

**ZESZYTY  
NAUKOWE  
POLITECHNIKI  
ŚLĄSKIEJ**

**Joanna Surmacz-Górska**

**USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH  
ORAZ AZOTU  
Z ODCIEKÓW POWSTAJĄCYCH  
W WYSYPISKACH ODPADÓW KOMUNALNYCH**

**INŻYNIERIA ŚRODOWISKA  
z. 44**



**GLIWICE  
2000**

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA**

**ZESZYTY NAUKOWE**

Nr 1483

**Joanna Surmacz-Górska**

**USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH  
ORAZ AZOTU  
Z ODCIEKÓW POWSTAJĄCYCH  
W WYSYPISKACH ODPADÓW KOMUNALNYCH**

OPINIODAWCY:

Dr hab. inż. Krzysztof Bartoszewski - Prof. nadzw. Politechniki Wrocławskiej  
Prof. dr hab. Stanisław Ledakowicz

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY - Prof. dr hab. Zygmunt Kleszczewski  
REDAKTOR DZIAŁU - Dr hab. inż. Jolanta Bohdziewicz  
Profesor Politechniki Śląskiej  
SEKRETARZ REDAKCJI - Mgr Elżbieta Leško

REDAKCJA  
Mgr Kazimiera Szafir

REDAKCJA TECHNICZNA  
Alicja Nowacka

Wydano za zgodą  
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0867-6038

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej  
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice  
tel./fax (032) 237-13-81  
Dział Sprzedaży i Reklamy (032) 237-18-48  
[www.wydawnictwo.polsl.gliwice.pl](http://www.wydawnictwo.polsl.gliwice.pl)  
[wydawnictwo@polsl.gliwice.pl](mailto:wydawnictwo@polsl.gliwice.pl)

---

Nakł. 100 + 83 egz. Ark. wyd. 10 Ark. druk. 9,25 Papier offset 80 g  
Oddano i podpisano do druku 14.11.2000. Druk ukończono w listopadzie 2000

---

Fotokopie, druk i oprawę wykonał "AMgraf" sc, Gliwice, ul. Jasna 8  
tel. (032) 331-32-67, tel./fax (032) 331-32-68

# SPIS TREŚCI

<b>Spis oznaczeń</b> .....	6
<b>1. Wprowadzenie</b> .....	9
<b>2. Charakterystyka odcieków</b> .....	11
2.1. Powstawanie odcieków.....	11
2.2. Skład odcieków.....	13
<b>3. Procesy stosowane w oczyszczaniu odcieków</b> .....	15
3.1. Procesy biologiczne.....	16
3.1.1. Oczyszczanie w gruncie.....	16
3.1.2. Stawy ściekowe.....	16
3.1.3. Procesy beztlenowe.....	17
3.1.4. Osad czynny.....	19
3.1.5. Złoże biologiczne.....	20
3.2. Procesy chemiczne.....	23
3.2.1. Utlenianie odczynnikami Fentona.....	24
3.2.2. Utlenianie ozonem i nadtlenkiem wodoru.....	27
3.2.3. Koagulacja.....	31
<b>3.3. Procesy fizyczne</b> .....	32
3.3.1. Procesy membranowe.....	32
3.3.2. Adsorpcja.....	36
<b>4. Skojarzone procesy stosowane do oczyszczania odcieków z wysypisk odpadów</b> .....	37
<b>5. Charakterystyka odcieków z wybranych składowisk odpadów komunalnych</b> .....	41
5.1. Metodyka badań odcieków ze składowisk odpadów.....	42
5.2. Charakterystyka odcieków pochodzących ze składowiska odpadów w Siemianowicach Śląskich.....	42
5.3. Charakterystyka odcieków pochodzących ze składowiska odpadów w Dąbrowie Górniczej.....	46
5.4. Charakterystyka odcieków pochodzących ze składowiska odpadów w Świętochłowicach.....	50
5.5. Porównanie składu odcieków ze składowisk odpadów w Siemianowicach Śląskich, Dąbrowie Górniczej i Świętochłowicach.....	52
<b>6. Wpływ składu odcieków na ich podatność na oczyszczanie biologiczne</b> .....	54
6.1. Toksyczność i podatność na biodegradację.....	56
6.1.1. Badania toksyczności na podstawie pomiaru aktywności oddechowej.....	56
6.1.2. Badania toksyczności na podstawie pomiaru aktywności dehydrogenaz.....	58
6.1.3. Badanie dynamiki usuwania związków organicznych.....	61

<b>7. Biologiczne oczyszczanie odcieków.....</b>	<b>63</b>
7.1. Metodyka badań oczyszczania odcieków w układach biologicznych.....	63
7.2. Osad czynny.....	68
7.2.1. Osad czynny zespolony z modułem filtracyjnym.....	69
7.2.2. Klasyczny osad czynny.....	74
7.3. Złoże tarczowe.....	78
7.4. Biomasa immobilizowana na nośniku.....	86
7.4.1. Oczyszczanie odcieków w systemie z komorą denitryfikacji włączoną w recyrkulację osadu.....	86
7.4.2. Oczyszczanie odcieków w systemie z denitryfikacją wyprzedzającą.....	92
7.4.3. Porównanie systemów biologicznego oczyszczania odcieków.....	99
<b>8. Chemiczne oczyszczanie odcieków.....</b>	<b>108</b>
8.1. Oczyszczanie odczynnikiem Fentona.....	108
8.2. Oczyszczanie za pomocą napowietrzania z siarczanem żelaza (II).....	113
8.3. Chemiczne oczyszczanie odcieków biologicznie oczyszczonych.....	120
8.4. Porównanie skuteczności reakcji Fentona oraz napowietrzania z siarczanem żelaza.....	127
8.4.1. Ocieki surowe.....	127
8.4.2. Ocieki po biologicznym oczyszczaniu.....	127
8.4.3. Skuteczność badanych procesów chemicznych.....	128
<b>9. Oczyszczanie odcieków technikami membranowymi.....</b>	<b>130</b>
<b>10. Podsumowanie.....</b>	<b>133</b>
<b>Literatura.....</b>	<b>139</b>
<b>Streszczenie.....</b>	<b>146</b>

# CONTENTS

Marks.....	6
<b>1. Introduction.....</b>	<b>9</b>
<b>2. Characteristic of leachate.....</b>	<b>11</b>
2.1. Leachate generation.....	11
2.2. Leachate composition.....	13
<b>3. Leachate treatment processes.....</b>	<b>15</b>
3.1. Biological processes.....	16
3.1.1. Soil treatment.....	16
3.1.2. Wetlands.....	16
3.1.3. Anaerobic processes.....	17
3.1.4. Activated sludge.....	19
3.1.5. Biological filters.....	20
<b>3.2. Chemical processes.....</b>	<b>23</b>
3.2.1. Oxidation with Fenton's reagent.....	24
3.2.2. Oxidation with ozone and hydrogen peroxide.....	27
3.2.3. Coagulation.....	31
<b>3.3. Physical processes.....</b>	<b>32</b>
3.3.1. Membrane processes.....	32
3.3.2. Adsorption.....	36
<b>4. Combined processes used for landfill leachate treatment .....</b>	<b>37</b>
<b>5. Characteristic of leachates from selected landfills of municipal wastes.....</b>	<b>41</b>
5.1. Methodolgy of landfill leachates examination.....	42
5.2. Characteristic of leachates from landfill in Siemianowice Śląskie.....	42
5.3. Characteristic of leachates from landfill in Dąbrowa Górnicza.....	46
5.4. Characteristic of leachates from landfill in Świętochłowice.....	50
5.5. Comparison of composition of leachates from Siemianowice Śląskie, Dąbrowa Górnicza and Świętochłowice.....	52
<b>6. Influnce of leachate composition on biological treatment.....</b>	<b>54</b>
6.1. Toxicity and biodegradability.....	56
6.1.1. Toxicity examination by respiratory activity measurements.....	56
6.1.2. Toxicity examination by dehydrogenase measurements.....	58
6.1.3. Dynamic of organic compounds removal.....	61
<b>7. Biological treatment of leachates.....</b>	<b>63</b>
7.1. Methodology of biological landfill leachate treatment.....	63
7.2. Activated sludge.....	68
7.2.1. Membrane assisted activated sludge.....	69
7.2.2. Activated sludge.....	74
7.3. Rotating biological contactor.....	78
7.4. Biomass immobilised on the carrier.....	86
7.4.1. Leachate treatment in the system with denitrification chamber in the recycle flow.....	86
7.4.2. Leachate treatment in the system with predenitrification.....	92
7.4.3. Comparison of the systems of biological leachates treatment.....	99
<b>8. Chemical treatment of leachates.....</b>	<b>108</b>
8.1. Treatment with Fenton's reagent.....	108
8.2. Treatment by aeration with ferrous sulphate.....	113
8.3. Chemical polishing of biologically treated leachates.....	120
8.4. Comparison among efficiency of Fenton's reaction and aeration with ferrous sulphate.....	127
8.4.1. Raw leachates.....	127
8.4.2. Biologically treated leachates.....	127
8.4.3. Efficiency of investigated chemical processes.....	128
<b>9. Leachate polishing by membrane techniques.....</b>	<b>130</b>
<b>10. Résumé.....</b>	<b>133</b>
<b>Literature.....</b>	<b>139</b>
<b>Summary.....</b>	<b>146</b>

## SPIS OZNACZEŃ

- $A_F$  – obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń powierzchni tarcz
- AO – aktywność oddechowa osadu czynnego
- $A_o$  – spływ powierzchniowy
- $A_X$  – obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń organicznych
- B – właściwości pochłaniania wody przez składowane odpady
- BWO – odpływ odcieków z wysypiska
- F – łączna powierzchnia tarcz
- I – procentowy ubytek aktywności oddechowej
- K – procentowy wzrost aktywności oddechowej
- $L_{d\ N-NO_x}$  – dobowy ładunek utlenionych form azotu ( $N-NO_2^-$  i  $N-NO_3^-$ ), powstający w komorze napowietrzania
- $L_{d\ N-NO_x\ red}$  – dobowy ładunek utlenionych form azotu ( $N-NO_2^-$  i  $N-NO_3^-$ ), redukowany w komorze anoksydacyjnej
- $L_h\ N-NO_x$  – godzinowy ładunek utlenionych form azotu ( $N-NO_2^-$  i  $N-NO_3^-$ ), powstający w komorze napowietrzania
- $L_h\ N-NO_x\ red$  – godzinowy ładunek utlenionych form azotu ( $N-NO_2^-$  i  $N-NO_3^-$ ), redukowany w komorze anoksydacyjnej
- n – liczba dni w obliczeniowym przedziale czasu
- $N_o$  – opady atmosferyczne
- $N_{os}$  – wielkość opadu średniorocznego w przeliczeniu na jednostkę powierzchni wysypiska
- N – obciążenie azotem amonowym
- $N_F$  – obciążenie azotem amonowym powierzchni tarcz
- $N_X$  – obciążenie osadu czynnego ładunkiem azotu amonowego
- $O_H$  – obciążenie hydrauliczne
- P – wielkość parowania, przyjmowana jako część opadu atmosferycznego w przeliczeniu na jednostkę powierzchni wysypiska
- Q – natężenie przepływu
- $Q_n$  – dobowy ilość osadu usuwanego w kolejnych dniach obliczeniowego przedziału czasu
- $Q_p$  – spływ powierzchniowy z jednostki powierzchni wysypiska

R – stopień recyrkulacji.

$S_N$  – stężenie azotu amonowego w surowych odciekach

$S_{Ne}$  – stężenie azotu amonowego w oczyszczonych odciekach

$S_{Nn}$  – stężenie sumy mineralnych form azotu w oczyszczonych odciekach

$S_O$  – ChZT odcieków surowych

$S_o, S_e$  – ChZT odpowiednio odcieków surowych i oczyszczonych

SVI – indeks osadu SVI

T – czas zatrzymania

$T_A$  – czas zatrzymania w komorze anoksycznej

$T_N$  – czas zatrzymania w komorze napowietrzania

U – woda z procesów konwersji

$U_{ChZT}$  – usunięcie ChZT

$U_N$  – usunięcie azotu

$U_N^{amon}$  – usunięcie azotu amonowego

V – objętość komory odpowiednio napowietrzania, anoksycznej, reaktora biomembranowego lub koryta złoża tarczowego

$V_A$  – objętość komory anoksycznej

$V_N$  – objętość komory napowietrzania

$V_O$  – objętość osadu czynnego po półgodzinnej sedimentacji w leju Imhoffa

$u_F^{nitr}$  – szybkość nityfikacji w złożu tarczowym (przypadająca na jednostkową powierzchnię tarcz)

$u_v^{amon}$  i  $u_x^{amon}$  – szybkości utleniania azotu amonowego

$u_v^{den}$  – szybkość denityfikacji objętościowa

$u_v^{nitr}$  – szybkość nityfikacji objętościowa

$u_x^{den}$  – szybkość denityfikacji

$u_x^{nitr}$  – szybkość nityfikacji

W – ilość wody w odpadach

WO – wiek osadu

X – zawartość osadu czynnego

$X_{Ak}$  – zawartość osadu czynnego w komorze anoksycznej na końcu obliczeniowego przedziału czasu

$X_{Ap}$  – zawartość osadu czynnego w komorze anoksycznej na początku obliczeniowego przedziału czasu



$X_n$  – średnia zawartość osadu czynnego w osadzie usuwanym w obliczeniowym przedziale czasu

$X_{Nk}$  – zawartość osadu czynnego w komorze napowietrzania na końcu obliczeniowego przedziału czasu

$X_{Np}$  – zawartość osadu czynnego w komorze napowietrzania na początku obliczeniowego przedziału czasu

$X_O$  – zawartość osadu czynnego w komorze napowietrzania

$Y$  – wyparowanie

$Z_e$  – średnia zawartość zawiesin w odciekach odpływających z I stopnia układu w obliczeniowym przedziale czasu

$\Delta X$  – dobowy przyrost osadu

## 1. WPROWADZENIE

Wraz z rozwojem ekonomicznym i postępowaniem 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.

Śledząc coraz większą troskę społeczeństw o środowisko i rosnące wymagania stawiane ochronie środowiska widać, jak następował rozwój inżynierii środowiska i jednocześnie pojawiały się nowe problemy do rozwiązania. Przykładem mogą być składowiska odpadów, które przeszły drogą ewolucji od jedynie ogrodzonych terenów, ulokowanych z dala od skupisk mieszkalnych, do skomplikowanych obiektów inżynierskich, mających za zadanie nie tylko umożliwienie bezpiecznego składowania odpadów, ale także zabezpieczanie środowiska przed ujemnym wpływem tego składowania.

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, tj. ściekami powstającymi w wyniku przesiąkania wód opadowych przez złożę wysypiska. Nowa ustawa o odpadach, która weszła w życie z dniem 1 stycznia 1998 roku, nałożyła na eksploatatora składowiska odpadów obowiązek nie tylko ujmowania, ale także zagospodarowania powstających odcieków (Ustawa o odpadach, 1997). Obowiązek ten sprowadza się w praktyce do odprowadzania odcieków do kanalizacji lub dowozu na pobliską oczyszczalnię. Bardzo rzadko spotykanym rozwiązaniem jest oczyszczanie odcieków w lokalnej oczyszczalni, wchodzącej w skład infrastruktury wysypiska. Częstym zabiegiem stosowanym w stosunku do odcieków jest ich zawracanie ponownie do złoża składowanych odpadów. Metoda ta ma zarówno zwolenników, jak i przeciwników, którzy podają szereg argumentów, mówiących o wpływie recyrkulacji na przebieg procesów rozkładu odpadów w wysypisku (Bae i in., 1998; Pieczyński, 1999). Zabieg ten jednak w naszym klimacie nie pozwala całkowicie rozwiązać problemu powstawania odcieków.

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 1998 roku w Polsce było 965 czynnych zorganizowanych składowisk odpadów komunalnych o łącznej powierzchni 3172,2 ha (GUS, 1999). Przyjmując, że odcieki

powstają średnio w ilości 4,8 m<sup>3</sup>/ha d (Harrington i Maris, 1986; Żygadło, 1998), ilość odcieków powstających rocznie w Polsce można szacować na około 5,56 hm<sup>3</sup>, podczas gdy ilość ścieków komunalnych oczyszczonych w Polsce w 1998 wynosiła 1311,4 hm<sup>3</sup>. 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/m<sup>3</sup> i 0,05 kgN/m<sup>3</sup> (Dymaczewski i in., 1997) oraz odpowiednio 2 kg ChZT/m<sup>3</sup> i 1 kg N/m<sup>3</sup> w odciekach, ładunek zanieczyszczeń organicznych zawartych w odciekach będzie stanowił około 2 % ładunku zawartego we wszystkich ściekach komunalnych, a ładunek azotu aż 8,5 %. Ten duży ładunek azotu amonowego odprowadzony wraz z odciekami do miejskiej oczyszczalni ścieków może obniżyć sprawność nityfikacji, powodując np. pojawianie się wysokich stężeń azotu azotynowego. Może być również przyczyną pojawiania się w oczyszczonych ściekach niedopuszczalnych, zbyt wysokich stężeń azotu całkowitego ze względu na brak dostatecznej ilości łatwo rozkładalnego węgla organicznego, niezbędnego do denitryfikacji dużych ilości utlenionych form azotu.

W odciekach obecne są również związki organiczne, których podatność na rozkład biologiczny maleje wraz ze starzeniem się odpadów deponowanych na składowisku (Szpadt, 1988). Odprowadzanie ich na miejską oczyszczalnię ścieków spowoduje jedynie ich rozcieńczenie i odprowadzenie do odbiornika. Ponadto odcieki mogą zawierać w swym składzie substancje toksyczne dla mikroorganizmów, np. jony metali ciężkich. Z przytoczonych powyżej powodów wynika, że nieoczyszczone odcieki nie powinny być kierowane bezpośrednio do miejskich oczyszczalni ścieków, gdyż może to zakłócić ich sprawne działanie. Dlatego też problem odcieków powstających na składowiskach odpadów jest bardzo istotny, a badania podatności odcieków na oczyszczanie są konieczne. Wagę problemu dodatkowo zwiększa szybko rosnąca w kraju liczba składowisk odpadów, systematycznie powiększająca ilość powstających odcieków.

Ze względu na zmienny ilościowo i jakościowo skład odcieków oraz niewielką podatność zawartych w nich zanieczyszczeń na biodegradację oczyszczanie odcieków jest utrudnione i wymaga zastosowania połączonych metod fizyczno-chemicznych oraz biologicznych. Dobór metod fizyczno-chemicznych, uzupełniających metody biologiczne, powinien uwzględniać oprócz ich skuteczności również koszt stosowanych reagentów, tak aby uczynić oczyszczanie odcieków nie tylko uzasadnione ekologicznie, ale także ekonomicznie.

## 2. CHARAKTERYSTYKA ODCIEKÓW

### 2.1. POWSTAWANIE ODCIEKÓW

Ocieki powstają na skutek przesączania się przez złożę 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 m<sup>3</sup>/ha·d (średnio 4,7 m<sup>3</sup>/ha·d) (Harrington i Maris, 1986).

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

Drugim istotnym elementem jest pojemność sorpcyjna składowanych odpadów. W odpadach znajdujących się na wysypisku zawarta jest już pewna ilość wilgoci (40-50 %).

Odpady mogą gromadzić wilgoć aż do stanu nasycenia, który zależy z kolei od udziału frakcji organicznej w odpadach oraz rozdrobnienia i zagęszczenia odpadów. Zatem odcieki zaczynają się gromadzić w podłożu wysypiska, gdy pojemność sorpcyjna odpadów zostanie przekroczona (Harrington i Maris, 1986; Żygadło, 1998).

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

$$BWO = N_o - (A_o + Y + W + U +/- B), \quad (2.1)$$

gdzie:

BWO – odpływ odcieków z wysypiska,

$N_o$  – opady atmosferyczne,

$A_o$  – spływ powierzchniowy,

$Y$  – wyparowanie,

$W$  – ilość wody w odpadach,

$U$  – woda z procesów konwersji,

$B$  – właściwości pochłaniania wody przez składowane odpady.

Ilość odcieków można również oszacować na podstawie uproszczonego wzoru (Żygadło, 1998):

$$Q = N_{os} - Q_p - P \text{ [mm/m}^2\text{]}, \quad (2.2)$$

gdzie:

$Q$  – ilość odcieków,

$N_{os}$  – wielkość opadu średniorocznego w przeliczeniu na jednostkę powierzchni wysypiska,

$Q_p$  – spływ powierzchniowy z jednostki powierzchni wysypiska,

$P$  – wielkość parowania przyjmowana jako część opadu atmosferycznego w przeliczeniu na jednostkę powierzchni wysypiska.

Przy planowaniu gospodarki wodnej wysypiska korzysta się również z wieloletnich obserwacji i doświadczeń zebranych na obiektach rzeczywistych, a także z doświadczeń wykonanych na lizymetrach (małe wysypiska służące celom doświadczalnym). Przy zagęszczaniu odpadów kompaktoraми wysypisko zalicza się do silnie zagęszczonych (gęstość nasypowa odpadów waha się od 700 do 1000 kg/m<sup>3</sup>). Dla takich wysypisk przyjmuje się średnie ilości odcieków jako 15 – 25 % opadu. W przypadku wysypisk słabo zagęszczonych, na których odpady zagęszcza się spychaczami (gęstość nasypowa odpadów jest mniejsza od 700 kg/m<sup>3</sup>), ilość odcieków przyjmuje się jako 25 – 50 % opadu. Jeśli przyjmie się wysokość

opadu rocznego jako 700 mm/rok, to jednostkowe odpływy odcieków wynoszą (Żygadło, 1998):

dla wysypisk silnie zagęszczonych                    2,9 – 4,8 m<sup>3</sup>/ha·d,

dla wysypisk słabo zagęszczonych                    4,8 – 9,6 m<sup>3</sup>/ha·d.

## 2.2. SKŁAD ODCIEKÓW

Bardzo wiele czynników, wymienionych w poprzednim rozdziale, 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 BZT<sub>5</sub> odcieków jest bardzo wysokie, a odczyn kwaśny, ze względu na obecność w nich znacznych ilości lotnych kwasów tłuszczowych (tab. 2.1). Stosunek BZT<sub>5</sub>/ChZT jest wysoki i sięga wartości nawet powyżej 0,7, co świadczy o dużej podatności związków organicznych zawartych w odciekach na rozkład biologiczny. Na skutek postępującego rozkładu związków organicznych w składowanych odpadach wyżej wymienione parametry ulegają zmianom. Wartości ChZT i BZT<sub>5</sub> maleją, jednak nie w sposób równomierny. W odciekach ubywa substancji łatwo rozkładalnych i stosunek BZT<sub>5</sub>/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. Wszystkie substancje organiczne stwierdzone w odciekach można uszeregować wg kryterium podatności na rozkład biologiczny (tzw. stabilności): od łatwo rozkładalnych, jak: lotne kwasy tłuszczowe, niskocząsteczkowe aldehydy i aminokwasy, węglowodany, do coraz trudniej rozkładalnych, jak: hydrolizujące aminokwasy, kwasy huminowe, aromatyczne połączenia hydroksylowe i kwasy fulwowe (Szpadt, 1988). To właśnie znaczące ilości kwasów humusowych i fulwowych w odciekach ze starych składowisk powodują, że stosunek

BZT<sub>5</sub>/ChZT może być bardzo niski. Związki te mają bardzo stabilną strukturę trudną do naruszenia przez bakterie. Wraz z upływem czasu zmienia się również odczyn odcieków. 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 dm<sup>3</sup>, 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. Przykładowy skład odcieków pochodzących z wysypisk niemieckich, z podziałem na parametry niezmiennie i zmienne w zależności od wieku, przedstawia tabela 2.1, natomiast wpływ wieku wysypiska i stopnia rozkładu odpadów na stosunek BZT<sub>5</sub>/ChZT przedstawiono w tabeli 2.2.

Tabela 2.1

Skład odcieków wysypiskowych wg Bretschneider i Löcher, (1993)

Wskaźnik	Wartość średnia	Zakres	Wskaźnik	Wartość średnia	Zakres
<b>Wysypiska młode</b>			<b>Wskaźniki niezależne od fazy rozkładu odpadów</b>		
Odczyn, pH	6,1	4,5-7,5	Cl, mg/dm <sup>3</sup>	2 100	100-5 000
BZT <sub>5</sub> , mg/dm <sup>3</sup>	13 000	4 000-40 000	NH <sub>4</sub> , mg/dm <sup>3</sup>	750	30-3 000
ChZT, mg/dm <sup>3</sup>	22 000	6 000-60 000	N org., mg/dm <sup>3</sup>	600	10-4 250
SO <sub>4</sub> , mg/dm <sup>3</sup>	500	70 –1750	P całk., mg/dm <sup>3</sup>	6	0,1-30
<b>Wysypiska stare</b>			<b>Alkaliczność,</b>		
Odczyn, pH	8	7,5-9	mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	6 700	300-11 500
BZT <sub>5</sub> , mg/dm <sup>3</sup>	180	20-550	Cd, µg/dm <sup>3</sup>	6	0,5-140
ChZT, mg/dm <sup>3</sup>	3 000	500-4 500	Pb, µg/dm <sup>3</sup>	90	8-1 020
SO <sub>4</sub> , mg/dm <sup>3</sup>	80	10-420	Cu, µg/dm <sup>3</sup>	80	4-1 400
			Hg, µg/dm <sup>3</sup>	10	0,2-50
			Cr, µg/dm <sup>3</sup>	300	30-1 600

Tabela 2.2

Wpływ wieku wysypiska na stosunek BZT<sub>5</sub>/ChZT w odciekach wg Henry i in., (1987); Amokrane i in., (1997)

Wiek wysypiska	Stan odpadów	Odczyn odcieków	BZT <sub>5</sub> /ChZT
Młode < 5 lat	Świeże, nie rozłożone	< 6,5	0,7
Dojrzałe (starzejące się) 5-10 lat	Częściowo rozłożone, częściowo ustabilizowane	6,5-7,5	0,5→0,3
Stare > 10 lat	Dobrze ustabilizowane	> 7,5	0,1

Skład odcieków pochodzących z krajowych wysypisk odpadów prezentowany w literaturze (Greinert i in., 1988; Jędrzak, 1993; Aleksandrowicz i Walery, 1997; Pieczyński, 1999; Skalmowski 1999) nie odbiega znacząco od danych literaturowych innych krajów europejskich (Harrington i Maris, 1986; Edeline, 1987; Henry i in., 1987; Bretschneider i Löcher, 1993). Pojawiające się różnice wynikają w niektórych przypadkach z łącznego przedstawienia odcieków z młodych i starych wysypisk oraz z większej różnorodności prób pobieranych do analiz. Oprócz prób typowych odcieków, powstających na skutek przesączania się wód opadowych przez złożę wysypiska, do analiz pobierano również próby z rowów opaskowych, cieków odwadniających tereny wysypisk oraz zbiorników powierzchniowych sąsiadujących z wysypiskami (Greinert i in., 1988; Skalmowski, 1999). W ten sposób obniżono dolne granice stężeń poszczególnych parametrów.

### 3. PROCESY STOSOWANE W OCZYSZCZANIU ODCIEKÓW

Ze względu na złożony i zmienny w czasie eksploatacji wysypiska skład odcieków nie ma jednego, uniwersalnego sposobu ich oczyszczania. Sposób oczyszczania odcieków zależy dodatkowo od wymaganego stopnia oczyszczenia, który może spełniać wymagane normy (po nim następuje odprowadzenie oczyszczonych odcieków do odbiornika) albo norm tych nie



spełniać i odcieki dalej oczyszczane są na przykład łącznie ze ściekami bytowo-gospodarczymi na lokalnej oczyszczalni. Zwykle technologia oczyszczania odcieków składa się z szeregu procesów jednostkowych zarówno biologicznych, jak i fizyczno-chemicznych.

### 3.1. PROCESY BIOLOGICZNE

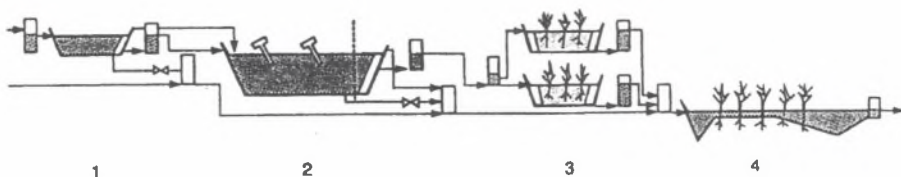
#### 3.1.1. Oczyszczanie w gruncie

Ten sposób wykorzystuje procesy samooczyszczania zachodzące w glebach i polega na rozdeszczaniu odcieków na terenach trawiastych, torfowiskach i terenach leśnych oraz zamkniętych wysypiskach. Niewłaściwie dobrana ilość odcieków może naruszyć strukturę gleby oraz zakłócić wegetację roślin. Ponadto ograniczeniem w stosowaniu tej metody jest obecność w odciekach wysokich stężeń metali ciężkich oraz związków refrakcyjnych, które mogą być akumulowane w glebie i roślinach. Problem stanowią również powstające odory w pobliżu terenu rozdeszczania oraz zamarzanie urządzeń rozdeszczających w okresach zimowych (Harrington i Maris, 1986; Rosik – Dulewska, 1999).

#### 3.1.2. Stawy ściekowe

Stawy ściekowe stosuje się do oczyszczania odcieków, gdy zalecane są niskie nakłady techniczne i budowlane oraz małe wymagania wobec nadzoru. Często też stawy ściekowe stanowią końcowy element sytemu oczyszczania, umożliwiając doczyszczanie odcieków.

Zwykle odcieki oczyszcza się w kompleksie stawów zapewniających zmienne warunki beztlenowo – tlenowe, gdzie czas zatrzymania odcieków sięga 10 – 20 dni, a ilość oczyszczanych odcieków waha się od kilkudziesięciu do kilkuset m<sup>3</sup> na dobę (Harrington i Maris, 1986; Maehlum, 1995). Schemat instalacji do oczyszczania odcieków, zlokalizowanej w okolicach Oslo, składającej się z beztlenowego stawu ściekowego, stawu napowietrzanego oraz trzech stawów z uprawami hydrobotanicznymi przedstawiono na rys. 3.1. Łączna powierzchnia stawów wynosi 7200 m<sup>2</sup>. Średni całkowity czas zatrzymania odcieków wynosi około 40 dni przy średnim przepływie 120 m<sup>3</sup>/d.



Rys. 3.1. Schemat instalacji oczyszczającej odcieki: (1) beztlenowy staw ściekowy, (2) staw napowietrzany, (3) dwa równoległe stawy z uprawą hydrobotaniczną o przepływie podpowierzchniowym, (4) staw z uprawą hydrobotaniczną o wolnym zwierciadle wody (Maehlum, 1995)

Fig. 3.1. Cross – sectional view of landfill leachate treatment plant: (1) anaerobic lagoon, (2) aerated lagoon, (3) two parallel horizontal subsurface flow constructed wetlands, (4) polishing in a free water surface constructed wetlands (Maehlum, 1995)

Duże objętości stawów ściekowych zapewniają znaczne rozcieńczenie doprowadzanych odcieków, a przez to wahania ładunków i natężeń przepływów nie mają istotnego wpływu na efekty oczyszczania. Maleje także wpływ związków toksycznych i metali ciężkich na mikroorganizmy. Efekty oczyszczania osiągane w stawach ściekowych wahają się w granicach 65 – 90 % usunięcia substancji organicznych, azotu, żelaza oraz bakterii patogennych. Ujemną stroną stawów ściekowych jest bardzo duża powierzchnia wymagana do ich konstrukcji oraz kłopoty z utrzymaniem wymaganej sprawności oczyszczania w okresie zimowym (Harrington i Maris, 1986; Maehlum, 1995).

### 3.1.3. Procesy beztlenowe

Beztlenowe oczyszczanie odcieków jest podobne do beztlenowych procesów zachodzących wewnątrz składowiska odpadów. Rozkład koloidalnych i rozpuszczonych związków organicznych prowadzi do powstania biogazu i biomasy komórkowej. Jednocześnie następuje redukcja siarczanów do siarczków i siarkowodoru. Obok oczywistych korzyści beztlenowego oczyszczania odcieków, wynikających z samej istoty procesu fermentacji metanowej, takich jak:

- powstanie niewielkiej ilości osadu nadmiernego,
- brak konieczności uzupełniania niewielkiego stężenia fosforu w odciekach (w procesach tlenowych często należy dodatkowo uzupełnić niedobór tego pierwiastka),
- niższe zapotrzebowanie energii niż w przypadku oczyszczania tlenowego.

W odniesieniu do odcieków anaerobowy proces oczyszczania posiada dodatkowe zalety – nie ma potrzeby ich rozcieńczenia, a jony metali ciężkich obecne w odciekach są strącane w postaci siarczków (Edeline, 1987; Nedwell i Reynolds, 1996; Sung i in., 1997).

Procesy beztlenowe stosuje się w przypadku oczyszczania odcieków głównie z młodych wysypisk ze względu na to, że zawierają one bardzo duże ilości związków organicznych podatnych na fermentację (takich jak lotne kwasy tłuszczowe, alkohole, aldehydy) (Edeline, 1987; Nedwell i Reynolds, 1996; Kettunen i Rintala, 1998).

Beztlenowe oczyszczanie stężonych ścieków organicznych, jakimi są również odcieki, może być prowadzone w procesie beztlenowego osadu czynnego; w reaktorach UASB (upflow anaerobic sludge blanket) oraz w złożach beztlenowych z wypełnieniem stałym lub fluidalnym (Hartmann 1996; Sung i in., 1997; Timur i Öztürk, 1997; Kettunen i Rintala, 1998).

Przyjmuje się, że dobre efekty beztlenowego oczyszczania odcieków można osiągnąć w reaktorze UASB lub na złożu beztlenowym przy ChZT odcieków surowych, wynoszącym ponad  $800 \text{ mg/dm}^3$  i stosunku BZT/ChZT wyższym niż 0,3 (Kettunen i Rintala, 1998). Jako dolną wartość dla beztlenowego oczyszczania ścieków podaje się również wielkość BZT<sub>5</sub>, mieszczącą się w granicach  $1000 - 1500 \text{ mg/dm}^3$  (Hartmann, 1996).

Procesy beztlenowe pozwalają na 70-80% usunięcie związków organicznych, wyrażonych jako całkowity węgiel organiczny, i ponad 90% usunięcie BZT<sub>5</sub> (Timur i Öztürk, 1997; Kettunen i Rintala, 1998). Im wyższa temperatura procesu, tym usuwanie zanieczyszczeń zachodzi szybciej. Niemniej jednak próbuje się również prowadzić ten proces w niższych temperaturach w celu obniżenia kosztów oczyszczania. Dotyczy to zwłaszcza tych regionów, gdzie temperatury otoczenia są niskie przez dłuższe okresy roku i temperatura odcieków znacznie spada, np. w okresie topnienia śniegu (Kettunen i Rintala, 1998).

Beztlenowe oczyszczanie odcieków z wysypisk ma też pewne niedogodności. Do najważniejszych należy zaliczyć:

- spadek przydatności beztlenowego oczyszczania wraz z rozpoczęciem się metanogennej fazy rozkładu odpadów składowanych na wysypisku i równoczesnym pojawianiem się produktów tej fazy rozkładu w odciekach (składowisko stare),
- brak możliwości efektywnego usuwania azotu amonowego, jednego z głównych mineralnych zanieczyszczeń,
- dużą wrażliwość na zmiany środowiska i substancje toksyczne (Edeline, 1987; Sung i in., 1997).

### 3.1.4. Osad czynny

Proces osadu czynnego 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). Rzadko jednak osad czynny jest jedyną stosowaną metodą oczyszczania odcieków. Zwykle takie biologiczne oczyszczanie odcieków jest niewystarczające. Dzieje się tak ze względu na pozostające często po tym procesie znaczne ilości refrakcyjnych związków organicznych, a także nadmierne ilości pozostałego azotu amonowego (inhibicja nityfikacji) (Horan i in., 1997; Surmacz-Górska i Miksch, 1997; Surmacz-Górska i in., 1997; Klimiuk i Kulikowska, 1999; Surmacz-Górska i in., 1999; Surmacz-Górska i in., 2000). W większości przypadków osad czynny jest pierwszym etapem oczyszczania odcieków, po którym stosuje się różnego rodzaju procesy fizyczne lub chemiczne.

Proces osadu czynnego stosowany do oczyszczania odcieków jest najczęściej jednostopniowy-wielofazowy, ale może też być stosowany jako wielostopniowy (Bae i in., 1997; Martienssen i Schöps, 1997; Surmacz-Górska i in., 1997, 2000). Utlenianie związków organicznych wraz z nityfikacją może stanowić jedną z faz w procesie jednostopniowym (Martienssen i Schöps, 1997), ale często, ze względu na małą stabilność nityfikacji, wymagane jest rozdzielenie tych procesów jednostkowych i prowadzenie ich jako osobnych stopni w procesie wielostopniowym osadu czynnego (Bae i in., 1997). Uzyskiwane efekty sięgają zwykle przeszło 90-procentowego utlenienia azotu amonowego i pozwalają osiągnąć stężenie azotu amonowego w oczyszczonych odciekach na poziomie  $10 \text{ mg N/dm}^3$  i poniżej (Bae i in., 1997; Martienssen i Schöps, 1997; Surmacz-Górska i in., 1997, 1999). Kolejną fazą w procesie jednostopniowym lub stopniem w procesie wielostopniowym jest denityfikacja, która do pełnego usunięcia utlenionych form azotu wymaga dodatkowego wprowadzenia zewnętrznego źródła węgla organicznego. Brak zewnętrznego źródła węgla organicznego powoduje pozostawanie w oczyszczonych odciekach nawet do kilkuset  $\text{mg/dm}^3$  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). W niektórych przypadkach również po procesach fizyczno-chemicznych stosuje się dodatkowo proces osadu czynnego w celu utlenienia związków

organicznych, których struktura została naruszona w wyniku procesu fizycznego lub chemicznego i stały się one podatne na biodegradację (Bae i in., 1997).

Utrudnieniami w procesie osadu czynnego w przypadku oczyszczania odcieków wysypiskowych jest duża wrażliwość mikroorganizmów na niskie temperatury oraz słabe własności sedymentacyjne osadu, powodujące spadek stężenia biomasy w reaktorach na skutek wynoszenia jej z instalacji (Welander i in., 1997).

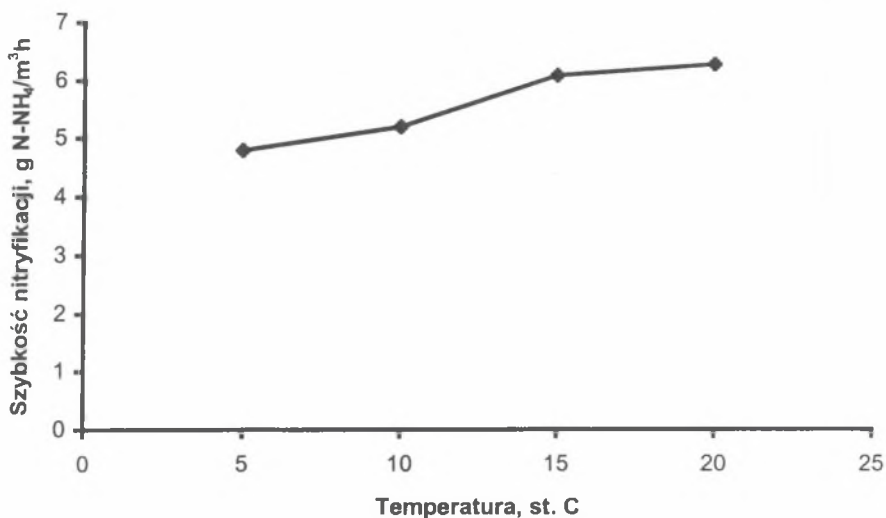
Osobnym zagadnieniem jest wspólne oczyszczanie odcieków z wysypisk łącznie ze ściekami komunalnymi w oczyszczalniach. Metoda ta jest uznawana w wielu krajach za niezgodną z aktualnym stanem techniki ze względu na zagrożenia, które omówiono we wprowadzeniu (Peters i Stanford, 1993; Keramchemie, 1995; Welander i in., 1997; Stępiak, 1998) i w związku z tym niewiele jest danych na ten temat w literaturze. Jednak ze względu na to, że jest to rozwiązanie często stosowane obecnie w Polsce, poniżej zamieszczono dane dotyczące takiego sposobu oczyszczania odcieków z wykorzystaniem osadu czynnego.

W przypadku oczyszczalni komunalnej, wykorzystującej proces osadu czynnego i oczyszczającej mieszaninę ścieków komunalnych i odcieków o objętościowej zawartości odcieków około 10 %, można się spodziewać przeszło 98 % usunięcia BZT<sub>5</sub> oraz prawie całkowitego usunięcia azotu organicznego i utlenienia azotu amonowego. Jednak redukcja utlenionych form azotu poprzez denitryfikację, oparta jedynie na związkach organicznych zawartych w mieszaninie ścieków i odcieków, może nie przekroczyć 50 % i do jej zakończenia konieczne będzie zastosowanie zewnętrznego źródła węgla organicznego (Diamadopoulos i in., 1997).

### **3.1.5. Złoża biologiczne**

Wykorzystanie biomasy immobilizowanej na różnego rodzaju nośnikach, stałych i ruchomych, jest 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). Dzieje się tak dlatego, że mikroorganizmy unieruchomione na nośniku znacząco zmieniają swoje właściwości, stają się bardziej odporne na zmiany środowiskowe, działanie substancji toksycznych oraz nie ulegają wymywaniu z reaktora w takim stopniu jak np. organizmy osadu czynnego (Miksch, 1995). Z tego też względu złoża biologiczne chętnie są wykorzystywane do utleniania wysokich stężeń azotu amonowego metodą biologicznej nityfikacji. Bakterie odpowiedzialne za ten proces są bowiem powszechnie uznawane za bardzo wrażliwe na zmiany temperatury, odczynu, obecność substancji toksycznych,

a ponadto bardzo wolno się rozmnażają (Eckenfelder i Grau; 1992). Korzyści z zastosowania immobilizowanych nityfikatorów do utleniania azotu amonowego z odcieków dobrze ilustruje przykład wpływu niskich temperatur na szybkość nityfikacji. Spadek temperatury z 20 °C do 5 °C spowodował obniżenie szybkości nityfikacji z 6,2 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/m<sup>3</sup>h do 4,8 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/m<sup>3</sup>h, czyli o 22,6 % (rys 3.2). W przypadku nityfikacji prowadzonej metodą osadu czynnego spadek temperatury o połowę mniejszy, a więc z 20 °C do 10 °C, może spowodować zmniejszenie szybkości nityfikacji nawet o 50 % (Eckenfelder i Grau, 1992).



Rys. 3.2. Zależność szybkości nityfikacji od temperatury przy oczyszczaniu odcieków wysypiskowych z wykorzystaniem mikroorganizmów immobilizowanych (Welander i in., 1997)

Fig. 3.2. Nitrification rate as a function of temperature during landfill leachate treatment by immobilized microorganisms (Welander et al., 1997)

Wadą systemów z immobilizowaną biomasą jest koszt nośników, który może stanowić znaczną część kosztu całkowitego, a w przypadku oczyszczania ścieków o wysokim stężeniu azotu amonowego na złożach z zawieszonym nośnikiem - konieczność utrzymania wysokiego stężenia tlenu rozpuszczonego w celu uzyskania maksymalnej szybkości nityfikacji (Welander i in., 1998).

Do oczyszczania odcieków stosowane są wszystkie typy złoż – zanurzone (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). W zależności od składu odcieków i ich podatności na biologiczny rozkład złoża wykorzystywane są albo do usuwania związków organicznych i utleniania azotu amonowego (Horan i in., 1997; Jowett, 1999) albo tylko do utleniania (nityfikacji) azotu amonowego (Welander i in., 1997, 1998; Siegrist i in., 1998; Hippen i in., 1999).

W oczyszczaniu z wykorzystaniem biofilmów istotny wpływ ma nie tylko typ złoża, ale także rodzaj nośnika. Zastosowanie w złożach zraszanych specjalnej pianki z tworzywa sztucznego, charakteryzującej się dużą powierzchnią, porowatością i zdolnością do absorpcji, a także łatwym dostępem ścieków oraz powietrza do wnętrza nośnika, pozwoliło na uzyskanie w trakcie oczyszczania odcieków (o średnim stosunku BZT<sub>5</sub>/ChZT, wynoszącym 0,6) usunięcia BZT<sub>5</sub> w granicach 96 %, ChZT 80 %, azotu Kjeldahla 90 % i azotu całkowitego w ilości 50 %. Dodatkowo na złożu zatrzymywane były także jony metali ciężkich (Jowett, 1999).

W przypadku odcieków o dużej odporności na biodegradację oraz zawierających substancje inhibujące nityfikację dobre efekty daje połączenie procesów biologicznych z fizycznymi. Zastosowanie jako nośnika drobnoustrojów granulowanego węgla aktywnego w złożu fluidalnym umożliwiło w okresie ponad 3-miesięcznych badań przeszło 90 % utlenienia azotu amonowego przy obciążeniu ładunkiem azotu wynoszącym 0,71 kg N/m<sup>3</sup>d, całkowite usunięcie BZT i 60 % redukcję ChZT. Rolą węgla aktywnego w tym przypadku było zaadsorbowanie części refrakcyjnych związków organicznych oraz substancji toksycznych, co pozwoliło bakteriom na utlenienie azotu amonowego i łatwo rozkładalnych związków organicznych (Horan i in., 1997). Podobne rezultaty w przypadku utleniania azotu mogą zapewnić również polietylenowe nośniki wzbogacone różnymi dodatkami. Pozwalają one na uzyskanie dużych szybkości nityfikacji i denityfikacji, wynoszących odpowiednio (w temperaturze 16°C i przy czasie zatrzymania około 1 doby) 24 g N/m<sup>3</sup>h i 55 g N/m<sup>3</sup>h (Welander, 1997, 1998).

Bardzo dobre efekty utleniania i usuwania azotu z odcieków uzyskiwane są na złożach tarczowych. Wytworzony gruby biofilm umożliwia zajście nie tylko nityfikacji, której szybkość może się wahać od 4 do 11,7 g/m<sup>2</sup>d (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 biodegradalnych związków organicznych i pozwala na usunięcie nawet do 70 % azotu całkowitego (Siegrist i in., 1998; Hippen i in., 1990).

## 3.2. PROCESY CHEMICZNE

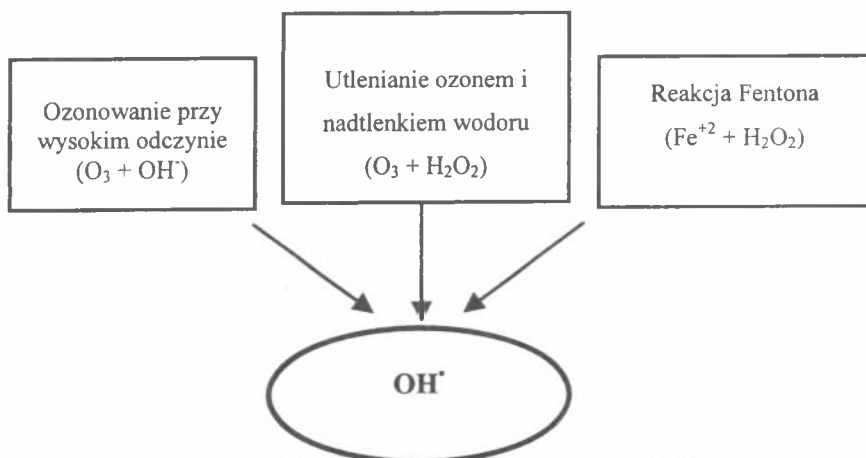
Wśród procesów chemicznych wykorzystywanych do oczyszczania odcieków z wysypisk najważniejsze miejsce zajmują procesy zaawansowane utleniania, zwane w skrócie AOPs (Advanced Oxidation Processes). Efektywność tych procesów wynika ze zwiększonej szybkości utleniania zanieczyszczeń na skutek wytworzenia wysoko reaktywnych rodników hydroksylowych ( $\text{OH}^\cdot$ ), powstających z dodawanych związków utleniających, np.  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . 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 (rys. 3.3):

- utlenianie ozonem przy wysokim odczynie,
- utlenianie ozonem i nadtlenkiem wodoru,
- utlenianie odczynnikiem Fentona.



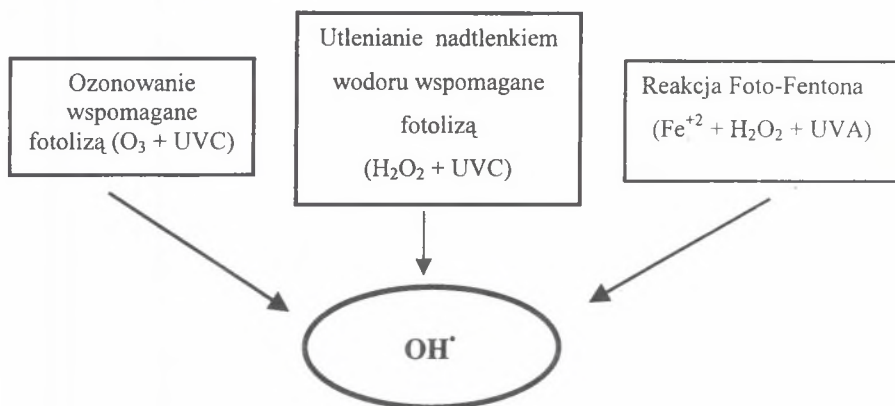
Rys. 3.3. Procesy utleniania chemicznego stosowane do oczyszczania odcieków  
Fig. 3.3. Chemical oxidation processes applied in landfill leachate treatment

W drugiej grupie, wśród procesów fotochemicznego utleniania, do oczyszczania odcieków najczęściej wykorzystywane są (rys. 3.4):

- utlenianie ozonem wspomaganie fotolitycznie,
- utlenianie nadtlenkiem wodoru wspomaganie fotolitycznie,



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



Rys. 3.4. Procesy fotochemicznego utleniania stosowane do oczyszczania odcieków  
 Fig. 3.4. Photochemical oxidation processes applied in landfill leachate treatment

### 3.2.1. 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 (3.1) następuje wytworzenie rodników hydroksylowych o wysokim potencjale utleniającym (Kim, 1997; Kim i in., 1997):



Następnie w reakcjach łańcuchowych (3.2) i (3.3) zachodzi utlenianie substancji organicznej oznaczanej jako HRH. Wytwarzane są rodniki organiczne  $\text{RH}^\bullet$ , które w dalszej kolejności wymagają obecności tlenu. Brak rozpuszczonego tlenu prowadzi do rekombinacji rodników organicznych (reakcja (3.4)) i rozkład związków organicznych nie może zachodzić:



Wytworzone w reakcji (3.2) rodniki organiczne  $\text{RH}^\bullet$  mogą reagować z jonami  $\text{Fe}^{2+}$  lub  $\text{Fe}^{3+}$ . W przypadku reakcji z jonami  $\text{Fe}^{3+}$  następuje regeneracja jonów  $\text{Fe}^{2+}$  i reakcja łańcuchowa jest w ten sposób podtrzymywana, co prowadzi do zwiększonego rozkładu

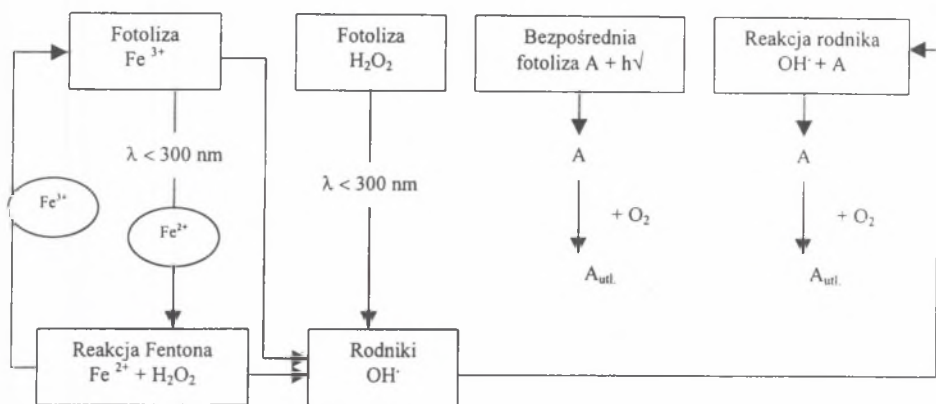
substancji organicznej. Z kolei reakcja z jonem  $\text{Fe}^{2+}$  prowadzi do utraty reaktywności przez rodnik organiczny.

W trakcie reakcji łańcuchowych dochodzi również do powstawania rodników hydroperoksydowych  $\text{HO}_2^*$  (w wyniku reakcji jonu  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ale ze względu na znacznie mniejszą reaktywność w stosunku do rodników hydroksylowych ich udział w utlenianiu substancji organicznych jest niewielki (Kim, 1997).

Za pomocą odczynnika Fentona utleniane są bardzo różne związki organiczne, znajdujące się np. w ściekach przemysłowych (Kuo, 1992; Kang i Chang, 1997), wodach burzowych (Pfister, 1999), a także w odciekach z wysypisk (Bae i in., 1997; Surmacz – Górska i Miksch, 1997; Surmacz – Górska i in., 1997, 1999; Yoon i in., 1998). Z tego względu reakcja Fentona jest prowadzona przy różnych dawkach nadtlenu wodoru i soli żelaza. Wzajemny stosunek ilości soli żelaza i nadtlenu wodoru ustalany jest zwykle empirycznie i chociaż przyjmuje się, że stosunek molowy  $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$  w odczynniku Fentona mieści się w zakresie od 5:1 do 10:1 (Bachmann, 1996), to często jest on przyjmowany nawet na poziomie 1:1. Natomiast dawkę nadtlenu wodoru ustala się na podstawie zapotrzebowania tlenu na utlenienie danej ilości związków organicznych, czyli na podstawie wartości ChZT (Kim i in., 1997). Zwykle zalecane jest kwaśne środowisko reakcji o odczynie 3-3,5 pH, gdyż wyższy odczyn powoduje przewagę zjawiska koagulacji nad utlenianiem (Kang i Chang, 1997; Surmacz – Górska 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  $\text{Fe}^{2+}$ , jak również bezpośrednią fotolizę związków organicznych (rys. 3.5) (Kim, 1997; Kim i in., 1997).



Rys. 3.5. Schemat reakcji chemicznych zachodzących w trakcie reakcji Foto-Fentona (Kim i in., 1997)  
 Fig. 3.5. Scheme of chemical reaction in the photoassisted Fenton reaction (Kim et al., 1997)

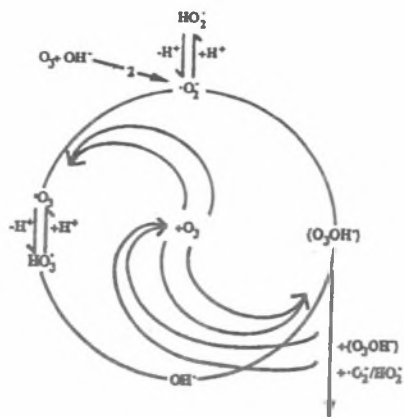
Odpowiednie dobranie dawek nadtlenu wodoru i soli żelaza pozwala zwiększyć szybkość utleniania związków organicznych w odciekach nawet 10-krotnie w stosunku do efektów uzyskiwanych przy utlenianiu tradycyjnym odczynnikiem Fentona. W celu uzyskania dobrych rezultatów istotne jest wcześniejsze obniżenie zawartości węglanów w oczyszczanych ściekach, gdyż reagują one z rodnikami hydroksylowymi powodując ich dezaktywację zgodnie z reakcjami (3.5) i (3.6):



Podobny efekt wywołują również jony  $\text{Fe}^{2+}$ , które dodatkowo powodują mętność ścieków i utrudniają w ten sposób przenikanie promieni UV. Istotne jest także utrzymanie niskiego odczynu, gdyż przy  $\text{pH} > 3$  następuje wytrącanie się tlenku żelaza  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na szklanych osłonach lamp i w ten sposób ograniczony zostaje dostęp promieni UV do ścieków (Kim i in., 1997).

### 3.2.2. Utlenianie ozonem i nadtlenkiem wodoru

Utlenianie związków organicznych z wykorzystaniem samego ozonu przy wysokim odczynie powoduje zajście szeregu reakcji łańcuchowych, w wyniku których powstają między innymi rodniki hydroksylowe (rys. 3.6). Powstające wolne rodniki hydroksylowe powodują utlenianie związków organicznych zgodnie z reakcjami (3.2) i (3.3), ale może zachodzić również rozkład pod wpływem samego ozonu (Weichgrebe, 1994).



Rys. 3.6. Schemat rozpadu ozonu w czystej wodzie (Weichgrebe, 1994)  
 Fig. 3.6. Scheme of decomposition of ozone in pure water (Weichgrebe, 1994)

Zastosowanie łączne ozonu i nadtlenku wodoru również prowadzi do powstania wolnych rodników hydroksylowych zgodnie z następującymi reakcjami (Dorė i in., 1992):



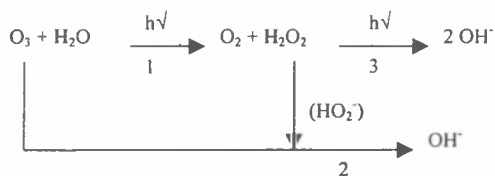
Stechiometrycznie reakcje te można zapisać w następujący sposób:



Stosując promieniowanie UV można doprowadzić do powstawania wolnych rodników także z samego nadtlenku wodoru, zgodnie z reakcją (3.12):



lub zwiększyć ich produktywność z ozonu w środowisku wodnym (rys. 3.7). Ozon pod wpływem promieni UV w środowisku wodnym rozkłada się na tlen i nadtlenek wodoru, który dalej pod wpływem promieniowania rozpada się na rodniki hydroksylowe zgodnie z reakcją (3.12). Gdy odczyn środowiska jest obojętny lub alkaliczny, powstały nadtlenek wodoru dodatkowo reaguje z pozostałym ozonem prowadząc, zgodnie z reakcjami od (3.7) do (3.10), do powstania dodatkowej ilości wolnych rodników (Guittonneau i in., 1990, Doré i in., 1992; Weichgrebe, 1994).



Rys. 3.7. Fotolityczny rozkład ozonu w środowisku wodnym (Guittonneau i in., 1990)  
 Fig. 3.7. Photodecomposition of ozone in water (Guittonneau et al., 1990)

Metody chemicznego utleniania stosuje się często do oczyszczania odcieków wstępnie poddanych obróbce biologicznej, w wyniku której usunięty zostaje azot oraz biologicznie rozkładalne związki organiczne. Celem chemicznego utleniania jest zatem usunięcie refrakcyjnych związków organicznych, w tym także adsorbowlanych organicznych związków halogenowych (AOX) (Steensen, 1997).

Stosując wspomaganie fotolityczne utlenianie nadtlenkiem wodoru można uzyskać w biologicznie oczyszczonych odciekach od 60 do 95 % usunięcia ChZT oraz 85 – 90 % redukcję AOX. Ze względu na to, że utlenianie zachodzi pod wpływem rodników hydroksylowych, wymagany jest kwaśny odczyn środowiska mieszczący się w zakresie od 2 do 4 pH. Tak znaczne obniżenie odczynu służy utrzymaniu niskiego stężenia jonów węglanowych  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$ , których obecność powoduje dezaktywację wolnych rodników zgodnie z reakcjami (3.5) i (3.6).

Efektywność fotolitycznego wspomaganego utleniania nadtlenkiem wodoru zależy od energii emitowanego promieniowania, czasu zatrzymania oraz dawki  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Przykładowo, stosując dawkę 8,6 kg  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35 %) / kg ChZT<sub>usuw</sub> uzyskiwano w biologicznie oczyszczonych odciekach o ChZT 1000 mg/dm<sup>3</sup> zmniejszenie zawartości związków organicznych do poziomu 200 mg  $\text{O}_2$ /dm<sup>3</sup>. Natomiast zużycie energii zależało od rodzaju stosowanych lamp i tak w przypadku lamp niskociśnieniowych wahało się ono w przedziale od 100 do 200 kWh/kg

ChZT<sub>usuw</sub>, a przy użyciu lamp wysokociśnieniowych wynosiło aż 400-700 kWh/kg ChZT<sub>usuw</sub>. To bardzo wysokie zużycie energii jest barierą w stosowaniu tej metody przy oczyszczaniu odcieków wysypiskowych, gdyż jedynie lampy wysokociśnieniowe mogą być stosowane na skalę techniczną (Steensen, 1993,1997).

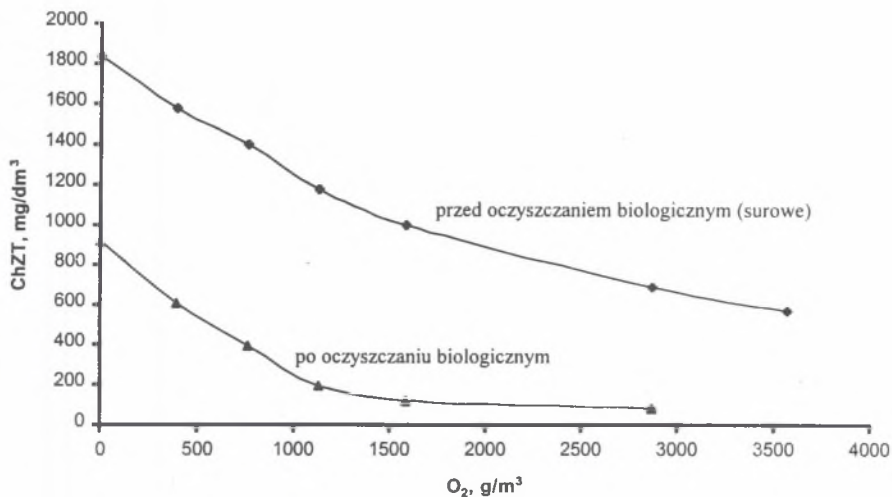
Bardziej popularne przy oczyszczaniu odcieków wysypiskowych od metod wykorzystujących nadtlenuki wodoru jest ozonowanie oraz ozonowanie wspomagane fotolitycznie (Steensen, 1993,1997; Leitzke, 1996; Wenzel i in., 1999).

Samo ozonowanie wymaga odczynu zasadowego i w związku z tym czynnikiem przeszkadzającym będą jony węglanowe, których wpływ na rodniki hydroksylowe został już parokrotnie omówiony. Do oczyszczania odcieków o ChZT mieszczącym się w przedziale od 900 do 2100 mg/dm<sup>3</sup> stosuje się dawki ozonu mieszczące się w zakresie 1,8 – 3,5 g O<sub>3</sub> / g ChZT<sub>usuw</sub>. Pozwalają one na usunięcie od 25 do 90% ChZT w odciekach o ChZT początkowym od 900 do 2100 mg/dm<sup>3</sup>. 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 O<sub>3</sub> / g ChZT<sub>usuw</sub> 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/dm<sup>3</sup> i AOX poniżej 70 µg/dm<sup>3</sup> (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).

Bardzo istotnym czynnikiem dla ekonomii procesu jest wcześniejsze poddanie odcieków biologicznemu oczyszczaniu, w tym zwłaszcza nityfikacji, gdyż obecny w dużych stężeniach azot amonowy w odciekach znacznie podnosi dawkę ozonu konieczną do utlenienia zanieczyszczeń. Zależność tę zilustrowano na rys. 3.8, gdzie przedstawiono zużycie ozonu na usunięcie ChZT w odciekach surowych i oczyszczonych biologicznie.

Zużycie energii na oczyszczanie odcieków metodą fotolitycznego ozonowania jest szacowane w zależności od instalacji na 40 –70 kWh/m<sup>3</sup> (przy ChZT odcieków na poziomie 1000 mg/dm<sup>3</sup>), przy czym na samą produkcję ozonu zużywane jest od 10 do 12 kWh/ kg O<sub>3</sub> wytworzonego (Steensen, 1993).



Rys. 3.8. Usuwanie ChZT metodą O<sub>3</sub>/UV w odciekach surowych i odciekach oczyszczonych biologicznie wg Leitzke (1996)  
 Fig. 3.8. COD removal from raw and biological treated landfill leachate by means of O<sub>3</sub>/UV method according to Leitzke (1996)

Metody pogłębionego chemicznego utleniania stwarzają szereg problemów, które przedstawiono w tabeli 3.1. 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).

Główne problemy wybranych zaawansowanych metod chemicznego utleniania

PROCES	PROBLEMY
Ozonowanie	Dobre wyniki wymagają wysokiego pH i niskiej zasadowości.
Ozonowanie wspomagane nadtlenkiem wodoru	Dobre wyniki wymagają wysokiego pH.
Ozonowanie wspomagane fotolitycznie	Trudno rozpuszczalne osady tworzące się na lampach i w przewodach instalacyjnych, słabe przenikanie promieni UV w odciekach, wymagane niskie stężenie jonów węglanowych ( $< 1000 \text{ mg/dm}^3$ ), odczyn mieszczący się w zakresie 5-8 pH.
Utlenianie nadtlenkiem wodoru wspomagane fotolitycznie	Wysokie zużycie energii (dla lamp wysokociśnieniowych), słabe przenikanie promieni UV w odciekach, wymagany niski odczyn w zakresie 2-4 pH.
Utlenianie odczynikiem Fentona	Powstawanie osadu, wzrost stężenia siarczanów, wymagany odczyn $\sim 3$ pH.

### 3.2.3. Koagulacja

Obok zaawansowanych procesów utleniania do oczyszczania odcieków stosuje się również koagulację, która łączy w sobie cechy procesów chemicznych oraz fizycznych. Za pomocą koagulacji usuwa się z odcieków organiczne i nieorganiczne zanieczyszczenia występujące w postaci koloidów, zawiesin, a także częściowo w postaci substancji rozpuszczonych. Uzyskuje się w ten sposób oprócz obniżenia ChZT odcieków także usunięcie barwy oraz mętności.

Koagulacja przebiega w dwu fazach – destabilizacji i flokulacji. Pierwsza faza – destabilizacja - następuje bezpośrednio po dodaniu koagulantu, który powoduje zajście szeregu reakcji chemicznych. Towarzyszą im fizyczne oddziaływania między wodą i zawieszonymi cząsteczkami. Następnie w trakcie flokulacji, na którą składają się reakcje



fizyczne, dochodzi do zderzeń zdestabilizowanych cząstek, co prowadzi w konsekwencji do powstawania kłaczków (Kowal, 1996).

Koagulacja jest metodą, która daje generalnie lepsze efekty w przypadku odcieków pochodzących ze starych wysypisk niż z wysypisk młodych. Przyjmuje się, że w wyniku koagulacji można osiągnąć około 50-procentowe usunięcie ChZT w odciekach ustabilizowanych, o niskim stosunku BZT<sub>5</sub>/ChZT i tylko około 10-procentowe w przypadku młodych odcieków (Amokrane i in., 1997; Rosik – Dulewska, 1999). Potwierdzają to badania dotyczące ciężaru molekularnego związków usuwanych poprzez koagulację. Badania te wykazały, że za pomocą koagulacji można usunąć od 59 do 73 % związków organicznych, których ciężar molekularny przekracza 500 i nie więcej niż 18 % związków o ciężarze molekularnym poniżej 500 (Yoon in., 1998).

Jako koagulantów używa się soli żelaza ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeClSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) i soli glinu, np. ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ), przy czym skuteczność soli żelaza (II) jest uznawana za niewielką (Amokrane i in., 1997; Rosik – Dulewska, 1999). Najpowszechniej stosowanymi związkami są chlorek żelaza i siarczany glinu, które pozwalają uzyskać usuwanie ChZT w ustabilizowanych biologicznie ściekach na poziomie 40-55 % i obniżenie mętności w zakresie 87-94 %. Obserwowany jest także spadek intensywności barwy z ciemnobrazowego do jasnożółtego (Richard, 1996; Amokrane i in., 1997).

Do oczyszczania odcieków próbuje się zastosować również elektrokoagulację, stosując anody z glinu lub żelaza jako źródło jonów powstających w trakcie elektrolizy. Metoda ta w badaniach laboratoryjnych pozwala uzyskać w odciekach od 30 do 50 % redukcji ChZT. Efekt ten uzyskiwany był w przypadku związków o dużych cząsteczkach na skutek koagulacji, a w przypadku związków o małych cząsteczkach na skutek elektrolizy do prostszych związków lub dwutlenku węgla (Tsai i in., 1997).

### 3.3. PROCESY FIZYCZNE

#### 3.3.1. Procesy membranowe

Separacja substancji tworzących roztwory lub układy koloidalne oparta jest na różnicach fizycznych i chemicznych właściwości rozdzielanych substancji, do których zaliczamy:

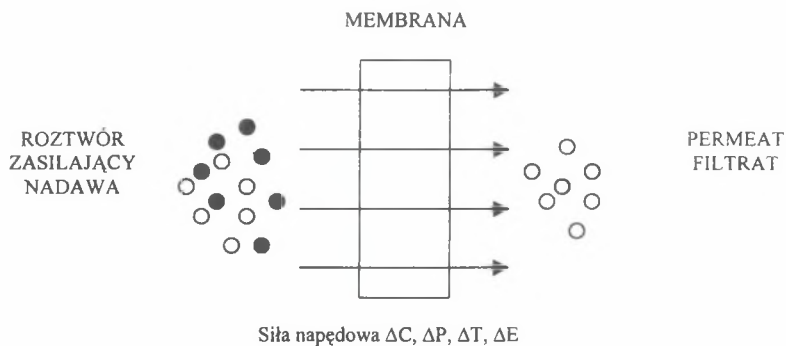
- różnicę wielkości cząstek,
- ciśnienie cząstkowe pary,
- powinowactwo chemiczne,

- ładunek elektryczny,
- inne własności chemiczne (Bodzek i in., 1997).

W wyniku zastosowania procesu separacji można uzyskać między innymi:

- zateżanie (usuwanie rozpuszczalnika z roztworu rozcieńczonego),
- oczyszczanie (usuwanie zanieczyszczeń z wody lub ścieków),
- frakcjonowanie (rozdzielanie substancji w mieszaninie lub roztworze na dwa lub więcej składników).

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 (rys. 3.9). 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).

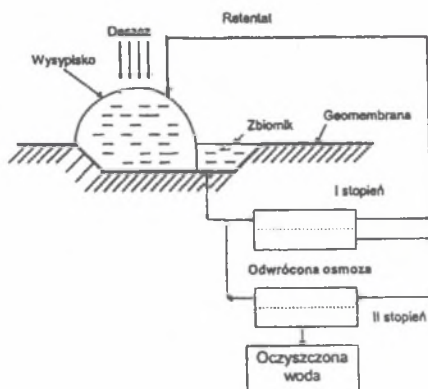


Rys. 3.9. Separacja za pomocą membrany (Bodzek i in., 1997)

Fig. 3.9. Membrane separation (Bodzek et al., 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 (rys. 3.10).



Rys. 3.10. Schemat instalacji do oczyszczania odcieków metodą odwróconej osmozy wg Bodzka i in., (1997)

Fig. 3.10. Scheme of leachate treatment installation by reverse osmosis method according to Bodzek et al. (1997)

Przykładowo efektywność tej metody w przypadku holenderskiej oczyszczalni w Wijster pozwoliła na usunięcie > 90 % BZT, > 99 % ChZT, > 97% azotu i chlorków, > 98 % siarczanów i 40-95 % metali ciężkich przy wydajności 35 m<sup>3</sup>/h odcieków surowych i 27 m<sup>3</sup>/h permeatu (Bodzek i in., 1997).

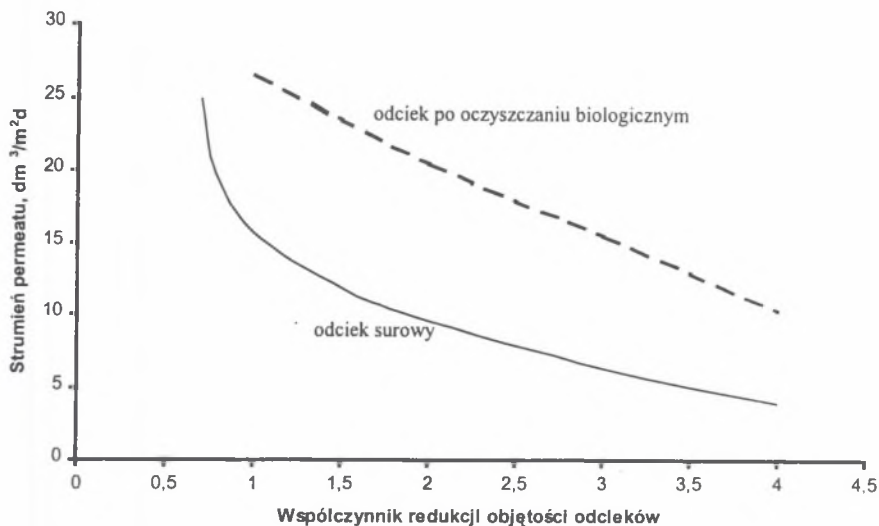
Metodą odwróconej osmozy można zatężyć zanieczyszczenia znajdujące się w odciekach do 15-20 % pierwotnej objętości (Weber i Holz, 1991; Keramchemie, 1995; Bodzek i in., 1997; Rosik – Dulewska, 1999). Zwykle w instalacjach oczyszczających odcieki stosuje się dwustopniową odwróconą osmozę, tak jak to przedstawiono na rysunku 3.10. Na ogół I stopień stanowią membrany rurowe wykonane z octanu celulozy, rzadziej membrany kompozytowe, co pozwala uzyskać wyższy strumień permeatu, który dalej jest oczyszczany

w II stopniu na kompozytowych membranach spiralnych (Weber i Holz, 1991; Keramchemie, 1995; Bodzek i in., 1997; Rosik – Dulewska, 1999).

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.  $\text{CaCO}_3$ , 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.

Natomiast w przypadku membran z octanu celulozy możliwa jest ich hydroliza, prowadząca do pogorszenia jakości odpływu i w konsekwencji uszkodzenia membran w spiralnych modułach II stopnia odwróconej osmozy (Weber i Holz, 1991; Keramchemie, 1995; Amokrane i in., 1997; Bodzek i in., 1997; Chianese i in., 1999). Zależność między strumieniem permeatu w procesie odwróconej osmozy a współczynnikiem redukcji objętości odcieków (stosunkiem początkowej objętości nadawy do wypadkowej objętości retentatu (Membrany, 1991)) w odciekach oczyszczonych biologicznie i surowych przedstawiono na rys. 3.11. Natomiast efekty oczyszczania odcieków w systemach wielostopniowych, wykorzystujących techniki membranowe, zostaną omówione w następnym rozdziale.



Rys. 3.11. Zależność między strumieniem permeatu w procesie odwróconej osmozy a współczynnikiem redukcji objętości (Weber i Holz, 1991)

Fig. 3.11. Permeate flux as a function of volumetric concentration during reverse osmosis (Weber and Holz, 1991)

### 3.3.2. Adsorpcja

Adsorpcja fizyczna, która jest rezultatem międzycząsteczkowych sił van der Waalsa między adsorbantem a adsorbowaną substancją, jest nieselektywna w stosunku do rozpuszczonych związków organicznych i dlatego może być wykorzystywana przy oczyszczaniu odcieków (Kowal, 1996). Do najpopularniejszych adsorbentów należy węgiel aktywny, ale mogą być też wykorzystywane inne materiały, jak: zeolity, wermikulit, aktywowany tlenek glinowy oraz popioły pochodzące ze spalarni odpadów miejskich. Pozwalają one osiągnąć podobne efekty jak na węglu aktywnym (Amokrane i in., 1997; Rosik – Dulewska, 1999).

Zastosowanie komór mieszania z węglem aktywnym okazało się bardziej efektywne niż adsorpcja na kolumnach i w warunkach optymalnych można tym sposobem uzyskać za pomocą jednego grama węgla aktywnego usunięcie z odcieków do 250-500 mg ChZT i do 500 mg AOX (Rosik – Dulewska, 1999).

Bardzo często łączy się procesy adsorpcji na węglu aktywnym z procesami biologicznymi. Występujący w tym przypadku w podwójnej roli węgiel aktywny, raz jako

adsorbent, a raz jako nośnik mikroorganizmów, umożliwia usunięcie od 50 do 70 % zarówno ChZT, jak i azotu amonowego (Imai i in., 1983; Iwami i in., 1992; Suidan i in., 1993; Amokrane i in., 1997; Horan i in., 1997).

Adsorpcja na węglu aktywnym może też być wykorzystywana do podczyszczania retentatu powstałego w procesie nanofiltracji odcieków. Rozwiązanie takie zastosowano przy oczyszczaniu odcieków z wysypiska w Lüneburgu. Zatężone w retentacie związki organiczne, w tym AOX, są zatrzymywane w wyniku adsorpcji i nie jest w tym przypadku wymagany bardzo kosztowny proces odparowywania retentatu lub inna jego dalsza dezaktywacja (Schalk i in., 1999).

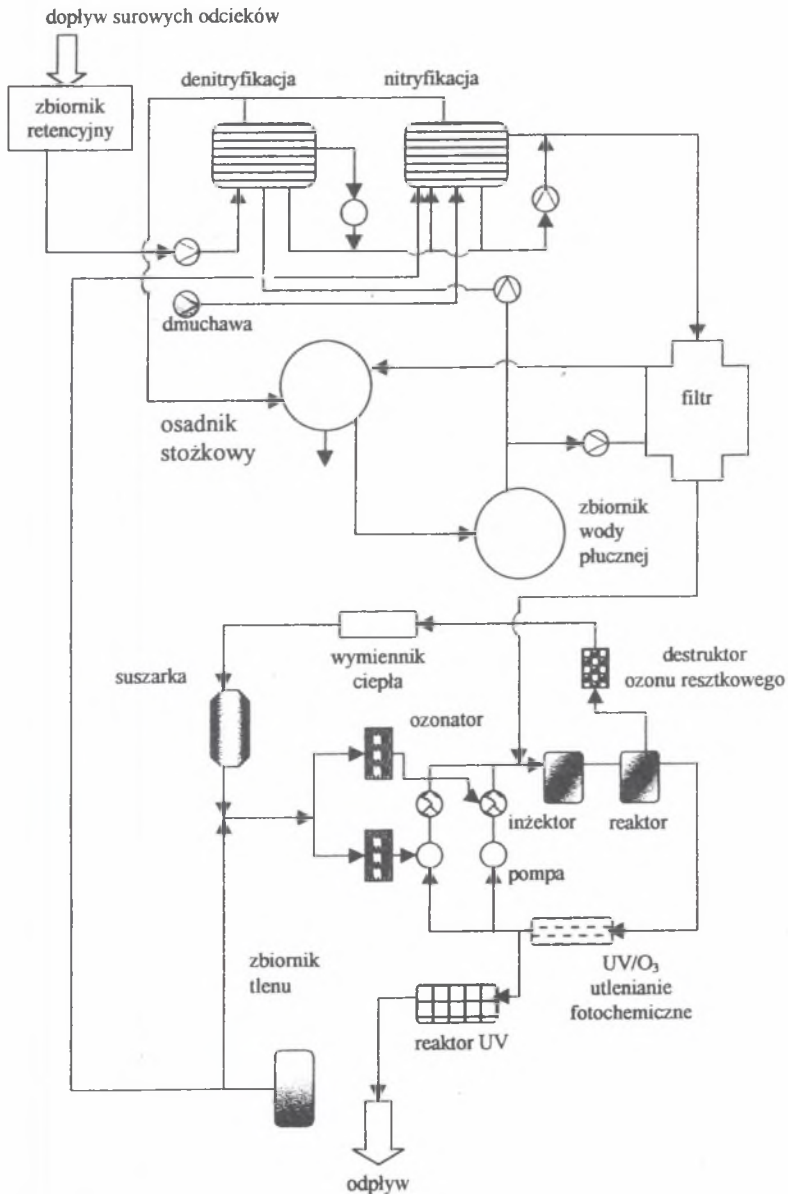
#### **4. SKOJARZONE PROCESY STOSOWANE DO OCZYSZCZANIA ODCIEKÓW Z WYSYPISK ODPADÓW**

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 (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. 4.1). Można w ten sposób uzyskać oprócz usunięcia azotu do wartości dopuszczalnych normami również redukcję ChZT poniżej  $60 \text{ mg/dm}^3$  i AOX poniżej  $70 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$  (Leitzke 1993, 1996).



Rys. 4.1. Schemat instalacji do oczyszczania odcieków ze stopniem biologicznym i stopniem chemicznego utleniania

Fig. 4.1. Scheme of landfill leachate treatment installation with biological and chemical oxidation stages

Innym przykładem jest instalacja półtechniczna zawierająca stopień biologiczny i dwa stopnie odwróconej osmozy (Holz i Weber, 1990; Weber i Holz, 1991; Bodzek i in., 1997).

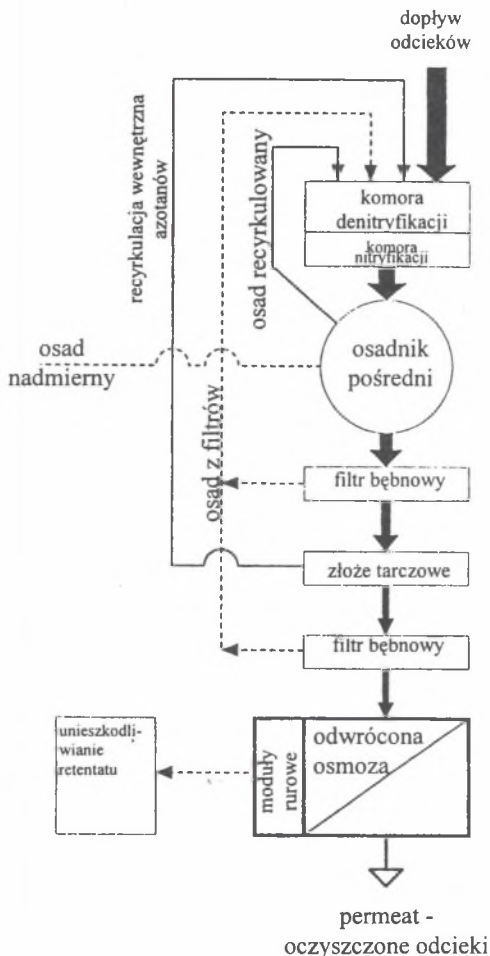
W wyniku biologicznego oczyszczania najpierw w reaktorach anoksycznym i aerobowym, a następnie na złożu tarczowym, dochodzi do usunięcia biodegradowalnych związków organicznych, utlenienia amoniaku i redukcji części powstałych azotanów. Wyniki stopnia biologicznego przedstawiono w tabeli 4.1. Oczyszczone biologicznie odcieki trafiają w dalszej kolejności najpierw do I stopnia odwróconej osmozy, który stanowią rurowe membrany z octanu celulozy, a następnie do II stopnia na kompozytowe membrany spiralne. W wyniku procesu membranowego dochodzi do zatrzymania ponad 97% wszystkich zanieczyszczeń, w tym ChZT, AOX, azotu ogólnego i azotanów. Zatrzymane zanieczyszczenia w postaci retentatu są kierowane do dalszej obróbki w celu unieszkodliwienia. Zwykle jest to proces suszenia w wyparkach i dalsze składowanie na wysypisku (rys. 4.2).

Tabela 4.1

Efekty biologicznego oczyszczania odcieków

Wskaźnik	Odcieki surowe	Odcieki oczyszczone
ChZT, mg/dm <sup>3</sup>	5 000	1 500
TKN, mg N/dm <sup>3</sup>	2 000	100
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , mg/dm <sup>3</sup>	1 800	< 10
N-NO <sub>x</sub> , mg/dm <sup>3</sup>	0	400
AOX, µg/dm <sup>3</sup>	4 000	2 000



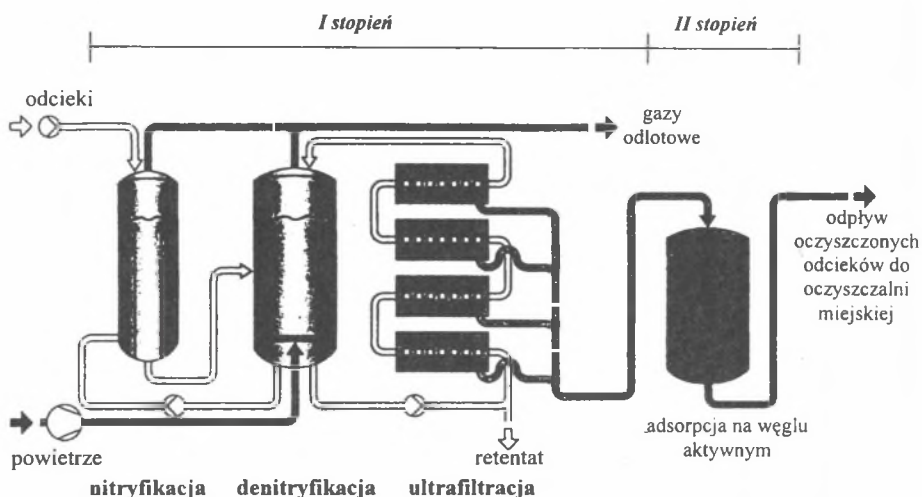


Rys. 4.2. Schemat instalacji do oczyszczania biologicznego odcieków połączonego z procesem odwróconej osmozy (Weber i Holz, 1991)

Fig. 4.2. Flow scheme of landfill leachate biological treatment installation with reverse osmosis process (Weber and Holz, 1991)

Jeszcze innym 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 denitryfikacja, a następnie kierowane są na moduły ultrafiltracyjne, po których z kolei proces doczyszczania jest kontynuowany w postaci adsorpcji na węglu aktywnym (rys. 4.3). Uzyskiwane efekty łączne po oczyszczeniu biologicznym i ultrafiltracji pozwalają uzyskać na odpływie około  $200 \text{ mg ChZT} / \text{dm}^3$ ,  $10 \text{ mg N-NH}_4 / \text{dm}^3$  oraz  $2-4 \text{ mg N-NO}_2 / \text{dm}^3$ , który pojawia się na skutek samorzutnej denitryfikacji

azotanów na złożu węgla aktywnego. Bakterie denitryfikacyjne odpowiedzialne za ten proces likwiduje się przez dodatek do złoża węgla aktywnego nadtlenu wodoru (Staab i in., 1999).



Rys. 4.3. Schemat instalacji do biologicznego oczyszczania połączonego z ultrafiltracją i adsorpcją na węglu aktywnym (Staab i in., 1999)

Fig. 4.3. Scheme of biological leachate treatment installation with ultrafiltration and adsorption on activated carbon (Staab et al., 1999)

## 5. CHARAKTERYSTYKA ODCIEKÓW Z WYBRANYCH SKŁADOWISK ODPADÓW KOMUNALNYCH

Badania odcieków prowadzono na trzech składowiskach odpadów: w Siemianowicach Śląskich, Dąbrowie Górniczej oraz w Świętochłowicach. Miały one na celu porównanie składu odcieków pochodzących z tych składowisk, będących w określonym wieku, ze składem odcieków pochodzących ze składowisk o podobnym wieku, podawanym w literaturze. Ponadto miały informować o zmienności składu odcieków w trakcie prowadzonych badań nad ich oczyszczaniem.

## 5.1. METODYKA BADAŃ ODCIEKÓW ZE SKŁADOWISK ODPADÓW

W latach 1996-98 przebadano skład odcieków powstających w obrębie dwu składowisk odpadów komunalnych - w Siemianowicach Śląskich i Dąbrowie Górniczej. Ocieki z wysypiska w Siemianowicach Śląskich były badane w okresie od 12 marca do 25 czerwca 1996 r. oraz w okresie od 5 lutego do 9 czerwca 1997 r. Natomiast ocieki z wysypiska odpadów w Dąbrowie Górniczej w okresie od 8 sierpnia 1997 r. do 7 lipca 1998 r. W okresie badania odcieków na wysypisku w Dąbrowie Górniczej codziennie rejestrowano stan pogody w celu określenia wpływu warunków atmosferycznych na skład odcieków wysypiskowych.

W okresie od kwietnia do czerwca 1999 r. kontrolowano również skład odcieków pochodzących ze składowiska odpadów komunalnych w Świętochłowicach.

Kontrola składu fizyczno - chemicznego odcieków objęła standardowe oznaczenia, takie jak: barwa, zapach, mętność, odczyn, ChZT, BZT<sub>5</sub>, oraz zawartość azotu ogólnego, amonowego, azotanowego, chlorków, siarczanów i zawiesiny ogólnej (Hermanowicz i in., 1976). W pojedynczych próbach odcieków oznaczono również zawartość jonów niektórych metali ciężkich, tj. kadmu, cynku, miedzi i ołowiu.

## 5.2. CHARAKTERYSTYKA ODCIEKÓW POCHODZĄCYCH ZE SKŁADOWISKA ODPADÓW W SIEMIANOWICACH ŚLĄSKICH

Składowisko odpadów komunalnych w Siemianowicach Śląskich funkcjonuje od 1992 r. Składowanie odpadów odbywa się w sektorach. Pierwszy sektor o pojemności 180 tys. m<sup>3</sup>, eksploatowany w latach 1992-93, obecnie jest zamknięty i zrekułtywowany. Drugi sektor, o pojemności 300 tys. m<sup>3</sup>, powstały w 1993 r., był eksploatowany w trakcie wykonywanych badań, lecz jego pewna część była już zamknięta i poddawana rekułtywacji.

Dno wysypiska zabezpieczone jest geomembraną HDPE oraz drenażem, za pomocą którego ocieki są zbierane i gromadzone we wspólnym dla całego wysypiska zbiorniku retencyjnym, skąd są okresowo wywożone do oczyszczalni ścieków. W okresie badawczym na wysypisku powstawało około 10 – 15 m<sup>3</sup>/d odcieków.

Ocieki ze składowiska odpadów komunalnych w Siemianowicach Śląskich, charakteryzowały się dużą stabilnością własności organoleptycznych. Współczynnik zmienności odczynu wynosił 4,5 % w okresie od 12.03. do 25.06.96, a od 05.02 do 09.06.97 był nawet niższy i wynosił tylko 3,8 %. Ocieki były mętne, o barwie 837 mg Pt/dm<sup>3</sup>

i odczynie wahającym się od 7,5 do 8,5 pH. Odczyn ten był dość wysoki, zwłaszcza jego górna granica, w porównaniu z wiekiem wysypiska. Wszystkie dane literaturowe (Harrington i Maris, 1986; Edeline, 1987; Henry i in., 1987; Bretschneider i Löcher, 1993; Jędrzak, 1993; Żygadło, 1998; Rosik – Dulewska, 1999) mówią o odczynie od kwaśnego do obojętnego jako typowym dla odcieków z młodych wysypisk.

Własności chemiczne odcieków nie były tak stabilne jak własności organoleptyczne. W obydwu przebadanych okresach występowały znaczne zmiany wartości poszczególnych wielkości. Na wahania składu odcieków miały wpływ głównie zmieniające się warunki atmosferyczne. Badania objęły swoim okresem warunki pogodowe typowe dla okresu zimowego, wiosennego, jak i letniego. Okresowe, intensywne opady deszczu, jak i topniejący śnieg, powodowały wymywanie większych ilości związków organicznych ze złoża wysypiska, podnosząc stężenie ChZT i BZT<sub>5</sub> odcieków do wartości maksymalnych wynoszących odpowiednio 7585 i 9550 w pierwszym okresie badań oraz 9575 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> w drugim okresie badań (tab. 5.1). Te wahania wartości BZT<sub>5</sub> i ChZT znalazły odzwierciedlenie w najwyższych współczynnikach zmienności (jakie wyliczono dla oznaczanych wskaźników zanieczyszczeń), wynoszących odpowiednio 155 % dla BZT<sub>5</sub> w pierwszym okresie oraz 75,9 % w drugim okresie badań dla ChZT. Poza krótkimi okresami podwyższonych stężeń ChZT i BZT<sub>5</sub>, odcieki charakteryzowały się stosunkowo niskimi stężeniami obu tych parametrów w porównaniu z danymi literaturowymi. Przykładowo, ChZT odcieków z młodych wysypisk odpadów w Niemczech wynosi od 6 000 do 60 000 mg/dm<sup>3</sup> (Bretschneider i Löcher, 1993). Wysypisko w Siemianowicach Śląskich w roku 1996 miało około 4 lata eksploatacji, a ChZT i BZT<sub>5</sub> poza wymienionymi powyżej wartościami, nie przekraczało odpowiednio wartości 2500 mg/dm<sup>3</sup> i 1000 mg/dm<sup>3</sup>. Należy jednak podkreślić, że w dalszym ciągu były to stężenia dużo wyższe niż obserwowane w przypadku ścieków bytowo-gospodarczych. Przyczyną tak niskich stężeń ChZT i BZT<sub>5</sub> w omawianych odciekach mógł być z jednej strony skład procentowy odpadów na wysypisku, gdzie części organiczne stanowiły w okresie badawczym mniej niż 50 %, a z drugiej strony uśrednienie składu odcieków w zbiorniku retencyjnym, do którego sphywały odcieki z zamkniętych już sektorów, a także z sektora aktualnie użytkowanego.

Istotnym parametrem charakteryzującym ścieki jest stosunek BZT<sub>5</sub>/ChZT. W przypadku odcieków w pierwszym okresie badań stosunek ten wahał się od 0,28-0,69 z przewagą wartości od 0,5-0,69, co sugerowało, że związki organiczne zawarte w odciekach są podatne na biodegradację. Współczynnik zmienności dla stosunku BZT<sub>5</sub>/ChZT wynosił 32 % i był

blisko pięć razy mniejszy niż w przypadku BZT<sub>5</sub> oraz prawie trzy razy niższy niż w przypadku ChZT. Świadczy to o tym, że relacja między BZT<sub>5</sub> i ChZT w odciekach była znacznie stabilniejsza w porównaniu z wahaniami, jakim ulegało samo BZT<sub>5</sub> i ChZT.

W przeciwieństwie do ChZT i BZT<sub>5</sub>, które zgodnie z danymi literaturowymi klasyfikowałyby wysypisko w Siemianowicach Śląskich jako wysypisko stare, stężenie siarczanów wyraźnie wskazywało na jego młody wiek. W obu badanych okresach średnie stężenia siarczanów wynosiły odpowiednio 1970 i 5180 mg SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>. Dane literaturowe podają dla młodych wysypisk zakres stężenia siarczanów 70-1750 mg/dm<sup>3</sup>, a dla starych 10-420 mg/dm<sup>3</sup> (Bretschneider i Löcher, 1993).

Pozostałe parametry składu odcieków są stabilne i nie ulegają istotnym wahaniami w trakcie starzenia się składowisk odpadów (Bretschneider i Löcher, 1993). Niemniej jednak, tak jak ChZT i BZT<sub>5</sub>, swoimi wartościami daleko przekraczają stężenia występujące w typowych ściekach komunalnych. Najistotniejszy wśród tych parametrów jest azot amonowy, którego średnie stężenia wynosiły odpowiednio 1921 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup> w pierwszym i 1310 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup> w drugim okresie badań. Wartości te wielokrotnie przekraczały wielkości występujące w ściekach komunalnych, wynoszące średnio 25 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup> (Tchabanoglous i Burton, 1991; Dymaczewski i in., 1997). W odciekach występowały także znaczne ilości chlorków, sięgające średnio wartości 2350 mg Cl<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> i 2160 mg Cl<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> odpowiednio w pierwszym i drugim okresie badań. Średnie stężenia zarówno azotu amonowego, jak i chlorków są porównywalne z danymi literaturowymi, które wynoszą odpowiednio 30-3000 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup> i 100-5000 mg Cl<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (Bretschneider i Löcher, 1993). Obliczenia statystyczne wykazały, że wahania stężeń azotu amonowego i ogólnego nie były duże w porównaniu z wahaniami BZT<sub>5</sub> i ChZT i można je porównać do wahań obserwowanych dla stosunku BZT<sub>5</sub>/ChZT. Współczynnik zmienności dla azotu ogólnego wyniósł 28,9 %, a dla azotu amonowego 41,4 % i 37 % odpowiednio w pierwszym i drugim okresie badań. Pozostałe wskaźniki zanieczyszczeń, takie jak siarczany, chlorki oraz zawiesina charakteryzowały się większymi współczynnikami zmienności mieszczącymi się w przedziale od 53,5 % do 78 %.

Tabela 5.1

## Skład odcieków z wysypiska odpadów komunalnych w Siemianowicach Śląskich

Wskaźnik	Jednostka	Odcieki z wysypiska w Siemianowicach Śląskich					
		12.03. - 25.06.96 r.					
		Zakres	Wartość średnia	Ilość pomiarów	Odchylenie standardowe	Wsp. zmienności %	Poziom ufności
Barwa	mgPt/dm <sup>3</sup>	670 – 960	837	14	70	8,3	37
Mętność	mgSiO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	40 – 80	46	14	10	21,7	5
Odczyn	pH	7,5 - 8,5	8	15	0,4	4,5	0,2
ChZT	mg/dm <sup>3</sup>	1043 – 7585	1940	13	1710	88	930
BZT <sub>5</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	340 – 9550	1727	13	2677	155	1455
ChZT/ BZT <sub>5</sub>	-	0,28 - 0,69	0,53	13	0,17	32	0,09
Azot ogólny	mgN/dm <sup>3</sup>	1752 - 4208	2336	11	675	28,9	400
Azot amon.	mgN-NH <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>	602 - 4092	1921	15	796	41,4	400
Azot azotan.	mgN-NO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	1,3 - 5,3	2,5	15	1,1	43,6	0,6
Chlorki	mgCl/dm <sup>3</sup>	245 - 3900	2350	11	1678	71,4	990
Siarczany	mgSO <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>	750 - 3860	1970	10	1160	58,9	720
Zawiesina	mg/dm <sup>3</sup>	40 - 2160	1160	10	620	53,5	385
Wskaźnik	Jednostka	05.02. - 09.06.97 r.					
		Zakres	Wartość średnia	Ilość pomiarów	Odchylenie standardowe	Wsp. zmienności %	Poziom ufności
		Barwa	mgPt/dm <sup>3</sup>	-	Brazowa	26	-
Odczyn	pH	7,5	8	26	0,3	3,8	0,1
ChZT	mg/dm <sup>3</sup>	1150 - 9575	3480	22	2640	75,9	1100
Azot amon.	mgN-NH <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>	30 - 2030	1310	25	487	37	190
Azot azotan.	mgN-NO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	0	0	26	-	-	-
Chlorki	mgCl/dm <sup>3</sup>	1500 - 4150	2160	26	570	26,4	220
Siarczany	mgSO <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>	1000 - 14100	5180	26	4035	78	1550
Zawiesina	mg/dm <sup>3</sup>	110 - 1820	640	24	460	72	180

W kilku próbach odcieków zbadano również zawartość wybranych jonów metali ciężkich. Zawartości te (tab. 5.2) nie odbiegają w znaczny sposób ani od polskich, ani zagranicznych danych literaturowych (Harrington i Maris, 1986; Edeline, 1987; Henry i in., 1987; Bretschneider i Löcher, 1993; Jędrzak, 1993; Żygadło, 1998; Rosik – Dulewska, 1999).

Tabela 5.2

Zawartość metali ciężkich w odciekach z wysypiska  
w Siemianowicach Śląskich

Wskaźnik	Zakres oznaczonych stężeń [mg/dm <sup>3</sup> ]
Cynk	0,93 – 3,54
Miedź	0,38 – 0,61
Kadm	0,033 – 0,159
Ołów	0,63 – 0,74

### 5.3. CHARAKTERYSTYKA ODCIEKÓW POCHODZĄCYCH ZE SKŁADOWISKA ODPADÓW W DĄBROWIE GÓRNICZEJ

Drugim składowiskiem odpadów komunalnych, którego odcieki poddano systematycznej kontroli, było wysypisko „Lipówka 1” w Dąbrowie Górniczej o objętości całkowitej niecki wynoszącej 841 000 m<sup>3</sup>. Składowisko to powstało w podobnym okresie jak w Siemianowicach Śląskich (przełom lat 1992-93), ale projekt został wykonany według starej technologii. Przykładowo niecka wysypiska została uszczelniona płaszczem asfaltobetonowym. Jest to nie zalecany obecnie sposób uszczelniania składowisk odpadów. Dodatkowo z powodu nie zakończonej inwestycji jego eksploatacja nie mogła być właściwie prowadzona. Istotnym niekorzystnym tego skutkiem było to, że w niecce wysypiska gromadziły się odcieki, które w okresie intensywnych deszczy groziły przelaniem się poza teren niecki i skażeniem środowiska.

Podobnie jak na wysypisku w Siemianowicach Śląskich odcieki systemem rur drenarskich są zbierane i gromadzone w zbiorniku retencyjnym. Ze względu na wadliwy system działania wysypiska i zaleganie znacznych ilości odcieków w niecce wysypiska nie można było dokładnie ocenić ilości odcieków powstających na wysypisku w ciągu doby.

Ocenie poddano odcieki w dwu okresach: od 8.08. do 19.11.1997 r. oraz od 10.01. do 7.07.1998 r. Przeprowadzone badania składu odcieków wykazały dużą stabilność zarówno własności organoleptycznych (barwa, mętność, zapach), jak i składu chemicznego odcieków. Analizy zostały wykonane w okresie charakteryzującym się dużą zmiennością warunków atmosferycznych. Notowano w tym czasie temperatury zarówno typowe dla okresu letniego

20 - 27 °C (8.08-25.08), jak i okresu wiosenno-jesiennego 4 - 20 °C (10.09-22.10) oraz typowe dla okresu zimowego od -5 do 5°C. Poszczególne okresy charakteryzowały się zmienną ilością opadów - od okresów zdecydowanie bezdeszczowych, przez okresy o umiarkowanych, przelotnych opadach, aż po okres, kiedy występowały obfitsze opady, łącznie z opadami śniegu. Niezależnie od czasu, kiedy zostały pobrane odcieki, ich skład był bardzo podobny. Obserwowano jedynie stosunkowo dużą zmienność wartości BZT<sub>5</sub> od 181 do 590 mg/dm<sup>3</sup> (średnio około 300 mg/dm<sup>3</sup> w obu okresach, tj. 08.08 – 19.09.97 r. i 10.01 – 7.07.98 r.). Natomiast wahania ChZT oscylowały wokół wartości średniej 1185 mg/dm<sup>3</sup> w okresie od 8.08 do 19.11.97 r. i 1560 mg/dm<sup>3</sup> w okresie od 10.01. do 7.07.98 r. (tab. 5.3). Zmiany wielkości BZT<sub>5</sub> nie miały jednak wpływu na podatność badanych odcieków na rozkład biologiczny, gdyż stosunek BZT<sub>5</sub>/ChZT wszystkich przebadanych partii odcieków był bardzo niski i wahał się w przedziale od 0.39 do 0.12 (średnio 0.25 w pierwszym okresie, tj. 8.08 – 19.09.97 r. i 0,17 w drugim, tj. 10.01 – 7.07.98 r.). Tak niski udział BZT<sub>5</sub> w stosunku do ChZT świadczy o dużej odporności odcieków na biodegradację i wyklucza możliwość łatwego rozkładu zanieczyszczeń zawartych w odciekach jedynie metodami stosowanymi w odniesieniu do ścieków komunalnych. Bardzo wyrównane wyniki uzyskano również w przypadku azotu amonowego i ogólnego. Stała była także relacja pomiędzy tymi obiema formami azotu. Prawie cały azot ogólny stanowił azot amonowy, a udział azotu organicznego był niewielki. Świadczy to o zajściu procesów amonifikacji (rozkładu azotu organicznego do amonowego) już w złożu wysypiska. Ponadto odcieki wysypiska „Lipówka” charakteryzowały się wysokim, stabilnym stężeniem chlorków, którego wartość średnia sięgała około 1000 mg Cl<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> oraz małą ilością siarczanów i zmienną ilością zawiesiny ogólnej.



Tabela 5.3

## Skład odcieków z wysypiska odpadów komunalnych „Lipówka”

Wskaźnik	Jednostka	Odcieki z wysypiska „Lipówka”					
		08.08. - 19.11.97 r.					
		Zakres	Wartość średnia	Ilość pomiarów	Odchylenie standardowe	Wsp. zmienności %	Poziom ufności
Barwa	mgPt/dm <sup>3</sup>	800 – 1000	925	8	105	11,4	75
Mętność	mgSiO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	-	Mętna	8	-	-	-
Odczyn	pH	8	8	8	-	-	-
ChZT	mg/dm <sup>3</sup>	575 – 1520	1185	8	290	24,5	200
BZT <sub>5</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	180 – 590	330	6	160	48,5	130
BZT <sub>5</sub> /ChZT	-	0,15 – 0,39	0,25	6	0,09	36	0,07
Azot ogólny	mgN/dm <sup>3</sup>	733 – 933	827	8	79	9,6	55
Azot amon.	mgN-NH <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>	652 – 874	766	8	95	12,4	66
Azot azotan.	mgN-NO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	0,8 – 2	1,8	8	0,4	22,2	0,3
Chlorki	mgCl/dm <sup>3</sup>	940 – 1273	1105	8	126	11,4	87
Siarczany	mgSO <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>	15,4 – 29,8	23,8	7	6,9	29	5,1
Zawiesina	mg/dm <sup>3</sup>	56 – 520	290	6	200	69	160
Wskaźnik	Jednostka	10.01. - 07.07.98 r.					
		Zakres	Wartość średnia	Ilość pomiarów	Odchylenie standardowe	Wsp. zmienności %	Poziom ufności
		Barwa	mgPt/dm <sup>3</sup>	600 – 1000	920	13	135
Mętność	mgSiO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	-	Mętna	13	-	-	-
Odczyn	pH	8	8	13	-	-	-
ChZT	mg/dm <sup>3</sup>	200 – 2430	1560	13	655	42	356
BZT <sub>5</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	186 – 550	313	6	160	51,1	128
BZT <sub>5</sub> /ChZT	-	0,12 – 0,24	0,17	6	0,05	29,4	0,04
Azot amon.	mgN-NH <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>	102 – 1600	743	13	418	56,3	227
Azot azotan.	mgN-NO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	0 – 1,6	0,8	10	0,7	87,5	0,4
Chlorki	mgCl/dm <sup>3</sup>	952 – 998	985	6	17	1,7	13
Siarczany	mgSO <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>	22,6 – 28	24,3	6	2,2	9	1,76
Zawiesina	mg/dm <sup>3</sup>	6 – 28	15,3	12	6,7	61	3,6

Podobnie jak w przypadku składowiska w Siemianowicach Śląskich, w odciekach ze składowiska w Dąbrowie Górniczej skontrolowano zawartość jonów metali ciężkich (tab. 5.4).

Tabela 5.4

Zawartość metali ciężkich w odciekach z wysypiska  
w Dąbrowie Górniczej

Wskaźnik	Zakres oznaczonych stężeń [mg/dm <sup>3</sup> ]
Cynk	0,86 – 2,87
Miedź	0,09 – 2,67
Kadm	0,01 – 0,05

Ogólnie można stwierdzić, że odcieki z wysypiska „Lipówka 1” wykazywały niewielką zmienność składu odcieków. W pierwszym okresie badań (8.08 – 19.11.97 r.) wszystkie wskaźniki zanieczyszczeń charakteryzowały się niewielkimi współczynnikami zmienności, mieszczącymi się w zakresie od 9,6 do 29 %. Wyjątek stanowiły takie wskaźniki jak: zawiesina, dla której współczynnik zmienności osiągnął wysoką wartość 69 %, BZT<sub>5</sub>, którego współczynnik zmienności wyniósł 48,9 % oraz stosunek BZT<sub>5</sub>/ChZT charakteryzujący się współczynnikiem zmienności na poziomie 36 %. Należy jednak zauważyć, że wahania wartości BZT<sub>5</sub> w przypadku odcieków z wysypiska „Lipówka” były dużo mniejsze, niż miało to miejsce w przypadku składowiska w Siemianowicach Śląskich. W drugim okresie badań podwyższone, ponad 30 %, współczynniki zmienności obserwowano podobnie jak we wcześniejszym okresie badań tylko w przypadku zawiesiny – 61 %, BZT<sub>5</sub> – 51,1 %, a także azotu amonowego, dla którego współczynnik zmienności osiągnął wartość 56,3 %. Wysoką wartość współczynnika zmienności (87,5 %) odnotowano także dla azotu azotanowego, ale ze względu na bardzo niskie stężenia tej formy azotu w odciekach, nie przekraczające kilku miligramów na litr, fakt ten nie ma istotnego znaczenia dla składu odcieków oraz jego zmienności. Przyczyną dużej stabilności składu była najprawdopodobniej zalegająca duża ilość odcieków w niecce wysypiska. Niecka wysypiska gromadząca dużą ilość odcieków działała jak zbiornik retencyjny, uśredniający skład odcieków niezależnie od warunków atmosferycznych i pory roku.

#### 5.4. CHARAKTERYSTYKA ODCIEKÓW POCHODZĄCYCH ZE SKŁADOWISKA ODPADÓW W ŚWIĘTOCHŁOWICACH

Trzecie składowisko, którego odcieki kontrolowano w okresie od 7.04. do 22.06.1999 r., odbiera odpady komunalne powstające w obrębie Świętochłowic. Wysypisko to jest o około rok młodsze od wysypiska siemianowickiego i wysypiska w Dąbrowie Górniczej. Jego eksploatację rozpoczęto w grudniu 1993 r. W okresie badań składu odcieków eksploatowana była III komora o pojemności 189 000 m<sup>3</sup>, w której składowanie odpadów rozpoczęto na początku 1998 r. Komory I i II ( o pojemnościach odpowiednio 135 000 m<sup>3</sup> i 117 000 m<sup>3</sup>) wypełnione zostały częściowo do pewnego poziomu i w omawianym okresie nie były eksploatowane. Odcieki wysypiskowe, podobnie jak w obu wcześniej omawianych wysypiskach, zbierane są systemem rur drenarskich z wszystkich trzech komór i gromadzone w zbiorniku retencyjnym. Od roku 1998 na wysypisku ulokowana jest również kontenerowa kompostownia odpadów organicznych, w której kompostowaniu poddawane są odpady organiczne pochodzące z selektywnej zbiórki wśród mieszkańców, handlu, usług oraz z przemysłu, a także liście, trawa, wycinki krzewów i drzew oraz osady ściekowe.

Eksploatacja składowiska odpadów komunalnych w Świętochłowicach w momencie wykonywania badań trwała już od przeszło 5 lat. Skład odcieków powstających na wysypisku głównymi parametrami przypominał odcieki ze starych wysypisk (Harrington i Maris, 1986; Henry i in., 1987; Bretschneider i Löcher, 1993). Odczyn odcieków we wszystkich pobranych próbach wynosił 8,5 pH, co świadczy o starszym wieku odpadów, ChZT i BZT<sub>5</sub>, a także stężenie siarczanów w odciekach (tab. 5.5) również wskazywało na starszy wiek wysypiska. ChZT odcieków wykazywało dużą stabilność w okresie badań i wahało się w zakresie od 1 936 mg/dm<sup>3</sup> do 3 200 mg/dm<sup>3</sup>. Taka sama stabilność cechowała również BZT<sub>5</sub>, które wahało się od 1275 mg/dm<sup>3</sup> do 2 500 mg/dm<sup>3</sup>. Natomiast stosunek BZT<sub>5</sub>/ChZT, zmieniający się od 0,59 do 0,9 i wynoszący średnio 0,7, wskazywałby na młody wiek odpadów. Wyjaśnieniem tego może być sposób eksploatacji wysypiska. Przypuszczalnie dwie pierwsze kwatery, które zostały wypełnione częściowo odpadami i w okresie badań nie były wykorzystywane, zostały dobrze zaizolowane materiałem inertnym i odcieki powstawały w tej części wysypiska w małej ilości, nie mającej istotnego wpływu na skład odcieków zbieranych w zbiorniku retencyjnym. Skład odcieków w tym przypadku zależał głównie od odcieków powstających w trzeciej kwaterze, której eksploatację rozpoczęto w 1998 r., a więc odpady w niej składowane były bardzo młode.

Odcieki ze składowiska odpadów w Świętochłowicach charakteryzowały się dużą stabilnością składu w okresie prowadzonych badań. Wszystkie wskaźniki zanieczyszczeń cechowały się niskimi wartościami współczynników zmienności, mieszczącymi się w zakresie od 14,2 do 22,3 %. Jedyne wahania azotu ogólnego charakteryzował współczynnik zmienności osiągający wartość 40 %. Taka duża stabilność wszystkich wskaźników może być spowodowana krótkim okresem badań, nie przekraczającym trzech miesięcy. Nie można wykluczyć, że kontrola składu odcieków w dłuższym przedziale czasu ujawniłaby większe wahania wartości poszczególnych wskaźników.

Tabela 5.5

Skład odcieków z wysypiska odpadów komunalnych w Świętochłowicach

Wskaźnik	Jednostka	Odcieki z wysypiska w Świętochłowicach					
		07.04. - 22.06.99					
		Zakres	Wartość średnia	Ilość pomiarów	Odchylenie standardowe	Wsp. zmienności %	Poziom ufności
Odczyn	pH	8,5	8,5	8	-	-	-
ChZT	mg/dm <sup>3</sup>	1936 – 3200	2655	8	530	20	370
BZT <sub>5</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	1275 – 2500	1820	6	405	22,3	325
BZT <sub>5</sub> /ChZT	-	0,59 – 0,9	0,7	6	0,12	17,1	0,1
Azot ogólny	mgN/dm <sup>3</sup>	280 – 925	500	7	200	40	148
Azot amon.	mgN-NH <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>	264 – 468	415	8	65	15,7	45
Azot azotan.	mgN-NO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	0 – 3,7	1,8	6	1,5	83	1,2
Siarczany	mgSO <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>	150 – 266	217	8	43	19,8	30
Zawiesina	mg/dm <sup>3</sup>	1600 – 2300	1900	6	270	14,2	215

Tabela 5.6

Zawartość metali ciężkich w odciekach z wysypiska w Świętochłowicach

Wskaźnik	Zakres oznaczonych stężeń w próbie	
	sączonej	niesączonej
	[mg/dm <sup>3</sup> ]	
Cynk	0,41 – 0,98	0,83 – 1,16
Miedź	0,11 – 0,25	0,13 – 0,41
Nikiel	0,10 – 0,11	0,10 – 0,13
Ołów	0 – 0,17	0,16 – 0,27

Stężenia metali ciężkich w odciekach z wysypiska w Świętochłowicach nie odbiegają od danych literaturowych (Harrington i Maris, 1986; Henry i in., 1987; Bretschneider i Löcher, 1993). W porównaniu ze stężeniami metali w odciekach z Siemianowic i Dąbrowy Górniczej stężenia cynku, miedzi i ołowiu są nieznacznie niższe, co mogło zostać spowodowane rozpoczętą segregacją odpadów na wysypisku w Świętochłowicach.

## 5.5. PORÓWNANIE SKŁADU ODCIEKÓW ZE SKŁADOWISK ODPADÓW W SIEMIANOWICACH ŚLĄSKICH, DĄBROWIE GÓRNICZEJ I ŚWIĘTOCHŁOWICACH

Najmłodszym wysypiskiem, którego odcieki badano, było wysypisko w Siemianowicach Śląskich. Okres badań przypadł na przełom 4 i 5 roku eksploatacji wysypiska. Wysypiska w Dąbrowie Górniczej i Świętochłowicach były w porównywalnym wieku; gdy prowadzono badania ich okres eksploatacji przekroczył 5 lat. Wszystkie trzy wysypiska miały podobny system zbierania odcieków, polegający na gromadzeniu ich w zbiorczym zbiorniku retencyjnym.

Najbardziej ustabilizowany skład miały odcieki ze składowiska w Dąbrowie Górniczej ze względu na kłopoty eksploatacyjne, polegające na zaleganiu znacznych ilości odcieków w niecce wysypiska. Brak sprawnego odpływu odcieków z niecki i długi ich czas przebywania powodował, że skład odcieków przypominał odcieki ze starych wysypisk. Odczyn odcieków był stabilny i wynosił 8 pH, ChZT kształtowało się na niskim jak dla odcieków poziomie i wahało się średnio między 1000 a 1500 mg/dm<sup>3</sup>. Znaczne wahania obserwowano jedynie w przypadku BZT<sub>5</sub>, ale nie miały one wpływu na stosunek BZT<sub>5</sub>/ChZT, który był stabilny i utrzymywał się na bardzo niskim poziomie, wynoszącym średnio około 0,2, co świadczy o kończącym się rozkładzie zanieczyszczeń organicznych w odciekach i ich stabilizacji. Niskie stężenia siarczanów, nie przekraczające średnio wartości 50 mg/dm<sup>3</sup>, również potwierdzają kończące się procesy rozkładu.

Odcieki z pozostałych dwu składowisk odpadów w Siemianowicach Śląskich i Świętochłowicach nie miały tak stabilnego składu. Główne parametry składu odcieków, takie jak: odczyn, ChZT i BZT<sub>5</sub>, wskazywały swoimi wartościami średnimi na zaawansowany rozkład odpadów w obu wysypiskach, choć w odciekach z wysypiska siemianowickiego ze względu na krótszy wiek eksploatacji należałoby się spodziewać wyższych wartości ChZT i BZT<sub>5</sub>, a także niższego odczynu. Natomiast stosunek BZT<sub>5</sub>/ChZT w obu przypadkach

wskazywał na młody wiek wysypiska, gdyż średnio przekraczał wartość 0,5. Bardzo wysoki stosunek BZT<sub>5</sub>/ChZT, średnio wynoszący 0,7, jest szczególnie nietypowy dla odcieków z wysypiska w Świętochłowicach. W przypadku przeszło 5 lat eksploatacji należałoby się spodziewać stosunku BZT<sub>5</sub>/ChZT, mieszczącego się w przedziale 0,3 – 0,5. Natomiast prawidłowe relacje obserwowano w przypadku stężeń siarczanów. Wysokie stężenia siarczanów w odciekach z wysypiska w Siemianowicach potwierdziły jego młody wiek, a niskie stężenia w odciekach z Świętochłowic starszy wiek wysypiska.

Skład odcieków w przypadku wszystkich trzech przebadanych składowisk znacznie odbiegał od schematu przedstawionego w literaturze, mówiącego o odmiennym składzie odcieków pochodzących ze składowisk młodych i starych (Henry i in., 1987; Bretschneider i Löcher, 1993; Amokrane i in., 1997; Rosik – Dulewska, 1999). Oczywiście jest to w przypadku składowiska w Dąbrowie Górniczej, gdzie omówione wcześniej kłopoty eksploatacyjne uzasadniają odmienny od literaturowego skład odcieków. Natomiast 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. 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, 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.

## 6. WPŁYW SKŁADU ODCIEKÓW NA ICH PODATNOŚĆ NA OCZYSZCZANIE BIOLOGICZNE

Obecnie w Polsce najczęstszym sposobem oczyszczania odcieków pochodzących ze składowisk odpadów komunalnych jest ich dostarczenie do pobliskiej oczyszczalni miejskiej i wspólne oczyszczenie ze ściekami bytowo – gospodarczymi.

Porównując odcieki wysypiskowe ze ściekami bytowo - gospodarczymi należy stwierdzić, że są one znacznie bardziej zanieczyszczone. Swoim składem przypominają raczej ścieki przemysłowe. Dlatego też odcieki nie ujmowane i nie oczyszczane stanowią duże zagrożenie dla środowiska, a w przypadku awarii systemu zbierającego i retencyjnego na wysypisku stanowią ogromne zagrożenie dla wód podziemnych, a więc i lokalnych ujęć wody pitnej.

Tabela 6.1

Skład ścieków komunalnych (wartości średnie)  
(Metcalf i Eddy, 1991; Dymaczeński i in., 1997)

Wskaźnik	Jednostka	Wartość
ChZT	mg/dm <sup>3</sup>	500
BZT <sub>5</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	220
Azot amonowy	mg N-NH <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>	25
Chlorki	mg Cl/dm <sup>3</sup>	50
Siarczany	mg SO <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>	30
Zawiesina	mg/dm <sup>3</sup>	220

Porównując odcieki wysypiskowe pochodzące ze składowisk odpadów w Siemianowicach Śląskich, Dąbrowie Górniczej i Świętochłowicach (tab. 5.1, 5.3 i 5.5) z typowymi ściekami bytowo-gospodarczymi (tab. 6.1), należy zwrócić przede wszystkim uwagę na duże wartości ChZT, które są co najmniej dwukrotnie wyższe w przypadku odcieków. Natomiast stosunek BZT<sub>5</sub>/ChZT, będący miarą podatności ścieków na rozkład biologiczny, jest początkowo, w młodym wieku wysypiska, podobny do stosunku typowego dla ścieków komunalnych, wynoszącego 0,7. Jednak z upływem czasu i starzeniem się wysypiska wartość BZT<sub>5</sub>/ChZT maleje, osiągając bardzo niskie wartości - rzędu 0,3-0,2, a nawet 0,1. Oba te wskaźniki tak ChZT, jak i stosunek BZT<sub>5</sub>/ChZT czynią odcieki trudno

ulegającymi oczyszczeniu ściekami, wymagającymi specjalnych, bardziej złożonych procesów technologicznych. Dotyczy to zwłaszcza tej części ChZT, która jest odporna na rozkład biologiczny. Dodatkowo należy zwrócić uwagę na bardzo wysokie stężenie azotu amonowego w odciekach, przekraczające często aż 30-krotnie stężenie azotu amonowego w ściekach komunalnych. Tak wysokie stężenie azotu amonowego wymaga bardzo sprawnego przeprowadzenia procesu biologicznej nityfikacji (utleniania azotu amonowego do azotynów i azotanów) oraz prowadzenia denityfikacji (redukcji azotynów i azotanów do wolnego, gazowego azotu) z wykorzystaniem dodatkowego źródła węgla organicznego (może nim być metanol, octan sodu, inny związek organiczny, ale także ścieki bytowo-gospodarcze oczyszczane wspólnie z odciekami). Wyższe jest także zasolenie odcieków w porównaniu ze ściekami komunalnymi. Przykładowo, średnie stężenie chlorków w odciekach przekracza przeszło 20-krotnie stężenie w ściekach komunalnych.

Z porównania odcieków wysypiskowych ze ściekami bytowo – gospodarczymi widać, że ich wspólne oczyszczanie może spowodować istotne kłopoty w pracy oczyszczalni. Przede wszystkim wprowadzone duże ładunki azotu amonowego mogą zaburzyć sprawność nityfikacji powodując np. pojawienie się dużych stężeń azotu azotynowego i/lub niepełne utlenienie całego azotu amonowego. Ponadto uzyskanie wymaganych niskich stężeń azotu w odpływie w wyniku denityfikacji będzie wymagało zastosowania dodatkowego, podnoszącego koszty eksploatacji zewnętrznego źródła węgla organicznego. Natomiast zawarte w odciekach znaczne ilości związków refrakcyjnych nie zostaną usunięte w trakcie biologicznego oczyszczania, typowego dla oczyszczalni komunalnych, a jedynie nastąpi ich rozcieńczenie. Rozcieńczone refrakcyjne związki organiczne odprowadzone wraz z oczyszczonymi ściekami do wód powierzchniowych będą je zanieczyszczać. W przypadku ujmowania takich wód na cele pitne związki refrakcyjne nie usunięte w oczyszczalni będą musiały być usunięte w stacji uzdatniania wody, powodując wzrost kosztów uzdatniania. Dodatkowo jony metali ciężkich oraz substancje organiczne zawarte w odciekach mogą być toksyczne dla biocenozy oczyszczalni powodując pogorszenie efektów oczyszczania. W przypadku jonów metali ciężkich istnieje także niebezpieczeństwo zatrzymywania ich w osadzie nadmiernym, co może dyskwalifikować dalsze jego wykorzystanie do celów przyrodniczych. Z tego względu bardzo ważne są badania dotyczące możliwości oczyszczania odcieków, prowadzącego do ich całkowitego lub częściowego oczyszczenia w lokalnych instalacjach bezpośrednio na składowiskach odpadów.



## 6.1. TOKSYCZNOŚĆ I PODATNOŚĆ NA BIODEGRADACJĘ

Badania toksyczności odcieków objęły jedynie ocenę ich oddziaływania na mieszane populacje bakterii, biorące udział w procesach oczyszczania biologicznego. Miały na celu określenie wpływu odcieków na nie zaadaptowaną do zanieczyszczeń zawartych w odciekach biocenozę osadu czynnego. Efektem toksycznym wywoływanym w środowisku przyrodniczym nie zajmowano się ze względu na szereg prac przeprowadzonych wcześniej w tym zakresie (Schrabi in., 1993; Brack i in., 1998; Diehl i Hagendorf, 1998). Natomiast badania podatności odcieków na biodegradację miały za cel sprawdzenie, czy przy kontakcie odcieków z niezaadaptowaną biocenozą osadu czynnego będzie możliwe usuwanie zanieczyszczeń przy udziale mikroorganizmów osadu czynnego. Badanie te prowadzono jako etap wstępny do dalszych badań nad biologicznym oczyszczaniem odcieków oraz w celu wyjaśnienia, jak może się zachować niezaadaptowana biocenoza osadu czynnego w oczyszczalni ścieków bytowo – gospodarczych, gdy odprowadzone zostaną do niej nieoczyszczone odcieki ze składowisk odpadów komunalnych.

### 6.1.1. Badania toksyczności na podstawie pomiaru aktywności oddechowej

Toksyczność odcieków w stosunku do biomasy osadu czynnego badano wykorzystując osad czynny pochodzący z oczyszczalni ścieków bytowo - gospodarczych i niezaadaptowany do zanieczyszczeń zawartych w odciekach. Badania przeprowadzono wg metodyki opracowanej w Katedrze Biotechnologii Środowiskowej Politechniki Śląskiej na podstawie normy ISO 8192 zatytułowanej „Water quality – Test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge” (pierwsze wydanie 1986-07-15). Na podstawie pomiarów szybkości zużycia tlenu wyznaczano aktywność oddechową osadu czynnego. Wycień dokonywano na podstawie prostoliniowego ubytku stężenia tlenu w badanej próbce osadu czynnego w przeliczeniu na jednostkę czasu ( $\text{mg O}_2/\text{dm}^3\text{h}$ ). Osad czynny po pobraniu z oczyszczalni ścieków przemywano odstaną wodą wodociągową i pozbawiano grubszej zawiesiny. Następnie napowietrzano go przez 24 godziny. Z tak przygotowanego osadu czynnego pobierano próby do oznaczeń. W każdej badanej próbce osadu czynnego wyznaczano najpierw jego aktywność oddechową bez udziału odcieków  $\text{AO}_0$ , traktując ten pomiar jako wartość odniesienia (próbę ślepą). Następnie bezpośrednio po tym pomiarze do tej samej próbki osadu czynnego wprowadzano odpowiednią dawkę odcieków i ponownie wyznaczano aktywność oddechową osadu czynnego  $\text{AO}_B$ . Na podstawie obu pomiarów – aktywności

oddechowej wyznaczonej w obecności odpowiedniej dawki odcieków  $AO_B$  oraz aktywności oddechowej wyznaczonej bez obecności odcieków (wartość odniesienia)  $AO_O$  obliczano procentowy ubytek aktywności oddechowej I:

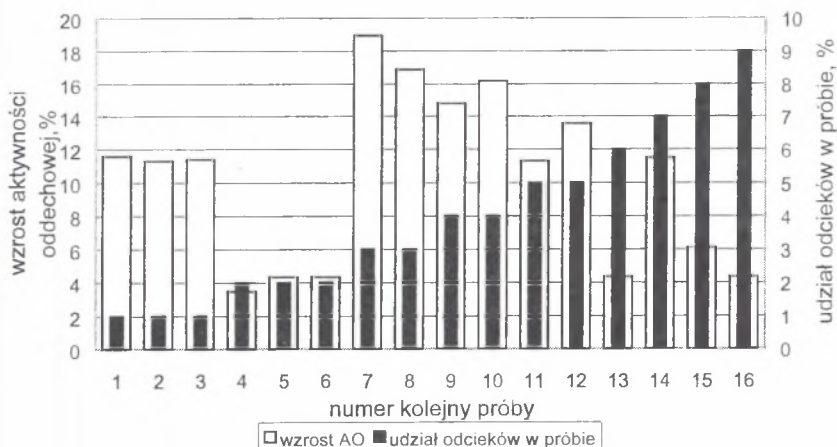
$$I = \frac{AO_O - AO_B}{AO_O} \times 100 \% \quad (6.1)$$

lub procentowy wzrost aktywności oddechowej K:

$$K = \frac{AO_B - AO_O}{AO_O} \times 100 \% \quad (6.2)$$

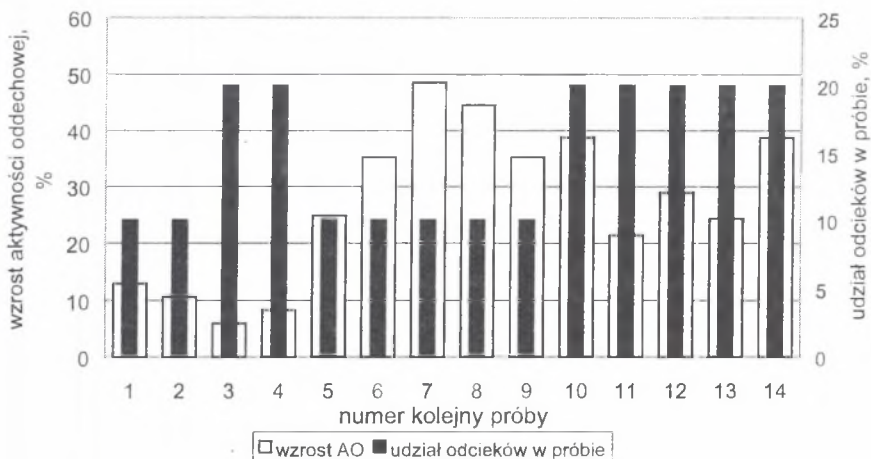
Według metodyki omówionej powyżej przebadano wpływ różnych dawek odcieków, stanowiących od 1 do 20 % objętościowych badanej próby osadu czynnego, które odpowiadały zawartości zanieczyszczeń w osadzie wynoszącym odpowiednio od 15 do 300 mg ChZT/dm<sup>3</sup>.

W trakcie prowadzonych badań obserwowano brak spadku aktywności oddechowej mikroorganizmów na skutek wprowadzenia odcieków do osadu czynnego (rys. 6.1 i 6.2). Niezależnie od ilości oraz pochodzenia wprowadzonych odcieków zawsze następował wzrost aktywności oddechowej. Wielkość wzrostu aktywności oddechowej osadu czynnego zależna była od ilości i jakości wprowadzanych odcieków, a przede wszystkim od obecności w odciekach rozkładalnych biologicznie związków organicznych oraz od stanu fizjologicznego mikroorganizmów. Przykładowo na rys. 6.1 widać, że największy wzrost aktywności oddechowej od 15 do 19 % był wywołany dość niskim 3-4 - procentowym udziałem odcieków w próbie osadu czynnego, natomiast w kolejnej partii odcieków z tego samego wysypiska (rys. 6.2) obserwowano wzrost aktywności od 35 aż do 48 %, wywołany 10 - procentowym udziałem odcieków w osadzie. Przeprowadzone doświadczenia wykazały z jednej strony brak toksycznego wpływu odcieków na biomasę osadu czynnego, gdyż nie obserwowano spadku aktywności oddechowej mikroorganizmów pod wpływem wprowadzonych odcieków do osadu czynnego, a z drugiej strony potwierdziły możliwość biologicznego oczyszczania odcieków za pomocą tychże mikroorganizmów.



Rys. 6.1. Wzrost aktywności oddechowej osadu czynnego pod wpływem odcieków pochodzących z wysypiska w Dąbrowie Górniczej

Fig. 6.1. Activated sludge respiratory activity increase influenced by leachate from Dąbrowa Górnicza



Rys. 6.2. Wzrost aktywności oddechowej osadu czynnego pod wpływem odcieków pochodzących z wysypiska w Dąbrowie Górniczej

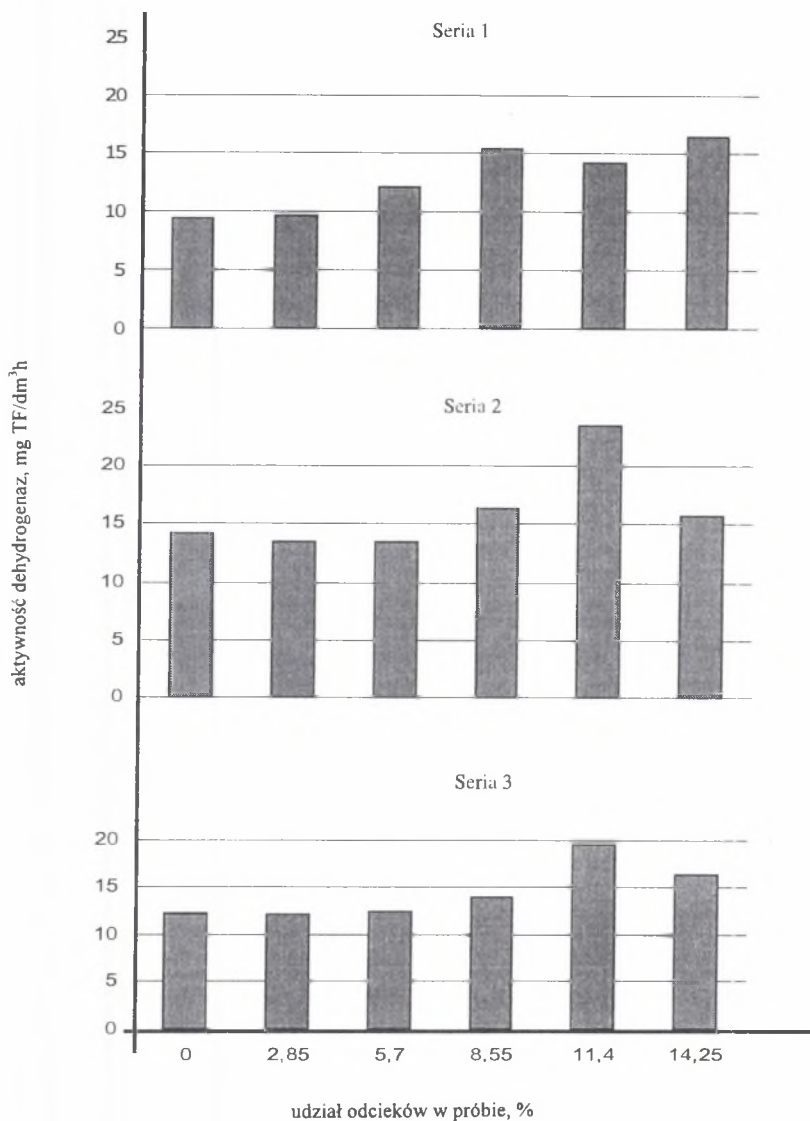
Fig. 6.2. Activated sludge respiratory activity increase influenced by leachate from Dąbrowa Górnicza

### 6.1.2. Badania toksyczności na podstawie pomiaru aktywności dehydrogenaz

Podobnie jak w badaniach toksyczności za pomocą aktywności oddechowej i w tym przypadku użyto osadu czynnego nie zaadaptowanego do zanieczyszczeń zawartych w odciekach. Po pobraniu z oczyszczalni ścieków osad czynny przemywano odstaną wodą wodociągową i pozbawiano grubszej zawiesiny. Następnie napowietrzano przez 24 godziny. Z tak przygotowanego osadu czynnego pobierano próby do oznaczeń. Aktywność

dehydrogenaz wyznaczano za pomocą zmodyfikowanego testu TTC (Miksch, 1985a), mierząc szybkość przyrostu stężenia trójfenyloformazanu TF, powstającego na skutek redukcji 2,3,5-trójfenylo-tetrazoluowego chlorku TTC w łańcuchu oddechowym. W tym celu dla przygotowanego do badań osadu czynnego wyznaczano optymalne stężenie TTC, które z jednej strony było wystarczające do przejścia wszystkich atomów wodoru przenoszonych w łańcuchu oddechowym, a z drugiej strony nie było jeszcze toksyczne dla mikroorganizmów osadu czynnego (Miksch, 1985b). Następnie wyznaczano czas inkubacji prób osadu czynnego, charakteryzujący się prostoliniowym przyrostem stężenia TF w osadzie (Miksch, 1988). Po wyznaczeniu optymalnego stężenia TTC oraz czasu inkubacji prób przystępowano do właściwych badań toksyczności na podstawie pomiaru aktywności dehydrogenaz (Miksch i Schürmann, 1988). Do siedmiu probówek wprowadzano tę samą objętość osadu czynnego i roztworu TTC o optymalnym stężeniu. Następnie do probówek wprowadzano rosnące dawki odcieków, przy czym do pierwszej probówki zamiast odcieków dodawano wodę destylowaną i tę próbę z zerową zawartością odcieków traktowano jako wartość odniesienia (próbę ślepa). Po wyznaczonym wcześniej czasie inkubacji oznaczano we wszystkich próbach aktywność dehydrogenaz wyrażoną przyrostem TF w czasie ( $\text{mg TF/dm}^3\text{h}$ ). Uzyskane aktywności w próbach z różnymi dawkami odcieków porównywano z aktywnością dehydrogenaz w próbce ślepej bez odcieków. Objętościowy udział odcieków w próbach osadu czynnego zmieniał się od 2,85 do 14,25 %.

Wyniki pomiarów aktywności dehydrogenaz mikroorganizmów osadu czynnego potwierdziły rezultaty uzyskane w pomiarach aktywności oddechowej. Żadna dawka odcieków wprowadzona do osadu czynnego nie spowodowała spadku aktywności dehydrogenaz, co potwierdziło brak toksycznego działania zanieczyszczeń znajdujących się w odciekach na biomasę osadu czynnego. Obserwowano natomiast stopniowy wzrost aktywności wraz z rosnącymi dawkami odcieków w stosunku do aktywności prób bez odcieków (rys. 6.3). Aktywność dehydrogenaz osadu czynnego bez odcieków wahała się w zakresie od 9,4 do 14,18  $\text{mg TF/dm}^3\text{h}$ , a przy 11,4 i 14,25 % udziale odcieków w próbach osadu czynnego wzrastała maksymalnie osiągając wartości odpowiednio od 16,41 do 23,55  $\text{mg TF/dm}^3\text{h}$ . Procentowy wzrost aktywności dehydrogenaz spowodowany odciekami wahał się w zakresie od 66 do 74 % i był nieco wyższy niż wzrost aktywności oddechowej, co mogło być spowodowane lepszym stanem fizjologicznym bakterii oraz większą zawartością łatwo rozkładalnych substancji biologicznych w badanych odciekach.



Rys. 6.3. Wzrost aktywności dehydrogenaz osadu czynnego pod wpływem odcieków ze składowiska w Dąbrowie Górniczej – seria 1, w Siemianowicach - seria 2 i w Świętochłowicach – seria 3  
 Fig. 6.3. Activated sludge dehydrogenase activity increase influenced by leachate from: Dąbrowa Górnicza – seria 1, Siemianowice seria 2, Świętochłowice – seria 3

### 6.1.3. Badanie dynamiki usuwania związków organicznych

Dynamikę usuwania związków organicznych zawartych w odciekach wyznaczano wykorzystując nieadaptowany osad czynny pochodzący z oczyszczalni ścieków bytowo - gospodarczych. Badania prowadzono w komorach napowietrzania osadu czynnego zasilanych okresowo odciekami surowymi lub rozcieńczonymi w celu uzyskania różnych stężeń zanieczyszczeń. W trakcie badań kontrolowano zmiany aktywności oddechowej osadu czynnego oraz ChZT, które oznaczano metodą standardową z dwuchromianem potasu (Hermanowicz i in., 1976).

W trakcie badań zaobserwowano dwa typy przebiegu usuwania zanieczyszczeń organicznych z odcieków. Pierwszy dotyczy odcieków zawierających bardzo małe ilości związków rozkładalnych biologicznie (tab. 6.2). Trzy różne stężenia odcieków 366, 478 i 1020 mg ChZT/dm<sup>3</sup> wprowadzone do osadu czynnego nie uległy praktycznie żadnej istotnej zmianie w trakcie całodobowego okresu napowietrzania, a obserwowane niewielkie wahania aktywności oddechowej potwierdzają brak biologicznego rozkładu zanieczyszczeń.

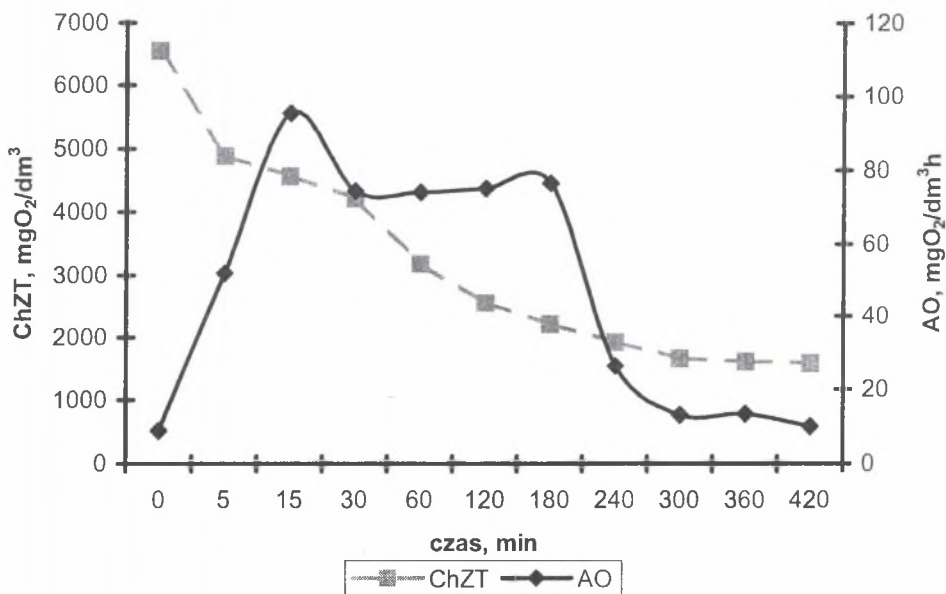
Tabela 6.2

Dynamika zmian ChZT i aktywności oddechowej osadu czynnego podczas napowietrzania z odciekami

Czas	Komora napowietrzania I		Komora napowietrzania II		Komora napowietrzania III	
	AO, mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> h	ChZT, mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	AO, mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> h	ChZT, mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	AO, mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> h	ChZT, mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>
1h	4,09	1020	3,86	478	4,5	366
2h	4,5	912	3,6	434	3,6	315
3h	3,38	892	3,0	468	3,27	315
4h	3,1	882	2,88	450	3,0	315
1d	3,5	1020	3,0	504	3,0	376

Drugi przypadek przebiegu rozkładu zanieczyszczeń dotyczy odcieków o znacznej zawartości biodegradowalnych związków organicznych. Przykład taki przedstawiono na rys. 6.4, ilustrującym dynamikę rozkładu zanieczyszczeń zawartych w odciekach o ChZT początkowym wynoszącym 6548 mg/dm<sup>3</sup>. Mikroorganizmy osadu czynnego gwałtownie zareagowały na tak dużą ilość rozkładalnych związków organicznych zwiększając aktywność oddechową z początkowej wartości 8,8 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>h do wartości 95,4 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>h w ciągu

zaledwie 15 minut. Potem aktywność nieznacznie spadła i utrzymywała się na wysokim poziomie 74-76 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>h aż do trzeciej godziny doświadczenia. W tym czasie obserwowano spadek ChZT aż do wartości 2210 mg/dm<sup>3</sup>. Usunięte w trakcie pierwszych trzech godzin ChZT pochodziło od łatwo rozkładalnych związków organicznych. Po ich wyczerpaniu usunięcie pozostałych, trudniej rozkładalnych substancji, zachodziło coraz wolniej, co obrazuje obniżona aktywność oddechowa mikroorganizmów malejąca od wartości 26,4 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>h w czwartej godzinie do wartości 13,4 O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>h w szóstej godzinie doświadczenia. W siódmej godzinie badań obserwowano aktywność oddechową równą w przybliżeniu aktywności osadu ze stanu przed wprowadzeniem odcieków i ChZT równe 1580 mg/dm<sup>3</sup>. Ze względu na znaczny spadek aktywności oddechowej, świadczący o zakończonym poborze tlenu przez mikroorganizmy na utlenianie związków organicznych, należy przyjąć, że pozostałe ChZT spowodowane było obecnością jedynie trudno i nierozkładalnych związków organicznych.



Rys. 6.4. Dynamika usuwania ChZT i zmian aktywności oddechowej osadu czynnego rozkładającego zanieczyszczenia organiczne zawarte w odciekach

Fig. 6.4. COD removal and activated sludge respiratory activity changes during leachate organic decomposition

## 7. BIOLOGICZNE OCZYSZCZANIE ODCIEKÓW

### 7.1. METODYKA BADAŃ OCZYSZCZANIA ODCIEKÓW W UKŁADACH BIOLOGICZNYCH

Oczyszczanie odcieków wysypiskowych w laboratoryjnych układach biologicznych każdorazowo rozpoczynało się od adaptacji mikroorganizmów do zanieczyszczeń zawartych w odciekach, przyjmując, że czas adaptacji powinien się mieścić w przedziale między trzema a pięcioma tygodniami osadu. We wszystkich układach laboratoryjnych materiałem zaszczipiającym był osad czynny pochodzący z oczyszczalni ścieków bytowo-gospodarczych. Wyjątek stanowiło obrotowe żłozko tarczowe, którego błonę biologiczną uzyskano w wyniku zatrzymania i namnożenia na tarczach żłozka mikroorganizmów pochodzących z przepływających przez układ odcieków. Ponieważ nie wyznaczano wieku osadu dla biomasy żłozka tarczowego, przyjęto czas adaptacji wynoszący trzy miesiące.

Pracę układów biologicznych kontrolowano na podstawie następujących parametrów technicznych:

- czas zatrzymania odcieków  $T$

$$T = \frac{V}{Q} \quad [\text{d}] \quad (7.1)$$

$V$  – objętość komory odpowiednio napowietrzania, anoksycznej, reaktora biomembranowego lub koryta żłozka tarczowego,  $\text{dm}^3$ ,

$Q$  – natężenie przepływu,  $\text{dm}^3/\text{d}$ ;

- obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń organicznych  $A_x$

$$A_x = \frac{S_0 \cdot Q}{V \cdot X} \quad [\text{gO}_2/\text{gsm} \cdot \text{d}] \quad (7.2)$$

$S_0$  – ChZT odcieków surowych,  $\text{g O}_2/\text{dm}^3$ ,

$X$  – zawartość osadu czynnego,  $\text{g sm}/\text{dm}^3$ ;



- obciążenie osadu czynnego ładunkiem azotu amonowego  $N_X$

$$N_X = \frac{S_N \cdot Q}{V \cdot X} \quad [\text{gN-NH}_4^+/\text{gsm} \cdot \text{d}] \quad (7.3)$$

$S_N$  – stężenie azotu amonowego w surowych odciekach,  $\text{g N-NH}_4^+/\text{dm}^3$ ;

- indeks osadu SVI

$$\text{SVI} = \frac{V_O}{X_N} \quad [\text{cm}^3/\text{gsm}] \quad (7.4)$$

$V_O$  – objętość osadu czynnego po półgodzinnej sedymentacji w leju Imhoffa,  $\text{cm}^3/\text{dm}^3$ ,

$X_N$  – zawartość osadu czynnego w komorze napowietrzania,  $\text{g sm}/\text{dm}^3$ ;

- dobowy przyrost osadu  $\Delta X$

I stopień (tlenowy) dwustopniowego układu z denitryfikacją wtórną

$$\Delta X = \frac{V_N(X_{Nk} - X_{Np}) + Z_e \sum_{i=1}^n Q + X_n \sum_{i=1}^n Q_n}{n} \quad [\text{gsm}/\text{d}] \quad (7.5)$$

$V_N$  – objętość komory napowietrzania,  $\text{dm}^3$ ,

$X_{Nk}$  – zawartość osadu czynnego w komorze napowietrzania na końcu obliczeniowego przedziału czasu,  $\text{g sm}/\text{dm}^3$ ,

$X_{Np}$  – zawartość osadu czynnego w komorze napowietrzania na początku obliczeniowego przedziału czasu,  $\text{g sm}/\text{dm}^3$ ,

$Z_e$  – średnia zawartość zawiesin w odciekach odpływających z I stopnia układu w obliczeniowym przedziale czasu,  $\text{g sm}/\text{dm}^3$ ,

$Q$  – dobowy ilość odcieków odpływających z I stopnia układu w kolejnych dniach obliczeniowego przedziału czasu,  $\text{dm}^3$ ,

$X_n$  – średnia zawartość osadu czynnego w osadzie usuwanym w obliczeniowym przedziale czasu,  $\text{g sm}/\text{dm}^3$ ,

$Q_n$  – dobowy ilość osadu usuwanego w kolejnych dniach obliczeniowego przedziału czasu,  $\text{dm}^3$ ,

$n$  – liczba dni w obliczeniowym przedziale czasu, d.

Układ z denitryfikacją wyprzedzającą lub komorą denitryfikacji włączoną w recyrkulację osadu

$$\Delta X = \frac{(V_N \cdot X_{Nk} + V_A \cdot X_{Ak}) - (V_N \cdot X_{Np} - V_A \cdot X_{Ap}) + Z_e \sum_{i=1}^n Q + X_n \sum_{i=1}^n Q_n}{n} \quad [\text{gsm} / \text{d}] \quad (7.6)$$

$V_A$  – objętość komory anoksydacyjnej,  $\text{dm}^3$ ,

$X_{Ak}$  – zawartość osadu czynnego w komorze anoksydacyjnej na końcu obliczeniowego przedziału czasu,  $\text{g sm}/\text{dm}^3$ ,

$X_{Ap}$  – zawartość osadu czynnego w komorze anoksydacyjnej na początku obliczeniowego przedziału czasu,  $\text{g sm}/\text{dm}^3$ ;

- wiek osadu WO dla poszczególnych układów wyznaczony następująco:

I stopień (tlenowy) dwustopniowego układu z denitryfikacją wtórną

$$\text{WO} = \frac{V_N (X_{Np} + X_{Nk})}{2\Delta X} \quad [\text{d}] \quad (7.7)$$

Układ z denitryfikacją wyprzedzającą lub komorą denitryfikacji włączoną w recyrkulację osadu

$$\text{WO} = \frac{(V_N \cdot X_{Np} + V_A \cdot X_{Ap}) + (V_N \cdot X_{Nk} + V_A \cdot X_{Ak})}{2\Delta X} \quad [\text{d}] \quad (7.8)$$

Komora osadu czynnego zespolona z modułem ultrafiltracyjnym (reaktor biomembranowy)

$$\text{WO} = \frac{V \cdot X}{Q_n \cdot X} \quad [\text{d}] \quad (7.9)$$

Dla obrotowego złoza tarczowego nie wyznaczano przyrostu biomasy, wieku osadu oraz obciążenia biomasy ładunkiem zanieczyszczeń organicznych i azotem amonowym, natomiast wyznaczano dodatkowo następujące parametry techniczne:

- obciążenie hydrauliczne  $O_H$

$$O_H = \frac{Q}{F} \quad [\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}] \quad (7.10)$$

F – łączna powierzchnia tarcz, m<sup>2</sup>;

- obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń powierzchni tarcz A<sub>F</sub>

$$A_F = \frac{S_O \cdot Q}{F} \quad [\text{gO}_2/\text{m}^2\text{d}] \quad (7.11)$$

- obciążenie azotem amonowym powierzchni tarcz N<sub>F</sub>

$$N_F = \frac{S_N \cdot Q}{F} \quad [\text{gN} - \text{NH}_4^+/\text{m}^2\text{d}] \quad (7.12)$$

Efektywność biologicznego oczyszczania odcieków oceniano na podstawie wyznaczanych dla wszystkich układów technologicznych na podstawie wielkości:

- usunięcia ChZT U<sub>ChZT</sub>

$$U_{\text{ChZT}} = \frac{S_O - S_e}{S_O} \cdot 100\% \quad (7.13)$$

S<sub>o</sub>, S<sub>e</sub> – ChZT odpowiednio odcieków surowych i oczyszczonych, mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>;

- usunięcia azotu U<sub>N</sub>

$$U_N = \frac{S_N - S_{Nn}}{S_N} \cdot 100\% \quad (7.14)$$

S<sub>N</sub> – stężenie azotu amonowego w surowych odciekach, g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>,

S<sub>Nn</sub> – stężenie sumy mineralnych form azotu w oczyszczonych odciekach, mg N/dm<sup>3</sup>;

- usunięcia azotu amonowego U<sub>N<sup>amon</sup></sub>

$$U_N^{\text{amon}} = \frac{S_N - S_{Ne}}{S_N} \cdot 100\% \quad (7.15)$$

S<sub>Ne</sub> – stężenie azotu amonowego w oczyszczonych odciekach, mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>;

- szybkości utleniania azotu amonowego v<sub>v<sup>amon</sup></sub> i v<sub>x<sup>amon</sup></sub>

$$v_v^{\text{amon}} = \frac{(S_N - S_{Ne}) \cdot Q}{V_N} \quad [\text{gN} - \text{NH}_4^+/\text{m}^3\text{h}] \quad (7.16)$$

$$v_v^{\text{amon}} = \frac{(S_N - S_{Ne}) \cdot Q}{V_N \cdot X_N} \quad [\text{gN} - \text{NH}_4^+/\text{gsm} \cdot \text{d}] \quad (7.17)$$

dodatkowo dla złoża tarczowego  $u_F^{amon}$

$$u_F^{amon} = \frac{(S_N - S_{Ne}) \cdot Q}{F} [\text{gN} - \text{NH}_4^+ / \text{m}^2 \cdot \text{d}] \quad (7.18)$$

- szybkości nityfikacji objętościowej  $u_V^{nitr}$

$$u_V^{nitr} = \frac{L_{hN-NOx}}{V_N} [\text{gN} / \text{m}^3 \cdot \text{h}] \quad (7.19)$$

$L_{hN-NOx}$  – godzinowy ładunek utlenionych form azotu ( $\text{N-NO}_2^-$  i  $\text{N-NO}_3^-$ ), powstający w komorze napowietrzania, g N- $\text{NO}_x$ /h;

- szybkości nityfikacji  $u_X^{nitr}$

$$u_X^{nitr} = \frac{L_{dN-NOx}}{V_N \cdot X_N} [\text{gN} / \text{gsm} \cdot \text{d}] \quad (7.20)$$

$L_{dN-NOx}$  – dobowy ładunek utlenionych form azotu ( $\text{N-NO}_2^-$  i  $\text{N-NO}_3^-$ ), powstający w komorze napowietrzania, g N- $\text{NO}_x$ /d;

- szybkość nityfikacji w złożu tarczowym (przypadająca na jednostkową powierzchnię tarcz)

$$u_F^{nitr} = \frac{L_{dN-NOx}}{F} [\text{gN} / \text{m}^2 \cdot \text{d}] \quad (7.21)$$

Korzystając z przedstawionych wzorów na szybkość nityfikacji, przy omawianiu niektórych układów, wyliczono również szybkość powstawania samych azotanów (biorąc do obliczeń jedynie powstający ładunek azotu azotanowego) oraz szybkość powstawania azotynów (biorąc do obliczeń odpowiednio powstający ładunek azotu azotynowego).

Podobnie jak szybkość nityfikacji wyliczono szybkość denityfikacji, określając ładunek utlenionych form azotu, ulegający w czasie redukcji w komorze anoksydacyjnej, według poniższych wzorów:

- szybkość denityfikacji objętościowa  $u_V^{den}$

$$u_{Vden} = \frac{L_{hN-NOx\ red}}{V_A} [\text{gN} - \text{NO}_{x\ red} / \text{m}^3 \cdot \text{d}] \quad (7.22)$$

$L_{h\text{ N-NO}_x\text{ red}}$  – godzinowy ładunek utlenionych form azotu ( $\text{N-NO}_2^-$  i  $\text{N-NO}_3^-$ ),  
 redukowany w komorze anoksydacyjnej, g  $\text{N-NO}_x/\text{h}$ ;

- szybkość denitryfikacji  $u_x^{\text{den}}$

$$u_{x\text{den}} = \frac{L_{h\text{N-NO}_x\text{red}}}{V_A \cdot X_A} [\text{gN} - \text{NO}_x\text{red}/\text{gsm} \cdot \text{d}] \quad (7.23)$$

$L_{d\text{ N-NO}_x\text{ red}}$  – dobowy ładunek utlenionych form azotu ( $\text{N-NO}_2^-$  i  $\text{N-NO}_3^-$ ), redukowany  
 w komorze anoksydacyjnej, g  $\text{N-NO}_x/\text{d}$ .

W przypadku obrotowego złoża tarczowego szybkości denitryfikacji nie wyznaczano, gdyż redukcja azotynów i azotanów przebiegała równolegle do utleniania azotu amonowego i oddzielne określenie ładunków utlenionych form azotu powstających i redukowanych nie było możliwe.

## 7.2. OSAD CZYNNY

Osad czynny jest wykorzystywany jako jeden ze sposobów usuwania z odcieków biologicznie rozkładalnych związków organicznych i związków azotu. W przypadku gdy w odciekach występują oba te rodzaje zanieczyszczeń, proces oczyszczania musi być prowadzony przy wysokich stężeniach biomasy lub przy długich czasach zatrzymania zapewniających niskie obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń organicznych osadu czynnego, które jest konieczne do uzyskania odpowiednio długiego wieku osadu, umożliwiającego zajście nityfikacji azotu amonowego. Jeśli natomiast odcieki zawierają głównie refrakcyjne substancje organiczne, to obciążenie od nich pochodzące nie ma wpływu na wiek osadu. Dzieje się tak dlatego, że związki refrakcyjne nie są rozkładane biologicznie i ich obecność nie powoduje przyrostu osadu czynnego. Z tego względu proces można prowadzić przy wyższym obciążeniu zanieczyszczeń, zapewniając jedynie odpowiedni wiek osadu gwarantujący zajście nityfikacji. Z tego powodu badania prowadzono w dwóch układach osadu czynnego.

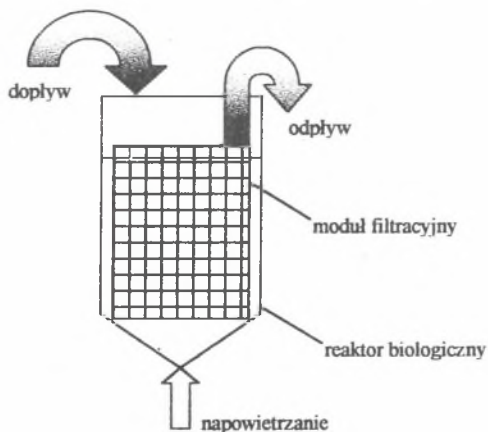
Pierwszy układ stanowił osad czynny zespolony z procesem ultrafiltracji i oczyszczano w nim odcieki o dużej zawartości biodegradowalnych substancji organicznych oraz azotu amonowego. Zespolenie osadu czynnego z modułem ultrafiltracyjnym pozwala na prowadzenie procesu przy wysokich stężeniach mikroorganizmów i przez to obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń jest niskie, a wiek osadu odpowiedni dla zajścia

nitryfikacji. Poza tym jest to rozwiązanie nowoczesne pod względem technicznym i coraz częściej stosowane w praktyce.

Drugi przebadany układ stanowił klasyczny osad czynny, w którym oczyszczano odcieki zawierające małe ilości rozkładalnych biologicznie związków organicznych oraz bardzo wysokie stężenia azotu amonowego. Obciążenie pochodzące od refrakcyjnych związków organicznych nie wpływało na wiek osadu i nie stanowiło przeszkody dla bakterii nitryfikacyjnych, więc nie trzeba było go niwelować wysokimi stężeniami biomasy.

### 7.2.1. Osad czynny zespolony z modulem ultrafiltracyjnym

Odcieki wysypiskowe oczyszczano metodą osadu czynnego w reaktorze zespolonym z modulem ultrafiltracyjnym zastępującym osadnik wtórny (rys. 7.1). Zdecydowano się na takie rozwiązanie ze względu na możliwość prowadzenia procesu przy znacznie wyższych stężeniach biomasy niż jest to możliwe w klasycznym osadzie czynnym z osadnikiem wtórnym. Wyższe stężenia biomasy miały pozwolić na uzyskanie koniecznego do zajścia nitryfikacji niskiego obciążenia osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń i odpowiedniego wieku osadu przy czasie zatrzymania nie przekraczającym 4 dni.



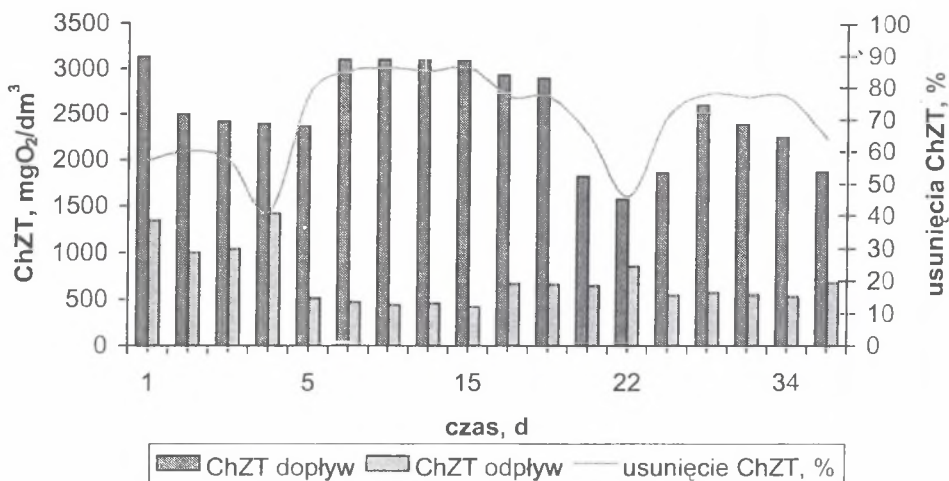
Rys. 7.1. Schemat komory osadu czynnego zespolonej z modulem UF  
Fig. 7.1. Scheme of the submerged membrane – assisted activated sludge reactor

Badania prowadzono z wykorzystaniem osadu czynnego, który uprzednio poddano adaptacji do zanieczyszczeń zawartych w odciekach przez okres mieszczący się w przedziale od trzech do pięciu wieków osadu. Parametry procesu zebrano w tabeli 7.1.

Parametry pracy osadu czynnego

Parametr	Symbol	Wartość
Objętość komory	$V_K$	25 dm <sup>3</sup>
Natężenie przepływu	Q	7 dm <sup>3</sup> /d
Czas zatrzymania	T	3,6 d
Obciążenie ładunkiem zan. organ.	A	0,05 - 0,1 g ChZT/g sm•d
Obciążenie azotem amonowym	N	0,007 - 0,018 g N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /g sm•d
Stężenie biomasy	X	8,2 - 14,7 g/dm <sup>3</sup>
Wiek osadu	WO	12 - 14 dni

Odcieki oczyszczane metodą osadu czynnego w reaktorze biomembranowym (bioreaktorze zespolonym z modułem ultrafiltracyjnym) zawierały znaczną ilość związków organicznych podatnych na biodegradację, o czym świadczył stosunek BZT<sub>5</sub>/ChZT, mieszczący się w granicach 0.52-0.62. ChZT odcieków surowych wahało się od 1872 do 3128 mg/dm<sup>3</sup> (średnio 2525 mg/dm<sup>3</sup>) i po czterodniowym okresie było usuwane do wartości mieszczących się w przedziale od 420 do 856 mg/dm<sup>3</sup>, przy czym wartość średnia w odpływie wynosiła 572 mg ChZT/dm<sup>3</sup> i odpowiadała 75 - procentowemu usunięciu związków organicznych (rys. 7.2).



Rys. 7.2. Usunięcie ChZT w odciekach oczyszczanych osadem czynnym w reaktorze biomembranowym

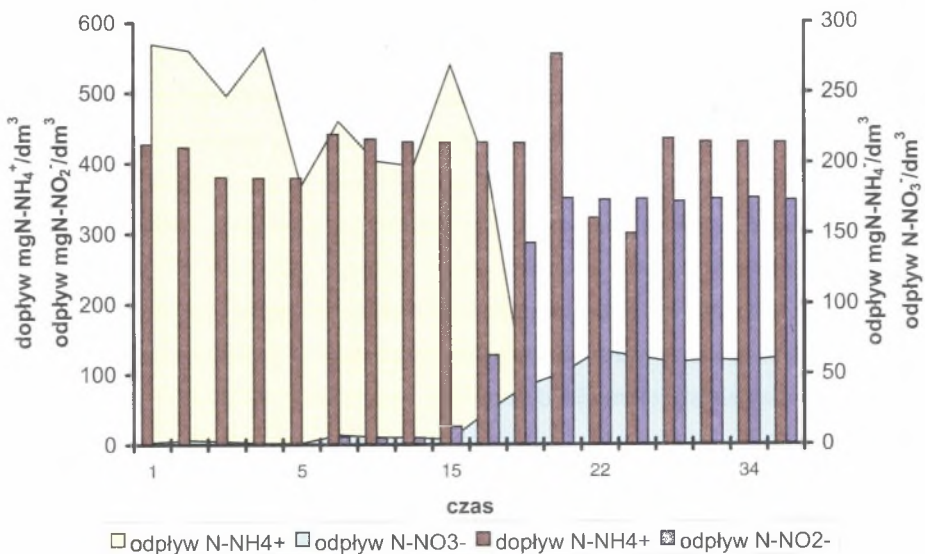
Fig. 7.2. COD removal in leachate treated in membrane bioreactor

Dzięki wysokiemu stężeniu mikroorganizmów w reaktorze możliwe było uzyskanie niskiego obciążenia osadu i prowadzenie obok rozkładu związków organicznych również utleniania azotu amonowego do azotynów i azotanów. Nityfikacja rozpoczęła się dopiero w dziesiątym dniu pracy osadu, a od dziewiętnastego dnia obserwowano aż 99 - procentowe utlenienie azotu amonowego, którego stężenia w odpływie wahały się od 2,2 do 7,5 mg/dm<sup>3</sup> przy początkowych stężeniach od 264 do 555 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup> (średnio 396 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>). Głównym produktem utleniania azotu amonowego były azotyny, których stężenia przekraczały około siedmiu razy stężenia azotanów i mieściły się w przedziale 280-350 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Pojawienie się nityfikacji dopiero w dziesiątym dniu po okresie adaptacji, a także jej ograniczony przebieg głównie do pierwszej fazy spowodowane były najprawdopodobniej równoczesnym zajściem dwu zjawisk. Pierwszym z nich była inhibicja bakterii nityfikacyjnych, zwłaszcza typu Nitrobacter, wywołana wysokim stężeniem azotu amonowego (Anthonisen i in., 1976). Przy alkalicznym odczynie odcieków (8,5 pH) wysokie stężenia azotu amonowego powodują pojawianie się wolnego amoniaku, który hamuje w pierwszej kolejności rozwój bakterii Nitrobacter, a przy dalszym wzroście stężenia również i bakterii Nitrosomonas. Drugim zjawiskiem, które najprawdopodobniej przyczyniło się do

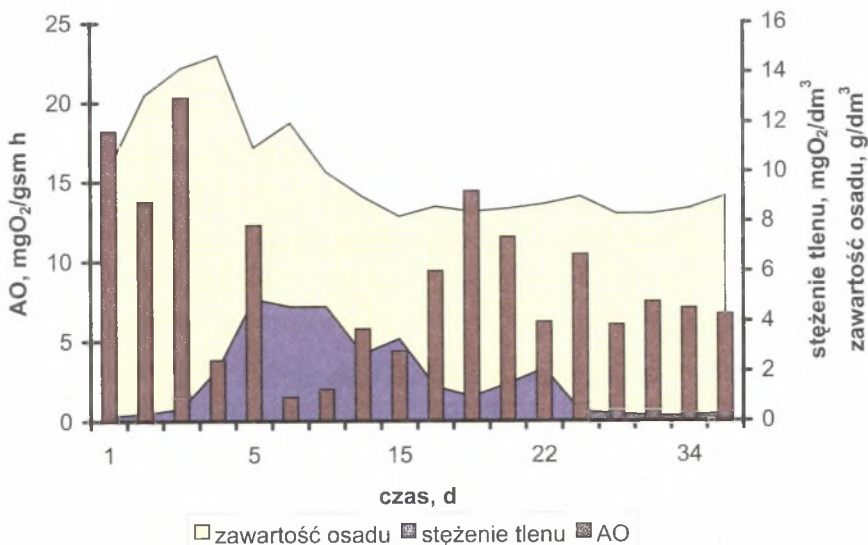


nasilenia inhibicji nitryfikacji, było drapieżnictwo organizmów wyższych protozoa i metazoa na bakteriach osadu czynnego. Ghyyoot i Verstraete (2000) wykazali, że w układzie z osadem czynnym zespolonym z modułem ultrafiltracyjnym organizmy wyższe typu protozoa i metazoa rozwijają się liczniej niż w klasycznym osadzie czynnym i tym samym powodują o 20 – 30 % niższy przyrost osadu, przy tym samym wieku osadu i obciążeniu ładunkiem zanieczyszczeń organicznych. Obniżony przyrost biomasy osadu czynnego nie powoduje pogorszenia sprawności mineralizacji zanieczyszczeń organicznych, prowadzi jednak do obniżenia sprawności nitryfikacji lub nawet całkowitego jej zahamowania. Dzieje się tak dlatego, że bakterie heterotroficzne odpowiedzialne za rozkład związków organicznych mają krótki czas generacji i szybko przyrastają w przeciwieństwie do bakterii nitryfikacyjnych, których przyrost jest wolniejszy. Szybkość przyrostu bakterii nitryfikacyjnych zależy jest również od temperatury (Metcalf i Eddy, 1991). Przy temperaturze powyżej 20°C, a takie są zwykle w pomieszczeniach laboratoryjnych, szybkość przyrostu bakterii typu *Nitrosomonas* (odpowiedzialnych za pierwszą fazę nitryfikacji) jest większa od szybkości przyrostu bakterii typu *Nitrobacter* (odpowiedzialnych za drugą fazę nitryfikacji) (Hellings i in., 1998) i dlatego obserwowana jest kumulacja azotynów w odplywie z układu biomembranowego.

Szybkość utleniania azotu amonowego mieściła się w przedziale 0,39-0,75 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g sm•h (średnio 0,53 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g sm•h), a szybkość powstawania azotu azotynowego w zakresie 0,39-0,48 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/g sm•h (średnio 0,45 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/g sm•h). Natomiast objętościowe szybkości wynosiły średnio 4,5 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/m<sup>3</sup>h (3,45-6,67 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/m<sup>3</sup>h) dla utleniania azotu amonowego i 3,85 g N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>h (3,28-4,08 g N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>h) dla powstawania azotu azotynowego. Przebieg utleniania azotu amonowego przedstawiono na rys. 7.3. Potwierdzeniem przypuszczalnego wpływu drapieżnictwa organizmów wyższych na bakteriach osadu czynnego są znaczne wahania aktywności oddechowej, która zmieniała się w szerokim zakresie od 1,5 do 20,28 mgO<sub>2</sub>/gsmh (rys. 7.4), a spadki i wzrosty aktywności tylko częściowo pokrywały się ze zmianami intensywności utleniania związków organicznych i azotu amonowego.



Rys. 7.3. Przebieg utleniania azotu amonowego w reaktorze biomembranowym z osadem czynnym  
 Fig. 7.3. Ammonia nitrogen oxidation in membrane bioreactor

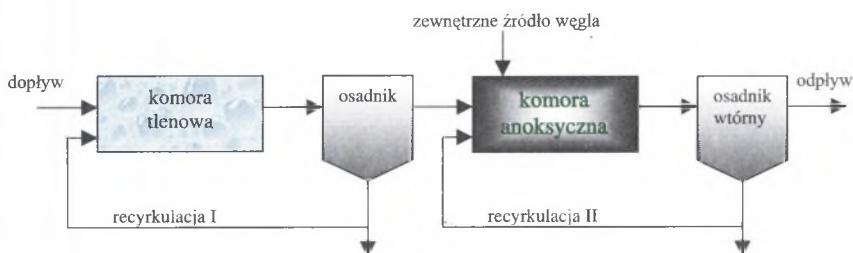


Rys. 7.4. Zmiany aktywności oddechowej i stężenia biomasy oraz stężenia tlenu rozpuszczonego podczas oczyszczania odcieków w biomembranowym reaktorze z osadem czynnym  
 Fig. 7.4. Respiratory activity, biomass concentration and DOC changes during leachate treatment in membrane bioreactor

### 7.2.2. Klasyczny osad czynny

W przypadku odcieków o niskiej zawartości związków podatnych na biologiczny rozkład nie jest wymagane wysokie stężenie biomasy w reaktorze ze względu na niewielki udział heterotrofów w populacji osadu czynnego. Wysokie obciążenie ładunkiem nierozkładalnych zanieczyszczeń organicznych nie wpływa na wiek osadu, a przez to nie ma wpływu na aktywność bakterii nityfikujących i nie trzeba go niwelować wysokim stężeniem mikroorganizmów.

Badania prowadzono w dwustopniowym układzie osadu czynnego z denitryfikacją wtórną, zasilaną zewnętrznym źródłem węgla organicznego w postaci octanu sodu. Schemat układu laboratoryjnego przedstawiono na rys. 7.5.



Rys. 7.5. Schemat dwustopniowego układu laboratoryjnego z denitryfikacją wtórną do oczyszczania odcieków o niskiej zawartości biodegradowalnych związków organicznych

Fig. 7.5. Scheme of two-stage laboratory system with postdenitrification for treatment of leachate with low concentration of biodegradable organic compounds

Osad czynny wykorzystany w badaniach pochodził z oczyszczalni ścieków bytowo-gospodarczych i został zaadaptowany do zanieczyszczeń zawartych w odciekach przez okres mieszczący się w przedziale od trzech do pięciu wieków osadu. Parametry pracy układu zebrano w tabeli 7.2.

Tabela 7.2

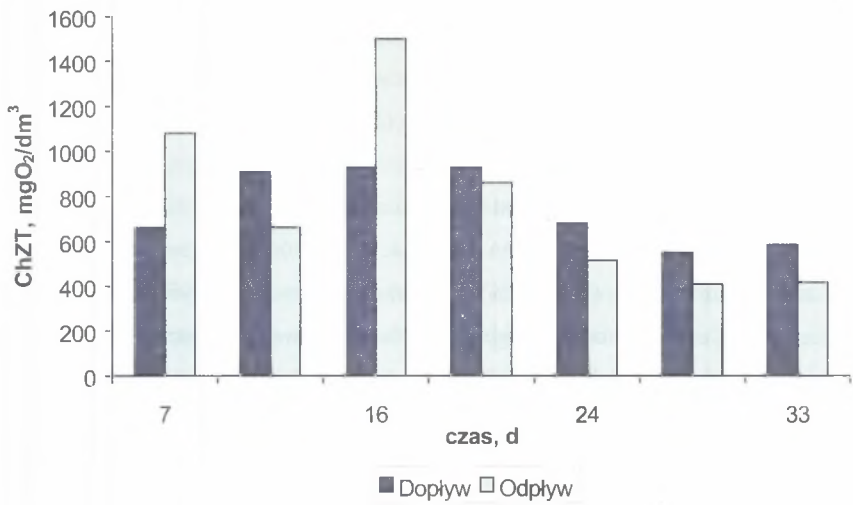
Parametry pracy osadu czynnego

Parametr	Symbol	Wartość
Objętość komory napowietrzania	$V_N$	11 dm <sup>3</sup>
Objętość komory anoksydacyjnej	$V_A$	12 dm <sup>3</sup>
Natężenie przepływu	$Q$	7 dm <sup>3</sup> /d
Czas zatrzymania w kom. napow.	$T_N$	1,5 d
Czas zatrzymania w kom. anoks.	$T_A$	1,7 d
Obciążenie ład. zan. organ.	$A$	0,10-0,39 g ChZT/g sm•d
Obciążenie azotem amonowym	$N$	0,107-0,165 g N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /g sm•d
Stężenie biomasy	$X$	1,52-5,16 g/dm <sup>3</sup>
Wiek osadu w I st. układu	WO	14 – 16 d

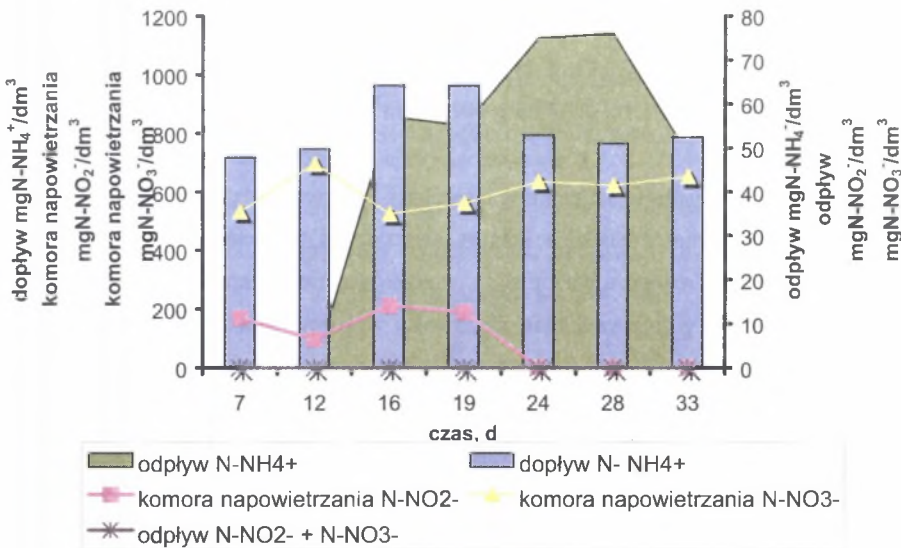
W trakcie oczyszczania odcieków w komorze napowietrzania osadu czynnego nie uzyskano istotnego spadku zawartości związków organicznych ze względu na ich niską podatność na biodegradację, potwierdzoną niskim stosunkiem BZT<sub>5</sub>/ChZT, wynoszącym 0,2-0,3. Jedynie okresowo obserwowano usunięcie ChZT, które mieściło się w granicach 7,3-28,8 % (rys. 7.6).

Dobre rezultaty osiągnięto natomiast w utlenianiu azotu amonowego z odcieków. Najpierw w okresie adaptacji wpracowano nityfikację, w której osiągnięto ponad 90 % utlenienie azotu amonowego (90-94,3 %). Wysoka sprawność nityfikacji pozwoliła, w trakcie badań właściwych, obniżyć stężenia azotu amonowego z zakresu 717-963 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup> do wartości nie przekraczających 80 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>. Jednocześnie pojawiły się wysokie stężenia form utlenionych azotu - azotynów i azotanów, sięgające wartości odpowiednio od 96 do 212 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> i od 532 do 721 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Szybkości utleniania azotu amonowego mieściły się w zakresie 4,22-5,63 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g sm•h (średnio 5,01 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g sm•h), a szybkości powstawania azotynów i azotanów odpowiednio w przedziałach 1,10-1,38 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/g sm•h (średnio 1,20 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/g sm•h) i 2,77-5,24 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/g sm•h (średnio 4,62 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/g sm•h). Natomiast objętościowe szybkości wynosiły odpowiednio 18,10-21,77 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/m<sup>3</sup>h (średnio 19,56 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/m<sup>3</sup>h) dla utleniania azotu amonowego i 14,32-17,65 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>h (średnio 16,45 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>h) dla powstawania azotanów.

Po osiągnięciu zadowalających efektów nityfikacji w okresie adaptacji osadu czynnego zdecydowano o konieczności zasilania komory anoksycznej zewnętrznym źródłem węgla organicznego, w postaci roztworu octanu sodu, w celu osiągnięcia denityfikacji azotynów i azotanów. Decyzję taką podyktował brak możliwości wykorzystania odcieków jako źródła łatwo rozkładalnego węgla organicznego. Zasilanie komory anoksycznej roztworem octanu sodu pozwoliło osiągnąć pełną denityfikację. W odpływających z układu odciekach stwierdzano brak azotynów i azotanów lub jedynie ich ilości śladowe (rys. 7.7). Szybkość denityfikacji była stabilna i mieściła się w przedziale 0,100-0,126 g N/g sm•d, średnio wynosząc 0,113 g N/g sm•d. Objętościowa szybkość denityfikacji, wynosząca od 15,62 do 18,13 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>h, była dużo większa od szybkości denityfikacji podawanej w literaturze dla osadu czynnego oczyszczającego odcieki (2,5 mg N/dm<sup>3</sup>h) i tylko nieco mniejsza od szybkości odnotowywanej w złożach fluidalnych (22,9 mg N/dm<sup>3</sup>h) (Welander i in., 1998).



Rys. 7.6. Efekty usuwania ChZT z odcieków w I stopniu osadu czynnego  
 Fig. 7.6. Effects of COD removal from leachate of the first stage activated sludge



Rys. 7.7. Przebieg nitryfikacji i denitryfikacji w układzie osadu czynnego  
 Fig. 7.7. Nitrification and denitrification performance in activated sludge system

Rezultaty uzyskane w obu systemach wykorzystujących osad czynny (biomembranowym i klasycznym), świadczą przede wszystkim o możliwości skutecznego usuwania azotu z odcieków poprzez biologiczną nitryfikację i denitryfikację. Typowym zjawiskiem są obserwowane, obok wysokich stężeń azotanów, również wysokie stężenia azotynów, będące

efektem częściowej inhibicji drugiej fazy nityfikacji wysokimi stężeniami azotu amonowego (Anthonisen i in., 1976). Natomiast w przypadku oczyszczania odcieków w reaktorze biomembranowym obserwowane stężenia azotynów są dużo większe od stężenia azotanów, co spowodowane jest, obok wymienionej inhibicji wysokimi stężeniami azotu amonowego w surowych odciekach, najprawdopodobniej również intensywniejszym niż ma to miejsce w klasycznym osadzie czynnym rozwojem organizmów wyższych. Większa ich liczebność w układach biomembranowych obniża przyrost osadu i tym samym ogranicza rozwój bakterii nityfikacyjnych (Ghyoot i Verstrete, 2000). Ograniczenie przebiegu drugiej fazy nityfikacji jest korzystne w przypadku oczyszczania odcieków, gdyż zmniejsza zapotrzebowanie na węgiel organiczny w trakcie denityfikacji. Porównując układ biomembranowy z klasycznym osadem czynnym, należy zwrócić uwagę na uzyskane dużo większe szybkości usuwania azotu amonowego i powstawania azotynów oraz azotanów w klasycznym osadzie czynnym. Jest to efekt wyższych stężeń azotu amonowego, przypuszczalnie mniejszego wpływu organizmów wyższych na mikroorganizmy nityfikujące oraz braku związków organicznych ulegających biodegradacji w surowych odciekach dopływających do klasycznego osadu czynnego. Pozwoliło to na niezakłócony rozwój bakterii nityfikacyjnych i brak konkurencji ze strony heterotrofów.

Efektywność przemian azotu amonowego uzyskana w osadzie klasycznym oraz zespolonym z procesem ultrafiltracji była konkurencyjna w stosunku do doniesień literaturowych, które mówiły o całkowitym braku nityfikacji przy oczyszczaniu odcieków metodą osadu czynnego (Horan i in., 1997) lub, jak w przypadku pracy Klimiuk i Kulikowskiej (Klimiuk i Kulikowska, 1999), obserwowano nityfikację, ale przy bardzo długich czasach napowietrzania w reaktorze SBR, wynoszących od 1,6 do 9,5 dób i dotyczyła ona bardzo niskich stężeń azotu amonowego (poniżej  $100 \text{ mg/dm}^3$ ). Przy czasie napowietrzania 1,6 doby uzyskano spadek zawartości azotu amonowego z  $141 \text{ mg/dm}^3$  do  $46,4 \text{ mg/dm}^3$ , a więc jedynie 67 % utlenienia. Tymczasem w badaniach własnych, zarówno w układzie biomembranowym osadu czynnego, jak i w układzie klasycznym uzyskano ponad 90-procentowe utlenienie azotu amonowego przy czasach zatrzymania odpowiednio 3,6 i 1,5 doby. Początkowe stężenia azotu amonowego w oczyszczanych odciekach były również dużo wyższe od stężeń stosowanych przez Klimiuk i Kulikowską (Klimiuk i Kulikowska, 1999) i wynosiły średnio  $396$  i  $734 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{dm}^3$  odpowiednio w reaktorze membranowym i klasycznym osadzie czynnym. Uzyskane przez wymienione autorki maksymalne szybkości usuwania azotu amonowego  $1,38 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{g sm}^h$  oraz powstawania azotanów  $0,73 \text{ mg N-}$

$\text{NO}_3^-/\text{g sm} \cdot \text{h}$ , przy czasie napowietrzania 2,4 d (Klimiuk i Kulikowska, 1999), były również niższe od obserwowanych w klasycznym osadzie czynnym, natomiast były wyższe od szybkości uzyskanych w osadzie czynnym zespolonym z modułem ultrafiltracyjnym.

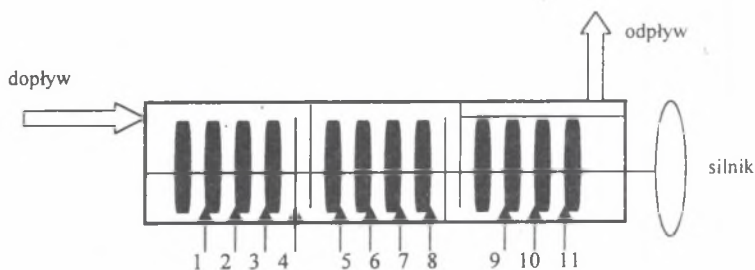
Dużo lepsze efekty nityfikacji uzyskane we własnych badaniach w klasycznym osadzie czynnym, w porównaniu z wynikami Klimiuk i Królikowskiej (1999), mogą mieć źródło w składzie odcieków badanych przez te autorki. Ocieki te, choć pochodziły z młodego, 2 – 3-letniego składowiska odpadów i były podatne na biologiczne oczyszczanie związków organicznych, to mogły zawierać w swym składzie związki hamujące nityfikację. Drugą przyczyną mogła być lepsza adaptacja klasycznego osadu czynnego do wysokich stężeń azotu amonowego niż miało to miejsce w badaniach Klimiuk i Królikowskiej, gdzie jedynie podano, że biomasa została zaadaptowana, natomiast nie określono sposobu adaptacji. Jednak najistotniejszy wpływ na przebieg nityfikacji w badaniach Klimiuk i Królikowskiej miał przypuszczalnie dobór typu reaktora. W reaktorach SBR osad czynny obciążony jest ładunkiem zanieczyszczeń okresowo, co powoduje, że na początku cykli obciążenie jest bardzo wysokie i maleje z upływem czasu. Taki sposób obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń organicznych nie stanowi problemu i nie zakłóca pracy osadu czynnego. Jednak w przypadku wysokich stężeń azotu amonowego w odciekach początkowe obciążenie osadu czynnego ładunkiem azotu amonowego jest zbyt duże i prowadzi do pojawienia się w reaktorze w początkowym okresie cyklu zbyt wysokich stężeń wolnego amoniaku (Anthonisen i in., 1976), które mogą spowalniać lub całkowicie hamować nityfikację. Dlatego do oczyszczania odcieków o dużej zawartości azotu amonowego układy o ciągłym przepływie są korzystniejsze.

Efekty usuwania zanieczyszczeń organicznych z odcieków są trudne do porównania, gdyż zależą głównie od podatności związków organicznych na biodegradację, a w mniejszym stopniu od rozwiązań technologicznych zastosowanych do ich usuwania. Bardziej istotnych informacji dostarcza porównanie efektów usuwania ChZT pomiędzy różnymi rozwiązaniami technologicznymi dla tych samych odcieków niż porównywanie efektów uzyskanych dla odcieków o bardzo różnym składzie zanieczyszczeń organicznych w tym samym systemie.

### 7.3. ZŁOŻE TARCZOWE

Złóża tarczowe są chętnie wykorzystywane zwłaszcza do małych ilości ścieków, gdyż nie wymagają dużych nakładów na eksploatację i są proste w obsłudze. Dodatkowo

immobilizacja mikroorganizmów poprawia ich tolerancję na zmiany obciążenia ładunkami zanieczyszczeń oraz obecność substancji toksycznych w oczyszczanych ściekach. Schemat obrotowego złoza tarczowego, na którym oczyszczano odcieki wysypiskowe, przedstawiono na rys. 7.8. Złoże składało się z trzech komór o łącznej objętości 14 dm<sup>3</sup>. W każdej z komór znajdowały się cztery tarcze o średnicy 22 cm. Łączna powierzchnia tarcz wynosiła 0,91 m<sup>2</sup>. Parametry pracy złoza zebrano w tabeli 7.3.



Rys. 7.8. Schemat obrotowego złoza tarczowego, (1 – 11) punkty pomiarowe  
 Fig. 7.8. Scheme of rotating biological contactor, (1 - 11) sampling points

Tabela 7.3

Parametry pracy złoza tarczowego

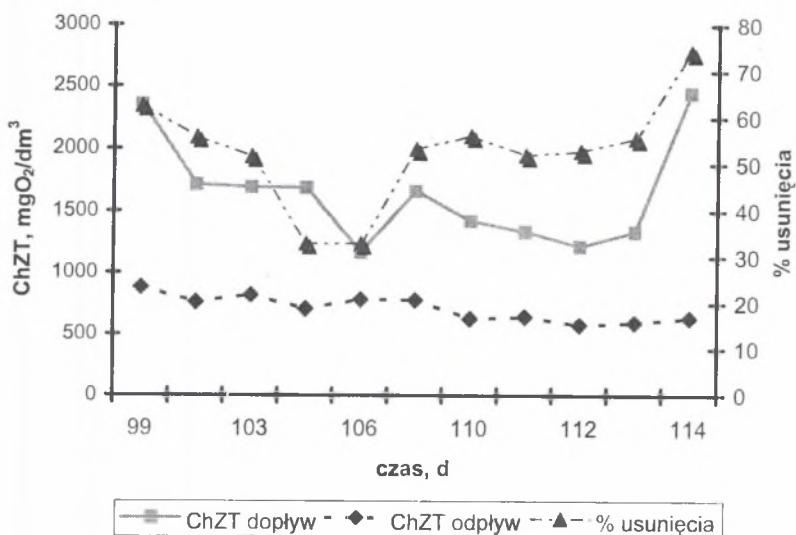
Parametr	Symbol	Wartość
Objętość koryta złoza	V	14 dm <sup>3</sup>
Powierzchnia tarcz	F	0,91 m <sup>2</sup>
Natężenie przepływu	Q	10 dm <sup>3</sup> /d
Czas zatrzymania	T	1,4 d
Obciążenie hydrauliczne	O <sub>H</sub>	11 dm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> d
Obciążenie ładunkiem zan. organ.	A <sub>F</sub>	12,85-26,96 g ChZT/m <sup>2</sup> d
Obciążenie azotem amonowym	N <sub>F</sub>	3,99-5,64 g N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /m <sup>2</sup> d

Oczyszczane odcieki charakteryzowały się znaczną zawartością rozkładalnych biologicznie zanieczyszczeń. Przy stężeniu ChZT w surowych odciekach wahającym się od 1168 do 2451 mg/dm<sup>3</sup> i stosunku BZT<sub>5</sub>/ChZT około 0,6 uzyskiwano średnio 52-procentowe usunięcie ChZT. W odpływie ze złoza wartość ChZT mieściła się w przedziale 573-882 mg/dm<sup>3</sup>, przyjmując wartość średnią 708 mg/dm<sup>3</sup> (rys. 7.9).

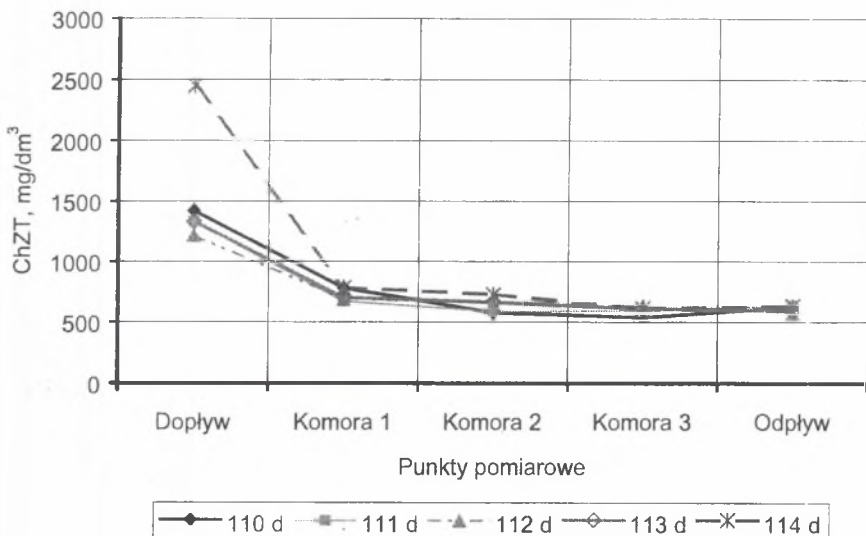
Śledząc przebieg usuwania ChZT w profilu złoza widać, że we wszystkich przypadkach zanieczyszczenia organiczne usuwane były przez mikroorganizmy tworzące błonę biologiczną na czterech tarczach pierwszej komory złoza (rys. 7.10). W dalszej części złoza ubytek ChZT nie był obserwowany lub był nieznaczny. Potwierdzeniem uzyskanych



wyników był wygląd pierwszych tarcz złoza, które były pokryte dużo grubszą błoną biologiczną w porównaniu z tarczami w komorze drugiej i trzeciej (rys. 7.11).



Rys. 7.9. Efekty usuwania ChZT z odcieków na obrotowym złożu tarczowym  
 Fig. 7.9. Effect of COD removal in leachate at the rotating biological contactor



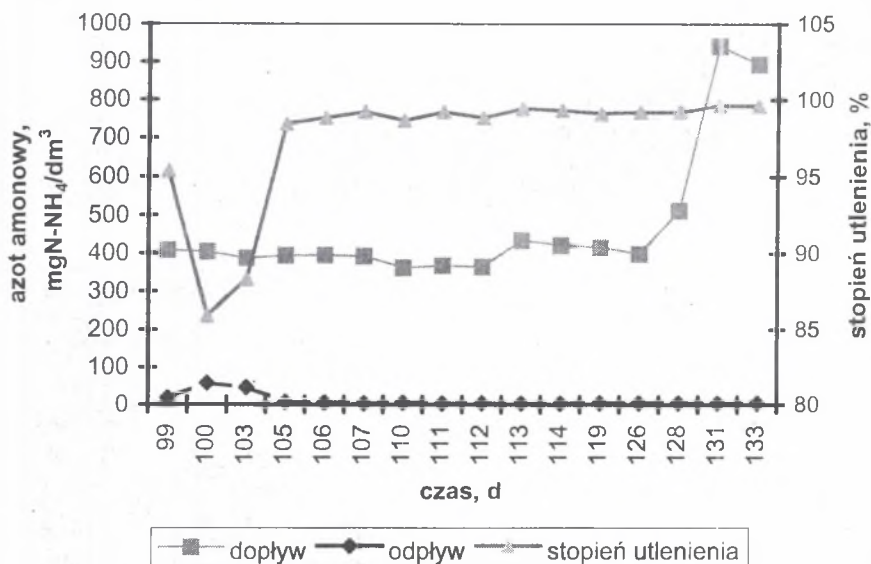
Rys. 7.10. Przebieg usuwania ChZT w profilu złoza tarczowego w okresie od 110 do 114 dnia doświadczenia

Fig. 7.10. COD removal performance at rotating biological contactor from 110 to 114 days of experiment



Rys. 7.11. Błona biologiczna na tarczach złoża  
Fig. 7.11. Biofilm on the contactor disks

Towarzyszący zanieczyszczeniu organicznemu azot amonowy występował w odciekach surowych w stężeniach mieszczących się w przedziale 362,5 – 512,4 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup> (średnio 404 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>). Utlenienie azotu amonowego przez mikro-organizmy błony biologicznej wynosiło średnio 97 % i tylko dwukrotnie było niższe od 90 %, wynosząc 86 i 88 %. W rezultacie w odpływie ze złoża stężenie azotu amonowego nie przekraczało 6 mg/dm<sup>3</sup>, z wyjątkiem trzech pierwszych dni (rys. 7.12). Szybkość utleniania azotu amonowego na złożu wynosiła od 3,93 do 4,74 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/m<sup>2</sup>d (średnio 4,26 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/m<sup>2</sup>d), co odpowiadało objętościowej szybkości (obliczanej na jednostkę objętości koryta), mieszczącej się w zakresie 10,72-12,93 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/m<sup>3</sup>h (średnio 11,62 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/m<sup>3</sup>h).

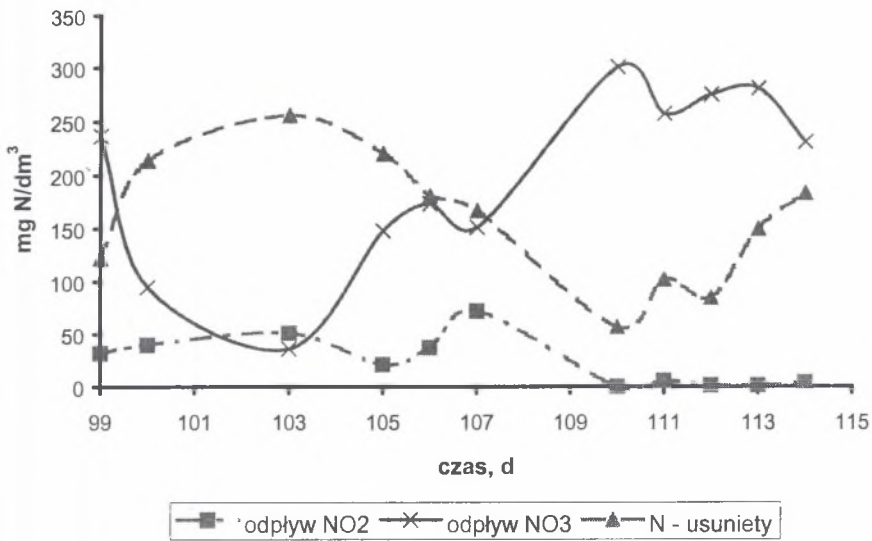


Rys. 7.12. Przebieg utleniania azotu amonowego na złożu tarczowym  
 Fig. 7.12. Ammonia nitrogen oxidation at the rotating biological contactor

Spadek stężenia azotu amonowego następował na skutek nityfikacji oraz przekształcania w biomase mikroorganizmów. W wyniku długotrwałej pracy złoża nastąpił w błonie biologicznej intensywny rozwój obu grup bakterii odpowiedzialnych za kolejne fazy nityfikacji i przez cały okres badań obserwowano w oczyszczonych odciekach przeważające stężenia azotanów nad azotynami. Ilość azotanów w odpływie ze złoża wahała się w przedziale 36-301 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, wynosząc średnio 203 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, natomiast stężenia azotynów w początkowym okresie badań wynosiły 21-72 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, a następnie spadły i utrzymywały się do końca badań na średnim poziomie 3,1 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

/dm<sup>3</sup> (rys. 7.13). Szybkość nityfikacji wyrażona szybkością powstawania azotanów wynosiła na złożu tarczowym od 1,62-3,31 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>2</sup>d - średnio 2,50 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>2</sup>d i pokrywała się z rezultatami uzyskanymi przez Siegrista i współpracowników (Siegrist i in., 1998), którzy oczyszczali na złożu tarczowym odcieki zawierające podobne stężenia azotu amonowego (100-400 mg/dm<sup>3</sup>) i uzyskali średnią szybkość nityfikacji wynoszącą 2-2,5 g N/m<sup>2</sup>d. Podobne wyniki, 2,55 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>2</sup>d, uzyskał również Spengel ze współpracownikami (Spengel i Dzombak, 1991). Natomiast objętościowa szybkość nityfikacji mieściła się w przedziale 4,43-9,04 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>h, średnio wynosząc 6,83 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>h. Trzeba zaznaczyć jednak, że jest to wielkość trudna do porównania w przypadku złóż tarczowych, które charakteryzują się różnym stosunkiem objętości koryt przepływowych do powierzchni tarcz.

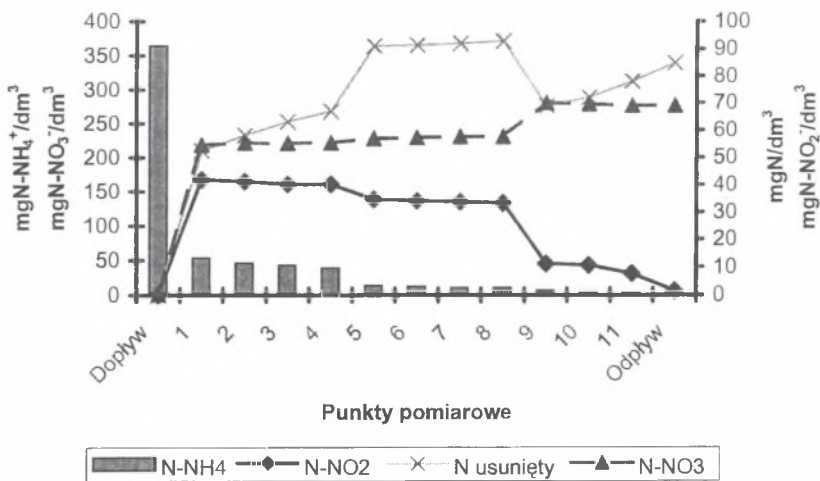
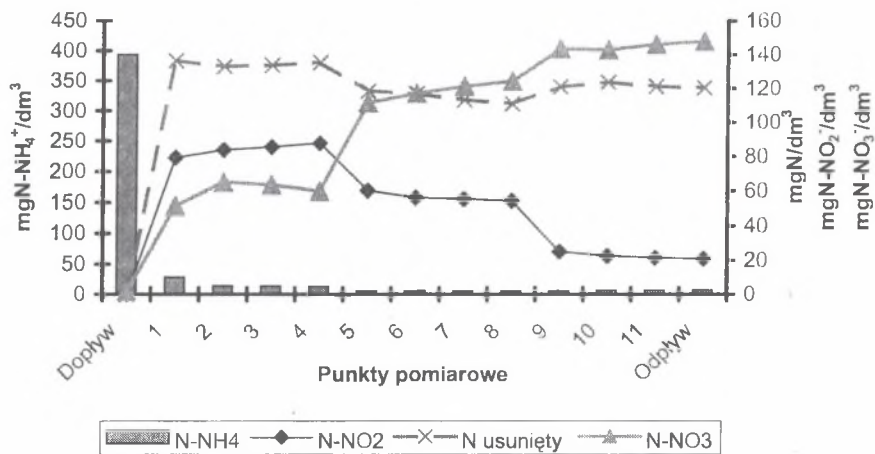
W trakcie oczyszczania odcieków na złożu tarczowym obserwowano usunięcie części azotu, powodujące zmniejszenie jego stężenia całkowitego w odciekach oczyszczonych. W celu wyjaśnienia tego zjawiska określono, jaka część azotu może ulec wydmuchaniu. Przeprowadzono doświadczenia polegające na napowietrzaniu roztworu azotu amonowego o stężeniu wynoszącym 700 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup> i odczynie 8,5 pH przez okres 48 godzin. W wyniku doświadczenia stwierdzono, że w tym czasie wydmuchaniu ulega maksymalnie jedynie 4 % azotu amonowego. Biorąc pod uwagę, że czas zatrzymania odcieków w złożu tarczowym nie przekraczał 36 godzin, jedynie 4 % azotu mogło ulec wydmuchaniu z odcieków. Pozostała, usunięta część azotu była wykorzystywana na przyrost biomasy i w pewnej części również ulegała denityfikacji. Potwierdzeniem tego, oprócz ubytku azotu całkowitego w oczyszczonych odciekach, były obserwowane w trakcie oczyszczania liczne banieczki gazu, wydzielające się głównie w komorze pierwszej i trzeciej złoża. Oba te fakty świadczą o zachodzącej obok nityfikacji również denityfikacji azotynów i azotanów do azotu gazowego. Ilość usuwanego azotu nie była stała w trakcie oczyszczania i wahała się w granicach 57-256 mg N/dm<sup>3</sup> (rys. 7.13), co średnio stanowiło 40% stężenia początkowego.



Rys. 7.13. Przebieg nitryfikacji oraz usuwania azotu na złożu tarczowym  
 Fig. 7.13. Nitrification and nitrogen loss at the rotating biological contactor

Wielkość usuniętego azotu była sumą azotu wbudowanego w biomasę i uwolnionego w postaci gazowej do atmosfery na skutek denitryfikacji. Udział poszczególnych procesów w usunięciu azotu był niemożliwy do oszacowania ze względu na trudności związane z oceną przyrostu błony biologicznej. Samo zjawisko denitryfikacji w złożu tarczowym może być tłumaczone oddychaniem azotanowym z udziałem biologicznie rozkładalnych związków organicznych zawartych w odciekach w głębszych warstwach błony biologicznej, gdzie panowały warunki anoksydacyjne i taki tradycyjny mechanizm denitryfikacji obserwowano zwłaszcza w pierwszej komórce złoża. Natomiast w trzeciej komórce złoża, gdzie nie było dostępnego łatwo rozkładalnego źródła węgla, denitryfikacja zachodziła w minimalnym stopniu, prawdopodobnie dzięki endogennemu źródłu węgla (rys. 7.14). Zjawisko ubytku azotu bez udziału węgla organicznego, opisywane przez innych autorów (Siegrist i in., 1998; Hippen i in., 1999), nie było w tym przypadku obserwowane.

Przebiegi ubytku ChZT w profilu złoża (rys. 7.10), jak również przemiany związków azotu przedstawione na przykładowych profilach (rys. 7.14) świadczą o możliwości większego obciążenia badanego złoża. Zarówno zanieczyszczenia organiczne, jak i azot amonowy były utleniane przede wszystkim w pierwszej komórce złoża (punkty pomiarowe I-4), przy czym utlenianie amoniaku w pierwszej komórce nie było całkowite, gdyż obok znacznych stężeń azotanów obserwowano również wysokie stężenia azotynów, wywołane



Rys. 7.14. Przemiany związków azotu w profilu złoża tarczowego  
 Fig. 7.14. Nitrogen forms changes at the rotating biological contactor

większą szybkością utleniania azotu amonowego do azotynów niż azotynów do azotanów. Częściowa nityfikacja była efektem kierowania całego strumienia surowych odcieków przed pierwszą tarczę pierwszej komory złoża. Takie rozwiązanie powodowało wysoką obciążenie tarcz złoża w pierwszej komorze ładunkiem azotu amonowego. Przy odczynie odcieków wynoszącym 8,5 pH pojawiał się w odciekach przepływających przez pierwszą komorę wolny amoniak, który ograniczał rozwój bakterii typu *Nitrobacter* w tej części złoża (Anthonisen i in., 1976). Wraz z przepływem tłokowym odcieków przez złożo stężenie azotu amonowego w komorze drugiej i trzeciej znacznie malało, co powodowało, że zachodziła tam II faza nityfikacji bez zakłóceń. Wygląd błony biologicznej na tarczach w poszczególnych komorach potwierdzał uzyskane rezultaty. Jedynie tarcze pierwszej komory były silnie obrosnięte biofilmem. Natomiast tarcze w drugiej i trzeciej komorze pokryte były cienką błoną, a z czasem zaczęły pojawiać się na nich również zielone glony (rys. 7.11).

#### 7.4. BIOMASA IMMOBILIZOWANA NA NOŚNIKU

Ciągłe poszukiwanie coraz sprawniejszych rozwiązań technologicznych spowodowało rozwój metod oczyszczania opartych na immobilizowanej biomase na ruchomych nośnikach w reaktorach z mieszaniem i/lub napowietrzaniem. Rozwiązanie to łączy w sobie zalety osadu czynnego i złoża biologicznego charakteryzując się dużymi szybkościami usuwania zanieczyszczeń i bardzo dobrą sedymentacją biomasy. Z tego względu przebadano możliwości oczyszczania odcieków z wykorzystaniem biomasy osadu czynnego, immobilizowanej na bentonitowym nośniku o gęstości  $1000 \text{ g/dm}^3$  i powierzchni właściwej  $> 20 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Badania prowadzono w dwu układach technologicznych, z których pierwszy posiadał komorę denityfikacji włączoną w recykulację osadu, a drugi system był typowym rozwiązaniem z denityfikacją wyprzedzającą.

##### 7.4.1. Oczyszczanie odcieków w systemie z komorą denityfikacji włączoną w recykulację osadu

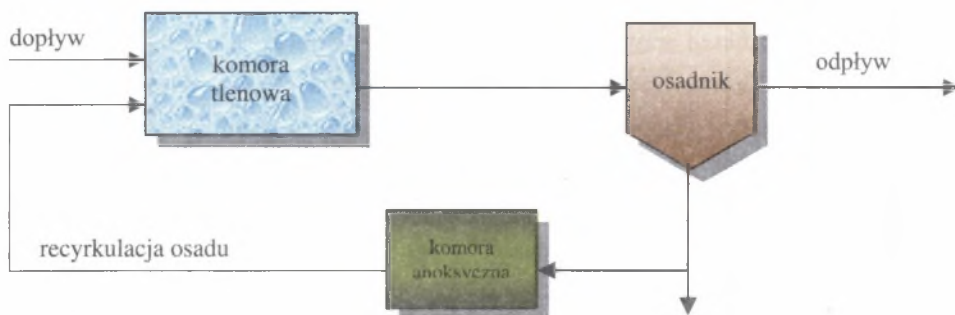
W trakcie badań wstępnych, oceniających zdolność bakterii osadu czynnego do prowadzenia procesu nityfikacji w układzie ciągłym, obserwowano wielokrotnie intensywnie zachodzącą samorzutną denityfikację w osadniku wtórnym mimo braku łatwo przyswajalnego źródła węgla organicznego, które zostało wcześniej zużyte w komorze tlenowej lub wcale nie było obecne w odciekach. Z tego powodu przebadano możliwość

usuwania azotu z odcieków na podstawie jedynie endogennej denitryfikacji. W celu uniknięcia długiego czasu zatrzymania komorę anoksydacyjną umieszczono w obiegu osadu recyrkulowanego, gdzie jego stężenie jest większe od stężenia w głównym ciągu oczyszczania. Schemat układu przedstawiono na rys. 7.15, a parametry pracy osadu zebrano w tabeli 7.4.

Tabela 7.4

Parametry pracy układu z denitryfikacją w osadzie recyrkulowanym

Parametr	Symbol	Wartość
Objętość komory napowietrzania	$V_N$	11 $\text{dm}^3$
Objętość komory anoksydacyjnej	$V_A$	1,3 $\text{dm}^3$
Natężenie przepływu	Q	11,1 $\text{dm}^3/\text{d}$
Czas zatrzymania w kom. napow.	$T_N$	1,0 d
Czas zatrzymania w kom. anoks.	$T_A$	0,24 d
Obciążenie ładunkiem zan. organ.	A	0,11-0,39 g ChZT/g sm•d
Obciążenie azotem amonowym	N	0,040-0,076 g N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /g sm•d
Stopień recyrkulacji	R	49 %
Stężenie biomasy w kom. anoks.	Z	9,8-12,30 g/dm <sup>3</sup>
Stężenie biomasy w kom. napow.	X	5,10-7,50 g/dm <sup>3</sup>
Wiek osadu	WO	12 – 14 d



Rys. 7.15. Schemat układu z komorą denitryfikacji umieszczoną w ciągu osadu recyrkulowanego  
 Fig. 7.15. Scheme of the system with denitrification chamber in the recycle flow

Odcieki oczyszczane w systemie z denitryfikacją w osadzie recyrkulowanym charakteryzowały się stężeniem zanieczyszczeń organicznych mieszczącym się w przedziale 703-3200 mg ChZT/dm<sup>3</sup> (średnio 1344 mg ChZT/dm<sup>3</sup>) i zmienną zawartością łatwo rozkładalnych związków organicznych. Wartość BZT<sub>5</sub>/ChZT oscylowała w zakresie 0,55-0,8, co powodowało zróżnicowany stopień usunięcia ChZT, wahający się od 46,3 do 87,8 % (średnio 71,8 %). W efekcie wartość ChZT oczyszczonych odcieków była zmienna i wynosiła od 102 do 655 mg/dm<sup>3</sup> (średnio 354 mg/dm<sup>3</sup>) (rys. 7.16 i 7.18).

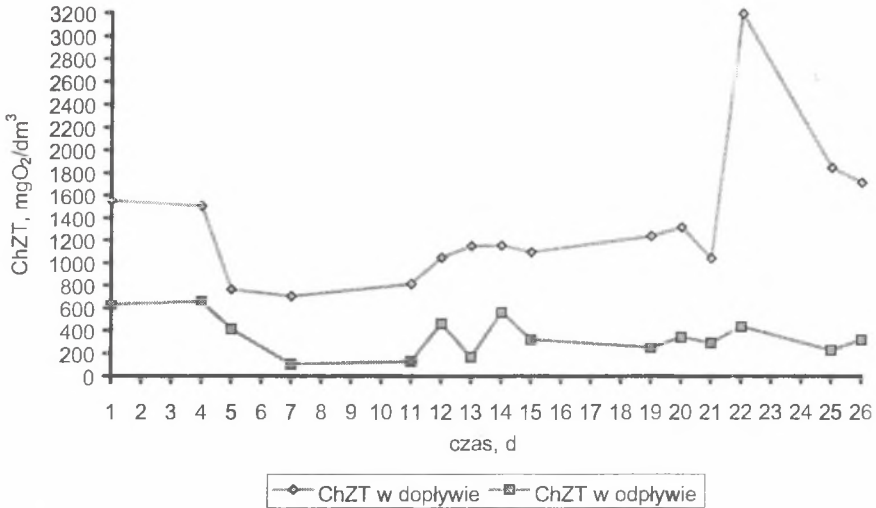


Zawartość azotu amonowego w odciekach była stabilna i wynosiła średnio 387,7 mg  $\text{N-NH}_4^+/\text{dm}^3$  (285-588 mg  $\text{N-NH}_4^+/\text{dm}^3$ ). Ze względu na uzyskanie nityfikacji we wcześniejszym etapie badań od początku obserwowano niemal całkowite utlenienie azotu amonowego, wynoszące średnio 96,5 %. W całym okresie badań stężenie azotu amonowego w odpływie nie przekraczało średnio 4,5 mg  $\text{N-NH}_4^+/\text{dm}^3$  (2,1-8,3 mg  $\text{N-NH}_4^+/\text{dm}^3$ ), co odpowiadało 98,8-procentowemu utlenieniu. Jedynie w krótkim, czterodniowym okresie czasu, obserwowano wzrost stężenia azotu amonowego w odpływie powyżej wspomnianych wartości i wtedy utlenienie spadło do 90 % (rys. 7.17 i 7.18). Łączne średnie stężenie azotu amonowego w odpływie w omawianych badaniach wyniosło 14,2 mg  $\text{N-NH}_4^+/\text{dm}^3$ , a średnia szybkość usuwania azotu amonowego 0,065 g  $\text{N-NH}_4^+/\text{g sm}\cdot\text{d}$  (0,046-0,089 g  $\text{N-NH}_4^+/\text{g sm}\cdot\text{d}$ ). Natomiast objętościowa szybkość usuwania azotu amonowego wyniosła średnio 15,43 g  $\text{N-NH}_4^+/\text{m}^3\text{h}$  (12,54-24,03 g  $\text{N-NH}_4^+/\text{m}^3\text{h}$ ).

Nityfikacja w omawianym okresie badań cechowała się zmiennymi stężeniami azotynów od 1,7 do 196,4 mg  $\text{N-NO}_2^-/\text{dm}^3$  i azotanów od 68,6 do 302,3 mg  $\text{N-NO}_3^-/\text{dm}^3$ . Obserwowano w komorze napowietrzania okresowe wzrosty stężeń azotynów i towarzyszące im spadki stężeń azotanów (rys. 7.19). Taki przebieg nityfikacji świadczy o niestabilnej jej drugiej fazie, odpowiedzialnej za utlenianie azotynów do azotanów. Przyczyną niestabilności drugiej fazy nityfikacji przy oczyszczaniu odcieków zawierających wysokie stężenia azotu amonowego i charakteryzujących się odczynem powyżej 8 pH jest wolny amoniak. Jego stężenie w komorze napowietrzania jest tym większe, a tym samym większe jest zahamowanie rozwoju bakterii Nitrobacter, im większe jest stężenie azotu amonowego w odciekach i bardziej alkaliczny jest odczyn odcieków (Anthonisen i in., 1976). Zjawisko to w silniejszej formie obserwowano również w trakcie oczyszczania odcieków w reaktorze biomembranowym, gdzie przez cały czas stężenie azotynów znacznie przewyższało stężenie azotanów (rozdz. 7.1.1) oraz w klasycznym osadzie czynnym, gdzie przez prawie połowę czasu badań stężenia azotynów były również wysokie (rozdz. 7.1.2). Informacje o niestabilnej drugiej fazie nityfikacji, wywołanej inhibującym działaniem wolnego amoniaku, znajdują się także w doniesieniach literaturowych (Bae i in., 1997). Szybkość nityfikacji wyrażona jako szybkość powstawania utlenionych form azotu mieściła się w zakresie od 0,020 do 0,089 g  $\text{N/g sm}\cdot\text{d}$ , przyjmując wartość średnią 0,054 g  $\text{N/g sm}\cdot\text{d}$ . Natomiast objętościowa szybkość nityfikacji wahała się w granicach 5,71-22,64 g  $\text{N/m}^3\text{h}$ , średnio 13,14 g  $\text{N/m}^3\text{h}$ .

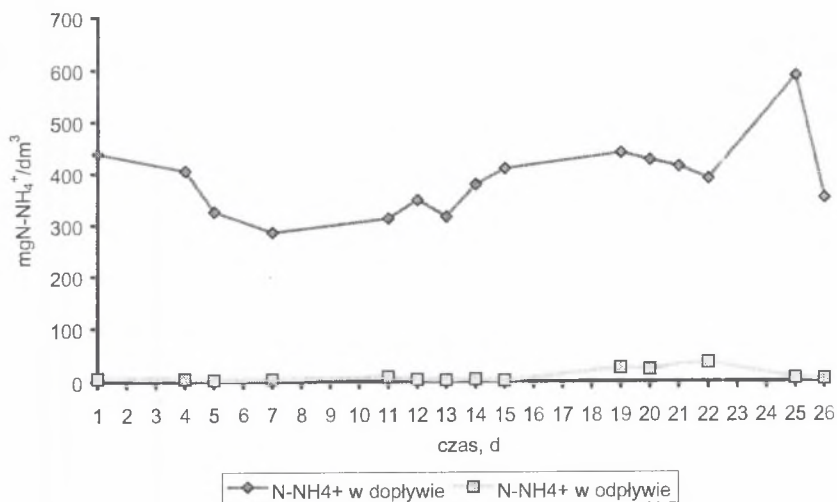
O intensywnie zachodzących procesach utleniania tak związków organicznych, jak i azotu amonowego świadczą zmiany aktywności oddechowej przedstawione na rys. 7.18. Aktywność oddechowa biomasy zmieniała się w zakresie od 6,24 do 45,61 mg  $\text{O}_2/\text{gsmh}$ .

Pierwszą połowę czasu badań charakteryzowały wyższe aktywności oddechowe w granicach 35,38-42,42 mg O<sub>2</sub>/gsmh, natomiast w drugiej połowie aktywności były niższe - od 6,25 do 16,10 mg O<sub>2</sub>/gsmh. Takie wysokie wartości aktywności w pierwszym etapie badań, niewspółmierne z wielkościami notowanymi w dalszym okresie badań, są charakterystyczne dla fazy formowania się właściwej biomasy i pełnego jej dostosowania do składników ścieków (Miksch, 1985c).

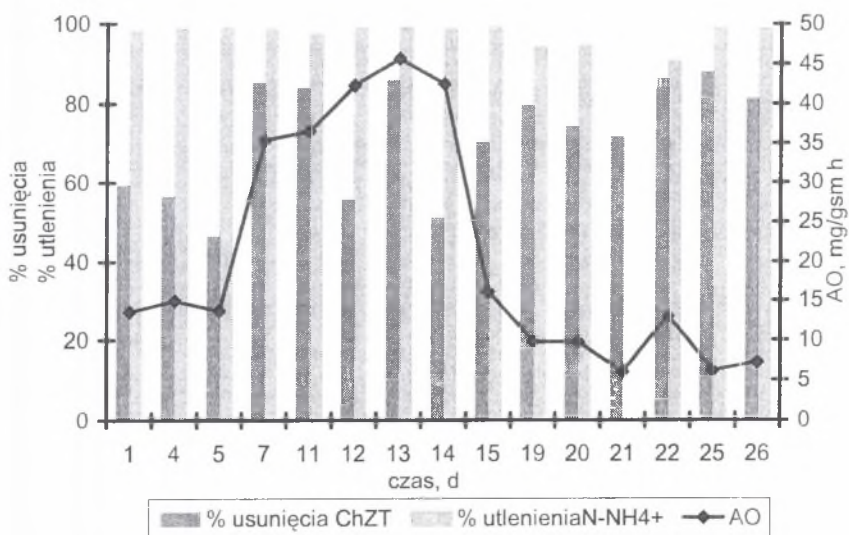


Rys. 7.16. Zawartość ChZT w odciekach surowych i oczyszczonych

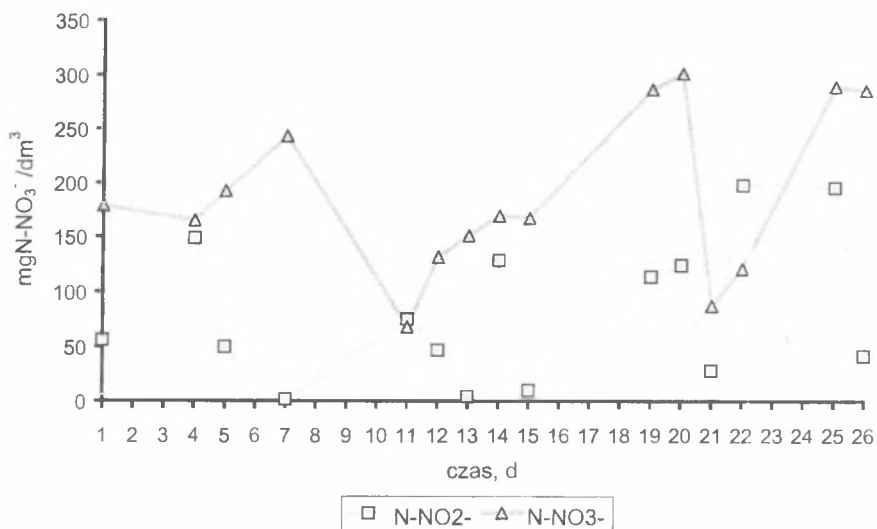
Fig. 7.16. COD concentration in the raw and treated leachate



Rys. 7.17. Zawartość azotu amonowego w odciekach przed i po oczyszczaniu  
 Fig. 7.17. Ammonia nitrogen concentration in the raw and treated leachates



Rys. 7.18. Procentowe usunięcie ChZT i azotu amonowego oraz zmiany aktywności oddechowej w systemie z denitryfikacją w osadzie recykulowanym  
 Fig. 7.18. Percentage of COD and ammonia nitrogen removal as well as respiratory activity changes in the system with the denitrification in the recycle flow

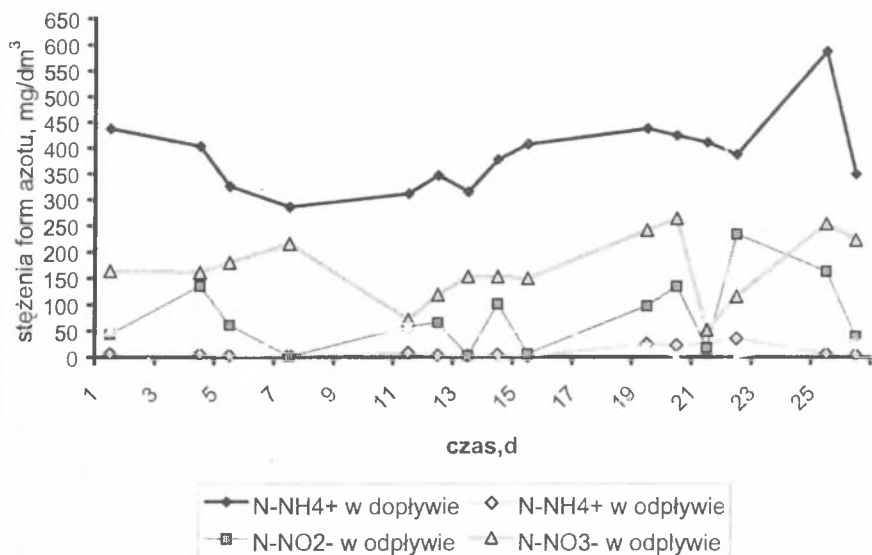


Rys. 7.19. Zmiany stężeń azotu azotynowego i azotanowego w komorze napowietrzania  
 Fig. 7.19. Nitrite and nitrate nitrogen concentration in aeration chamber

Szybkość denitryfikacji, mierzona jako szybkość redukcji azotynów i azotanów, wahała się od 0,010 do 0,067 g N/g sm•d przybierając wartość średnią 0,034 g N/g sm•d. Jednak proces nie był stabilny i oprócz endogennego źródła węgla zależał głównie od zmiennej ilości węgla organicznego, pozostałego po tlenowym rozkładzie. Potwierdza to podana wartość szybkości denitryfikacji, która mieściła się pomiędzy szybkością denitryfikacji wówczas, gdy ścieki surowe są źródłem węgla organicznego (0,072 gN/gsm•d), a szybkością dla endogennego źródła węgla (0,0072 gN/gsm•d) (Miksch, 1995). Objętościowa szybkość denitryfikacji zmieniała się od 4,41 do 29,12 g N/m<sup>3</sup>h i wynosiła średnio 14,54 g N/m<sup>3</sup>h.

W badanym systemie stężenia azotanów w odpływie wahały się w zakresie 52,4 – 264,3 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (średnio 168,2 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>), natomiast azotynów od 1,3 do 234,4 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (średnio 77,9 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>), co łącznie ze stężeniem azotu amonowego w oczyszczonych odciekach powodowało całkowite usunięcie azotu mieszczące się w przedziale 0,4 – 61,0 % i wynoszące średnio 33,3 % (rys. 7.20). Ilość usuwanego azotu była zatem nieduża w stosunku do pozostających po procesie oczyszczania stężeń azotynów i azotanów. Z tego względu zdecydowano się na przebadanie również układu technologicznego z denitryfikacją wyprzedzającą.

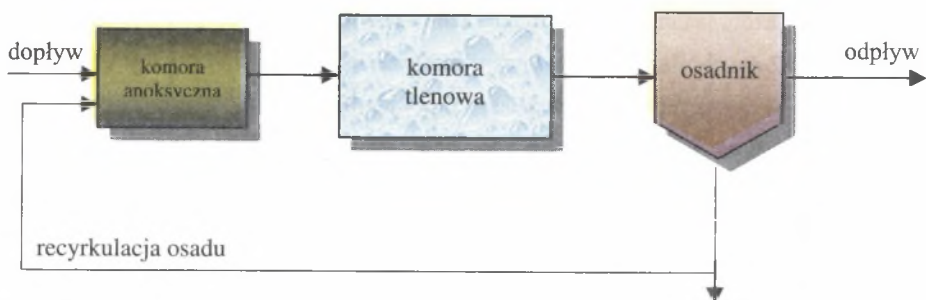
Dodatkową zaletą zastosowania ruchomego nośnika bentonitowego były bardzo dobre własności sedymentacyjne osadu. Indeks osadowy w całym okresie badań nie przekraczał  $58,1 \text{ cm}^3/\text{g sm}$ , a stężenie zawiesiny w odpływie wyniosło nie więcej niż  $0,05 \text{ g/dm}^3$ .



Rys. 7.20. Stężenia form azotu w odpływie z systemu z denitryfikacją w osadzie recykulowanym  
 Fig. 7.20. Nitrogen forms concentration in the effluent from the system with the denitrification in the recycle flow

#### 7.4.2. Oczyszczanie odcieków w systemie z denitryfikacją wyprzedzającą

Denitryfikacja wyprzedzająca jest najczęściej zalecanym rozwiązaniem ze względu na jednoczesne usuwanie zanieczyszczeń organicznych i azotu w warunkach nie wymagających napowietrzania, co oprócz oszczędności energetycznych cechuje się niższym przyrostem osadu w porównaniu z tlenowym rozkładem. W przeprowadzanych badaniach, ze względu na wyjątkowo dobre właściwości sedymentacyjne osadu, zrezygnowano z dodatkowej recyrkulacji wewnętrznej z komory napowietrzania do komory anoksydacyjnej i pozostawiono jedynie recyrkulację osadu z osadnika wtórnego do komory anoksydacyjnej. Schemat układu z denitryfikacją wyprzedzającą przedstawiono na rys. 7.21. W trakcie badań systematycznie zwiększano stopień recyrkulacji osadu, co spowodowało konieczność zwiększenia komory anoksydacyjnej po dwudziestym dniu badań w celu zapewnienia odpowiedniego czasu zatrzymania odcieków. Parametry pracy osadu zebrano w tabeli 7.5.



Rys. 7.21. Schemat systemu z denitryfikacją wyprzedzającą  
 Fig. 7.21. Scheme of the system with the predenitrification

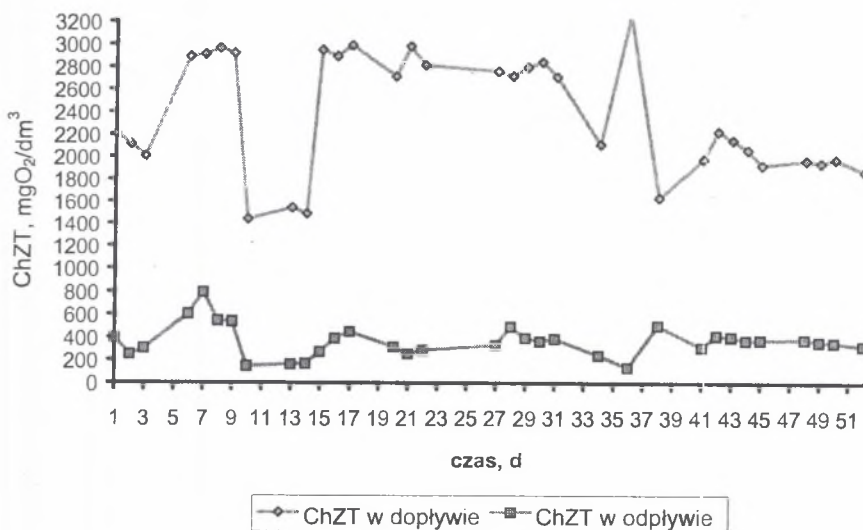
Tabela 7.5

Parametry pracy systemu z denitryfikacją wyprzedzającą

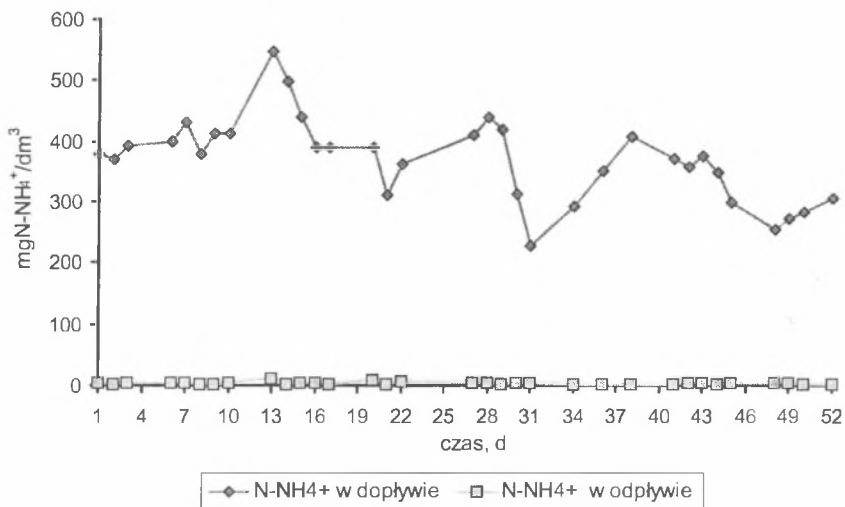
Parametr	Symbol	Wartość
Objętość komory napowietrzania	$V_N$	11 dm <sup>3</sup>
Objętość komory anoksydacyjnej	$V_A$	1,3 dm <sup>3</sup> / 3 dm <sup>3</sup>
Natężenie przepływu	$Q$	10,8 dm <sup>3</sup> /d
Czas zatrzymania w kom.napow.	$T_N$	1,0 d
Czas zatrzymania w kom. anoks.	$T_A$	0,12 d / 0,28 d
Obciążenie ładunkiem zan. organ.	$A$	0,11-0,81 g ChZT/g sm•d
Obciążenie azotem amonowym	$N$	0,022-0,112 g N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /g sm•d
Stożek recykulacji	$R$	52-400 %
Stężenie biomasy w kom. anoks.	$X_A$	7,6-12,40 g/dm <sup>3</sup>
Stężenie biomasy w kom. napow.	$X_N$	4,7-9,2 g/dm <sup>3</sup>
Wiek osadu	$WO$	12 – 14 d

Odcieki oczyszczane w systemie z denitryfikacją wyprzedzającą zawierały zanieczyszczenia organiczne na poziomie 1436-3261 mg ChZT/dm<sup>3</sup> (średnio 2387 mg ChZT/dm<sup>3</sup>). Ilość związków organicznych podatnych na rozkład biologiczny była stabilna, co potwierdzała stała wartość BZT<sub>5</sub>/ChZT, wynosząca 0,6. Stężenie zanieczyszczeń organicznych w oczyszczonych odciekach było również stabilne i wynosiło średnio 364 mg ChZT/dm<sup>3</sup> (132-792 mg ChZT/dm<sup>3</sup>), w nielicznych przypadkach wartość tę przekraczając (rys. 7.22). W efekcie usunięcie zanieczyszczeń organicznych kształtowało się na wysokim, stałym poziomie 84,5 % (69,2-96 %) (rys. 7.24) i było zdecydowanie wyższe od wyników uzyskanych w systemie z denitryfikacją w osadzie recykulowanym (średnio 71,8 %).

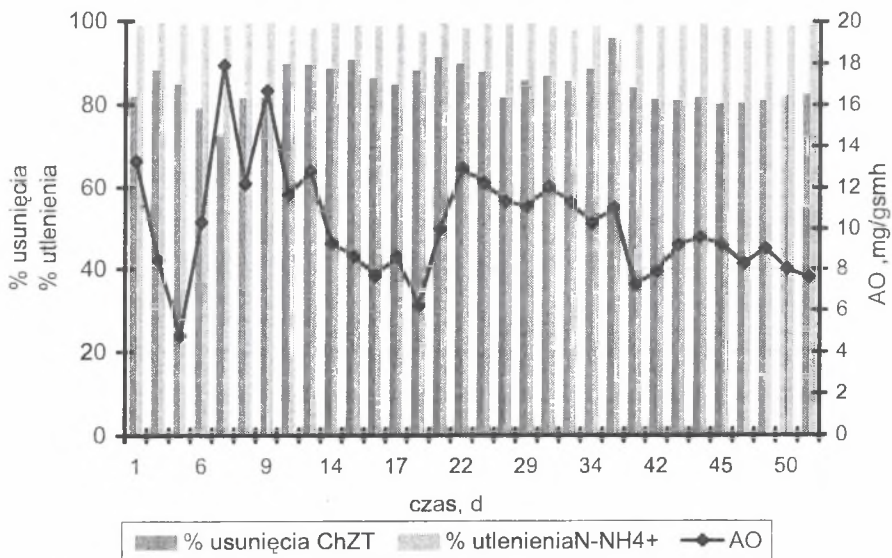
Średnie stężenie azotu amonowego w odciekach surowych wynosiło 371,8 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup> (228,0-547,2 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>) i było obniżane przeciętnie w 98,8 % (96,0-99,3 %) do niskich wartości, mieszczących się w przedziale 1,5-5,4 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup> (średnio 4,6 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>). Wielkości te zostały tylko dwukrotnie nieznacznie przekroczone osiągając wartości 9,8 i 10,2 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 7.23 i 7.24). Średnia szybkość usuwania azotu amonowego wynosiła 0,050 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g sm•d (0,023-0,118 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g sm•d), natomiast objętościowa szybkość 12,49 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/m<sup>3</sup>h (6,05-23,16 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/m<sup>3</sup>h) i były minimalnie niższe od średnich szybkości uzyskanych w systemie z denitryfikacją w osadzie recykulowanym.



Rys. 7.22. Zawartość ChZT w odciekach surowych i oczyszczonych  
 Fig. 7.22. COD concentration in the raw and treated leachate



Rys. 7.23. Zawartość azotu amonowego w odciekach przed i po oczyszczaniu  
 Fig. 7.23. Ammonia nitrogen concentration in the raw and treated leachate



Rys. 7.24. Procentowe usunięcie ChZT i azotu amonowego oraz zmiany aktywności oddechowej w systemie z denitryfikacją wyprzedzającą  
 Fig. 7.24. Percentage of COD and ammonia nitrogen removal as well as respiratory activity changes in the system with the predenitrification

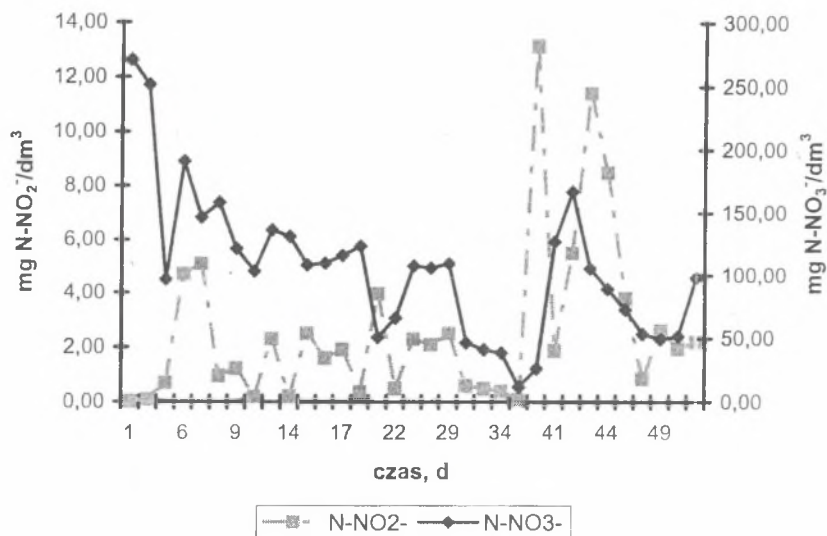
W przeciwieństwie do niestabilnego przebiegu drugiej fazy nityfikacji w układzie z denitryfikacją w osadzie recykulowanym, w omawianym układzie obserwowano stabilną



pełną nityfikację. Efekt taki uzyskano na skutek bardzo długiego czasu kontaktu biomasy osadu z wysokimi stężeniami azotu amonowego. Osad czynny wykorzystywany w tej części badań pochodził z układu technologicznego omówionego w rozdziale 7.4.1, tak więc w momencie rozpoczęcia badań z denityfikacją wyprzedzającą osad czynny pracował przy wysokich stężeniach już od przeszło pięciu miesięcy. Pozwoliło to bakteriom odpowiedzialnym za utlenianie azotynów do azotanów uodpornić się na wpływ wysokich stężeń azotu amonowego i towarzyszącego mu wolnego amoniaku. Stężenia azotynów utrzymywały się na niskim poziomie od 0,01 do 5,10 mg N-NO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> i tylko dwukrotnie ten zakres przekroczyły osiągając wartości 11,42 i 13,14 mg N-NO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. Natomiast stężenia azotanów były dużo wyższe i wahały się w granicach 11,8-166,7 mg N-NO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> z wyjątkiem sześciu pierwszych dni badań, kiedy odnotowywano wyższe wartości, rzędu 190,4-270,6 mg N-NO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>, wywołane zakłóceniami w recyrkulacji (rys. 7.25). Szybkość nityfikacji w całym okresie badań wahała się w szerokim zakresie od 0,0186 do 0,1015 g N/g sm•d, przyjmując wartość średnią 0,0453 g N/g sm•d. Wartość objętościowej szybkości mieściła się w przedziale 4,81-19,88 g N/m<sup>3</sup>h i wynosiła średnio 11,35 g N/m<sup>3</sup>h. Obydwie te szybkości były nieco niższe od szybkości zarejestrowanych w systemie z denityfikacją w osadzie recyrkulowanym.

Ze względu na stabilny przebieg zarówno usuwania zanieczyszczeń organicznych, jak i nityfikacji, a także z powodu przypuszczalnie mniejszego wpływu organizmów wyższych na bakterie osadu czynnego, niż miało to miejsce w reaktorze biomembranowym, aktywność oddechowa również charakteryzowała się mniejszymi wahaniami niż w poprzednich badaniach i mieściła się w przedziale 4,8-13,3 mg O<sub>2</sub>/gsmh (rys. 7.24). Wyniki pomiarów aktywności oddechowej, charakteryzujące się dużymi wahaniami wartości, zwłaszcza w początkowych okresach badań we wszystkich układach technologicznych z wyjątkiem układu z denityfikacją wyprzedzającą, a także obserwowane wysokie stężenia azotynów obecne w oczyszczanych odciekach również we wszystkich układach technologicznych, z wyjątkiem układu z denityfikacją wyprzedzającą, świadczą o bardzo długim adaptowaniu się biocenozy, a zwłaszcza bakterii typu *Nitrobacter* (odpowiedzialnych za drugą fazę denityfikacji) do zanieczyszczeń zawartych w ściekach, w tym do bardzo wysokich stężeń azotu amonowego. Wynika z tego, że przyjęte typowe czasy adaptacji mieszczące się między trzema a pięcioma tygodniami osadu są zbyt krótkie do uzyskania całkowitej nityfikacji. Bakterie typu *Nitrobacter* dla pełnego zaadaptowania się do wysokich stężeń azotu amonowego wymagały w przypadku badanych odcieków okresu przeszło pięciu miesięcy, co

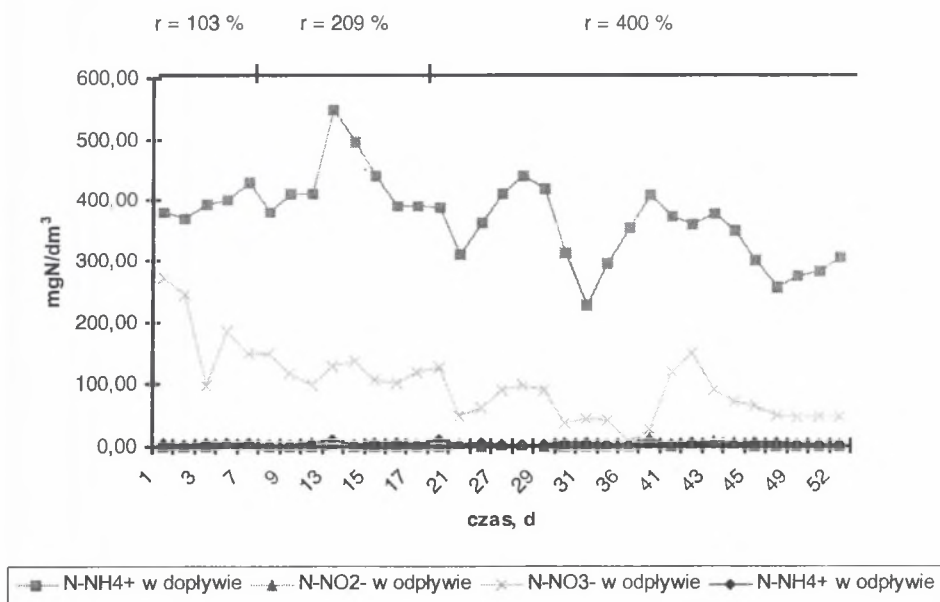
odpowiadałoby okresowi około 11 wieków osadu. Jednak z punktu widzenia efektywnego usuwania azotu z odcieków taka długa adaptacja nie jest konieczna, gdyż w celu skutecznego usunięcia azotu jego utlenienie jedynie do azotanów zmniejsza zapotrzebowanie na węgiel organiczny w procesie denitryfikacji.



Rys. 7.25. Stężenia azotanów i azotanów w komorze napowietrzania  
 Fig. 7.25. Nitrite and nitrate nitrogen concentration in the aeration tank

Uzyskana szybkość denitryfikacji wynosiła średnio 0,092 g N/g sm·d (0,010-0,232 g N/g sm·d) i była trzykrotnie wyższa od szybkości denitryfikacji w poprzednim systemie. Podobną relację zaobserwowano w przypadku szybkości objętościowej, która średnio wynosiła 35,48 g N/m<sup>3</sup>h (3,16-93,38 g N/m<sup>3</sup>h). Wyższe usuwane ładunki azotu oraz większa szybkość denitryfikacji powodowały znacznie lepsze usunięcie azotu z oczyszczanych odcieków, które wynosiło średnio w całym okresie badań 71,5 %. Stopień usunięcia azotu zależał nie tylko od ilości łatwo rozkładalnych związków organicznych i azotu amonowego w oczyszczanych odciekach, ale również od stopnia recyrkulacji. Na początku badań, gdy recyrkulacja stopniowo zmieniała się od 52 do 103 %, usunięcie azotu rosło od 26,7 % do 73 %. Ustalenie recyrkulacji na poziomie 209 % pozwoliło uzyskać stabilne usunięcie azotu w granicach 65-75 %. Dalsze zwiększenie recyrkulacji do 400 % umożliwiło wzrost usunięcia azotu okresowo nawet do 86 %.

W systemie z denitryfikacją wyprzedzającą stężenia azotynów w odpływie były bardzo niskie i przez cały okres badań wynosiły średnio 1,70 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (0,00-13,82 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>). Natomiast stężenia azotanów były zmienne i zależały głównie od stopnia recyrkulacji. Początkowo przy niskim stopniu recyrkulacji ilość azotanów wahała się w przedziale 100-272,4 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Zwiększenie stopnia recyrkulacji do 103-209 % umożliwiło uzyskanie w odpływie stężenia azotanów na poziomie 100-150 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, a dalsze podniesienie recyrkulacji do 400 % pozwoliło uzyskać stężenia w zakresie 25-148 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> z wartością średnią wynoszącą 68 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Łącznie w całym okresie badań średnie stężenie azotanów na odpływie wynosiło 101,6 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (rys. 7.26). Zwiększenie stopnia recyrkulacji z osadnika wtórnego do komory anoksydacyjnej spowodowało wzrost usunięcia azotu i spadek stężenia azotu azotanowego w odpływie, ponieważ zwiększał się ładunek utlenionych form azotu doprowadzanych do komory anoksydacyjnej wraz z rosnącym stopniem recyrkulacji. Rosnący ładunek azotynów i azotanów w komorze anoksydacyjnej powodował wzrost szybkości denitryfikacji, co w konsekwencji powodowało wzrost usuwanego ładunku azotu i niższe stężenia azotanów w odpływie.



Rys. 7.26. Stężenia form azotu w odpływie z systemu z denitryfikacją wyprzedzającą  
 Fig. 7.26. Nitrogen forms concentrations in the effluent from the system with the predenitrification

Podobnie jak w systemie z denitryfikacją w osadzie recyrkulowanym zastosowanie nośnika bentonitowego powodowało bardzo dobre własności sedymentacyjne osadu. Indeks osadowy w trakcie badań systematycznie malał od wartości 63,9 do 37,0  $\text{cm}^3/\text{g}$  sm. Wprowadzenie bardzo wysokiego stopnia recyrkulacji osadu (400 %), stosowanego zwykle w recyrkulacjach wewnętrznych do zwracania azotanów z komór napowietrzania do komór denitryfikacji, nie wpłynęło negatywnie na pracę osadnika. Stężenia zawiesiny w odpływie z osadnika nie przekraczały 0,05  $\text{g}/\text{dm}^3$ . Jednocześnie w osadniku nie obserwowano gromadzenia się osadu, co skutecznie przeciwdziało samorzutnej denitryfikacji.

#### 7.4.3. Porównanie systemów biologicznego oczyszczania odcieków

Poniższe porównanie dotyczy systemu osadu czynnego zespolonego z modułem ultrafiltracyjnym, złoża tarczowego i dwóch systemów z ruchomym nośnikiem biomasy, gdyż te cztery systemy oczyszczały odcieki o bardzo podobnym składzie, pochodzące z tego samego wysypiska. Natomiast klasyczny osad czynny wykorzystywany był do oczyszczania odcieków o innym składzie i pochodzeniu.

W porównywanych systemach najlepsze efekty usuwania zanieczyszczeń organicznych osiągnęto w przypadku biomasy immobilizowanej na nośniku ruchomym i denitryfikacji wyprzedzającej, gdzie procentowe usunięcie ChZT osiągało średnio 84,5 % (tab. 7.6). Mniej efektywny był osad czynny zespolony z modułem ultrafiltracyjnym 75 % (tab. 7.7) oraz system z biomasą immobilizowaną na nośniku ruchomym w połączeniu z denitryfikacją w osadzie recyrkulowanym 71,8 % (tab. 7.8). Natomiast zdecydowanie gorsze rezultaty uzyskano w przypadku złoża tarczowego. Choć stosunek  $\text{BZT}_5/\text{ChZT}$  w odciekach surowych był taki sam jak w odciekach oczyszczonych w pozostałych trzech układach, to średnie usunięcie zanieczyszczeń organicznych wynosiło tylko 52 %, a ich stężenie w oczyszczonych odciekach wynosiło 708  $\text{mg ChZT}/\text{dm}^3$  (tab. 7.9). W obydwu systemach z nośnikiem ruchomym osiągnęto najniższe stężenia związków organicznych w oczyszczonych odciekach – średnio 364 i 354  $\text{mg ChZT}/\text{dm}^3$ .

## Efekty oczyszczania odcieków w systemie z denitryfikacją wyprzedzającą

Parametr	Jednostka	System z denitryfikacją wyprzedzającą					
		Zakres	Wartość średnia	Ilość pomiarów	Odchylenie standardowe	Wsp. zmienności	Poziom ufności
ChZT dop.	mg/dm <sup>3</sup>	1436 – 3261	2387	33	529,5	22,2	180,7
ChZT odp.	mg/dm <sup>3</sup>	132 – 692	364	33	137,4	37,7	46,9
Usunięcie ChZT	%	69,2 – 96	84,5	33	5,31	6,3	1,8
Azot amon. dop.	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup>	228 – 547,2	371,8	32	68,4	18,4	23,7
Azot amon. odp.	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup>	1,5 – 10,2	4,6	32	1,89	41,1	0,65
Usun. azot amon.	%	96 – 99,3	98,8	32	0,5	0,5	0,17
V utł N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	gN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /gsmd	0,023 – 0,118	0,05	31	0,02	40	0,007
V utł N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	gN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /m <sup>3</sup> h	6,05 – 23,16	12,49	31	3,87	30,98	1,36
V nitr.	gN/gsmd	0,019 – 0,102	0,045	30	0,018	40	0,006
V nitr.	gN/m <sup>3</sup> h	4,81 – 19,88	11,35	30	3,47	30,57	1,22
V den.	gN/gsmd	0,010 – 0,232	0,092	31	0,066	71,74	0,023
V den.	gN/m <sup>3</sup> h	3,16 – 93,38	35,48	31	26,32	74,18	9,27
Usunięcie azotu	%	51,4 – 86	71,5	32	13,83	19,34	4,79
Azot azotyn. odp.	mgN-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	0 – 13,82	1,7	32	2,8	164,7	0,97
Azot azotan. odp.	mgN-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	25 – 150	101,6	32	57,8	56,89	20,03

W systemie biomembranowym ChZT w odpływie było wyższe i wynosiło średnio 572 mg/dm<sup>3</sup>, gdyż wyższe były średnie wartości ChZT surowych odcieków.

Nie zanotowano natomiast istotnych różnic między omawianymi systemami w usuwaniu azotu amonowego. We wszystkich przypadkach osiągnęto bardzo wysoką sprawność, przekraczającą 90 % i pozwalającą osiągać niskie stężenia, oscylujące wokół granicy dopuszczalnej dla ścieków oczyszczonych odprowadzanych do środowiska (6 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>). Najbardziej stabilne rezultaty uzyskano w systemie z denitryfikacją wyprzedzającą, gdzie usunięcie wynosiło 98,8 %, a średnie stężenie azotu amonowego w odpływie 4,6 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup> (tab. 7.6). Szybkości usuwania azotu amonowego były zbliżone do siebie w systemach z nośnikiem ruchomym i na złożu tarczowym. Natomiast w systemie biomembranowym były znacznie niższe ze względu na niższe obciążenia azotem amonowym biomasy, spowodowane o wiele dłuższym czasem zatrzymania.

Efekty oczyszczania odcieków w systemie biomembranowym

Parametr	Jednostka	System biomembranowy					
		Zakres	Wartość średnia	Ilość pomiarów	Odchylenie standardowe	Wsp. zmienności	Poziom ufności
ChZT dop.	mg/dm <sup>3</sup>	1872 - 3128	2525	18	508	20,1	234,7
ChZT odp.	mg/dm <sup>3</sup>	420 - 856	572	14	119	20,8	62,3
Usunięcie ChZT	%	41 - 86	75	14	11	14,7	5,8
Azot amon. dop.	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup>	264 - 555	396	14	69	17,4	36,1
Azot amon. odp.	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup>	2,2 - 7,5	4,8	7	2,65	55,4	2
Usun. azot amon.	%	98,5 - 99,3	98,6	7	0,31	0,31	0,23
V utł N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	gN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /gsm <sup>d</sup>	0,009 - 0,018	0,013	7	0,004	30,76	0,003
V utł N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	gN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /m <sup>3</sup> h	3,45 - 6,67	4,5	7	1,42	31,56	1,05
V nitr.	gN/gsm <sup>d</sup>	0,011 - 0,013	0,012	7	0,001	8,33	0,0007
V nitr.	gN/m <sup>3</sup> h	3,78 - 4,78	4,5	7	0,35	7,78	0,26
Azot azotyn. odp.	mgN-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	280 - 350	333	7	31,35	9,4	23,2
Azot azotan. odp.	mgN-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	41,2 - 66,7	55	7	8	14,5	5,92

Uzyskane szybkości nityfikacji były najwyższe w systemie z denityfikacją w osadzie recyrkulowanym i wynosiły średnio 0,054 g N/g sm<sup>3</sup>d oraz 13,14 g N/m<sup>3</sup>h (tab. 7.8). Wielkości te można uznać za bliskie wielkościom maksymalnym dla nityfikacji prowadzonej w odciekach wysypiskowych przez mikroorganizmy unieruchomione na nośnikach ruchomych. Wyższej szybkości, osiągniętej przez Welandera i współpracowników (Welander i in., 1998), wynoszącej 24 g N/m<sup>3</sup>h i podawanej jako szybkość maksymalna, towarzyszyły jednak podwyższone stężenia azotu amonowego w oczyszczanych odciekach, co świadczy o spadku efektów oczyszczania. Szybkość nityfikacji uzyskana na złożu tarczowym - 2,5 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>2</sup>d (tab. 7.9) również jest szybkością maksymalną uzyskiwaną w przypadku oczyszczania odcieków na tego typu złożach (Spengel i Dzombak, 1991; Siegrist i in., 1998). Natomiast w systemie biomembranowym uzyskano niższe szybkości nityfikacji.

Usuwanie azotu poprzez denityfikację realizowano tylko w systemach z nośnikiem ruchomym i na złożu tarczowym. Najlepsze efekty uzyskano w systemie z denityfikacją wyprzedzającą, gdzie usunięcie azotu osiągnęło 71,5 %, a stężenia azotynów i azotanów w oczyszczonych odciekach odpowiednio 1,70 mg N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> i 101,6 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup> (tab. 7.6).

## Efekty oczyszczania odcieków w systemie z denitryfikacją w osadzie recyrkulowanym

Parametr	Jednostka	System z denitryfikacją w osadzie recyrkulowanym					
		Zakres	Wartość średnia	Ilość pomiarów	Odchylenie standardowe	Wsp. zmienności	Poziom ufności
ChZT dop.	mg/dm <sup>3</sup>	703 – 3200	1344	15	613	45	310
ChZT odp.	mg/dm <sup>3</sup>	102 – 655	354	15	172	48	87
Usunięcie ChZT	%	46,3 – 87,8	71,8	15	14	20	7
Azot amon. dop.	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup>	285 - 588	387,7	15	73,8	19	37,3
Azot amon. odp.	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup>	2,1 – 35,7	14,2	14	10,5	110,5	5,5
Usun. azot amon.	%	90,6 – 99,5	97,6	14	2,6	2,7	1,4
V utl N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	gN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /gsmd	0,046 – 0,089	0,065	15	0,013	20	0,007
V utl N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	gN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /m <sup>3</sup> h	12,54 – 24,03	15,73	15	3	19	1,52
V nitr.	gN/gsmd	0,02 – 0,089	0,054	15	0,02	36,4	0,01
V nitr.	gN/m <sup>3</sup> h	5,71 - 22,64	13,14	15	5,38	40,94	2,72
V den.	gN/gsmd	0,01 – 0,067	0,034	13	0,02	58,82	0,011
V den.	gN/m <sup>3</sup> h	4,41 – 29,12	14,51	13	8,04	55,3	4,37
Usunięcie azotu	%	0,4 - 61	34	15	20,2	59,4	10,22
Azot azotyn. odp.	mgN-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	1,3 – 234,4	77,9	15	67,2	86,3	34
Azot azotan. odp.	mgN-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	52,4 – 246,3	168,2	15	63,1	38,4	31,9

Tu również osiągnięto najwyższą średnią szybkość denitryfikacji, wynoszącą 0,092 g N/g sm•d, która była wyższa od szybkości osiągananej wówczas, gdy ścieki surowe były źródłem węgla organicznego (0,072 gN/g sm•d) (Miksch, 1995). W systemie z denitryfikacją w osadzie recyrkulowanym usunięcie azotu wynosiło jedynie 33,3 %, a na złożu tarczowym 40,0% (tab. 7.8 i 7.9). Stężenia azotynów i azotanów w oczyszczonych odciekach były zatem również odpowiednio wyższe.

Efekty oczyszczania odcieków na złożu tarczowym

Parametr	Jednostka	Złoże tarczowe					
		Zakres	Wartość średnia	Ilość pomiarów	Odchylenie standardowe	Wsp. zmienności	Poziom ufności
ChZT dop.	mg/dm <sup>3</sup>	1168 – 2451	1638	11	426	26	251
ChZT odp.	mg/dm <sup>3</sup>	573 – 882	708	11	102	14,4	60,3
Usunięcie ChZT	%	33 – 74,5	52	11	9,7	18,6	5,7
Azot amon. dop.	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup>	362,5 – 512,4	404	14	22,8	5,6	11,9
Azot amon. odp.	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup>	3 – 6,2	3,9	13	1,1	28	0,6
Usun. azotu amon.	%	85,9 – 99,4	97	11	0,31	0,32	0,18
V utł N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	gN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /m <sup>2</sup> d	3,93 – 4,74	4,26	8	0,29	6,8	0,2
V utł N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	gN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /m <sup>3</sup> h	10,72 – 12,93	11,62	8	0,8	6,9	0,55
V nitr.	gN/m <sup>2</sup> d	1,62 – 3,31	2,5	8	0,68	27,2	0,47
V nitr.	gN/m <sup>3</sup> h	4,43 – 9,04	6,83	8	1,85	27	1,28
Usunięcie azotu	%	15,67 – 66,18	40	11	15,21	38,13	8,99
Azot azotan. odp.	mgN-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	0,61 – 7,73	3,1	7	2,84	91,6	2,1
Azot azotan. odp.	mgN-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	36 - 301	203	14	85	41,9	44,5

Porównanie czterech systemów oczyszczających odcieki wysypiskowe pod względem efektów oczyszczania wskazuje jako najlepszy system z biomasą immobilizowaną na nośniku ruchomym i denitryfikacją wyprzedzającą. Jest to jednak układ bardziej skomplikowany, a także (ze względu na koszt nośnika oraz energię niezbędną do prowadzenia procesu) kosztowniejszy niż na przykład złoże tarczowe.

Do oczyszczania biologicznego odcieków o bardzo niskiej zawartości związków organicznych podatnych na biodegradację wystarczający jest klasyczny osad czynny, w którym uzyskano objętościowe szybkości nityfikacji i denitryfikacji, wynoszące odpowiednio 18,68 gN/m<sup>3</sup>h i 17,18 gN/m<sup>3</sup>h (tab. 7.10). Uzyskana szybkość nityfikacji była bliska podawanej w literaturze maksymalnej szybkości nityfikacji uzyskiwanej w osadzie czynnym przy oczyszczaniu odcieków i wynoszącej 21 gN/m<sup>3</sup>h. Natomiast szybkość denitryfikacji wielokrotnie przewyższała literaturową szybkość denitryfikacji w osadzie czynnym, podawaną w literaturze i wynoszącą 2,5 gN/m<sup>3</sup>h (Welander i in., 1998).



Efekty oczyszczania odcieków w systemie z klasycznym osadem czynnym

Parametr	Jednostka	System z klasycznym osadem czynnym					
		Zakres	Wartość średnia	Ilość pomiarów	Odchylenie standardowe	Wsp. zmienności	Poziom ufności
ChZT dop.	mg/dm <sup>3</sup>	550 – 927	748	7	167	22,5	124,5
ChZT odp.	mg/dm <sup>3</sup>	408 – 1500	777	7	402	51,7	298
Usunięcie ChZT	%	7,3 – 28,8	22,8	5	8,8	38,6	7,7
Azot amon. dop.	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup>	717 – 963	831	6	105	12,6	84
Azot amon. odp.	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup>	0 - 76	44,5	7	32	71,91	23,7
Usun. azot amon.	%	90 - 100	93,8	6	3,6	3,83	2,9
V utl, N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	gN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /gsmd	0,1 – 0,14	0,12	5	0,016	13,33	0,014
V utl, N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	gN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /m <sup>3</sup> h	18,1 – 21,77	19,56	5	1,54	7,87	1,35
V nitr.	gN/gsmd	0,093 – 0,132	0,11	8	0,013	11,82	0,009
V nitr.	gN/m <sup>3</sup> h	17,3 – 20,46	18,68	8	1,27	6,85	0,88
V den.	gN/gsmd	0,1 – 0,126	0,113	4	0,014	12,39	0,014
V den.	gN/m <sup>3</sup> h	15,62 – 18,13	17,18	4	1,09	6,34	1,07
Usunięcie azotu	%	90 - 100	93,8	6	3,6	3,83	2,9

Dla układu z denitryfikacją wyprzedzającą i biomasa immobilizowaną na nośniku ruchomym oraz dla układu z osadem czynnym zespolonym z modułem ultrafiltracyjnym jako układów technologicznych, pozwalających na największe usunięcie zanieczyszczeń organicznych, określono wpływ stosunku BZT<sub>5</sub>/ChZT w odciekach surowych na wielkość ChZT w odciekach oczyszczonych. Zakładając, że BZT całkowite (BZT<sub>całk</sub>) odcieków surowych wynosi 1,47 · BZT<sub>5</sub> i stanowi ono biologicznie rozkładalną część ChZT (ChZT<sub>B</sub>), można napisać zależność:

$$1,47 \cdot BZT_5 = BZT_{całk} = ChZT_B \quad (7.24)$$

ChZT ścieków oczyszczonych (ChZT<sub>e</sub>) przy prawidłowym przebiegu procesu oczyszczania i właściwie dobranych parametrach technicznych, takich jak: wiek osadu, obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń organicznych, czas zatrzymania itp. powinno stanowić nierozkładalną biologicznie część ChZT ścieków surowych (ChZT<sub>O</sub>) i stąd można opisać je wzorem:

$$ChZT_e = ChZT_O - ChZT_B \quad (7.25)$$

$$\text{Zakładając, że w odciekach surowych stosunek } BZT_5/ChZT_O = a, \quad (7.26)$$

to po przekształceniu uzyskuje się

$$BZT_5 = a \cdot ChZT_0. \quad (7.27)$$

Jeżeli do wzoru (7.27) za  $BZT_5$  podstawiona zostanie przekształcona zależność (7.24), to

$$\frac{ChZT_B}{1,47} = a \cdot ChZT_0. \quad (7.28)$$

Po przekształceniu wzoru (7.28)

$$ChZT_B = 1,47a \cdot ChZT_0. \quad (7.29)$$

Podstawienie wzoru (7.29) do wzoru (7.25) pozwala zapisać poniższe równanie następująco:

$$ChZT_e = ChZT_0 - 1,47a \cdot ChZT_0,$$

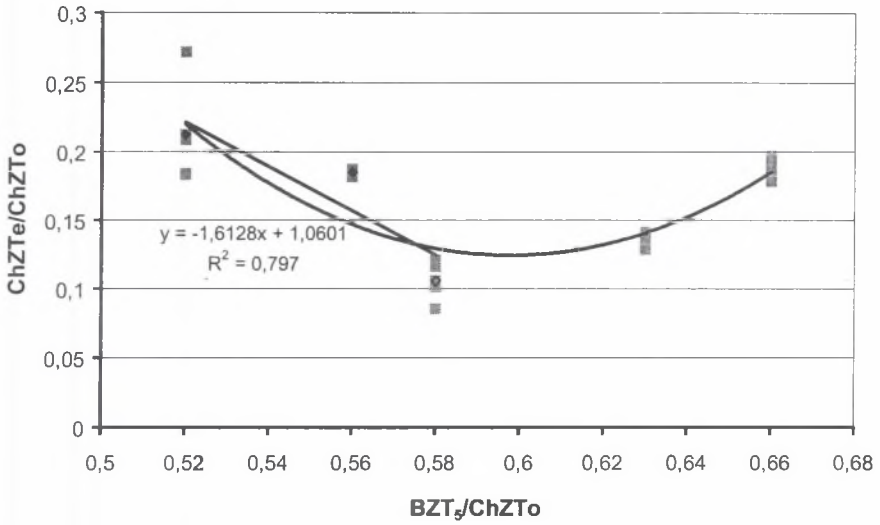
stąd  $ChZT_e = ChZT_0 (1 - 1,47a) // : ChZT_0$

$$\frac{ChZT_e}{ChZT_0} = 1 - 1,47a. \quad (7.30)$$

Podstawiając w miejsce „a” wzór (7.26), równanie (7.30) przyjmuje postać:

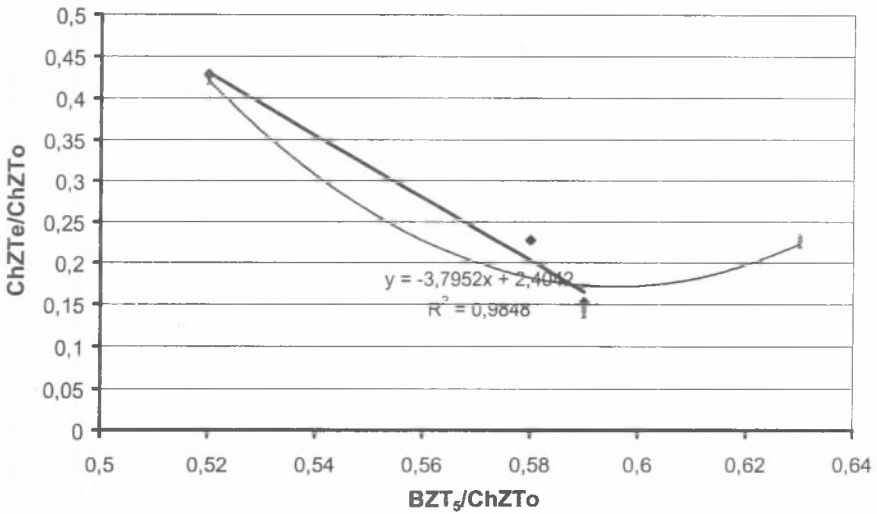
$$\frac{ChZT_e}{ChZT_0} = 1 - 1,47 \frac{BZT_5}{ChZT_0}. \quad (7.31)$$

Wykreślenie przedstawionej zależności dla obu układów (rys. 7.27 i 7.28) pozwala jednoznacznie stwierdzić, że dla  $BZT_5/ChZT_0$  niższych od 0,6 wraz ze wzrostem stosunku  $BZT_5/ChZT_0$ , a więc wraz z rosnącą podatnością zanieczyszczeń organicznych zawartych w surowych odciekach na biodegradację następuje spadek stosunku  $ChZT_e/ChZT_0$ , a zatem rośnie stopień usunięcia  $ChZT$  z odcieków. Dla wartości  $BZT_5/ChZT_0$ , wynoszących 0,58 – 0,6, wartości  $ChZT_e/ChZT_0$  w przypadku obu układów są najniższe. Przy czym dla układu z denitryfikacją wyprzedzającą wynosi ona 0,125, a dla układu biomembranowego 0,175. Świadczy to o większej sprawności układu z denitryfikacją wyprzedzającą w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych przy przyjętych parametrach procesu i pozwoliło uzyskać niższe wartości  $ChZT_e$  w oczyszczonych odciekach niż miało to miejsce w reaktorze biomembranowym.



Rys. 7.27. Zależność wartości  $ChZT_e/ChZT_o$  od stosunku  $BZT_g/ChZT_o$  dla odcieków oczyszczanych w układzie z denitryfikacją wyprzedzającą

Fig. 7.27. Dependence of  $ChZT_e/ChZT_o$  upon  $BZT_g/ChZT_o$  treated leachate in the system with predenitrification



Rys. 7.28. Zależność wartości  $ChZT_e/ChZT_o$  od stosunku  $BZT_g/ChZT_o$  dla odcieków oczyszczanych w układzie z osadem czynnym zespolonym z modulem UF

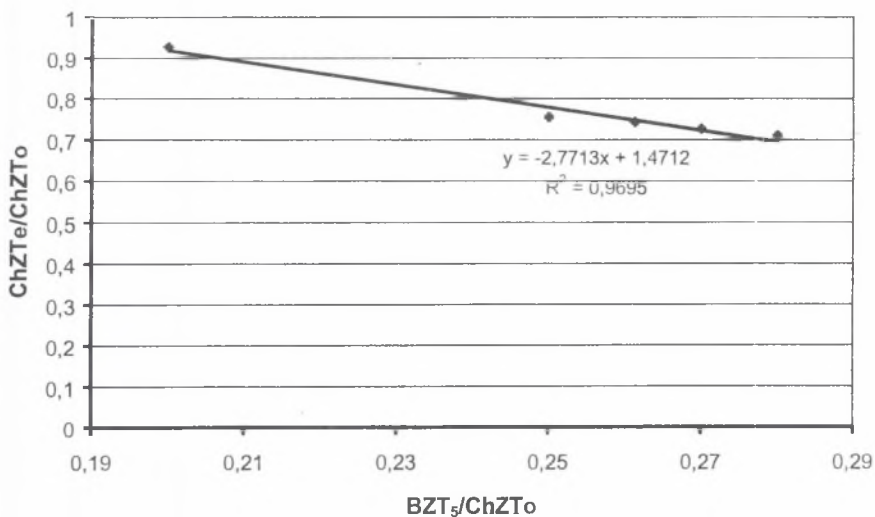
Fig. 7.28. Dependence of  $ChZT_e/ChZT_o$  upon  $BZT_g/ChZT_o$  treated leachate in the membrane bioreactor

Dla rosnących wartości  $BZT_5/ChZT_O$  powyżej wartości 0,6 w obu przypadkach następował wzrost  $ChZT_e/ChZT_O$ , co świadczy o pogarszających się efektach oczyszczania i pozostawianiu w oczyszczonych odciekach coraz większej części rozkładalnego  $ChZT_B$ . Przedstawione na rysunkach 7.27 i 7.28 zależności jakości oczyszczonych odcieków (wyrażonej wielkością  $ChZT_e/ChZT_O$ ) od podatności odcieków na biodegradację (określonej jako stosunek  $BZT_5/ChZT_O$ ) pozwalają stwierdzić, że przyjęte parametry techniczne dla układów z denitryfikacją wyprzedzającą i biomasa immobilizowaną na nośniku oraz dla osadu czynnego zespolonego z modułem ultrafiltracyjnym umożliwiają skuteczne oczyszczanie odcieków o stosunku  $BZT_5/ChZT_O$  nie większym niż 0,58 – 0,6. Przy wyższych wartościach  $BZT_5/ChZT_O$  wiek osadu powinien być dłuższy, a obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń organicznych niższe.

Omówionych zależności nie określono dla złoża tarczowego, ponieważ nie odnotowano żadnego istotnego wpływu stosunku  $BZT_5/ChZT_O$  na jakość odcieków oczyszczonych. Dla wszystkich wielkości  $BZT_5/ChZT_O$  uzyskano przybliżone wartości  $ChZT_e/ChZT_O$ .

Również nie było możliwe określenie szukanej zależności dla odcieków oczyszczanych klasycznym osadem czynnym. W tym przypadku odnotowano tylko niewielki spadek  $ChZT_e/ChZT_O$  dla  $BZT_5/ChZT_O$  rosnącego od 0,2 do 0,28 (rys. 7.29). Zbyt niskie wartości  $BZT_5/ChZT_O$ , a co zatem idzie niska podatność odcieków na biodegradację nie pozwoliły określić maksymalnego stosunku  $BZT_5/ChZT_O$ , przy którym przyjęte parametry techniczne osadu czynnego pozwalałyby jeszcze na efektywne usuwanie zanieczyszczeń organicznych.

Wpływu stosunku  $BZT_5/ChZT_O$  na  $ChZT_e$  oczyszczonych odcieków nie określono także dla układu z denitryfikacją w osadzie recyrkulowanym, ponieważ układ ten jest bardzo podobny do układu z denitryfikacją wyprzedzającą, ale znacznie gorzej funkcjonował i nie spełnił oczekiwanych rezultatów.



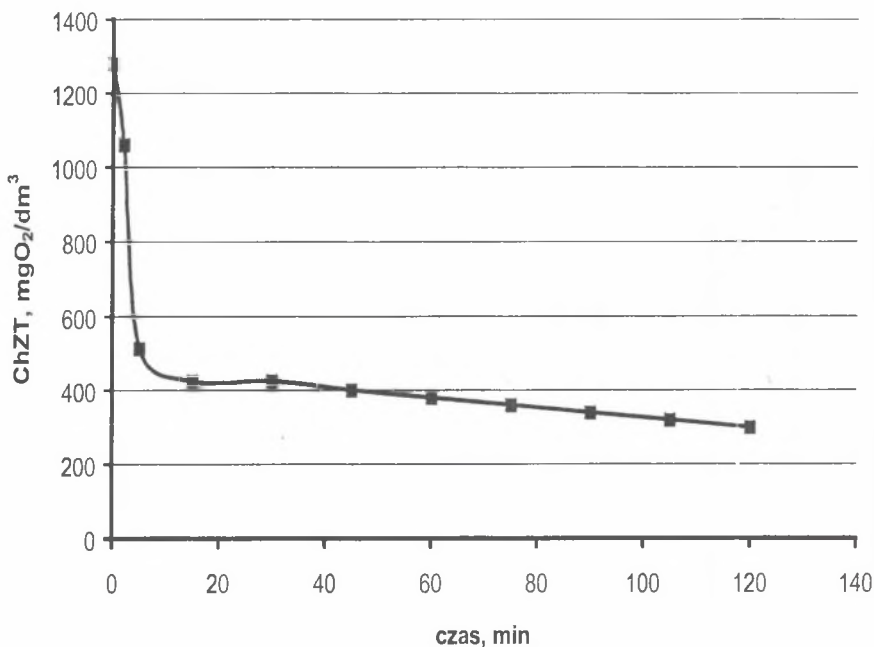
Rys. 7.29. Zależność wartości  $\text{ChZTe}/\text{ChZTo}$  od stosunku  $\text{BZTs}/\text{ChZTo}$  dla odcieków oczyszczanych w układzie z klasycznym osadzie czynnym

Fig. 7.29. Dependence of  $\text{ChZTe}/\text{ChZTo}$  upon  $\text{BZTs}/\text{ChZTo}$  treated leachate in the activated sludge system

## 8. CHEMICZNE OCZYSZCZANIE ODCIEKÓW

### 8.1. OCZYSZCZANIE ODCZYNNIKIEM FENTONA

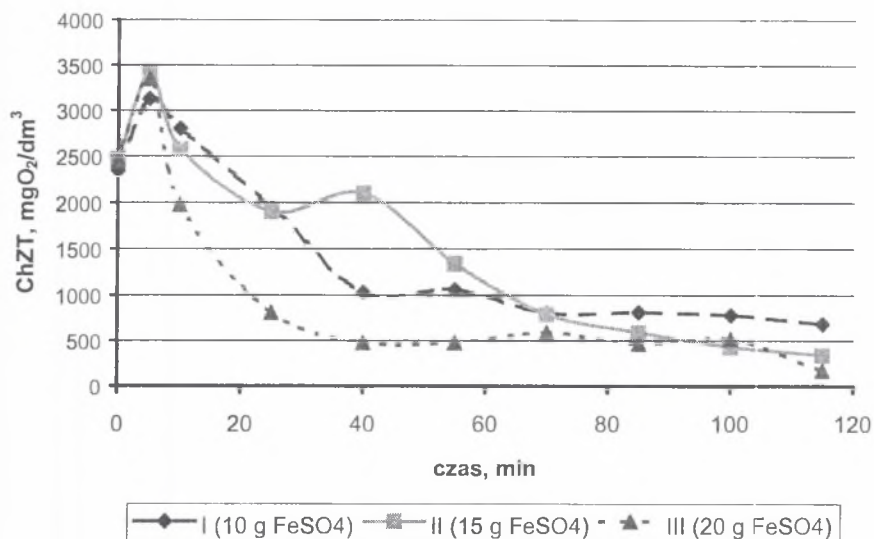
Zastosowanie odczynnika Fentona do oczyszczania surowych odcieków pozwoliło, w środowisku kwaśnym, przy  $\text{pH}=3$ , na zmniejszenie ChZT o 72-78 % w przypadku odcieków pochodzących z Siemianowic Śląskich oraz o 66-77 % dla odcieków z Dąbrowy Górniczej. W obu przypadkach optymalną dawką było  $14,58 \text{ g FeSO}_4/\text{dm}^3$  i stosunek molowy  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$  wynoszący 5 : 1. Przykładowy przebieg usuwania związków organicznych za pomocą odczynnika Fentona przedstawiono na rys. 8.1. Widać, że największe usunięcie ChZT przypadało na pierwsze 5 minut czasu reakcji. Z początkowego  $1260 \text{ mg}/\text{dm}^3$  ChZT malało do  $500 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Dalszy spadek był wolniejszy i po dwugodzinnym okresie ChZT zmalało do  $300 \text{ mg}/\text{dm}^3$ .



Rys. 8.1. Zmiany ChZT w odciekach z Dąbrowy Górniczej podczas reakcji z odczynnikiem Fentona  
 Fig. 8.1. COD changes of leachate from Dąbrowa Górnicza during Fenton reaction

W przypadku odcieków pochodzących z Świętochłowic największe usunięcie ChZT uzyskano przy dawkach 10, 15, 20 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> i stosunku molowym H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Fe<sup>2+</sup> wynoszącym 10 : 1. Uzyskane rezultaty po 115 minutach reakcji wynosiły odpowiednio 70,7 %, 86,1 % i 93 % redukcji ChZT (rys. 8.2). Obserwowany spadek ChZT był wolniejszy niż w trakcie oczyszczania odcieków pochodzących z Dąbrowy Górniczej i Siemianowic ze względu na większą zawartość nadtlenu wodoru, powodującą zmiatanie wolnych rodników, ale uzyskane końcowe wyniki w postaci procentowego usunięcia ChZT były wyższe. Z początkowych 2470 mg ChZT/dm<sup>3</sup> uzyskano 342 mg ChZT/dm<sup>3</sup> po 115 minutach przy dawce 15 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>, a przy dawce 20 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> tylko 171 mg ChZT/dm<sup>3</sup> w oczyszczonych odciekach.

We wszystkich przypadkach przy zastosowaniu odczynnika Fentona w środowisku kwaśnym nie obserwowano usunięcia barwy. Kolor oczyszczanych odcieków pozostawał silnie pomarańczowy. Dodatkowo w wyniku reakcji pojawiała się drobna zawiesina, której część sedymentowała tworząc po czterech godzinach od 4 do 36 cm<sup>3</sup> osadu na 100 cm<sup>3</sup> zawiesiny. Pozostała część zawiesiny była trudno opadalna i powodowała mętność.

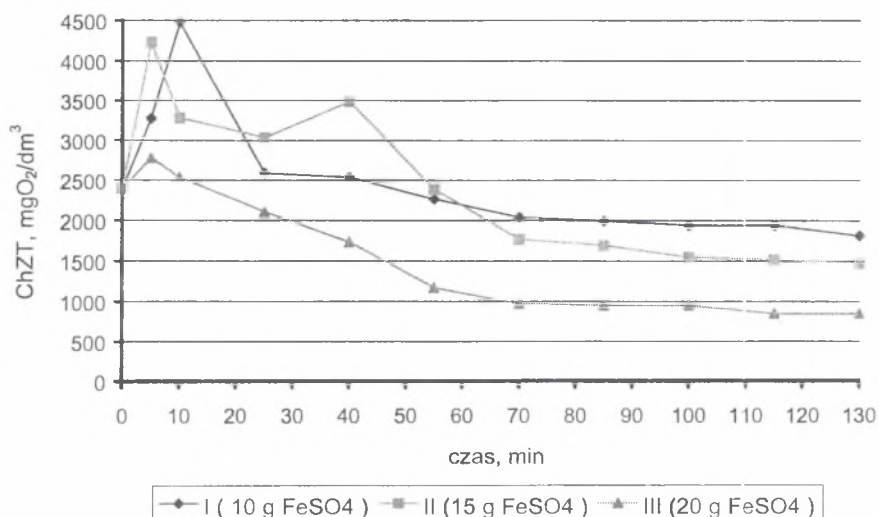


Rys. 8.2. Zmiany ChZT w odciekach z Świętochłowic podczas reakcji z odczynnikiem Fentona  
 Fig. 8.2. COD changes of leachate from Świętochłowice during Fenton reaction

Ze względu na niskie usunięcie barwy oraz znaczną mętność odcieków po utlenianiu odczynnikiem Fentona sprawdzono również możliwość usuwania zanieczyszczeń organicznych odczynnikiem Fentona w środowisku obojętnym. Aby porównać skuteczność klasycznej reakcji Fentona i reakcji wywołanej mieszaniną siarczanu żelaza (II) i nadtlenu wodoru w badaniach stosowano te same dawki soli żelaza i zachowano identyczne stosunki molowe pomiędzy nadtlentkiem wodoru i żelazem, wynoszące dla odcieków z Dąbrowy Górniczej i Siemianowic Śląskich 5 : 1, a dla odcieków z Świętochłowic 10 : 1.

Skuteczność działania odczynnikiem Fentona przy obojętnym pH była zależna od rodzaju oczyszczanych odcieków. Najlepsze efekty uzyskano w przypadku odcieków pochodzących z Siemianowic Śląskich, gdzie przy dawkach siarczanu żelaza (II) od 11,68 do 17,49 g/dm<sup>3</sup> uzyskiwano jedynie 29-38 % redukcji ChZT. Dopiero stosując dawkę soli żelaza 26 g/dm<sup>3</sup> uzyskiwano około 70 % usunięcia ChZT. Nieco lepsze rezultaty osiągnęto oczyszczając odcieki z wysypiska w Świętochłowicach. Stosując dawki siarczanu żelaza (II) 10, 15 i 20 g/dm<sup>3</sup> uzyskiwano odpowiednio średnio 24 %, 39 % i 65 % usunięcia ChZT (rys. 8.3). Jednak najbardziej stabilne rezultaty, wynoszące 52-65 % usunięcia ChZT, uzyskano w przypadku odcieków z wysypiska w Dąbrowie Górniczej stosując dawkę 14,58 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>. Przykładowo z 1280 mg ChZT/dm<sup>3</sup> po 30 minutach reakcji uzyskano 600 mg/dm<sup>3</sup>, po kolejnych 60 minutach 480 mg ChZT/dm<sup>3</sup>, co łącznie dawało 62,5-procentowe obniżenie

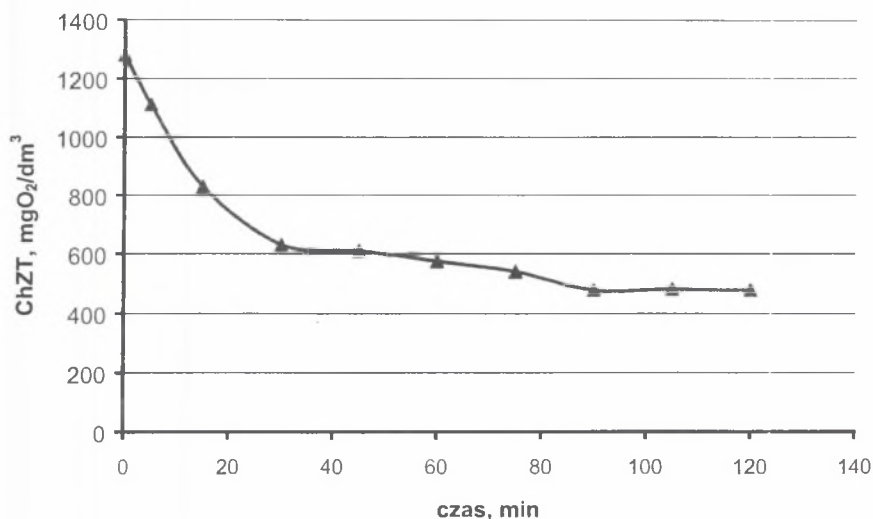
ChZT (rys. 8.4). To zróżnicowanie ilości usuwanych zanieczyszczeń organicznych wynikać może z koagulacji zachodzącej przy stosowaniu odczynnika Fentona w środowisku obojętnym. Przepuszczalnie powodem największej podatności odcieków pochodzących z Dąbrowy Górniczej na koagulację odczynnikiem Fentona były związki organiczne stanowiące ChZT, charakteryzujące się prawie w całości wielkocząsteczkową budową, niepodatną na rozkład biologiczny ( $BZT_5/ChZT$  wynosiło około 0,2). Natomiast odcieki z Siemianowic i Świętochłowic zawierały znaczne ilości rozkładalnych biologicznie związków organicznych, o których wiadomo, że są mniej podatne na koagulację (Amokrane i in., 1997; Rosik – Dulewska, 1999).



Rys. 8.3. Zmiany ChZT w odciekach z Świętochłowic podczas reakcji z odczynnikiem Fentona przy pH obojętnym

Fig. 8.3. COD changes of leachate from Świętochłowice during Fenton reaction with the neutral pH





Rys. 8.4. Zmiany ChZT w odciekach z Dąbrowy Górniczej podczas reakcji z odczynnikiem Fentona przy pH obojętnym

Fig. 8.4. COD changes of leachate from Dabrowa Górnicza during Fenton reaction without pH correction

Należy zauważyć, że usuwanie zanieczyszczeń organicznych w środowisku obojętnym przebiegało w sposób bardzo podobny do przebiegu przy odczynie wynoszącym 3, czyli przy klasycznej reakcji Fentona, z tym że wolniej i z mniejszym efektem. Widać to zwłaszcza na rysunkach 8.2 i 8.3. Spowodowane było to słabszym działaniem wolnych rodników hydroksylowych, których liczba jest mniejsza przy wyższych wartościach pH ze względu na niestabilność nadtlenu wodoru oraz rozkład spowodowany obecnością jonów węglanowych (Kuo, 1992; Kim i in., 1997).

W trakcie koagulacji odczynnikiem Fentona odcieki stawały się bezbarwne i klarowne przy jednoczesnym tworzeniu się dużych kłaczków zawiesiny. Ilość powstającej zawiesiny była odwrotnie proporcjonalna do dawki odczynnika. Po okresie czterogodzinnej sedymentacji osad zagęszczał się do 20-30 cm<sup>3</sup>/100 cm<sup>3</sup> próby w przypadku odcieków z Siemianowic, oczyszczanych dawką 14,58 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>. Z odcieków świętochłowskich powstawało przy dawce FeSO<sub>4</sub> 10 g/dm<sup>3</sup> aż 59 cm<sup>3</sup> zagęszczonego osadu, natomiast przy dawkach 15 i 20 g/dm<sup>3</sup> odpowiednio 37 i 3 cm<sup>3</sup>/100 cm<sup>3</sup> próby. Najwięcej osadu w stosunku do dawki soli żelaza powstawało przy koagulacji odcieków pochodzących z Dąbrowy Górniczej. Przy dawce 14,58 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> powstawało po czterogodzinnym osiadaniu 54

cm<sup>3</sup>/100 cm<sup>3</sup> próby, co pozostawało w zgodzie z najlepszymi efektami koagulacji uzyskanymi w tych odciekach.

Uzyskane efekty w przypadku usuwania zanieczyszczeń odczynnikiem Fentona przy pH=3 są porównywalne w większości przypadków z danymi literaturowymi, które mówią o 43-80-procentowym usunięciu ChZT tą metodą (Bae i in., 1997; Kim i in., 1997). Jedynie w przypadku odcieków z Świątchłowic uzyskano wyższe rezultaty osiągając 86 i 93 % usunięcia. Wyników tych nie należy jednak ze sobą porównywać, gdyż badania własne dotyczyły odcieków surowych, a dane literaturowe dotyczą odcieków wstępnie oczyszczonych biologicznie.

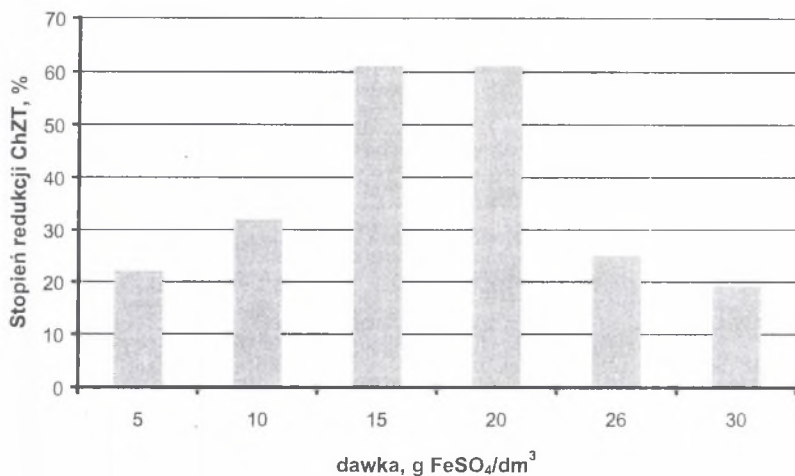
Efekty osiągane za pomocą koagulacji odczynnikiem Fentona przy odczynie obojętnym w odciekach ustabilizowanych biologicznie (z Dąbrowy Górniczej) są o około 10 % lepsze w porównaniu z rezultatami koagulacji chlorkiem żelaza i siarczanem glinu uzyskanymi przez Amokrane'a i współpracowników (odpowiednio 55 i 42 %) (Amokrane i in., 1997), ale należy w tym przypadku brać pod uwagę także koszt tego sposobu oczyszczania, który jest wysoki ze względu na stosowany nadtlenek wodoru.

## 8.2. OCZYSZCZANIE ZA POMOCĄ NAPOWIETRZANIA Z SIARCZANEM ŻELAZA (II)

Oczyszczanie odczynnikiem Fentona prowadzone w sposób klasyczny lub jako koagulacja jest zabiegiem drogim ze względu na wysoki koszt nadtlenuku wodoru. Z tego względu przebadano możliwość zastąpienia nadtlenuku wodoru tlenem pochodzącym ze sprężonego powietrza.

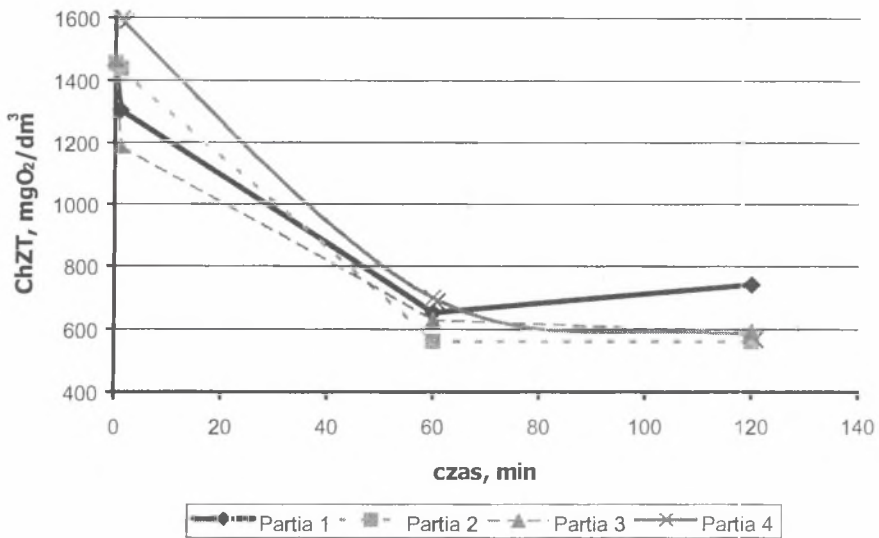
Badania prowadzono bez korekty odczynu odcieków. Najpierw wprowadzano różne dawki uwodnionego siarczanu żelaza (II) (w przeliczeniu na bezwodny siarczan) i mieszano aż do rozpuszczenia się odczynnika, a następnie rozpoczynano napowietrzanie. Wprowadzenie do odcieków pochodzących z Siemianowic Śląskich rosnących dawek siarczanu żelaza, wynoszących 5, 10, 15, 20, 26 i 30 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>, powodowało po okresie 2-3 godzin napowietrzania zmienne ubytki ChZT (rys. 8.5). Dawkom rosnącym w zakresie od 5 do 20 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> towarzyszył rosnący spadek ChZT. Przy najniższej dawce soli żelaza, wynoszącej 5 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>, średnie usunięcie ChZT wynosiło 22 %, potem przy dawce 10 g wzrosło do 32 %, a przy dawkach 15 i 20 g wynosiło 61 %. Natomiast dawki 26 i 30 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> powodowały pogorszenie usuwania ChZT odpowiednio do 25 i 19 % redukcji ChZT. Przyczyną pogorszenia efektów usuwania ChZT przy rosnących dawkach powyżej 20

$\text{g FeSO}_4/\text{dm}^3$  jest przypuszczalnie nieprzereagowane żelazo (II), które przy analizie ChZT jest utleniane dwuchromianem potasu i zawyża wynik (Kuo, 1992). Przypuszczenie to potwierdziła pośrednio analiza węgla organicznego przeprowadzona w próbach odcieków poddanych napowietrzaniu z siarczanem żelaza (II), która nie wykazała różnic w zawartości węgla organicznego w próbach oczyszczanych dawkami optymalnymi, a więc o najniższym ChZT i w próbach oczyszczanych wyższymi dawkami.



Rys. 8.5. Zależność usunięcia ChZT od dawki siarczanu żelaza (II)  
Fig. 8.5. Dependence of COD removal upon ferrous sulphate dose

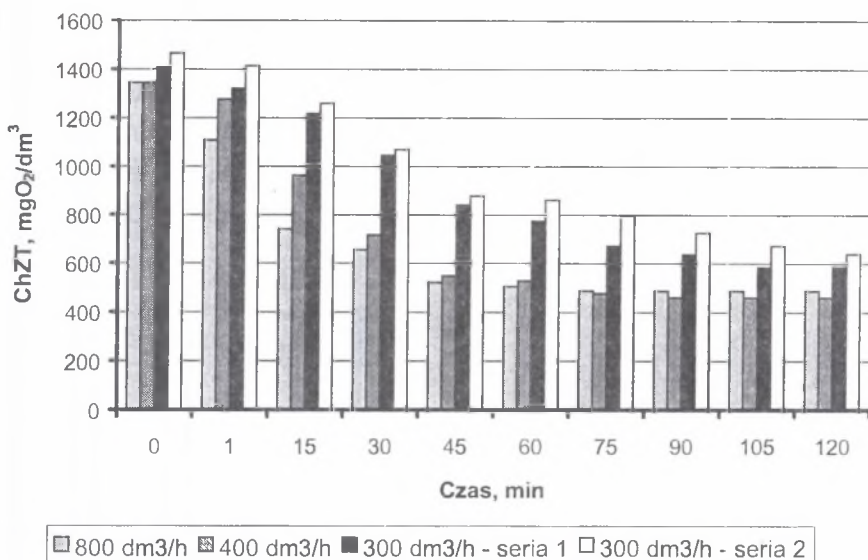
Przykładowy przebieg usuwania związków organicznych z odcieków siemianowickich w trakcie napowietrzania z optymalną dawką 15 g siarczanu żelaza przedstawiono na rys. 8.6. Zawartość związków organicznych w 4 partiach surowych odcieków wynosiła od 1448 do 1678  $\text{mg ChZT}/\text{dm}^3$  i po godzinnym okresie napowietrzania została obniżona do wartości mieszczących się w zakresie 561 – 699  $\text{mg ChZT}/\text{dm}^3$ . Dalsze napowietrzanie powodowało niewielkie zmiany wartości ChZT i po dwu godzinach odpowiadało usunięciu mieszczącemu się w przedziale 55-65 %.



Rys. 8.6. Zmiany ChZT w odciekach z Siemianowic Śląskich wywołane napowietrzaniem z 15 g siarczanu żelaza (II)

Fig. 8.6. COD changes of leachate from Siemianowice Śląskie during aeration with 15 g of ferrous sulphate

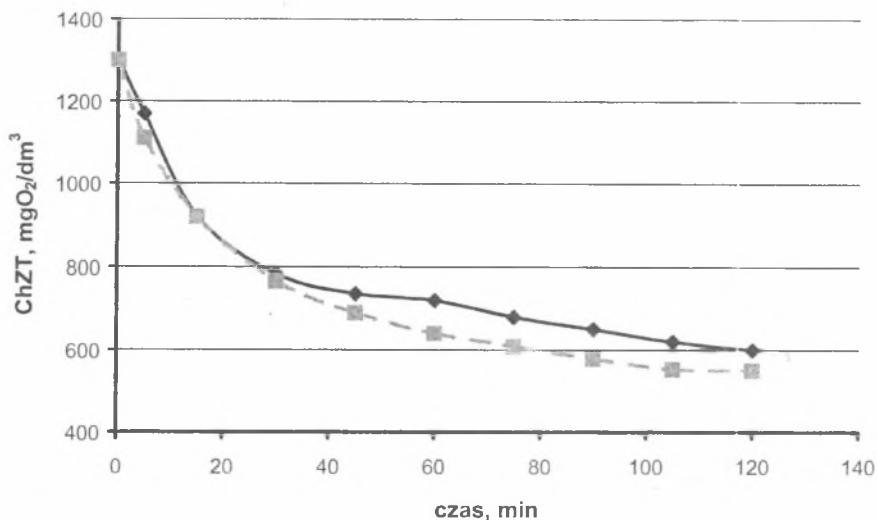
Przeprowadzone badania w jednolitrowych próbach odcieków przy intensywności napowietrzania wynoszącej 300, 400 i 800 dm<sup>3</sup>/h wykazały jego wpływ na czas niezbędny do zajścia reakcji i usunięcia związków organicznych z odcieków. Przy najwyższej intensywności napowietrzania już po 75 minutach osiągnięto 64-procentowe usunięcie ChZT, a stężenie zanieczyszczeń organicznych w odciekach wynosiło 487 mg ChZT/dm<sup>3</sup> (rys. 8.7). Przy intensywności 400 dm<sup>3</sup>/h po 90 minutach osiągnięto 66-procentową redukcję zanieczyszczeń organicznych i stężenie 460 mg ChZT /dm<sup>3</sup> w oczyszczonych odciekach. Natomiast intensywność 300 dm<sup>3</sup>/h pozwalała w ciągu 120 minut jedynie na 56-59 % usunięcia ChZT. Łagodniejszy charakter przebiegu usuwania ChZT przy najniższej intensywności napowietrzania wskazuje, że w tych warunkach proces przebiega z mniejszą szybkością.



Rys. 8.7. Zmiany ChZT wywołane zmienną intensywnością napowietrzania z siarczanem żelaza (II)  
 Fig. 8.7. COD changes during various intensity of aeration with ferrous sulphate

Napowietrzanie z siarczanem żelaza (II), podobnie jak utlenianie i koagulacja odczynnikami Fentona, powodowało powstawanie osadu poreakcyjnego, który po czterogodzinnej sedymentacji zagęszczał się do około  $30 \text{ cm}^3/100 \text{ cm}^3$  próby. Powstawaniu osadu towarzyszyło usunięcie mętności i zmiana zabarwienia oczyszczonych odcieków z ciemnobrązowego do jasnopomarańczowego.

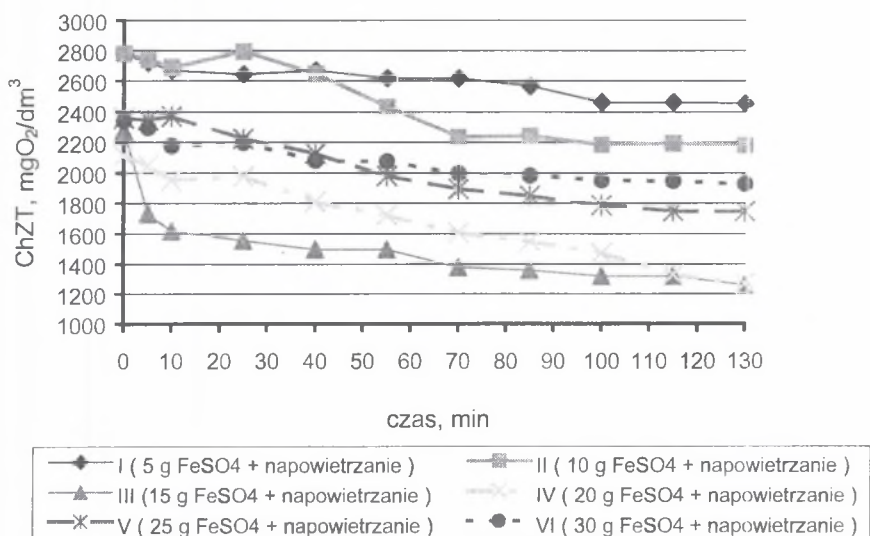
Zastosowanie napowietrzania z siarczanem żelaza dla odcieków z wysypiska w Dąbrowie Górniczej wykazało podobną zależność między dawką siarczanu a efektami usuwania ChZT jak dla odcieków z Siemianowic Śląskich. W tym przypadku optymalną dawką było  $10 \text{ g FeSO}_4/\text{dm}^3$ , a uzyskiwane rezultaty mieściły się pomiędzy 54 a 58 % usunięcia związków organicznych. Przykładowy przebieg usuwania zanieczyszczeń organicznych z dwóch partii odcieków przedstawiono na rys. 8.8, gdzie widać, że proces intensywnie przebiegał przez pierwsze 60 minut napowietrzania powodując spadek ChZT z  $1300 \text{ mg}/\text{dm}^3$  w surowych odciekach do około  $700 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Dalej następowała faza wolniejsza i po następnych 60 minutach ChZT osiągnęło wartość 600 i  $550 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Niższa dawka siarczanu żelaza spowodowała powstawanie nieco mniejszej ilości osadu, który zagęszczał się do około  $17 \text{ cm}^3/100 \text{ cm}^3$  próby.



Rys. 8.8. Zmiany ChZT w dwóch partiach odcieków z Dąbrowy Górniczej podczas napowietrzania z siarczanem żelaza

Fig. 8.8. COD changes of two series of leachates from Dąbrowa Górnicza during aeration with ferrous sulphate

W przypadku napowietrzania z siarczanem żelaza (II) odcieków pochodzących z Świętochłowic nie uzyskano tak dużej skuteczności, jak przy odciekach z Siemianowic i Dąbrowy Górniczej. Jednak ogólna tendencja obrazująca zależność między stopniem usunięcia zanieczyszczeń organicznych a dawką soli żelaza była zachowana. Najlepsze efekty usunięcia ChZT odnotowano dla dawki 15 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>. Uzyskiwano w tym przypadku 45 % redukcji ChZT i osiągnęto przykładowo z początkowego ChZT, wynoszącego 2275 mg/dm<sup>3</sup>, po 130 minutach napowietrzania 1257 mg ChZT/dm<sup>3</sup> w oczyszczonych odciekach (rys. 8.9). Najbardziej zbliżone rezultaty do osiągniętych przy dawce optymalnej uzyskiwano dla dawki 20 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>, powodującej około 40-procentowe obniżenie ChZT. Pozostałe dawki – 5, 10, 25 i 30 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> powodowały odpowiednio 11-, 22-, 26- i 18- procentową redukcję ChZT. Osad powstający w trakcie napowietrzania odcieków z optymalną dawką 15 g/dm<sup>3</sup> soli żelaza dobrze sedymentował i zagęszczał się już po trzech godzinach do objętości 15-18 cm<sup>3</sup>/100 cm<sup>3</sup> próby. Jednocześnie obserwowano spadek mętności i barwy w 90%. Po sedymentacji zawiesiny barwa wynosiła 1100 mg Pt/dm<sup>3</sup>, a mętność 200 mg SiO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>.



Rys. 8.9. Zmiany ChZT odcieków z Świętochłowic wywołane napowietrzaniem z siarczanem żelaza (II)

Fig. 8.9. COD changes of leachate from Świętochłowice during aeration with ferrous sulphate

W celu wyjaśnienia zjawisk zachodzących podczas napowietrzania z siarczanem żelaza (II) przebadano efektywność mieszania odcieków z:

- siarczanem żelaza (II) w celu oceny wpływu napowietrzania na omawiany proces,
- siarczanem żelaza (II) przy podniesionym odczynie do pH pomiędzy 9-11 za pomocą wapienia w celu sprawdzenia efektu koagulacji wywołanego tą solą żelaza,
- chlorkiem żelaza (III) w celu zbadania różnicy między efektami osiąganymi przy użyciu soli żelaza dwuwartościowego ( $\text{FeSO}_4$ ) z napowietrzaniem a solą żelaza trójwartościowego ( $\text{FeCl}_3$ ),
- chlorkiem żelaza (III) przy obniżonym odczynie do pH 5-7 w celu sprawdzenia efektu koagulacji wywołanego tą solą żelaza,
- siarczanem żelaza (III) w celu zbadania różnicy między efektami osiąganymi przy użyciu soli żelaza dwuwartościowego z napowietrzaniem a tą samą ilością żelaza trójwartościowego.

W każdym z przypadków stosowano dawkę reagenta zawierającą żelazo w ilości 5,5 g, która odpowiadała zawartości żelaza w 15 g  $\text{FeSO}_4$  i wynosiła w przypadku chlorku żelaza (III)

16 g, a dla siarczanu żelaza (III) 19,7 g. Przy mieszaniu odcieków z solami żelaza zachowano 130-minutowy czas, podobnie jak przy napowietrzaniu, natomiast przy symulacji koagulacji najpierw prowadzono 3-5-minutowe szybkie mieszanie, a następnie 30-minutowe wolne mieszanie. We wszystkich przypadkach na koniec odcieki poddawano dwugodzinnej sedymentacji.

W przypadku mieszania odcieków z siarczanem żelaza (III) oraz siarczanem żelaza (II) nie uzyskano obniżenia ChZT badanych odcieków. Natomiast koagulacja siarczanem żelaza (II) powodowała niewielkie obniżenie ChZT, średnio rzędu 8-9 %, co zgadzałoby się z danymi literaturowymi, które mówią o niskiej przydatności soli żelaza (II) do usuwania zanieczyszczeń z odcieków w procesie koagulacji (Amokrane i in., 1997; Rosik – Dulewska, 1999). Podobny efekt jak przy koagulacji siarczanem żelaza (II) uzyskano przy mieszaniu odcieków z chlorkiem żelaza. W tym przypadku redukcja ChZT wynosiła około 8 %. Nieco lepsze rezultaty uzyskano przy koagulacji chlorkiem żelaza, gdzie wyniosły one średnio 14 %.

Uzyskane rezultaty pozwalają twierdzić, że w wyniku napowietrzania odcieków z siarczanem żelaza (II) zachodzi oprócz koagulacji jeszcze co najmniej jeden proces dodatkowo, poprawiający efekty oczyszczania. Najprawdopodobniej tlen wprowadzany z powietrzem do odcieków służy z jednej strony utlenieniu żelaza dwuwartościowego do postaci trójwartościowej zgodnie z równaniem (8.1) (Dojlido, 1995).



Towarzyszące powstawaniu  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  jony wodorowe obniżają niekorzystny dla koagulacji solami żelaza odczyn odcieków, mieszczący się w przedziale 7-8,5 (Kowal i Świdzka – Bróz, 1997) poniżej 7 pH, powodując koagulację. Z drugiej strony dochodzi przypuszczalnie do reakcji (8.2) i (8.3), opisywanych przez Vogelpöhla i współpracowników (Weichgrebe, 1994; Kim i in., 1997), którzy prowadząc badania nad chemicznym utlenianiem na mokro zauważyli istotny wpływ tlenu rozpuszczonego na proces utleniania wolnymi rodnikami i możliwość znacznej redukcji zużycia nadtlenu wodoru poprzez dodatek czystego tlenu.



Powstały w wyniku utleniania żelaza reaktywny tlen prowadzi, na skutek połączenia z jonami wodorowymi, do powstania nadtlenu wodoru, który dalej umożliwia zajście reakcji

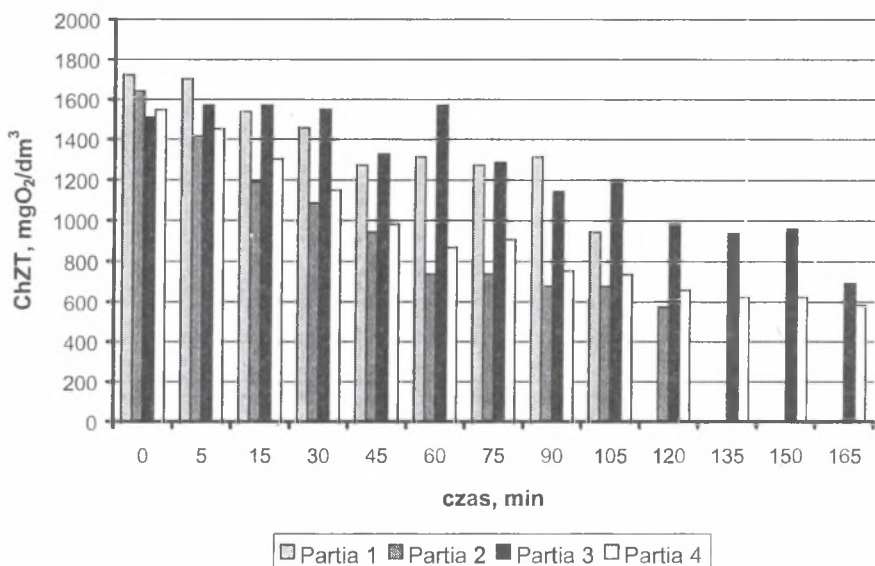


Fentona i podniesienie efektywności napowietrzania z siarczanem żelaza (II) w stosunku do samej koagulacji.

### 8.3. CHEMICZNE OCZYSZCZANIE ODCIEKÓW BIOLOGICZNIE OCZYSZCZONYCH

W większości systemów oczyszczających odcieki w pierwszej kolejności prowadzi się biologiczne oczyszczanie, umożliwiające usunięcie części zanieczyszczeń organicznych i azotu przy stosunkowo niskich kosztach w porównaniu z pozostałymi metodami. Dodatkową korzyścią biologicznego oczyszczania jest obniżenie kosztów metod stosowanych w dalszym procesie unieszkodliwiania odcieków. Dopiero po biologicznym stopniu stosuje się inne procesy, w tym i chemiczne doczyszczanie. Z tego powodu przebadano efektywność reakcji Fentona, koagulacji odczynnikiem Fentona i napowietrzania z siarczanem żelaza (II) dla odcieków oczyszczonych biologicznie. Badania prowadzono z odciekami z Siemianowic Śląskich, które charakteryzowały się dużą zawartością substancji refrakcyjnych oraz z odciekami pochodzącymi z Świętochłowic o dużo mniejszej zawartości związków organicznych odpornych na biodegradację. Odcieki z Siemianowic Śląskich oczyszczano metodą osadu czynnego, a z Świętochłowic w układzie z denitryfikacją wyprzedzającą i biomasą immobilizowaną na nośniku. W obydwu przypadkach ChZT obecne w ściekach pochodziło od związków refrakcyjnych.

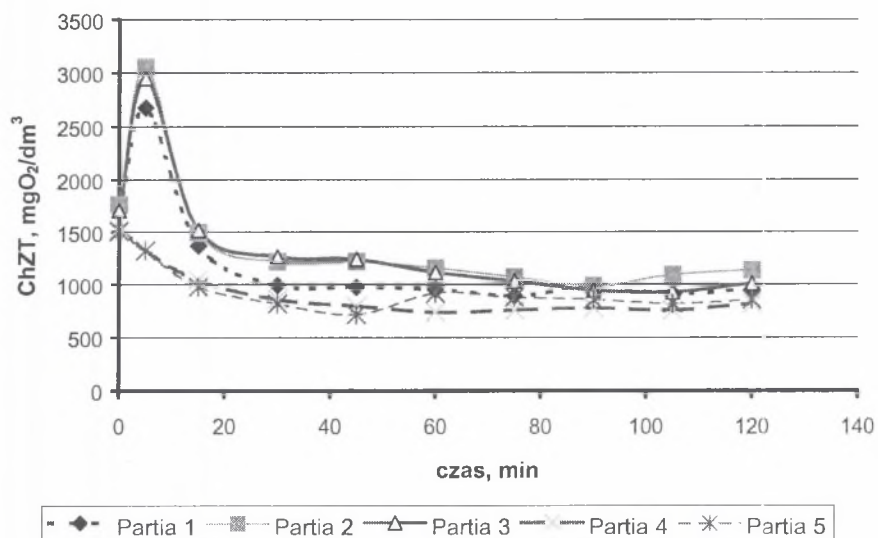
W przypadku oczyszczonych biologicznie odcieków z Siemianowic z dużą ilością związków refrakcyjnych stosowano taką samą dawkę odczynnika Fentona ( $14,58 \text{ g FeSO}_4/\text{dm}^3$  i  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+} = 5:1$ ), jakiej używano dla odcieków surowych oraz korektę odczynu kwasem siarkowym do pH 3. Dawka ta była optymalna w obu przypadkach. Odcieki po biologicznym unieszkodliwianiu charakteryzowały się zawartością zanieczyszczeń organicznych na poziomie od 1510 do 1723 mg ChZT/dm<sup>3</sup>. Reakcja z odczynnikiem Fentona powodowała naprzemienne wzrosty i spadki ChZT z generalną tendencją spadkową w czasie (rys. 8.10). Po okresie od 105 do 165 minut uzyskiwano zmienne usunięcie ChZT, mieszczące się w przedziale od 45 do 65 % redukcji ChZT, a wartość ChZT oczyszczonych odcieków wahała się między 574 i 943 mg/dm<sup>3</sup>. We wszystkich przebadanych przypadkach biologicznie oczyszczonych odcieków z Siemianowic Śląskich średnie usunięcie ChZT za pomocą reakcji Fentona wynosiło 57 %. Jednocześnie w trakcie reakcji nie obserwowano tworzenia się zawiesiny, jedynie barwa odcieków stawała się jaśniejsza.



Rys. 8.10. Zmiany ChZT w czterech partiach odcieków z Siemianowic Śląskich biologicznie oczyszczonych podczas reakcji Fentona

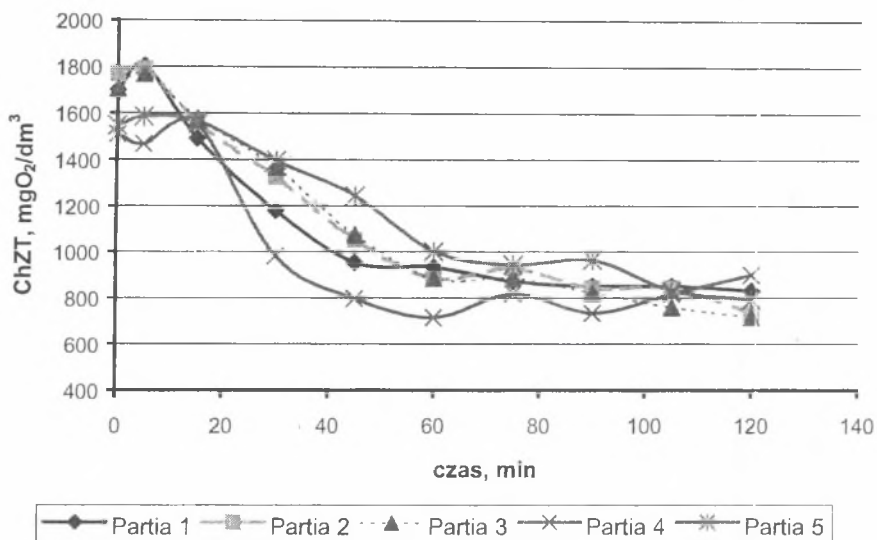
Fig. 8.10. COD changes of four series of biological treated leachate from Siemianowice Śląskie during Fenton reaction

Efekty koagulacji odczynnikiem Fentona (bez korekty odczynu) biologicznie oczyszczonych odcieków z Siemianowic były, podobnie jak w przypadku odcieków surowych, gorsze niż wyniki reakcji w środowisku kwaśnym. W odciekach o zawartości związków organicznych na poziomie 1510-1768 mg ChZT/dm<sup>3</sup> obserwowano po 120 minutach reakcji usunięcie ChZT wahające się w granicach 36-47 % (rys. 8.11). Natomiast średnie usunięcie ChZT wyniosło 42 %. Zawartość pozostałych po koagulacji zanieczyszczeń organicznych wynosiła od 816 do 1137 mg ChZT/dm<sup>3</sup>. Podobnie jak przy koagulacji odcieków surowych powstawał osad, który zagęszczał się do średniej objętości 30 cm<sup>3</sup>/100 cm<sup>3</sup> próby, jednocześnie oczyszczone odcieki były klarowne i bezbarwne.



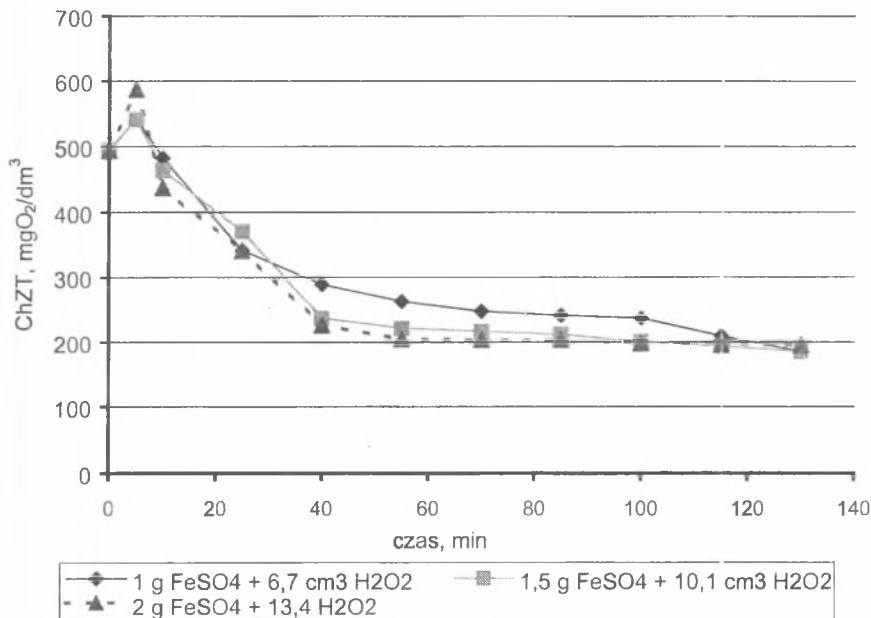
Rys. 8.11. Zmiany ChZT w pięciu partiach odcieków z Siemianowic Śląskich biologicznie oczyszczonych podczas reakcji z odczynnikiem Fentona bez korekty odczynu  
 Fig. 8.11. COD changes of five series of biological treated leachate from Siemianowice Śląskie during Fenton reaction without pH correction

Porównywalne efekty jak przy reakcji Fentona uzyskano przy napowietrzaniu biologicznie oczyszczonych odcieków z Siemianowic z siarczanem żelaza (II). Stosując optymalną dawkę siarczanu  $15 \text{ g/dm}^3$  dla pięciu partii odcieków o zawartości związków organicznych w ilości od  $1510$  do  $1768 \text{ mg ChZT/dm}^3$  uzyskano po 120 minutach napowietrzania usunięcie 56 % zanieczyszczeń, a wydłużenie napowietrzania pozwoliło na dalszą redukcję ChZT do 62 % (rys. 8.12). Średnie usunięcie związków organicznych w przypadku napowietrzania biologicznie oczyszczonych odcieków z Siemianowic z  $15 \text{ g}$  siarczanu żelaza (II) na litr wyniosło 58 %. Stężenia zanieczyszczeń w oczyszczonych odciekach wynosiły od  $571$  do  $830 \text{ mg ChZT/dm}^3$ , a ilość osadu powstałego w wyniku reakcji wynosiła średnio  $25 \text{ cm}^3/100 \text{ cm}^3$  próby.



Rys. 8.12. Zmiany ChZT w pięciu partiach biologicznie oczyszczonych odcieków z Siemianowic Śląskich podczas napowietrzania z siarczanem żelaza (II)  
 Fig. 8.12. COD changes of five series of biological treated leachate from Siemianowice Śląskie during aeration with ferrous sulphate

Poddając chemiczemu doczyszczaniu biologicznie oczyszczone odcieki z Świętochłowic ponownie wyznaczono optymalną dawkę odczynnika Fentona, gdyż zawartość zanieczyszczeń organicznych w odciekach po biologicznym unieszkodliwianiu była dużo niższa i wynosiła około 500 mg ChZT/dm<sup>3</sup>. Optymalna dawka wynosiła 1 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>, a molowy stosunek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do Fe<sup>2+</sup>, podobnie jak dla odcieków surowych, wynosił 10:1. Przykładowy przebieg usuwania zanieczyszczeń organicznych za pomocą reakcji Fentona przy pH 3 w odciekach biologicznie oczyszczonych przedstawiono na rys. 8.13. Oprócz dawki optymalnej, wynoszącej 1 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>, przebadano również dawki 1,5 i 2 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>. W odciekach o początkowym ChZT wynoszącym 495 mg/dm<sup>3</sup> obserwowano szybki spadek ChZT w ciągu pierwszych 40 minut reakcji, po których nastąpiło spowolnienie procesu i po całkowitym czasie reakcji wynoszącym 120 minut uzyskano dla dawek siarczanu, wynoszących 1 i 1,5 g/dm<sup>3</sup>, 62-procentowe usunięcie ChZT. Natomiast dla dawki 2 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> usunięcie ChZT było nieco mniejsze i wynosiło 60%. Stężenie zanieczyszczeń w oczyszczonych odciekach wynosiło odpowiednio 186 mg ChZT/dm<sup>3</sup> dla obu niższych dawek (1 i 1,5 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>) oraz 196 mg ChZT/dm<sup>3</sup> dla dawki wyższej.



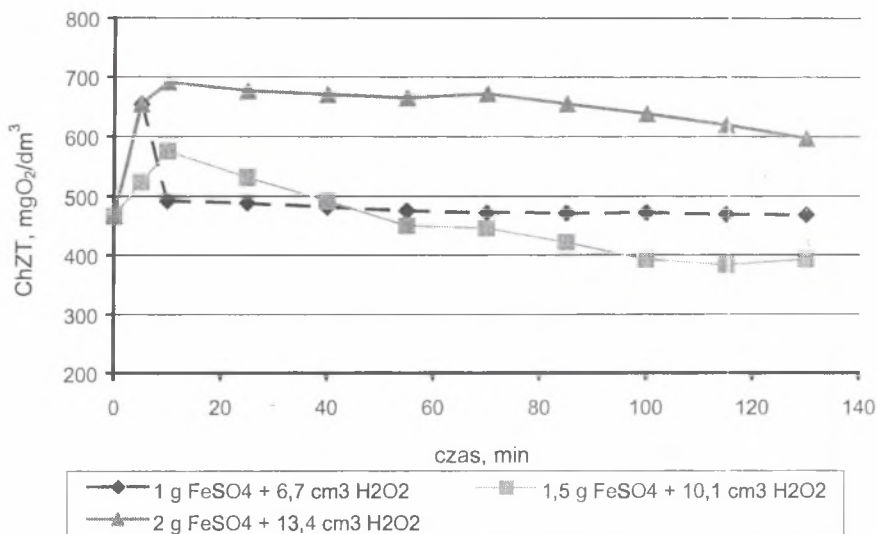
Rys. 8.13. Zmiany ChZT odcieków z Świętochłowic biologicznie oczyszczonych podczas reakcji Fentona

Fig. 8.13. COD changes of biological treated leachate from Świętochłowice during Fenton reaction

Średniemu 62-procentowemu usunięciu zanieczyszczeń organicznych z biologicznie oczyszczonych odcieków w trakcie klasycznej reakcji Fentona towarzyszyło powstawanie bardzo drobnej zawiesiny, która częściowo sedymentowała tworząc po godzinie osad w ilości 2 cm<sup>3</sup>/100 cm<sup>3</sup> próby. Pozostała po reakcji barwa wynosiła 350 mg Pt/dm<sup>3</sup>, a mętność 120 mg SiO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>.

Dużo gorsze rezultaty usunięcia ChZT uzyskano w wyniku koagulacji odczynnikiem Fentona bez korekty odczynu. Zastosowane dawki odczynnika, podobnie jak dla reakcji klasycznej przy pH=3, wynoszące 1; 1,5 i 2 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>, nie przyniosły tak dobrych rezultatów, jakie uzyskano dla odcieków surowych lub odcieków biologicznie oczyszczonych pochodzących z Siemianowic Śląskich. Dawki wynoszące 1 i 2 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> nie spowodowały żadnych istotnych zmian w ChZT oczyszczanych odcieków, a środkowa dawka, wynosząca 1,5 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>, pozwoliła jedynie na 16-procentowe obniżenie ChZT (rys. 8.14) powodując redukcję ChZT z wartości 467 do 392 mg/dm<sup>3</sup>. Typowe natomiast dla tego procesu były duże kłaczkowate zawiesiny, które po opadnięciu tworzyły osad w ilości średnio

14 cm<sup>3</sup>/100 cm<sup>3</sup> próby. W wyniku koagulacji barwa odcieków malała do 140 mg Pt/dm<sup>3</sup>, a mętność do 60 mg SiO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>.

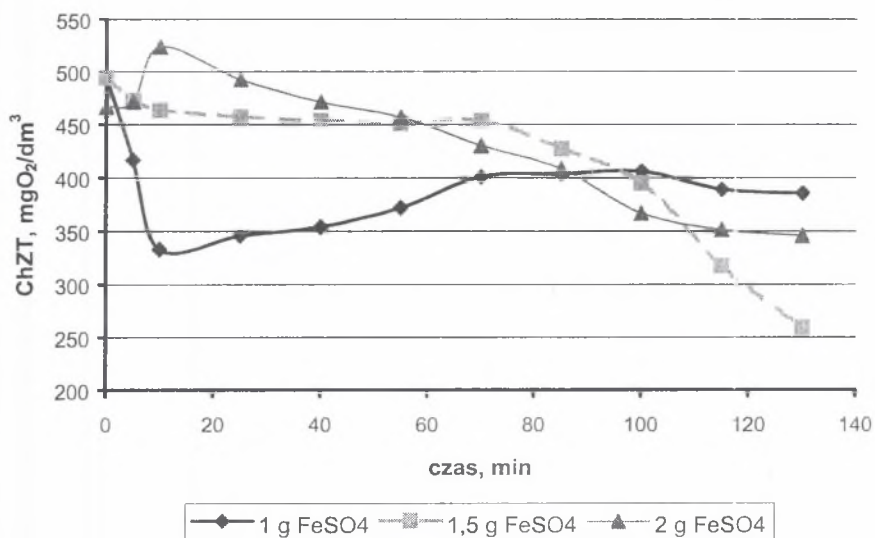


Rys. 8.14. Zmiany ChZT odcieków z Świętochłowic biologicznie oczyszczonych podczas reakcji z odczynnikiem Fentona bez korekty odczynu

Fig. 8.14. COD changes of biological treated leachate from Świętochłowice during Fenton reaction without pH correction

Napowietrzanie biologicznie oczyszczonych odcieków z Świętochłowic z siarczanem żelaza (II) przyniosło efekty porównywalne z rezultatami uzyskanymi w przypadku napowietrzania z siarczanem żelaza (II) odcieków surowych. Podobnie jak w przypadku klasycznego odczynnika Fentona optymalna dawka siarczanu żelaza (II) była znacznie niższa od dawki stosowanej dla odcieków surowych i wynosiła 1,5 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>. Efekt napowietrzania biologicznie oczyszczonych odcieków o ChZT wahającym się od 467 do 495 mg/dm<sup>3</sup> przedstawiono na rys. 8.15. W tym przypadku zastosowano dawkę optymalną – 1,5 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> oraz dla porównania dodatkowo dwie dawki różne od optymalnej – wyższą i niższą, wynoszące odpowiednio 2 g i 1 g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>. Początkowo największe usunięcie zanieczyszczeń obserwowano dla dawki 1g FeSO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>, ale po 130 minutach napowietrzania w przypadku dawki optymalnej uzyskano największy procent usunięcia ChZT, wynoszący 48 %, natomiast dla dawek niższej i wyższej obserwowano jedynie 22 i 26 % redukcji ChZT. W tym przypadku stężenie związków organicznych w oczyszczonych odciekach wynosiło dla dawki optymalnej 259 mg ChZT/dm<sup>3</sup> oraz 346 mg ChZT/dm<sup>3</sup> dla dawki wyższej i 385 mg ChZT/dm<sup>3</sup> dla dawki niższej. Średnia sprawność procesu wynosiła 47 %. Napowietrzaniu

biologicznie oczyszczonych odcieków z solami żelaza towarzyszyło powstawanie dużych kłaczków zawiesiny o dobrych własnościach sedymentacyjnych. Osad po sedymentacji zagęszczał się średnio do objętości  $6 \text{ cm}^3/100 \text{ cm}^3$  próby. Po napowietrzaniu obserwowano barwę oczyszczonych odcieków do  $800 \text{ mg Pt/dm}^3$  i mętność do  $200 \text{ mg SiO}_2/\text{dm}^3$ .



Rys. 8.15. Zmiany ChZT biologicznie oczyszczonych odcieków z Świętochłowic podczas napowietrzania z siarczanem żelaza (II)

Fig. 8.15. COD changes of biological treated leachate from Świętochłowice during aeration with ferrous sulphate

Efekty uzyskane za pomocą reakcji Fentona, przy oczyszczaniu odcieków po procesie biologicznym, są porównywalne z wynikami uzyskanymi przez Bae i współpracowników (Bae i in., 1997), którzy uzyskali 63-procentowe usunięcie ChZT przy dawce  $2.44 \text{ g FeSO}_4/\text{dm}^3$ . W przypadku oczyszczonych biologicznie odcieków pochodzących z Siemianowic Śląskich i Świętochłowic uzyskano odpowiednio 57- i 62-procentowe usunięcie zanieczyszczeń organicznych. Przy czym dawka dla odcieków siemianowickich była znacznie większa od dawki stosowanej przez wyżej wymienionych autorów, natomiast dawka stosowana dla odcieków świętochłowickich była niższa.

Efekty koagulacji odczynnikami Fentona w przypadku biologicznie oczyszczonych odcieków z Siemianowic, wyrażające się średnią 42-procentową redukcją ChZT, są porównywalne z literaturowymi rezultatami przypisywanymi koagulacji solami żelaza i glinu (Edeline, 1987; Amokrane i in., 1997; Rosik – Dulewska, 1999), które mieszczą się w bardzo szerokim zakresie 25 – 75-procentowej obniżki ChZT. Natomiast w przypadku odcieków

pochodzących z Świętochłowic można mówić o braku pozytywnych wyników w usuwaniu zanieczyszczeń, choć barwa i mętność odcieków w tym przypadku były niższe niż przy użyciu klasycznego odczynnika Fentona i napowietrzania z siarczanem żelaza (II).

#### 8.4. PORÓWNANIE SKUTECZNOŚCI REAKCJI FENTONA ORAZ NAPONIETRZANIA Z SIARCZANEM ŻELAZA

##### 8.4.1. Odcieki surowe

Porównując klasyczną reakcję Fentona, zachodzącą przy kwaśnym odczynie, z koagulacją odczynnikiem Fentona (bez korekty odczynu) i napowietrzaniem z siarczanem żelaza (II), w przypadku oczyszczania surowych odcieków wysypiskowych, należy stwierdzić, że klasyczna reakcja Fentona daje najlepsze rezultaty. Średnie usunięcie ChZT uzyskane w wyniku tej reakcji wynosiło w przypadku odcieków surowych pochodzących z Dąbrowy Górniczej 73 %, dla odcieków z Siemianowic Śląskich 74 %, a dla odcieków z Świętochłowic aż 83 % (tab. 8.1). Wyniki uzyskane dla koagulacji odczynnikiem Fentona oraz napowietrzania z siarczanem żelaza (II) nie były tak wysokie. W przypadku odcieków pochodzących z Dąbrowy Górniczej i Świętochłowic koagulacja odczynnikiem Fentona i napowietrzanie z siarczanem żelaza (II) dawały porównywalne rezultaty obniżenia zawartości zanieczyszczeń organicznych w odciekach. Koagulacja odczynnikiem Fentona i napowietrzanie z siarczanem żelaza (II) powodowały w odciekach z Dąbrowy Górniczej lepsze efekty, wynoszące odpowiednio 59 i 56 % obniżenia ChZT. Dla odcieków z Świętochłowic wyniki były nieco niższe i wynosiły dla koagulacji 42 %, a dla napowietrzania z siarczanem żelaza (II) 45 % redukcji ChZT. Natomiast odcieki pochodzące z Siemianowic Śląskich okazały się mniej podatne na koagulację odczynnikiem Fentona, która pozwalała jedynie na 33-procentowe obniżenie ChZT, podczas gdy napowietrzanie z siarczanem żelaza umożliwiało aż 61-procentową obniżkę zawartości związków organicznych w odciekach.

##### 8.4.2. Odcieki po biologicznym oczyszczeniu

Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z odcieków poddanych wcześniej biologicznemu oczyszczaniu dawało dobre rezultaty w przypadku klasycznej reakcji Fentona, dla której uzyskano 57-procentowe usunięcie ChZT z odcieków pochodzących z Siemianowic Śląskich i 62-procentowe usunięcie z odcieków z Świętochłowic (tab. 8.2). Napowietrzanie



z siarczanem żelaza (II) dało taki sam efekt w przypadku odcieków siemianowickich, powodując 58-procentową redukcję ChZT, natomiast w odciekach świętochłowickich uzyskano tylko 47-procentowe obniżenie stężenia związków organicznych. Koagulacja odczynnikiem Fentona dała najgorsze rezultaty, powodując odpowiednio w odciekach z Siemianowic 42 %, a w odciekach z Świętochłowic zaledwie 16 % redukcji ChZT.

#### **8.4.3. Skuteczność badanych procesów chemicznych**

Porównując uzyskane rezultaty widać, że klasyczna reakcja Fentona daje największy stopień usunięcia ChZT, ale jest metodą drogą ze względu na nadtlenuk wodoru wchodzący w skład odczynnika Fentona oraz na konieczność najpierw obniżania wartości odczynu środowiska reakcji, a następnie podnoszenia po procesie do wartości bliskich odczynowi obojętnemu zwykle za pomocą związków wapnia, co powoduje, obok dużych kosztów, znaczny wzrost substancji rozpuszczonych w oczyszczonych odciekach.

Nieco gorsze rezultaty uzyskano w przypadku napowietrzania odcieków z siarczanem żelaza (II). Usunięcie zanieczyszczeń organicznych było zwykle niższe o kilkanaście procent lub nawet nie różniło się wcale, jak miało to miejsce w przypadku biologicznie oczyszczonych odcieków z Siemianowic Śląskich, gdzie procent usunięcia ChZT był taki sam w przypadku reakcji Fentona i napowietrzania z siarczanem żelaza (II). Jedynie w przypadku surowych odcieków z Świętochłowic efekty uzyskane za pomocą napowietrzania z siarczanem żelaza (II) były znacznie niższe od wyników klasycznej reakcji Fentona (38 %). Niewiele gorszym rezultatom, uzyskiwanym przy napowietrzaniu odcieków z siarczanem żelaza (II), towarzyszą niższe koszty odczynników, gdyż nie stosuje się w tym przypadku drogiego nadtlenuk wodoru tylko sprężone powietrze, które jednocześnie wykorzystywane jest jako czynnik mieszający. Nie trzeba również prowadzić korekty odczynu, co również obniża koszty procesu. Wadą napowietrzania z siarczanem żelaza jest natomiast powstający osad w ilości większej niż ma to miejsce w przypadku reakcji Fentona oraz pienienie odcieków w początkowej fazie napowietrzania.

Rezultaty uzyskane przy koagulacji odczynnikiem Fentona wskazują na niewielką przydatność tego sposobu oczyszczania odcieków, zwłaszcza oczyszczonych biologicznie. W tym przypadku uzyskiwano najgorsze efekty usuwania ChZT w porównaniu z pozostałymi dwiema metodami. Porównywalne rezultaty z napowietrzaniem z siarczanem żelaza (II) otrzymano dla surowych odcieków z Dąbrowy Górniczej i Świętochłowic, ale trzeba pamiętać, że koagulacja odczynnikiem Fentona jest znacznie droższa od napowietrzania

z siarczanem żelaza (II) ze względu na wykorzystywany nadtlenek wodoru i dlatego nie jest w tym przypadku konkurencyjna w stosunku do napowietrzania z siarczanem żelaza. Jedyną zaletą koagulacji odczynnikiem Fentona jest bardzo dobre usunięcie barwy i mętności z odcieków w porównaniu z pozostałymi omawianymi sposobami oczyszczania. Efekt ten uzyskiwany był niezależnie od stopnia usunięcia zanieczyszczeń organicznych z odcieków.

Tabela 8.1

Efektywność chemicznych procesów oczyszczania odcieków surowych

Usunięcie ChZT, %						
Zastosowane procesy	Ocieki z wysypiska w Siemianowicach Śląskich					
	Zakres	Wartość średnia	Ilość pomiarów	Odchylenie standardowe	Wsp. zmienności	Poziom ufności
Reakcja Fentona z korektą pH do 3	72 - 78	74	6	2,7	3,6	2,2
Koagulacja odczynnikiem Fentona	29 - 37,5	33	10	2,9	8,8	1,8
Napowietrzanie z FeSO <sub>4</sub>	55 - 69,4	61	8	4,5	7,4	3,1
Zastosowane procesy	Ocieki z wysypiska w Dąbrowie Górniczej					
	Zakres	Wartość średnia	Ilość pomiarów	Odchylenie standardowe	Wsp. zmienności	Poziom ufności
Reakcja Fentona z korektą pH do 3	66 - 79,4	73	7	2	2,7	1,5
Koagulacja odczynnikiem Fentona	52,3 - 65	59	5	6,7	11,4	5,9
Napowietrzanie z FeSO <sub>4</sub>	53,8 - 57	56	6	2,2	3,9	1,8
Zastosowane procesy	Ocieki z wysypiska w Świętochłowicach					
	Zakres	Wartość średnia	Ilość pomiarów	Odchylenie standardowe	Wsp. zmienności	Poziom ufności
Reakcja Fentona z korektą pH do 3	70,7 - 93	83	6	11,2	13,5	9
Koagulacja odczynnikiem Fentona	23,2 - 65	42	7	19,5	46,4	14,4
Napowietrzanie z FeSO <sub>4</sub>	41 - 47	45	4	2,6	5,8	2,5

Efektywność chemicznych procesów oczyszczania odcieków  
biologicznie oczyszczonych

Usunięcie ChZT, %						
Zastosowane procesy	Odcieki z wysypiska w Świętochłowicach					
	Zakres	Wartość średnia	Ilość pomiarów	Odchylenie standardowe	Wsp. zmienności	Poziom ufności
Reakcja Fentona z korektą pH do 3	60,7 – 64,1	62	4	1,6	2,6	1,6
Koagulacja odczynnikiem Fentona	14,8 – 18,3	16	4	1,6	10	1,6
Napowietrzanie z FeSO <sub>4</sub>	46,8 – 48	47	4	0,5	1	0,5
Zastosowane procesy	Odcieki z wysypiska w Siemianowicach Śląskich					
	Zakres	Wartość średnia	Ilość pomiarów	Odchylenie standardowe	Wsp. zmienności	Poziom ufności
Reakcja Fentona z korektą pH do 3	45 - 65	57	4	9	15,8	8,8
Koagulacja odczynnikiem Fentona	36 - 47	42	4	4	9,5	3,5
Napowietrzanie z FeSO <sub>4</sub>	51 - 62	58	4	5	8,6	4,9

## 9. DOCZYSZCZANIE ODCIEKÓW TECHNIKAMI MEMBRANOWYMI

W wyniku biologicznego oczyszczania odcieków można z nich usunąć prawie całkowicie azot najpierw go utleniając z postaci amonowej do azotanów i azotynów poprzez biologiczną denitryfikację, a następnie powstałe utlenione formy azotu redukując w procesie biologicznej denitryfikacji, wspomaganej zewnętrznym źródłem węgla organicznego, do wolnego azotu gazowego i w ten sposób usuwając go z odcieków. Pozostały w oczyszczonych biologicznie odciekach azot zwykle nie przekracza dopuszczalnych normą stężeń lub jest bardzo bliski wartości dopuszczalnej, wynoszącej dla azotu amonowego 6 mg N-NH<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> i azotu ogólnego 30 mg N/dm<sup>3</sup>.

Natomiast skuteczność biologicznego usuwania zanieczyszczeń organicznych z odcieków jest bardzo różna i zależy od ich podatności na biodegradację. W przypadku odcieków o dużej zawartości substancji refrakcyjnych ( $BZT_5/ChZT < 0,3$ ) po biologicznym oczyszczaniu, uzupełnionym chemicznym usuwaniem zanieczyszczeń organicznych z wykorzystaniem reakcji Fentona lub napowietrzania z siarczanem żelaza (II), można uzyskać stężenia zanieczyszczeń organicznych mieszczące się w przedziale 570-950 mg ChZT/dm<sup>3</sup>. Z odcieków o znacznej podatności zanieczyszczeń organicznych na biodegradację ( $BZT_5/ChZT > 0,5$ ), stosując te same metody, można usunąć dużo większe ilości zanieczyszczeń organicznych, osiągając w oczyszczonych odciekach stężenia mieszczące się w zakresie 180-260 mg ChZT/dm<sup>3</sup>. W jednym i w drugim przypadku stężenia związków organicznych w oczyszczonych odciekach, wyrażone jako ChZT, nie spełniają wymaganych norm (Rozp. Min. Ochr. Środ., 1991), chociaż w przypadku odcieków o znacznej podatności na biodegradację zbliżają się do dopuszczalnej wartości 150 mg ChZT/dm<sup>3</sup>. W związku z tym, aby móc oczyszczone biologicznie odcieki odprowadzać do odbiornika, muszą zostać dodatkowo doczyszczane. Doczyszczanie jest też konieczne z powodu zanieczyszczeń mineralnych nie usuniętych w procesach biologicznych i chemicznych, takich jak: chlorki, siarczany oraz żelazo pozostałe po procesach chemicznego oczyszczania (Bohdziewicz i in., 1999).

Jedną z metod skutecznego doczyszczania odcieków jest odwrócona osmoza, która pozwala uzyskać w permeacie bardzo niskie stężenia wszystkich zanieczyszczeń tak organicznych, jak i mineralnych, w tym metali ciężkich. Skuteczność odwróconej osmozy jest tak duża, że można z procesu oczyszczania odcieków wyeliminować chemiczne oczyszczanie, poddając bezpośrednio odwróconej osmozie odcieki biologicznie oczyszczone. W celu zabezpieczenia membran osmotycznych można zastosować po stopniu biologicznym ultrafiltrację, aby zatrzymać zawiesinę i ochronić membrany osmotyczne przed foulingiem.

Efekty doczyszczania za pomocą ultrafiltracji i odwróconej osmozy odcieków biologicznie oczyszczonych przedstawiono w tabeli 9.1.

Efekty doczyszczania odcieków z Dąbrowy Górniczej za pomocą ultrafiltracji  
i odwróconej osmozy

Parametr	Jednostka	Odcieki oczyszczone biologicznie	Odcieki po oczyszczeniu biologicznym i ultrafiltracji		Odcieki po biologicznym oczyszczeniu, ultrafiltracji i odwróconej osmozie	
			Wartość	Wartość	Stopień redukcji, %	Wartość
Odczyn	pH	8,6	8,8		7,4	
ChZT	mg/dm <sup>3</sup>	1660	846	49,0	56	93,4
Chlorki	mg/dm <sup>3</sup>	1001	1360	0,0	120	91,2
Żelazo	mg/dm <sup>3</sup>	8,23	0,15	98,2	0,08	46,7
Cynk	mg/dm <sup>3</sup>	2,87	0,26	90,9	0,21	19,2
Kadm	mg/dm <sup>3</sup>	0,05	ślad	≈ 100,0	ślad	
Miedź	mg/dm <sup>3</sup>	26,72	1,99	92,6	ślad	≈ 100,0

Przedstawione wyniki wskazują, że sama ultrafiltracja zastosowana po biologicznym oczyszczeniu poprawia jakość oczyszczonych odcieków, ale dalej nie spełniają one dopuszczalnych wartości (Rozp. Min. Ochr. Środ., 1991), gdyż stężenia zanieczyszczeń organicznych oraz chlorków i miedzi w nich są wyższe od dopuszczalnych (150 mg ChZT/dm<sup>3</sup>, 1000,0 mg Cl/dm<sup>3</sup> i 0,5 mg Cu/dm<sup>3</sup>).

Natomiast zastosowanie dodatkowo po procesie biologicznym i ultrafiltracji odwróconej osmozy z wykorzystaniem płaskiej membrany osmotycznej z octanu celulozy (Bohdziewicz i in., 1999) pozwoliło uzyskać stężenia oznaczanych parametrów mieszczące się w granicach wartości dopuszczalnych (Rozp. Min. Ochr. Środ., 1991). Oprócz usunięcia mineralnych zanieczyszczeń uzyskano również bardzo duże usunięcie refrakcyjnych substancji organicznych, które pozostały w odciekach po procesie biologicznego oczyszczenia oraz ultrafiltracji.

## 10. PODSUMOWANIE

W początkowej części badań określono skład odcieków pochodzących z trzech składowisk odpadów komunalnych w Siemianowicach Śląskich, Dąbrowie Górniczej i Świętochłowicach. Skład odcieków z Dąbrowy Górniczej nie może służyć do porównań i uogólnień, gdyż w okresie, kiedy badania były prowadzone, składowisko miało poważne kłopoty eksploatacyjne. Natomiast wyniki badań odcieków z dwu prawidłowo eksploatowanych składowisk w Siemianowicach Śl. oraz w Świętochłowicach wykazały, że w obu przypadkach wartości wskaźników zanieczyszczeń odcieków odbiegały od przedstawianych w literaturze, gdzie mówi się o odmiennym składzie odcieków pochodzących z młodych i starych składowisk. W obu przypadkach, zarówno dla składowiska w Siemianowicach Śląskich, które w okresie prowadzonych badań zaliczane było do wysypisk młodych, jak i dla składowiska w Świętochłowicach, które ze względu na przeszło pięcioletni okres eksploatacji zaliczane było już do wysypisk starych, skład odcieków charakteryzował się wartościami wskaźników zanieczyszczeń typowymi zarówno dla młodych, jak i starych składowisk. Stan taki spowodowany był najprawdopodobniej sposobem eksploatacji wysypisk, w tym recyrkulacją nieoczyszczonych odcieków na składowisko oraz gromadzeniem odcieków z wszystkich sektorów (starych i nowych) wysypiska w jednym zbiorniku retencyjnym, co powodowało ich uśrednienie i nietypowy skład. Fakt ten należy uznać za dowód na to, że skład odcieków z danego wysypiska jest bardzo trudny do przewidzenia i każdorazowo wymaga badań, a dane literaturowe mogą służyć jedynie jako dalekie przybliżenie.

Oceniając toksyczność odcieków w stosunku do niezaadaptowanej biocenozy osadu czynnego stwierdzono, że we wszystkich przypadkach odcieki nie powodowały inhibicji mikroorganizmów, a w przypadku, gdy w odciekach znajdowały się zanieczyszczenia organiczne podatne na rozkład biologiczny, obserwowano natychmiastową inicjację ich rozkładu przez populację osadu czynnego. Wyniki te mają istotne znaczenie ze względu na bardzo częste obecnie w Polsce przypadki oczyszczania niepodczyszczonych wcześniej odcieków na oczyszczalniach ścieków bytowo-gospodarczych, gdzie dochodzi do kontaktu odcieków z niezaadaptowaną biomasą mikroorganizmów. Należy jednak wziąć pod uwagę, że kierowanie niepodczyszczonych wcześniej odcieków na oczyszczalnię ścieków bytowo-gospodarczych nie powinno mieć miejsca i uważane jest za niezgodne z obecnym stanem

techniki. Stanowisko takie wynika z obecności w odciekach bardzo dużych stężeń azotu amonowego, dochodzących często nawet do  $1000 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{dm}^3$ , które mogą w sposób istotny zakłócić przebieg nityfikacji w oczyszczalni, a ponadto będą wymagały dodatkowego, zewnętrznego źródła węgla organicznego w celu przeprowadzenia pełnej denityfikacji. Dodatkowo zawarte w odciekach refrakcyjne związki organiczne, których zawartość w odciekach rośnie wraz z wiekiem wysypiska, nie będą rozkładane w oczyszczalni ścieków bytowo-gospodarczych, a jedynie ulegną rozcieńczeniu, gdyż do ich usunięcia wymagane jest zastosowanie dodatkowo procesów fizyczno-chemicznych, na ogół nie stosowanych na tego typu oczyszczalniach. Dodatkowy problem stanowią zawarte w odciekach jony metali ciężkich, które zatrzymane w osadach ściekowych będą utrudniały wykorzystanie przyrodnicze i rolnicze osadów. Z tego względu przeprowadzono badania oczyszczania odcieków, pochodzących z wysypisk odpadów komunalnych, gdzie skoncentrowano się na usuwaniu podstawowych ich zanieczyszczeń - substancji organicznych (ChZT) oraz związków azotu poprzez zastosowanie skojarzonych procesów biologicznych i chemicznych.

Przebadano skuteczność pięciu systemów biologicznego oczyszczania:

- klasycznego osadu czynnego,
- osadu czynnego sprzężonego z modułem ultrafiltracyjnym (system biomembranowy),
- złoża tarczowego,
- systemu z denityfikacją osadu recykulowanego i mikroorganizmami immobilizowanymi na nośniku ruchomym,
- systemu z denityfikacją wyprzedzającą i mikroorganizmami immobilizowanymi na nośniku ruchomym.

Oprócz klasycznego osadu czynnego, jako rozwiązania tradycyjnego, wybrano osad czynny zespolony z modułem ultrafiltracyjnym ze względu na możliwość zastosowania w takim systemie wysokiego stężenia biomasy, pozwalającego na prowadzenie procesu oczyszczania przy dużych obciążeniach ładunkiem zanieczyszczeń. Ponadto jest to rozwiązanie nowoczesne i coraz częściej stosowane w oczyszczaniu ścieków odpornych na biodegradację. Pozostałe trzy wybrane systemy wykorzystują biomasę immobilizowaną na podłożu stałym (złoża tarczowe) i na nośniku ruchomym. Mikroorganizmy immobilizowane zmieniają swoje cechy w stosunku do organizmów wolno pływających i stają się bardziej odporne na wahania składu oczyszczanych ścieków oraz odporniejsze na substancje

toksyczne. Dodatkowo immobilizacja pozwala na zwiększenie stężenia biomasy i przez to na intensyfikację prowadzonego procesu.

W celu usunięcia z odcieków refrakcyjnych związków organicznych przebadano skuteczność reakcji Fentona i jej modyfikacji oraz metodę napowietrzania odcieków z siarczanem żelaza (II).

Na podstawie wymienionych badań stwierdzono, że technologia oczyszczania odcieków powinna być odmienna w zależności od podatności na biodegradację występujących w nich zanieczyszczeń organicznych. Podatność tę określono stosunkiem  $BZT_5/ChZT$ .

Dla odcieków o wysokiej zawartości związków organicznych biologicznie rozkładalnych ( $BZT_5/ChZT \geq 0,5$ ) zaproponowano trzy systemy biologicznego oczyszczania – system biomembranowy, złożo tarczowe oraz system z denitryfikacją wyprzedzającą z mikroorganizmami immobilizowanymi na nośniku ruchomym. Po każdym z tych systemów proponuje się zastosowanie dodatkowo (w celu usunięcia pozostałych azotynów i azotanów) denitryfikującego osadu czynnego z zewnętrznym źródłem węgla organicznego i końcową fazę reakeracji (rys. 10.1). Odrzucono natomiast system z denitryfikacją osadu recykulowanego i mikroorganizmami immobilizowanymi na nośniku ruchomym jako mniej wydajną odmianę systemu z denitryfikacją wyprzedzającą.

Spośród zaproponowanych trzech ciągów biologicznego oczyszczania odcieków o  $BZT_5/ChZT \geq 0,5$ , przedstawionych na rysunku 10.1, najlepsze efekty pod względem usuwania zanieczyszczeń organicznych oraz azotu można uzyskać stosując ruchomy nośnik mikroorganizmów oraz denitryfikację wyprzedzającą jako pierwszy etap biologicznego oczyszczania. Pozostałe dwa systemy wykorzystujące złożo tarczowe oraz osad czynny zespolony z modułem ultrafiltracyjnym dały nieco gorsze rezultaty, ale również nadają się do zastosowania w praktyce. Na uwagę zasługuje zwłaszcza złożo tarczowe jako rozwiązanie bardzo tanie i najłatwiejsze w eksploatacji.

Dla układu z denitryfikacją wyprzedzającą i układu biomembranowego wyznaczono wpływ składu odcieków surowych, wyrażonego stosunkiem  $BZT_5/ChZT_0$ , na jakość odpływu, określoną jako  $ChZT_e/ChZT_0$ . Udowodniono, że przy wieku osadu mieszczącym się w zakresie od 12 do 14 dni dla odcieków charakteryzujących się stosunkiem  $BZT_5/ChZT_0$ , wynoszącym 0,58-0,6, uzyskuje się najlepszą jakość odcieków oczyszczonych, wyrażoną najniższą wartością stosunku  $ChZT_e/ChZT_0$ . Natomiast dla odcieków o wyższej zawartości biodegradowalnych związków organicznych, wyrażonej stosunkiem  $BZT_5/ChZT_0$  większym od 0,6, konieczne jest wydłużenie wieku osadu.



Kolejnym etapem biologicznego oczyszczania w każdym z proponowanych ciągów jest denitryfikacja pozostałych po pierwszym etapie azotynów i azotanów. Można ją z powodzeniem prowadzić wykorzystując osad czynny i zewnętrzne źródło węgla organicznego, którego zużywana ilość będzie zależała od wybranego rozwiązania w pierwszym etapie. Najmniejsze ilości węgla organicznego będą wymagane w przypadku denitryfikacji wyprzedzającej i mikroorganizmów immobilizowanych na nośniku ruchomym. Każdy z ciągów biologicznych powinien kończyć się komorą napowietrzania osadu czynnego o krótkim czasie zatrzymania w celu utlenienia resztkowych ilości azotynów, nie zredukowanych do wolnego azotu gazowego oraz w celu napowietrzenia osadu i wydmuchania wolnego azotu z kłaczków osadu, co przeciwdziała wynoszeniu kłaczków w osadniku wtórnym i zapobiega samorzutnej denitryfikacji.

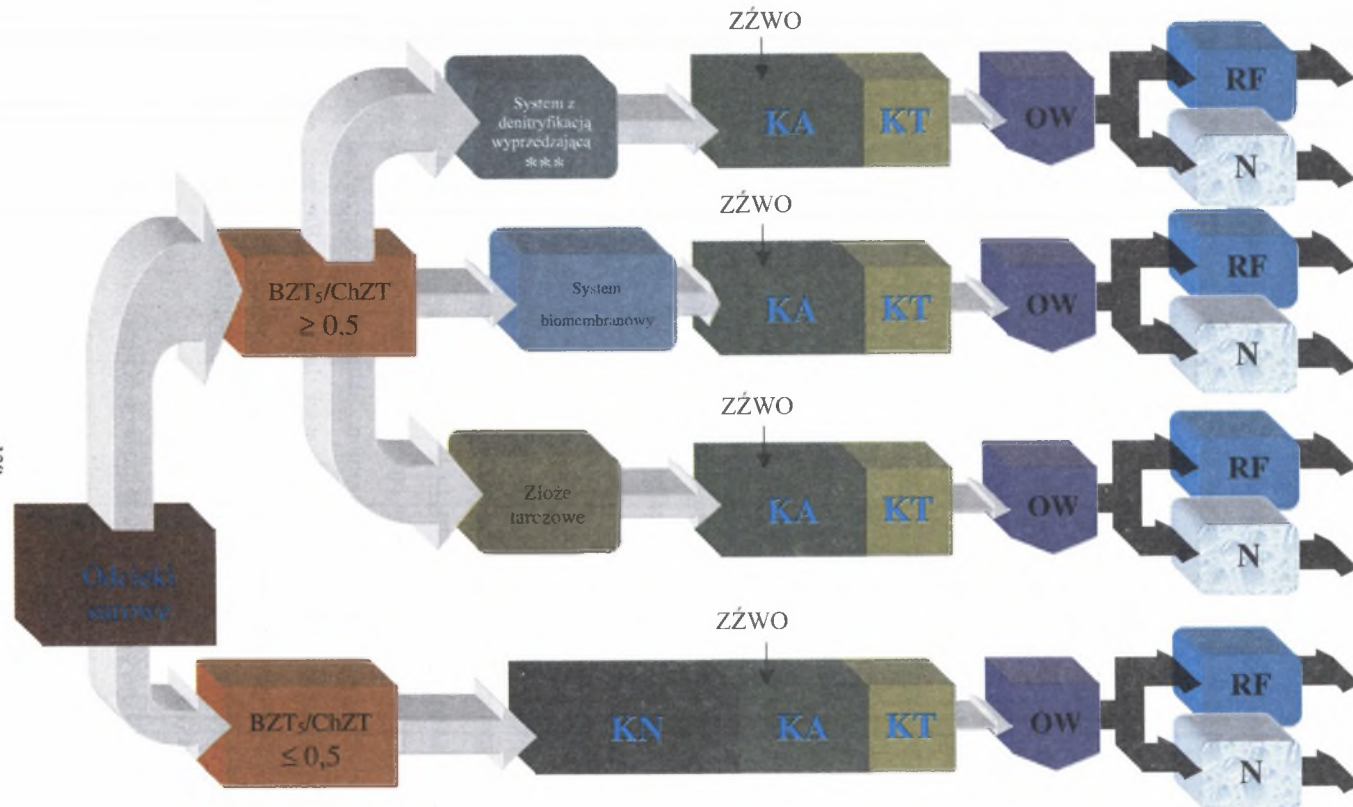
Po biologicznym oczyszczaniu odcieków, zawierających zanieczyszczenia organiczne podatne na biologiczny rozkład, uzyskuje się zmniejszenie ChZT oraz prawie całkowite usunięcie azotu. W celu usunięcia refrakcyjnych związków organicznych zaproponowano ich utlenianie odczynnikiem Fentona lub napowietrzanie z siarczanem żelaza (II). Utlenianie za pomocą reakcji Fentona okazało się metodą skuteczniejszą od napowietrzania z siarczanem żelaza (II) w przypadku odcieków o dużej zawartości związków organicznych podatnych na biodegradację i dawało w usuwaniu ChZT rezultaty średnio o piętnaście procent lepsze. Podejmując decyzję co do wyboru sposobu usuwania związków refrakcyjnych należy jednak wziąć pod uwagę, że koszt reakcji Fentona jest dużo wyższy od napowietrzania z siarczanem żelaza (II) przede wszystkim ze względu na konieczność użycia nadtlenu wodoru oraz początkowe zakwaszenie środowiska, a następnie jego zobojętnianie.

Zaproponowane sposoby oczyszczania odcieków o wysokiej zawartości związków organicznych podatnych na biodegradację nie pozwalają na odprowadzenie oczyszczonych odcieków bezpośrednio do wód lub ziemi. Taką możliwość daje jedynie zastosowanie ciągu biologicznego oczyszczającego wykorzystującego ruchomy nośnik mikroorganizmów z denitryfikacją wyprzedzającą jako pierwszy etap, zakończony utlenianiem zanieczyszczeń refrakcyjnych w reakcji Fentona. Ocieki oczyszczone pozostałymi metodami mogą zostać bezpiecznie odprowadzone do oczyszczalni ścieków lub poddane doczyszczeniu technikami membranowymi, np. poddane ultrafiltracji i odwróconej osmozie, co następnie pozwoli na ich odprowadzenie do środowiska.

Osobne zagadnienie stanowią ocieki o niskiej podatności na biodegradację ( $BZT_5/ChZT \leq 0,5$ ). W tym przypadku proponowana część biologiczna ciągu oczyszczania jest znacznie

krótsza (rys. 10.1). Jedynym zadaniem części biologicznej jest usunięcie azotu oraz bardzo małych ilości zanieczyszczeń organicznych podatnych na rozkład biologiczny. Dlatego wystarczające jest wykorzystanie klasycznego osadu czynnego z fazą tlenową na początku oraz denitryfikacją wtórną, opartą na zewnętrznym źródle węgla organicznego. Podobnie jak w poprzednich ciągach biologicznych konieczne jest zastosowanie przed osadnikiem wtórnej fazy napowietrzania osadu czynnego. Po części biologicznej w odciekach pozostają nadal duże ilości refrakcyjnych związków organicznych, do usunięcia których można wykorzystać droższą reakcję Fentona lub napowietrzanie z siarczanem żelaza (II). W przypadku badanych odcieków skuteczność obu tych sposobów okazała się taka sama. Z tego względu napowietrzanie z siarczanem żelaza (II) jest korzystniejsze jako rozwiązanie tańsze. Tak oczyszczone odcieki można bezpiecznie wprowadzić do kanalizacji i oczyszczać w oczyszczalni ścieków bytowo-gospodarczych lub poddać procesom membranowym w celu bezpośredniego odprowadzenia do środowiska.

Podsumowując można stwierdzić, że wykonane badania wykazały możliwość skutecznego oczyszczania odcieków za pomocą skojarzonych procesów biologicznych i chemicznych. Dla odcieków o  $BZT_5/ChZT > 0,5$  najlepsze wyniki uzyskano w systemie, w którym biologiczną część stanowił proces osadu czynnego z denitryfikacją wyprzedzającą i zastosowaniem immobilizowanych na ruchomym nośniku mikroorganizmów oraz dodatkową denitryfikacją wtórną z zastosowaniem zewnętrznego źródła węgla organicznego. W stopniu tym uzyskuje się prawie całkowite usunięcie azotu oraz znaczną redukcję zanieczyszczeń organicznych. Natomiast dla odcieków o  $BZT_5/ChZT < 0,5$ , ze względu na małą ilość biologicznie rozkładalnych związków organicznych, podobne efekty uzyskać można w klasycznym układzie osadu czynnego z denitryfikacją wtórną i zewnętrznym źródłem węgla organicznego. Usunięcie pozostałych po procesie biologicznym organicznych związków refrakcyjnych uzyskać można za pomocą procesu Fentona lub napowietrzania z siarczanem żelaza (II). Ten pierwszy proces chemiczny jest drogi, ale skuteczny – oczyszczone odcieki odpowiadają wymaganiom aktualnych rozporządzeń, dotyczących odprowadzania oczyszczonych ścieków do wód lub ziemi. Bardziej ekonomicznie opłacalnym sposobem oczyszczania odcieków, ale jedynie do stopnia pozwalającego na odprowadzanie ich do kanalizacji ogólnospławnej, jest opatentowany proces napowietrzania z siarczanem żelaza (II).



Rys. 10.1. Możliwe warianty oczyszczania odcieków wysypiskowych (\*\*\*) – biomasa immobilizowana na nośniku ruchomym, ZŻWO – zewnętrzne źródło węgla organicznego, KA – komora anoksyjna osadu czynnego, KT – komora tlenowa osadu czynnego, KN – komora nityfikacji osadu czynnego, OW – osadnik wtórny, RF – reakcja Fentona, N – napowietrzanie z  $FeSO_4$ )

Fig. 10.1. Possibilities of landfill leachate treatment (\*\*\*) - biomass immobilized on suspended carrier, ZŻWO – external source of organic carbon, KA – anoxic chamber of activated sludge, KN – nitrification chamber of activated sludge, OW – secondary clarifier, RF – Fenton's reaction, N – aeration with ferrous sulphate)

## LITERATURA

- Aleksandrowicz I., Walery M. (1997). Gospodarowanie odciekami na wysypiskach odpadów komunalnych. Mat. Konf. IX Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej „Problemy gospodarki wodno-ściekowej w regionach rolniczo-przemysłowych”. Rajgród, str. 405-412.
- Amokrane A., Comel C., Veron J. (1997). Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Wat. Res.*, 31(11), 2775-2782.
- Anthonisen A.C., Loehr R.C., Prakasam T.B.S., Srinath E.G. (1976). Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. WPCF*, 48 (5), 835 – 852.
- Bachmann I. (1996). Zum Abbauverhalten chlorierter organischer Verbindungen in wässriger Lösung bei der UV/oxidationsmittelbehandlung. *GWA*, 155, Aachen.
- 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.
- Bae J-H., Kim S-K., Chang H-S. (1997). Treatment of landfill leachates: ammonia removal via nitrification and denitrification and further COD reduction via Fenton's treatment followed by activated sludge. *Wat. Sci. Tech.*, 36(12), 341-348.
- Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K. (1997). Techniki membranowe w ochronie środowiska. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Bohdziewicz J., Bodzek M., Surmacz-Górska J. (1999). Application of pressure-driven membrane techniques to biological treatment of landfill leachate. *EURO-MEMBRANE'99 proceedings*. Leuven (B), pp. 540-541.
- Brack W., Rottler H., Frank H. (1998). Volatile fractions of landfill leachates and their effect on *Chlamydomonas Reinhardtii*: in vivo chlorophyll a fluorescence. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(10), 1982-1991.
- Bretschneider H., Löcher K. (1993). *Taschbuch der Wasserwirtschaft*. Paul Parey, Hamburg/Berlin.
- Chianese A., Ranauro R., Verdone N. (1999). Treatment of landfill leachate by reverse osmosis. *Wat. Res.*, 33(3), 647-652.

- 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.
- Diehl K., Hagendorf U. (1998). *Datensammlung Bioteste – Erhebungen, Bewertung, Empfehlungen. Texte 9*, Umweltbundesamt, Berlin.
- Dojlido J.R. (1995). *Chemia wody*. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok.
- Doré M., Chramosta N., Karpel Vel Leitner N., De Laat J. (1992). Overview of oxidation by ozone/ultraviolet lamp and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The proceedings of IWSA-AWWA Conf. Advanced Oxidation Processes. Miami, Florida (USA), pp.1-14.
- Dymaczeński Z., Oleszkiewicz J., Sozański M. (red.) (1997). *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków. PZITS i LEM*, Poznań.
- Eckenfelder W.W., Grau P. (1992). *Activated sludge process design and control: theory and practice*. Technomic, Lancaster, Basel.
- Edeline F. (1987). L'épuration des lixiviats de décharge. *Tribune de l'eau*, 566/6, 57-65.
- Ghyoot W., Verstraete W. (2000). Reduced sludge production in a two – stage membrane assisted bioreactor. *Wat. Res.*, 34 (1), 205 – 215.
- Greinert H., Jędrzak A., Drab M. (1988). Wpływ wysypiska odpadów komunalnych Zielonej Góry na wybrane elementy środowiska. *Archiwum Ochrony Środowiska*, 3/4, 155-173.
- Guittonneau S., De Laat J., Duguet J.P., Bonnel C., Doré M. (1990). Oxidation of parachloronitrobenzene in dilute aqueous solution by O<sub>3</sub> + UV and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV: a comparative study. *Ozone Science Engineering*, 12(1), 73-94.
- GUS (1999). *Ochrona Środowiska 1999 – informacje i opracowania statystyczne*. Zakład Wydawnictw Statystycznych, Warszawa.
- Harrington D.W., Maris J.P. (1986). The treatment of leachates: a UK perspective. *Wat. Pollut. Control*, 45-56.
- Hartmann L. (1996). *Biologiczne oczyszczanie ścieków*. Wyd. Instalator Polski, Warszawa.
- Hellinga C., Schellen A.A.J.C., Mulder J.W., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. (1998). The Sharon process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium – rich waste water. *Wat. Sci. Tech.*, 37 (9), 135 – 142.
- Henry J.G., Prasad D, Young H. (1987). Removal of organics from leachates by anaerobic filter. *Wat. Res.*, 21(11), 1395-1399.
- Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Koziorowski B. (1976). *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Arkady, Warszawa.

- Hippen A., Helmer C., Kunst S., Rosenwinkel K.-H., Seyfried C.F. (1999). Sludge liquor treatment with aerobic deamonification. The proceedings of 3<sup>rd</sup> International Conference "WASTEWATER'99". Teplice, Czech Republic, pp. 97-104.
- Holz F., Weber B. (1990). Sickerwasser-Behandlung: Vorteil der biologischen Vorbehandlung von Deponiesickerwasser für den Umkehrosmose-Process. GWF- Das Gas- und Wasserfach, 131(9), 461-466.
- 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.
- Imai A., Iwami N., Matsushige K., Inamori Y., Sudo R. (1983). Removal of refractory organics and nitrogen from landfill leachate by the microorganism-attached activated carbon fluidized bed process. Wat. Res., 17(), 143-145.
- Iwai S., Kitao T. (1994). Wastewater treatment with microbial films. Technomic, Lancaster, Basel.
- Iwami N., Imai A., Inamori Y., Sudo R. (1992). Treatment of a landfill leachate containing refractory organics and ammonium nitrogen by the microorganism attached activated carbon fluidized bed. Wat. Sci. Tech., 26(9-11), 1999-2002.
- Jędrzak A. (1993). Ilość i skład chemiczny odcieków z wysypisk. Mat. Konf. III Konferencji Szkoleniowej „Budowa bezpiecznych składowisk odpadów”. Wisła, str. 49-60.
- 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.
- Kang S.-F., Chang H.-M. (1997). Coagulation of textile secondary effluents with Fenton's reagent. Wat. Sci. Tech., 36(12), 215-222.
- Keramchemie GmbH (1995). Multi-stage leachate treatment plant for a landfill site in Germany. Waste Management and Recycling International, pp. 73-74.
- 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.
- Kim S.-M. (1997). Untersuchungen zur Abwasserreinigung mit Hilfe des Photo-Fenton-Prozesses. Cutec-Schriftenreihe-31, Clausthal.
- Kim S.-M., Geissen S.-U., Vogelpohl A. (1997). Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. Wat. Sci. Tech., 35(4), 239-248.

- Klimiuk E., Kulikowska D. (1999). Oczyszczanie odcieków z wysypisk metodą osadu czynnego w reaktorach SBR. *Biotechnologia*, 2(45), 190-202.
- Kowal A.L. (red.) (1996). *Odnova wody. Podstawy teoretyczne procesów*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Kowal A.L., Świderska-Bróz M. (1997). *Oczyszczanie wody*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław.
- Kuo W.G. (1992). Decolorizing Dye Wastewater with Fenton's Reagent. *Wat.Res.*, 26(7), 881-886.
- Leitzke O. (1993). Chemische Oxidation mit Ozon und UV-Licht unter einem Druck von 5 bar absolut und Temperaturen zwischen 10 und 60 °C. *Wasser-Abwasser gwf*, 134(4), 202-207.
- 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.
- Maehlum T. (1995). Treatment of landfill leachate in on-site lagoons and constructed wetlands. *Wat. Sci. Tech.*, 32(3), 129-135.
- Martienssen 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.
- Membrany i techniki membranowe – nazewnictwo polskie cz. 1; Ciśnieniowe techniki separacyjne. (1991). *Polimery*, 36, 158 – 162.
- Metcalf and Eddy (1991). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. 3<sup>rd</sup> ed. McGraw-Hill, Inc., NewYork.
- Miksch K. (1985a). Auswahl einer optimalen Methodik für die Aktivitätsbestimmung des Belebtschlammes. *Vom Wasser*, 64, 187-198.
- Miksch K. (1985b). The influence of TTC – concentration on the determination of the activity of activated sludge. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 12, 67 – 73.
- Miksch K. (1985c). Biochemische Bewertungsmethoden der Belebtschlammaktivität. *Gewässerschutz – Wasser – Abwasser*, 62, 509 – 532.
- Miksch K. (1988). Auswahl der Inkubationszeit bei Bestimmung der Belebtschlammaktivität mit Hilfe des TTC – Tests. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 16, 607 – 615.

- Miksch K., Schürmann B. (1988). Toxizitätsbestimmung von Zinksulfat, Kupfersulfat und Phenol anhand verschiedener Methoden. *Z. Wasser – Abwasser – Forsch.* 21, 193 – 198.
- Miksch K. (1995). *Biotechnologia Środowiskowa. Biblioteczka Fundacji Ekologicznej Silesia*, t. X, Katowice.
- Nedwell D.B., Reynolds P.J. (1996). Treatment of landfill leachate by methanogenic and sulphate-reducing digestion. *Wat. Res.*, 30(1), 21-28.
- 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.
- Pfister S. (1999). Feno treatment of stormwater overflows. Documentation of Liquid Wastes Section 11<sup>th</sup> European Sewage and Refuse Symposium as a part of IFAT. Munich, pp. 125-139.
- Pfister S., Ohse A., Winter J. (1997). Weitergehende Mischwasserbehandlung durch Fentons Reagenz. *Korrespondenz Abwasser*, 1, 67-79.
- Pleczyński J. (1999). Ocieki wysypiskowe – zagrożeniem i zanieczyszczeniem wód podziemnych. *Przegląd Komunalny*, 7-8(94-95), 31-33.
- Richard D. (1996). Traitement des lixiviats par voie physico-chimique. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 189, 40-42.
- Robinson H. (1999). Exporting waste expertise. *Water* 21, Sept-Oct., 35-36.
- Rosik-Dulewska Cz. (1999). *Podstawy gospodarki odpadami*. Wydawnictwo Ekoinżynieria, Lublin.
- Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 roku w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi.
- Schalk I., Timm C., Ringe H. (1999). Weitergehende Sickerwasserreinigung mit Membranbiologie und Nanofiltration – Betriebsergebnisse der Zentraldeponie Lüneburg. *Korrespondenz Abwasser*, 46(8), 1253-1258.
- Schrab G.E., Brown K.W., Donnelly K.C. (1993). Acute and genetic toxicity of municipal landfill leachate. *Water, Air and Soil Pollution*, 69, 99-112.
- 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.
- Skalmowski K. (red.) (1999). *Poradnik gospodarowania odpadami*. Wydawnictwo Verlag Dashöfer, Warszawa.



- 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.
- Staab K.F., Eichberger M., Zwickl S. (1999). Deponiesickerwasser-Behandlung auf der Sonderabfalldeponie Billigheim. *Entsorgungs Praxis*, 5, 38-41.
- Steensen M. (1993). Removal of non-biodegradable organics from leachate by chemical oxidation. SARDINIA'93 proceedings of 4<sup>th</sup> International Landfill Symposium. CISA, Cagliari (I), pp. 945-958.
- Steensen M. (1997). Chemical oxidation for the treatment of leachate – process comparison and results from full-scale plants. *Wat. Sci. Tech.*, 35(4), 249-256.
- Stępnik S. (1998). Metody oczyszczania odcieków z naziemnych składowisk odpadów. *Eko problemy*, 2, 4-5.
- Suidan M.T., Schroeder A.T., Nath R., Krishnan E.R., Brenner R.C. (1993). Treatment of cercla leachates by carbon-assisted anaerobic fluidized beds. *Wat. Sci. Tech.*, 27(), 273-282.
- 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.
- Surmacz-Górska J., Miksch K. (1997). Municipal landfill leachate partial-treatment in SBR system. *The Proceedings of ISEB, Part II*, pp.91-94.
- 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.
- Surmacz-Górska J., Miksch K., Kita T., Kita M. (1999). Combined – chemical and biological treatment of landfill leachates. *The proceedings of 3<sup>rd</sup> International Conference “WASTEWATER’99”*. Teplice, Czech Republic, pp.123-129.
- Surmacz-Górska J., Miksch K., Kita T.: *Możliwości podczyszczania odcieków z wysypisk metodami biologicznymi*. *Archiwum Ochrony Środowiska –przyjęte do druku*.
- Szpadt R. (1988). Wysypiska odpadów komunalnych charakterystyka odcieków. *Biuletyn Inf. COIB „Budownictwo, Gospodarka Miejska”*, 4, 72-76.
- Theilen U. (1999). Einsatz von Membranen bei der Deponiesickerwasser-Behandlung. *Documentation of ATV-Workshop Membrantechnologie as a part of IFAT*. Munich, pp. 325- 341.

- Timur H., Özturk I. (1997). Anaerobic treatment of leachate using sequencing batch reactor and hybrid bed filter. *Wat. Sci. Tech.*, 36(6-7), 501-508.
- Tsai C.T., Lin S.T., Shue Y.C., Su P.L. (1997). Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills. *Wat. Res.*, 31(12), 3073-3081.
- Ustawa o odpadach z dnia 27 czerwca 1997 r. Dziennik Ustaw Nr 96 Poz. 592.
- 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.
- Weichgrebe D. (1994). Beitrag zur chemisch-oxidativen Abwasserbehandlung. *Cutec-Schriftenreihe-12*, Clausthal.
- Welander U., Henrysson T., Welander T. (1997). Nitrification of landfill leachate using suspended-carrier biofilm technology. *Wat. Res.*, 31(9), 2351-2355.
- 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.
- 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.
- 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.
- Żygadło M. (1998). *Gospodarka odpadami komunalnymi*. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce.

# USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH ORAZ AZOTU Z ODCIEKÓW POWSTAJĄCYCH W WYSYPISKACH ODPADÓW KOMUNALNYCH

## Streszczenie

Wykonano badania zmierzające do opracowania w miarę prostego i ekonomicznie uzasadnionego procesu oczyszczania odcieków z wysypisk odpadów komunalnych. Najbardziej uciążliwymi zanieczyszczeniami występującymi w odciekach są wysokie stężenia związków organicznych o zróżnicowanej podatności na biologiczny rozkład oraz azot amonowy (najczęściej w stężeniu kilkuset miligramów w litrze). Wykonane analizy odcieków z różnych wysypisk wykazały, że skład ich odbiega od typowych wartości literaturowych, gdzie wskazuje się na odmienną ich skład w zależności od wieku wysypiska odpadów. Ze względu na sposób eksploatacji wysypisk, typowy w warunkach krajowych, skład odcieków był zróżnicowany, ale nie wiązał się z wiekiem (okresem eksploatacji) wysypiska.

Wykonane badania wykazały możliwość skutecznego oczyszczania odcieków za pomocą skojarzonych procesów biologicznych i chemicznych. Dla odcieków o  $BZT_5/ChZT > 0,5$  najlepsze wyniki uzyskano w układzie, w którym biologiczną część stanowił proces osadu czynnego z denitryfikacją wyprzedzającą i mikroorganizmami immobilizowanymi na ruchomym nośniku oraz dodatkową denitryfikacją wtórną z zastosowaniem zewnętrznego źródła węgla organicznego. W stopniu tym uzyskuje się prawie całkowite usunięcie azotu oraz znaczną redukcję zanieczyszczeń organicznych. Natomiast dla odcieków o  $BZT_5/ChZT < 0,5$ , ze względu na małą ilość biologicznie rozkładalnych związków organicznych, podobne efekty uzyskać można w klasycznym układzie osadu czynnego z denitryfikacją wtórną i zewnętrznym źródłem węgla organicznego.

Usunięcie pozostałych po procesie biologicznym organicznych związków refrakcyjnych uzyskać można za pomocą procesu Fentona lub napowietrzania z siarczanem żelaza (II). Ten pierwszy proces chemiczny jest drogi, ale skuteczny – oczyszczone odcieki odpowiadają wymaganiom aktualnych rozporządzeń, dotyczących odprowadzania oczyszczonych ścieków do wód lub ziemi. Bardziej ekonomicznym sposobem oczyszczania odcieków, ale jedynie do stopnia pozwalającego na odprowadzanie ich do kanalizacji ogólnospławnej, jest opatentowany proces napowietrzania z siarczanem żelaza (II).

## ORGANIC COMPOUNDS AND AMMONIA NITROGEN REMOVAL FROM MUNICIPAL LANDFILL LEACHATES

### Summary

Research concerning effective and simple landfill leachate treatment was carried out. High concentrations of ammonia nitrogen and organic compounds characterised by different biodegradability are most troublesome contaminants in leachates. Analysis of leachates from different landfills proved that leachate composition varied from the literature, which informs about differences in composition depending on the age of landfill. With regard to the method of landfill exploitation, typical for Polish conditions, leachate composition varied but was not connected with the age of the landfill.

Research carried out showed that successful leachate treatment by means of combined chemical and biological methods is possible. For leachate characterised by ratio  $BOD_5/COD > 0.5$  the best results were obtained in the system consisted of activated sludge with the pre-denitrification and microorganisms immobilised on suspended carrier combined with the post-denitrification with the external source of organic carbon. There succeeded in almost complete nitrogen removal and considerable reduction of organic compounds. But for leachates of  $BOD_5/COD < 0.5$ , with regard to low concentrations of the biodegradable organic compounds, comparable results were obtained in activated sludge with the post-denitrification and the external source of organic carbon.

Refractory organic compounds removal was performed by Fenton's reaction or aeration with ferrous sulphate. This first process is expensive but effective – treated leachates fulfill standards for treated wastewater disposal to water and soil. Process of leachate aeration with ferrous sulphate is cheaper but allows only treated leachates to dispose to sewage system.