszczowe, alkohole, aldehydy (Edeline, 1987; Nedwell i Reynolds, 1996; Kettunen i Rintala, 1998).

Procesy beztlenowe pozwalają na usunięcie całkowitego węgla organicznego z odcieków w 70 – 80 procentach oraz na zmniejszenie BZT₅ o ponad 90 % (Timur i Öztürk, 1997; Kettunen i Rintala, 1998). Należy jednak pamiętać, że beztlenowe oczyszczanie odcieków ze składowisk odpadów niesie wraz z sobą liczne niedogodności, do których należy zaliczyć:

- spadek efektywności beztlenowego oczyszczania wraz z rozpoczęciem się metanogennej fazy rozkładu odpadów składowanych na wysypisku. W konsekwencji prowadzi to do konieczności zastąpienia procesu beztlenowego procesem tlenowym, wówczas gdy faza metanogenna zaczyna dominować w składowisku,
- brak możliwości usuwania azotu amonowego, jednego z głównych zanieczyszczeń mineralnych zawartych w odciekach,
- dużą wrażliwość na zmiany czynników środowiskowych oraz substancje toksyczne (Edeline, 1987; Sung i in., 1997).

Tlenowy rozkład zanieczyszczeń zawartych w odciekach prowadzony jest, podobnie jak w przypadku ścieków, z wykorzystaniem mikroorganizmów w stanie zawieszonym – osad czynny lub biomasy immobilizowanej – różnego rodzaju złoża biologiczne.

Osad czynny jest często wykorzystywany jako jeden z podstawowych sposobów oczyszczania odcieków z wysypisk odpadów komunalnych. Proces ten zazwyczaj stosuje się w celu biochemicznego utlenienia związków organicznych podatnych na rozkład biologiczny, ale przede wszystkim do biologicznego usuwania azotu (Bae i in., 1997; Diamadopoulos i in., 1997; Horan i in., 1997; Martienssen i Schöps, 1997; Klimiuk i Kulikowska, 1999).

Uzyskiwane efekty nityfikacji przy oczyszczaniu odcieków sięgają zwykle przeszło 90-procentowego utlenienia azotu amonowego i pozwalają osiągnąć stężenie azotu amonowego w oczyszczonych odciekach na poziomie 10 mg N/dm³ i poniżej (Bae i in., 1997; Martienssen i Schöps, 1997; Surmacz-Górska i in., 1997, 1999; Hippen i in., 1999). Przy czym efekty te uzyskiwane są w różnych systemach osadu czynnego, od jednostopniowego systemu z kilkoma fazami, aż po złożone systemy wielostopniowe, różniące się czasami zatrzymania, wiekiem osadu, obciążeniami ładunkiem zanieczyszczeń i azotem amonowym osadu czynnego. Wielostopniowe, wyłącznie biologiczne systemy stosowane były w pierwszym okresie oczyszczania odcieków. Przykładem może być pierwsza oczyszczalnia odcieków w Niemczech, składająca się aż z czterech stopni osadu czynnego (Doppert, 1988).

Innym rozwiązaniem poprawiającym skuteczność nityfikacji jest zastosowanie złóż biologicznych (biomasy immobilizowanej na różnego rodzaju nośnikach, stałych i ruchomych), które są bardzo często spotykane w przypadku oczyszczania odcieków z wysypisk (Spengel i Dzombak, 1991; Horan i in., 1997; Welander i in., 1997, 1998; Siegrist i in., 1998; Jowett, 1999). Do oczyszczania odcieków stosowane są wszystkie typy złóż – zanurzane (Horan i in., 1997; Welander i in., 1997, 1998), tarczowe (Spengel i Dzombak, 1991; Siegrist i in., 1998; Hippen i in., 1999) i zraszane (Jowett, 1999). Bardzo dobre efekty utleniania i usuwania azotu z odcieków uzyskiwane są na złożach tarczowych. Wytworzony gruby biofilm umożliwia zajęcie nie tylko nityfikacji, której szybkość może się wahać od 4 do 11,7 g/m²d (Iwai i Kitao, 1994; Siegrist i in., 1998), ale także procesów

eliminacji azotu bez udziału związków organicznych (tlenowa deamonifikacja). Takie zjawisko obserwowane jest w przypadku oczyszczania odcieków wstępnie pozbawionych biodegradowalnych związków organicznych i pozwala na usunięcie nawet do 70 % azotu całkowitego (Siegrist i in., 1998; Hippen i in., 1990).

Pełne usunięcie utlenionych form azotu wymaga dodatkowego wprowadzenia zewnętrznego źródła węgla organicznego niezależnie od przyjętego rozwiązania technologicznego, gdyż stosunek rozkładalnego biologicznie węgla organicznego do azotu w odciekach jest zbyt niski. Brak zewnętrznego źródła węgla organicznego powoduje pozostawanie w oczyszczonych odciekach nawet do kilkuset mg/dm³ utlenionych form azotu, pomimo prowadzenia procesu z wykorzystaniem produktów niepełnej nityfikacji, tj. azotynów, a więc przy zmniejszonym zapotrzebowaniu na węgiel organiczny (Bae i in., 1997, Martienssen i Schöps, 1997; Surmacz – Górska i Miksch, 1997; Surmacz – Górska i in., 1997, 1999).

4. Chemiczne metody oczyszczania odcieków

Wśród procesów chemicznych wykorzystywanych do oczyszczania odcieków z wysypisk najważniejsze miejsce zajmują procesy zaawansowane utleniania, zwane w skrócie AOPs (Advanced Oxidation Processes). Efektywność tych procesów wynika ze zwiększonej szybkości utleniania zanieczyszczeń na skutek wytworzenia wysoko reaktywnych rodników hydroksylowych (OH[•]), powstających z dodawanych związków utleniających. Zaletą rodników hydroksylowych jest niska specyficzność w stosunku do związków organicznych i wysoki potencjał utleniający ($E^{\circ} = 2,80 \text{ V}$).

Generalnie zaawansowane procesy utleniania dzieli się na dwie grupy:

- chemiczne utlenianie (bez fotolizy),
 - fotochemiczne utlenianie (wspomagane fotolizą).
- Do pierwszej grupy procesów jako najbardziej znane zalicza się:
- utlenianie ozonem przy wysokim odczynie,
 - utlenianie ozonem i nadtlenkiem wodoru,
 - utlenianie odczynnikiem Fentona.

W drugiej grupie, wśród procesów fotochemicznego utleniania, do oczyszczania odcieków najczęściej wykorzystywane są:

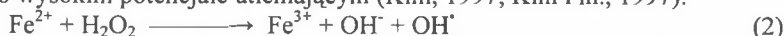
- utlenianie ozonem wspomagane fotolitycznie,
- utlenianie nadtlenkiem wodoru wspomagane fotolitycznie,
- utlenianie odczynnikiem Fentona wspomagane fotolitycznie (Photo-Fenton Reaction) (Weichgrebe, 1994; Kim, 1997).

Spośród fizycznych procesów oczyszczania odcieków najczęściej stosowane są procesy membranowe, koagulacja i adsorpcja.

4.1. Utlenianie odczynnikiem Fentona

Utlenianie związków organicznych za pomocą odczynnika Fentona może odbywać się ze wspomaganie fotolitycznym lub bez niego (Bachmann, 1996; Kim, 1997; Kim i in., 1997; Yoon i in., 1998).

Sama reakcja Fentona polega na działaniu nadtlenu wodoru i siarczanu żelaza (II) w środowisku kwaśnym. W wyniku reakcji (2) następuje wytworzenie rodników hydroksylowych o wysokim potencjale utleniającym (Kim, 1997; Kim i in., 1997):



W przypadku oczyszczania odcieków wysypiskowych odczynnikiem Fentona uzyskuje się od 60 do 80 % usunięcia ChZT (Bae i in., 1997; Surmacz – Górska i in., 1997, 1999). Efektywność procesu zależy między innymi od ciężaru molekularnego usuwanych związków organicznych. Im ciężar molekularny cząsteczek jest większy, tym efekty uzyskiwane za pomocą reakcji Fentona są lepsze. Przeprowadzone badania wykazały, że stosując odczynnik Fentona można usunąć 72-89 % związków organicznych o ciężarze molekularnym powyżej 500 i nie więcej niż 43 % związków organicznych o ciężarze poniżej 500 (Yoon i in., 1998).

Połączenie tradycyjnej reakcji Fentona z promieniowaniem UV (tzw. reakcja Foto-Fentona) pozwala na zwiększenie szybkości utleniania związków organicznych. Zastosowanie promieniowania UV o różnej długości fal powoduje nie tylko zwiększoną produkcję rodników hydroksylowych na skutek dodatkowej fotolizy nadtlenu wodoru, ale także regenerację jonu Fe^{2+} , jak również bezpośrednią fotolizę związków organicznych (Kim, 1997; Kim i in., 1997).

4.2. Utlenianie ozonem

Utlenianie związków organicznych z wykorzystaniem samego ozonu przy wysokim odczynie powoduje zajście szeregu reakcji łańcuchowych, w wyniku których powstają między innymi rodniki hydroksylowe. Powstające wolne rodniki hydroksylowe powodują utlenianie związków organicznych, ale może zachodzić również rozkład pod wpływem samego ozonu (Weichgrebe, 1994). Samo ozonowanie wymaga odczynu zasadowego i w związku z tym czynnikiem przeszkadzającym będą jony węglanowe, które dezaktywują rodniki hydroksylowe. Do oczyszczania odcieków o ChZT mieszczącym się w przedziale od 900 do 2100 mg/dm³ stosuje się dawki ozonu mieszczące się w zakresie 1,8 – 3,5 g O₃ / g ChZT_{usuw.} Pozwalają one na usunięcie od 25 do 90% ChZT w odciekach o ChZT początkowym od 900 do 2100 mg/dm³. Podobny procent usunięcia obserwowano dla AOX przy tych samych dawkach ozonu (Steensen, 1993).

Fotolitycznie wspomagane ozonowanie daje również bardzo dobre efekty. Stosując dawkę ozonu 1,6 g O₃ / g ChZT_{usuw.} można uzyskać 80 % redukcję ChZT i AOX. Metoda ta daje możliwości techniczne na obniżenie ChZT w odciekach oczyszczonych biologicznie do wartości mniejszych od 60 mg/dm³ i AOX poniżej 70 µg/dm³ (Leitzke, 1996). Możliwe jest także usunięcie w 100 % fenoli i węglowodorów, w zakresie od 23 do 96 % bifenyli i w co najmniej 74 % dioksyn i furanów (Wenzel i in., 1999).

Metody pogłębionego chemicznego utleniania stwarzają szereg problemów. Powodują one kłopoty eksploatacyjne, do których należy zaliczyć przede wszystkim:

- tworzące się osady na lampach UV, które utrudniają przenikanie promieniowania do cieczy i zatykają przewody instalacyjne,
- ograniczenie szybkości reakcji na skutek dezaktywacji rodników hydroksylowych pod wpływem jonów węglanowych.

Przeciwdziała się tym niekorzystnym zjawiskom poprzez modernizację reaktorów separując źródła promieniowania od środowiska reakcji (Wenzel i in., 1999) oraz stosując dodatkowe złoża wykonane z materiału katalizującego mineralizację zaadsorbowanych

związków organicznych pod wpływem rodników wytworzonych również na powierzchni złoża (Steensen, 1997).

4.3. Procesy membranowe

Wszystkie techniki membranowe łączy jedna wspólna cecha, którą jest obecność membrany zapewniającej przebieg procesu separacji. Membrana stanowi półprzepuszczalną barierę rozdzielającą dwie fazy ciekłe lub gazowe. Transport przez membranę zachodzi dzięki odpowiedniej sile napędowej, którą może być różnica ciśnień, stężeń lub temperatury po obu stronach membrany. Siłą napędową może stanowić również różnica potencjału elektrycznego po obu stronach membrany, która wywołuje jedynie transport jonów lub cząsteczek posiadających ładunek elektryczny (Bodzek i in., 1997).

Do oczyszczania odcieków najczęściej stosuje się techniki membranowe wykorzystujące jako siłę napędową różnicę ciśnień, czyli mikrofiltrację (Amokrane i in., 1997; Chianese i in., 1999), ultrafiltrację (Keramchemie, 1995; Amokrane i in., 1997; Bodzek i in., 1997; Schalk i in., 1999; Staab i in., 1999), nanofiltrację (Schalk i in., 1999) i najpopularniejszą - odwróconą osmozę (Holz i Weber, 1990; Weber i Holz, 1991, Peters i Stanford, 1993; Keramchemie, 1995; Amokrane i in., 1997; Bodzek i in., 1997; Chianese i in., 1999; Rosik – Dulewska, 1999; Theilen, 1999).

Przy oczyszczaniu odcieków technikami membranowymi nie dochodzi do unieszkodliwienia zanieczyszczeń, a jedynie są one zatężane i zawracane na wysypisko jako odpad niebezpieczny. Natomiast oczyszczona woda jest kierowana do kanalizacji lub bezpośrednio do odbiornika w zależności od stopnia oczyszczenia (Bodzek i in., 1997, Rosik – Dulewska, 1999). Najczęściej stosowanym procesem membranowym do oczyszczania odcieków jest odwrócona osmoza, która zwykle stanowi końcowy etap oczyszczania, choć istnieją też instalacje, które opierają się wyłącznie na odwróconej osmozie.

Oczyszczanie surowych odcieków jedynie za pomocą odwróconej osmozy często nie gwarantuje w pełni satysfakcjonujących rezultatów i stwarza kłopoty techniczne. Przykładowo, wysokie stężenia azotu amonowego, aby mogły być zatrzymane przez membrany, wymagają obniżenia odczynu do 6,5 pH np. za pomocą kwasu siarkowego. Również obecność związków wapnia, np. CaCO_3 , wymaga dodatku substancji zapobiegających tworzeniu się kamienia membranowego. Ponadto brak wstępnego oczyszczenia odcieków powoduje:

- zmniejszenie strumienia permeatu na skutek obecności wysokich stężeń ChZT,
- spadek współczynnika redukcji objętości,
- zatykanie membrany nadmiarem zawiesiny oraz pienienie się odcieków.

5. Skojarzone procesy oczyszczania odcieków

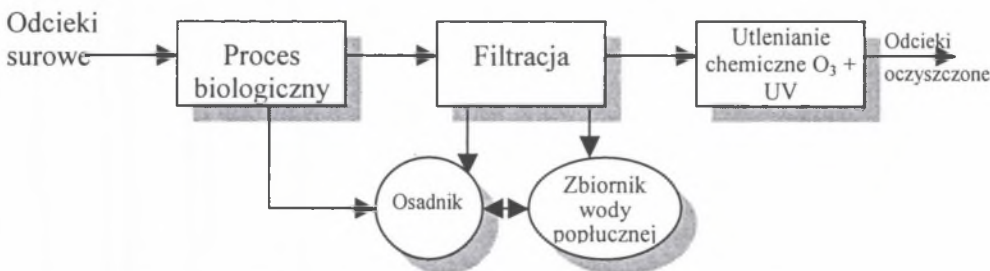
Ze względu na charakter odcieków nie są one w praktyce oczyszczane wyłącznie za pomocą tylko jednego procesu, ale odbywa się to w systemach kojarzących omówione wcześniej procesy biologiczne i fizyczno-chemiczne.

Obecnie w Niemczech działa około 100 instalacji do oczyszczania odcieków, z czego ponad 60 % posiada część biologiczną jako pierwszą fazę oczyszczania. W 15 instalacjach jako drugi proces wykorzystuje się chemiczne utlenianie (Steensen, 1997).

W Wielkiej Brytanii z przeszło 40 instalacji działających w skali technicznej prawie połowa wykorzystuje głównie tlenowe procesy biologiczne (reaktory SBR oraz oczyszczalnie trzcinowe), których odpływy są dalej doczyszczane np. za pomocą ozonowania (Kowalik i in., 1995a, 1995b; Robinson, 1999).

Zastosowanie metod biologicznych w procesie oczyszczania odcieków ma bardzo istotne znaczenie, gdyż pozwala usunąć niewielkim nakładem kosztów w porównaniu z metodami fizyczno-chemicznymi biologicznie rozkładalne związki organiczne, zawiesinę oraz bardzo wysokie stężenia azotu amonowego. Stąd większość instalacji łączy w sobie procesy biologiczne z innymi procesami.

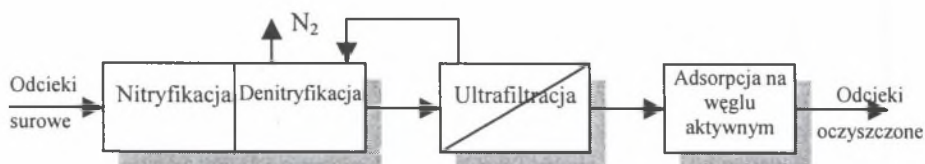
Przykładem połączenia procesów biologicznych z chemicznym utlenianiem są instalacje firmy WEDECO, gdzie po procesach biologicznej nityfikacji i denityfikacji stosuje się ozonowanie wspomagane promieniowaniem UV (rys. 1). Można w ten sposób uzyskać oprócz usunięcia azotu do wartości dopuszczalnych normami również redukcję ChZT poniżej 60 mg/dm^3 i AOX poniżej $70 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$ (Leitzke 1993, 1996).



Rys. 1. Schemat instalacji do oczyszczania odcieków ze stopniem biologicznym i stopniem chemicznego utleniania

Fig. 1. Scheme of installation with biological and chemical stage for leachate treatment

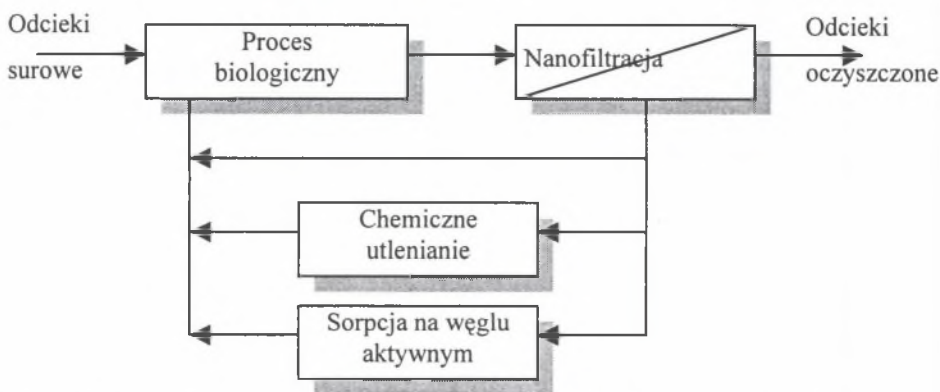
Przykładem łączącym procesy biologiczne z metodami fizycznymi jest instalacja w Billigheim (Staab i in., 1999). Odcieki najpierw oczyszczane są w dwu reaktorach biologicznych, gdzie zachodzi nityfikacja i denityfikacja, a następnie kierowane są na moduły ultrafiltracyjne, po których z kolei proces doczyszczania jest kontynuowany w postaci adsorpcji na węglu aktywnym (rys. 2). Uzyskiwane efekty łączne po oczyszczeniu biologicznym i ultrafiltracji pozwalają uzyskać na odpływie około 200 mg ChZT/dm^3 , $10 \text{ mg N-NH}_4/\text{dm}^3$ oraz $2\text{-}4 \text{ mg N-NO}_2/\text{dm}^3$, który pojawia się na skutek samorzutnej denityfikacji azotanów na złożu węgla aktywnego. Bakterie denityfikacyjne odpowiedzialne za ten proces likwiduje się przez dodatek do złoża węgla aktywnego nadtlenu wodoru (Staab i in., 1999).



Rys. 2. Schemat instalacji do biologicznego oczyszczania połączonego z ultrafiltracją i adsorpcją na węglu aktywnym (Staab i in., 1999)

Fig. 2. Scheme of installation for biological leachate treatment combined with ultrafiltration and activated carbon adsorption (Staab i in., 1999)

Innym przykładem skojarzonych procesów jest system łączący proces biologiczny, membranowy, chemicznego utleniania i adsorpcji przedstawiony na rysunku 3.



Rys. 3. Skojarzone procesy oczyszczania odcieków (Mechanische Abwasserreinigung, 1997)

Fig. 3. Combined processes for leachate treatment (Mechanische Abwasserreinigung, 1997)

Po usunięciu zanieczyszczeń organicznych ulegających biodegradacji oraz związków azotu w procesie biologicznym wydziela się związki refrakcyjne za pomocą nanofiltracji, a następnie związki te zwraca się do części biologicznej, poddaje chemicznemu utlenianiu lub adsorpcji na węglu aktywnym.

Z przedstawionych przykładów widać, że skuteczne oczyszczanie odcieków wymaga wielu zabiegów. Dlatego też koszt oczyszczania odcieków w porównaniu z nakładami na oczyszczanie ścieków komunalnych jest od 5 do 25 razy wyższy (Schmidt, 1998).

Bibliografia

1. Amokrane A., Comel C., Veron J. (1997). Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Wat. Res.*, 31(11), 2775-2782.
2. Bachmann I. (1996). Zum Abbauverhalten chlorierter organischer verbindungen in wässriger lösung bei der UV/oxidationsmittelbehandlung. *GWA*, 155, Aachen.
3. Bae J.H., Cho K.W., Lee S.J., Bum B.S., Yoon B.H. (1998). Effects of Leachate recycle and anaerobic digester sludge recycle on methane production from solid wastes. *Wat. Sci. Tech.*, 38(2), 159-168.
4. Bauer M.J., Herrmann R., Martin A., Zellmann H. (1998). Chemodynamics, transport behavior and treatment of phthalic acid esters in municipal landfill leachates. *Wat. Sci. Tech.*, 38 (2), 185-192.
5. Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K. (1997). Techniki membranowe w ochronie środowiska. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
6. Bretschneider H., Löcher K. (1993). *Taschbuch der Wasserwirtschaft*. Paul Parey, Hamburg/Berlin.
7. Diamadopoulos E., Samaras P., Dabou X., Sakellaropoulos G.P. (1997). Combined treatment of landfill leachate and domestic sewage in a sequencing batch reactor. *Wat. Sci. Tech.*, 36(2-3), 61-68.
8. Doppert M. (1988). Erste komunale Deponiesickerwasser – Aufbereitung nach der Turmbiologie. *Wasser Luft und Boden*, 10, 12 - 17.
9. Dymaczewski Z., Oleszkiewicz J., Sozański M. (red.) (1997). *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*. PZITS i LEM, Poznań.
10. Edeline F. (1987). L'épuration des lixivats de décharge. *Tribune de l'eau*, 566/6, 57-65.
11. GUS (2002). *Ochrona Środowiska 2002 – informacje i opracowania statystyczne*. Zakład Wydawnictw Statystycznych, Warszawa.
12. Harrington D.W., Maris J.P. (1986). The treatment of leachates: a UK perspective. *Wat. Pollut. Control*, 45-56.
13. Henry J.G., Prasad D, Young H. (1987). Removal of organics from leachates by anaerobic filter. *Wat. Res.*, 21(11), 1395-1399.
14. Hippen A., Helmer C., Kunst S., Rosenwinkel K.-H., Seyfried C.F. (1999). Sludge liquor treatment with aerobic deamonification. The proceedings of 3rd International Conference "WASTEWATER'99". Teplice, Czech Republic, pp. 97-104.
15. Holz F., Weber B. (1990). Sickerwasser-Behandlung: Vorteil der biologischen Vorbehandlung von Deponiesickerwasser für den Umkehrosrose-Process. *GWF- Das Gas- und Wasserfach*, 131(9), 461-466.
16. Horan N.J., Gohar H., Hill B. (1997). Application of granular activated carbon-biological fluidised bed for the treatment of landfill leachates containing high concentrations of ammonia. *Wat. Sci. Tech.*, 36(2-3), 369-375.
17. Iwai S., Kitao T. (1994). *Wastewater treatment with microbial films*. Technomic, Lancaster, Basel.
18. Jędrzak A. (1993). Ilość i skład chemiczny odcieków z wysypisk. *Mat. Konf. III Konferencji Szkoleniowej „Budowa bezpiecznych składowisk odpadów”*. Wiśła, str. 49-60.

19. Jowett E.C. (1999). Bio-remediation of landfill leachate with remote monitoring and on-site disposal. In: *Phytoremediation and Innovative Strategies for Specialized Remedial Applications*, A. Leeson and B.C. Alleman (ed.), vol. 6(5), Battelle Press, Columbus, Richland, pp. 259-264.
20. Keramchemie GmbH (1995). Multi-stage leachate treatment plant for a landfill site in Germany. *Waste Management and Recycling International*, pp. 73-74.
21. Kettunen R.H., Rintala J.A. (1998). Performance of an on-site UASB reactor treating leachate at low temperature. *Wat. Res.*, 32(3), 537-546.
22. Kim S.-M. (1997). Untersuchungen zur Abwasserreinigung mit Hilfe des Photo-Fenton-Prozesses. *Cutec-Schriftenreihe-31*, Clausthal.
23. Kim S.-M., Geissen S.-U., Vogelpohl A. (1997). Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. *Wat. Sci. Tech.*, 35(4), 239-248.
24. Klimiuk E., Kulikowska D. (1999). Oczyszczanie odcieków z wysypisk metodą osadu czynnego w reaktorach SBR. *Biotechnologia*, 2(45), 190-202.
25. Kowalik P., Lewis S., Randerson P.F., Slater F.M. (1995a). Złoza trzciniowa i wiklinowa jako oczyszczalnie odcieków z wysypisk. *Mat. Konf. Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Oczyszczalnie hydrobotaniczne”*. Gdańsk, str. 65-77.
26. Kowalik P., Slater F.M., Randerson P.F. (1995b). Constructed wetlands for landfill leachate treatment. The proceedings from International Symposium on Ecological Engineering "Ecotechnics'95". Londyn, pp.189-200.
27. Leitzke O. (1996). Obróbka odcieków z wysypisk metodą fotochemicznego utleniania na mokro. Parametry projektowe, doświadczenia eksploatacyjne, wyniki analityczne. *Mat. Konf. VI Międzynarodowej Konferencji Szkoleniowej „Budowa bezpiecznych składowisk odpadów”*. Wisła, str. 27-48.
28. Martiensen M., Schöps R. (1997). Biological treatment of leachate from solid waste landfill sites – alterations in the bacterial community during the denitrification process. *Wat. Res.*, 31(5), 1164-1170.
29. *Mechanische Abwasserreinigung*. (1997). ATV – Handbuch. Ernst & Sohn, Berlin.
30. Nedwell D.B., Reynolds P.J. (1996). Treatment of landfill leachate by methanogenic and sulphate-reducing digestion. *Wat. Res.*, 30(1), 21-28.
31. Paxéus N. (2000). Organic compounds in municipal landfill leachates. *Wat. Sci. Tech.*, 42 (7-8), 323-333.
32. Peters Th., Stanford P. (1993). L'osmose inverse et le disc-tube modulé dans le traitement des lixiviats. *Tribune de l'eau*, 566/6, 67-72.
33. Robinson H. (1999). Exporting waste expertise. *Water* 21, Sept-Oct., 35-36.
34. Rosik-Dulewska Cz. (1999). *Podstawy gospodarki odpadami*. Wydawnictwo Ekoinżynieria, Lublin.
35. Schalk I., Timm C., Ringe H. (1999). Weitergehende Sickerwasserreinigung mit Membranbiologie und Nanofiltration – Betriebsergebnisse der Zentraldeponie Lüneburg. *Korrespondenz Abwasser*, 46(8), 1253-1258.
36. Schmidt G. (1998). Aufbereitung von Deponiesickerwasser. *Wasser Luft und Boden*, 6, 7 – 11.
37. Siegrist H., Reithaar S., Laais P. (1998). Nitrogen loss in a nitrifying rotating contactor treating ammonium rich leachate without organic carbon. *Wat. Sci. Tech.*, 37(4-5), 589-591.

38. Spengel D.B., Dzombak D.A. (1991). Treatment of landfill leachate with rotating biological contactors: bench-scale experiments. *Research Journal WPCF*, 63(7), 971-981.
39. Staab K.F., Eichberger M., Zwickl S. (1999). Deponiesickerwasser-Behandlung auf der Sonderabfalldeponie Billigheim. *Entsorgungs Praxis*, 5, 38-41.
40. Steensen M. (1993). Removal of non-biodegradable organics from leachate by chemical oxidation. SARDINIA'93 proceedings of 4th International Landfill Symposium. CISA, Cagliari (I), pp. 945-958.
41. Sung M.S., Chang D., Lee H.Y. (1997). Performance improvement of an unstable anaerobic leachate treatment system in an industrial waste landfill. *Wat. Sci. Tech.*, 36(12), 333-340.
42. Surmacz-Górska J., Miksch K. (1997). Municipal landfill leachate partial-treatment in SBR system. *The Proceedings of ISEB, Part II*, pp.91-94.
43. Surmacz-Górska J., Miksch K., Kierońska T., Kita M. (1997). Chemiczne i biologiczne utlenianie zanieczyszczeń występujących w odciekach wysypiskowych. *Mat. Konf. V Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Technicznego „Biotechnologia Środowiskowa”*. Ustroń-Jaszowiec, Cz. I, str.239-247.
44. Surmacz-Górska J., Miksch K., Kita T., Kita M. (1999). Combined – chemical and biological treatment of landfill leachates. *The proceedings of 3rd International Conference “WASTEWATER'99”*. Teplice, Czech Republic, pp.123-129.
45. Surmacz-Górska J. (2001). Degradacja związków organicznych zawartych w odciekach z wysypisk. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk*, Lublin.
46. Szpadt R. (1988). Wysypiska odpadów komunalnych charakterystyka odcieków. *Biuletyn Inf. COIB „Budownictwo, Gospodarka Miejska”*, 4, 72-76.
47. Theilen U. (1999). Einsatz von Membranen bei der Deponiesickerwasser-Behandlung. *Documentation of ATV-Workshop Membrantechnologie as a part of IFAT*. Munich, pp. 325- 341.
48. Timur H., Öztürk I. (1997). Anaerobic treatment of leachate using sequencing batch reactor and hybrid bed filter. *Wat. Sci. Tech.*, 36(6-7), 501-508.
49. Weber B., Holz F. (1991). Landfill leachate treatment by reverse osmosis. In: *Effective industrial membrane processes: benefits and opportunities*, M.K. Turner (ed.), Elsevier Applied Science, London, New York, pp.143-154.
50. Weichgrebe D. (1994). Beitrag zur chemisch-oxidativen Abwasserbehandlung. *Cutec-Schriftenreihe-12*, Clausthal.
51. Welander U., Henrysson T., Welander T. (1997). Nitrification of landfill leachate using suspended-carrier biofilm technology. *Wat. Res.*, 31(9), 2351-2355.
52. Welander U., Henrysson T., Welander T. (1998). Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate in a pilot scale suspended carrier biofilm process. *Wat. Res.*, 32(5), 1564-1570.
53. Wenzel A., Gahr A., Niessner R. (1999). TOC-removal and degradation of pollutants in leachate using a thin-film photoreactor. *Wat. Res.*, 33(4), 937-946.
54. Yoon J., Cho S., Cho Y., Kim S. (1998). The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics. *Wat. Sci. Tech.*, 38(2), 209-214.
55. Żygadło M. (1998). *Gospodarka odpadami komunalnymi*. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce.