

Stanisław LEDAKOWICZ, Katarzyna KACZOREK

Politechnika Łódzka

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska

Katedra Inżynierii Bioprocessowej

90 035 Łódź, ul. Wólczańska 213

## BIODEGRADACJA ODCIEKÓW Z WYSYPISKA ODPADÓW KOMUNALNYCH „LUBLINEK” W ŁODZI, WSPOMAGANA METODAMI POGŁĘBIONEGO UTLENIANIA

**Streszczenie.** Przeanalizowano skład chemiczny odcieków z wysypiska odpadów komunalnych „Lublinek” w Łodzi oraz wpływ różnych metod pogłębionego utleniania na poprawę biodegradowalności odcieków. Zaobserwowano wzrost stosunku BZT<sub>5</sub>/ChZT po zastosowaniu chemicznego utleniania w układach: O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV i O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. W drugim etapie sprawdzano wpływ ozonowania na przebieg biologicznego oczyszczania odcieków w warunkach tlenowych. Stwierdzono wzrost redukcji stężenia ChZT i BZT<sub>5</sub> oraz różnice w przebiegu procesów nitryfikacji.

## BIODEGRADATION OF MUNICIPAL LANDFILL LEACHATE IN LODZ SUPPORTED BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES

**Summary.** The chemical composition of leachate from municipal landfill “Lublinek” in Lodz as well as the influence of various advanced oxidation processes (AOP's) on the biodegradation of leachate were analyzed. The ratio of BOD<sub>5</sub>/COD increased after using O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV and O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> methods for the leachate being investigated. The second step of the experiments showed an increase of the COD and BOD<sub>5</sub> reductions in biological treatment after ozone pre-treatment. The differences in nitrification processes were also observed.

## WPROWADZENIE

Ocieki wysypiskowe powstają głównie jako efekt infiltracji wód opadowych przez odpady składowane na wysypisku. Ich skład chemiczny oraz ilość zależą przede wszystkim od składu odpadów, sposobu budowy i zagęszczania wysypiska oraz warunków atmosferycznych [2]. W przypadku wysypisk źle zlokalizowanych i nie zabezpieczonych ocieki są zagrożeniem dla wód podziemnych [7]. Natomiast, gdy wysypisko jest w pełni zabezpieczone, pojawia się problem ich unieszkodliwienia przed odprowadzeniem do wód powierzchniowych. Ze względu

na swój skład chemiczny odcieki są trudno biodegradowalnym medium. Decydujący wpływ mają tutaj wysokie obciążenia trudno degradowalnymi substancjami organicznymi (niski stosunek BZT<sub>5</sub> do ChZT, wysokie stężenia związków azotu, szczególnie amoniaku) oraz metalami ciężkimi [2]. Jakkolwiek w praktyce najczęściej stosowanym rozwiązaniem jest wspólne oczyszczanie odcieków ze ściekami komunalnymi (Niemcy [2], Finlandia [6], Szwecja [10]), to z reguły odcieki muszą być wstępnie przygotowane do procesów biologicznych, stanowiących podstawę komunalnych oczyszczalni ścieków.

Jedną z możliwych metod poprawy biodegradowalności odcieków jest zastosowanie procesów pogłębionego utleniania. Metody pogłębionego utleniania (Advanced Oxidation Processes AOP) polegają na generowaniu rodników, głównie OH<sup>•</sup>, które powodują między innymi rozbitcie pierścieni aromatycznych i podwójnych wiązań [3]. Prowadzą do powstania prostszych związków organicznych bądź całkowitej ich mineralizacji [5]. Tego typu procesy nie powodują powstania dodatkowych odpadów, które musiałyby być deponowane [3,1]. Zmniejszają toksyczność odcieków [3, 5] oraz usuwają ich barwę [5]. Dawki utleniaczy są dobierane w taki sposób, aby nie prowadziły do pełnej mineralizacji, lecz jedynie rozbiłyby skomplikowane związki organiczne na łatwiej przyswajalne dla drobnoustrojów [2]. Procesy biologiczne i chemiczne uzupełniają się tutaj wzajemnie - chemiczne stwarzają lepsze warunki dla drobnoustrojów, zaś biologiczne umożliwiają obniżenie kosztów [2,1]. Do stosowanych w unieszkodliwianiu odcieków metod AOP należy utlenianie z wykorzystaniem ozonu lub nadtlenku wodoru [10,1] albo odczynnikami Fentona [5], w różnych kombinacjach z promieniowaniem UV [10,1] lub węglem aktywnym [3].

## STAN WYSYPISKA „LUBLINEK”

Odpady na wysypisku „Lublinek” były składowane od stycznia do października 1996 roku, więc jest ono stosunkowo młodym wysypiskiem. Obecnie miejsce to służy jako stacja przeładunkowa dla odpadów. Złożone w ciągu 10 miesięcy odpady mają być także wywiezione z tego składowiska.

Wysypisko zostało wykonane zgodnie z obowiązującymi normami. System drenażowy umożliwia zebranie odcieków. W Katedrze Inżynierii Bioprocessowej kilkakrotnie były wykonywane analizy powstających odcieków. Wyniki zostały zebrane w tabeli nr 1. Współczynnik  $\alpha = \text{ChZT}/\text{BZT}_5$  wynoszący 7,1 ( $\alpha > 5$ ) dla odcieków pobranych 18.03.2000 r. świadczy o tym, że ścieki nie nadają się do oczyszczania metodami biologicznymi, a dla pozostałych odcieków mieszczący się w przedziale 2-5 mówi, że mikroorganizmy osadu czynnego nie są w stanie dokonać całkowitej biodegradacji substancji organicznych i niezbędne jest wcześniejsze chemiczne podczyszczenie tych ścieków.

Porównując stężenia zanieczyszczeń zebranych w tabeli nr 1 oraz w projekcie technicznym [8] można zauważyć spadek biodegradowalności odcieków, przy jednoczesnym ponad dziesięciokrotnym spadkiem wartości ChZT (z 58600 do 5290 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>) oraz trzydziestokrotnym wartości BZT<sub>5</sub> (z 38800 do 1250 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>). Świadczy to o postępującym procesie stabilizacji odpadów składowanych na Lublinku.

Odcieki są oczyszczane wraz ze ściekami komunalnymi w Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Łodzi. Zrzuty odcieków do kolektora sanitarnego „Polesie 15” odbywają się w godzinach 10-13 z natężeniem 0,6 dm<sup>3</sup>/s w ciągu 1 h 20 minut. Przed odprowadzeniem do kolektora odcieki są magazynowane w poziomym, naziemnym zbiorniku [8].

Tabela 1  
Analiza odcieków z wysypiska odpadów komunalnych na Lublinku w Łodzi

Oznaczenie	Jednostka	28.12.1999 r.	15.02.2000 r.	29.03.2000 r.	18.05.2000 r.
Odczyn	pH	7,86	7,70	7,56	7,69
BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	1250		350	810
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	5290	3500	2476	2541
BZT <sub>5</sub> /ChZT	-	0,24		0,14	0,32
Azot amonowy	mg NH <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	2644	2185	2120	2370
Azot ogólny	mg N/dm <sup>3</sup>	2587	2447	2077	1948
Fosfor ogólny	mg P/dm <sup>3</sup>	9,6	8,0	3,5	4,5
Chlorki	mg Cl/dm <sup>3</sup>	3030	2411	2212	2837
Ołów	mg Pb/ dm <sup>3</sup>	0,645	0,639		
Cynk	mg Zn/dm <sup>3</sup>	0,035	0,041		
Kadm	mg Cd./dm <sup>3</sup>	0,361	0,229		
Miedź	mg Cu/dm <sup>3</sup>	<0,001	<0,001		
TC	mgC/dm <sup>3</sup>			2949	3346
TOC	mgC/dm <sup>3</sup>			937	973

## MATERIAŁY I METODY

Odcieki z wysypiska Lublinek były poddawane procesom pogłębionego utleniania, a następnie biologicznemu oczyszczaniu z wykorzystaniem osadu czynnego. Odcieki poddano utlenianiu chemicznemu w następujących układach:

- O<sub>3</sub>
- O<sub>3</sub>/UV
- O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Procesowi biologicznemu poddawano odcieki surowe i po ozonowaniu.

### Stanowisko badawcze i sposób prowadzenia procesów

Procesy utleniania prowadzono w reaktorze okresowym o objętości użytkowej 1 dm<sup>3</sup>. Wewnątrz reaktora umieszczona była centrycznie lampa UV. Ozon wytworzony w ozonatorze przez 120 minut wprowadzano za pomocą bełkotki umieszczonej na dnie reaktora. Dawka ozonu wynosiła 800 mg O<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> i 2100 mg O<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>. Nadtlenek wodoru był dodawany jednorazowo. Dawka nadtlenku wodoru wynosiła 2 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>.

Badania nad biologicznym oczyszczaniem odcieków prowadzono w reaktorze o pojemności roboczej 5 dm<sup>3</sup>. W skład układu do napowietrzania mieszaniny odcieków z osadem czynnym wchodziły: pompa powietrzna i metalowa bełkotka umieszczona na dnie reaktora.

Osad czynny był stopniowo adaptowany do oczyszczania odcieków. Adaptację zakończono na 50% udziale objętościowym odcieków. W celu prowadzenia procesu

okresowego jednorazowo wprowadzano  $1 \text{ dm}^3$  zaadaptowanego osadu czynnego oraz  $1 \text{ dm}^3$  badanych odcieków. Czas trwania procesu wynosił 170 godzin.

Dzienny cykl pracy reaktora składał się z następujących faz:

1. napowietrzanie,
2. klarowanie – oddzielanie osadu czynnego od oczyszczonych odcieków (1 h),
3. dekantacja – pobieranie próby odcieków,
4. ponowne napowietrzanie.

Objętość pobieranych oczyszczonych odcieków wraz z osadem czynnym wynosiła każdorazowo około  $150 \text{ cm}^3$ .

### Metody analityczne

Odcieki surowe oraz po procesach utleniania i biologicznego oczyszczania poddano kontroli analitycznej, obejmującej następujące oznaczenia:

- odczyn pH (pehametr uniwersalny typ N5122 firmy MERAELWRO),
- pięciodniowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen BZT<sub>5</sub> (BODTRACK firmy Hach),
- chemiczne zapotrzebowanie na tlen ChZT (według Hermanowicza [4]),
- azot amonowy N-NH<sub>3</sub> (metodą destylacji według Hermanowicza [4]),
- azot ogólny N<sub>og</sub> (metodą Kiejdahla według Hermanowicza [4]),
- azot azotanowy (metoda nr 10020 firmy Hach),
- azot azotynowy (metoda nr 8507 firmy Hach),
- fosfor ogólny P<sub>og</sub> (metoda nr 8048 firmy Hach),
- węgiel całkowity (metoda kulorymetryczna, Ströhlein),
- całkowity węgiel organiczny (jak wyżej),
- chlorki Cl<sup>-</sup> (metoda Volharda).

Dla kontroli osadu czynnego wykorzystano następujące metody analityczne:

- zawiesina ogólna (według Hermanowicza [4]),
- indeks objętościowy osadu (Mohlmanna) – IO (według Hermanowicza [4]),
- sucha pozostałość - sucha masa (według Hermanowicza [4]),
- pozostałość po prażeniu – substancje mineralne (według Hermanowicza [4]),
- straty przy prażeniu – sucha masa organiczna (według Hermanowicza [4]).

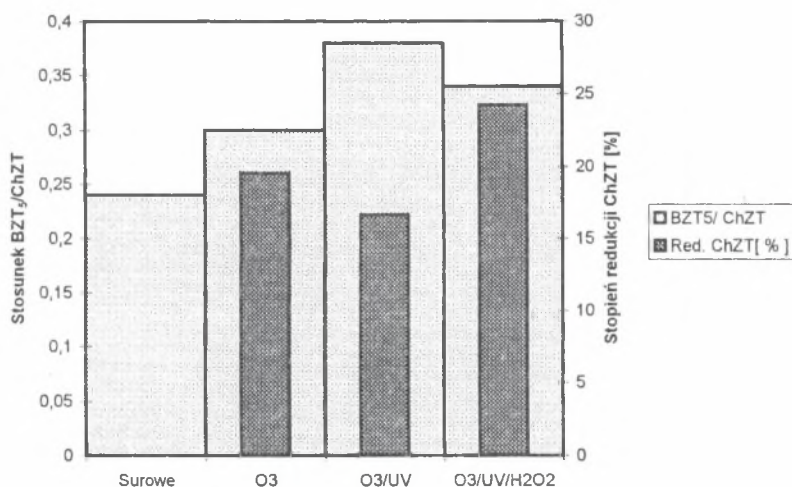
## DYSKUSJA WYNIKÓW

Wyniki przedstawione w tej dyskusji pochodzą z badań wstępnych. Wyciągnięte na ich podstawie wnioski będą weryfikowane w toku dalszych badań.

### Metody pogłębionego utleniania

Otrzymane wyniki potwierdziły pozytywny wpływ metod pogłębionego utleniania na biodegradowalność odcieków, wyrażoną stosunkiem BZT<sub>5</sub>/ChZT. Zaobserwowano redukcję stężenia ChZT (w granicach 20%), przy jednoczesnym wzroście wartości BZT<sub>5</sub>. W efekcie

nastąpił wzrost stosunku  $BZT_5/ChZT$  od 25 do 58% (rysunek nr 1). Chemiczne utlenianie nie wywołało zmian stężenia azotu amonowego.



Rys. 1. Stopnie redukcji ChZT i wartośc stosunku  $BZT_5/ChZT$  w zaleźności od sposobu chemicznego utleniania [9]

Fig. 1. COD removal and  $BOD_5/COD$  ratio depending on the oxidation method

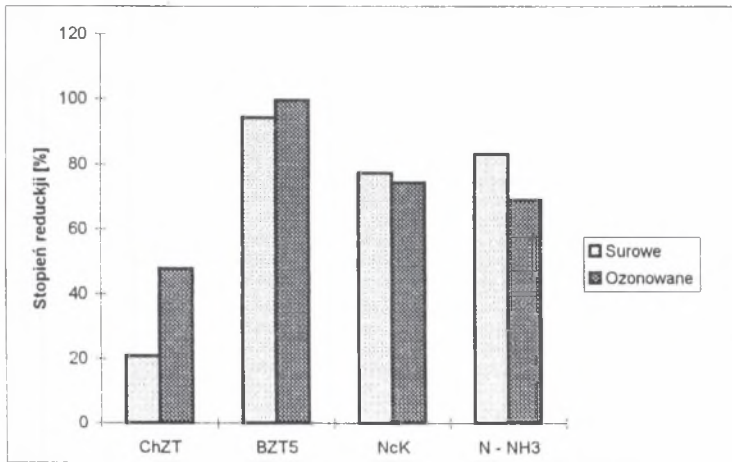
### Wpływ ozonowania na biologiczne oczyszczanie odcieków

Zaobserwowano większą redukcję zarówno chemicznego, jak i biochemicznego zapotrzebowania na tlen w procesie prowadzonym z odciekami po ozonowaniu (rysunek nr 2). Natomiast redukcje azotu ogólnego (oznaczonego metodą Kiejdahla) oraz amonowego osiągnęły niższe wartości po zastosowaniu ozonu (rysunek nr 2). Można ten fakt wytłumaczyć prawie całkowitym zużyciem łatwo biodegradowalnego źródła węgla w procesie po ozonowaniu - 99,5 % redukcja  $BZT_5$ .

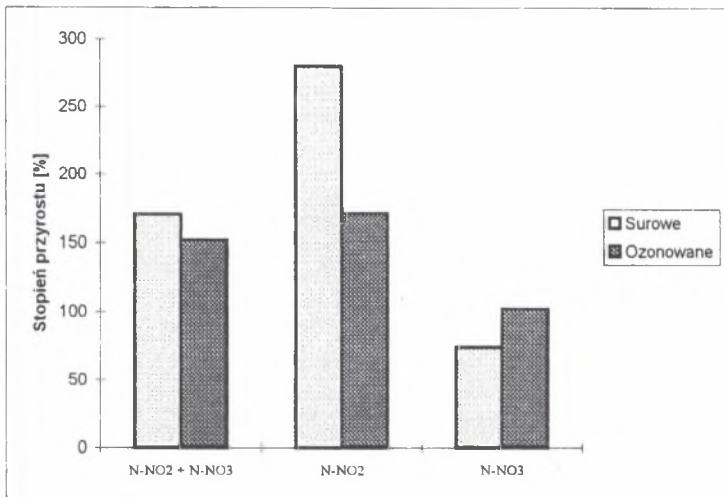
Wyniki analiz azotu azotanowego, azotynowego i amonowego wskazują wyraźnie, że przeprowadzone procesy były procesami nityfikacji. Brak było procesu denityfikacji - stężenie azotu całkowitego praktycznie nie uległo zmianie. Zaobserwowano ok. 170% przyrost sumy azotynów i azotanów dla odcieków surowych oraz ok. 150% dla odcieków po ozonowaniu. Ciekawy jest fakt, że przyrost azotynów w procesie z odciekami surowymi był większy niż dla procesu z odciekami ozonowanymi, natomiast relacja ta jest odwrotna w przypadku azotanów (rysunek nr 3). Na rysunku nr 4 można prześledzić przemiany azotu amonowego w azotanowy i azotynowy dla odcieków surowych. Krzywa ubytku  $N-NH_3$  ma swoje zwierciadlane odbicie w krzywej przyrostu  $N-NO_2+N-NO_3$ , co potwierdza wysunięte wcześniej wnioski o nityfikacji.

## PODSUMOWANIE

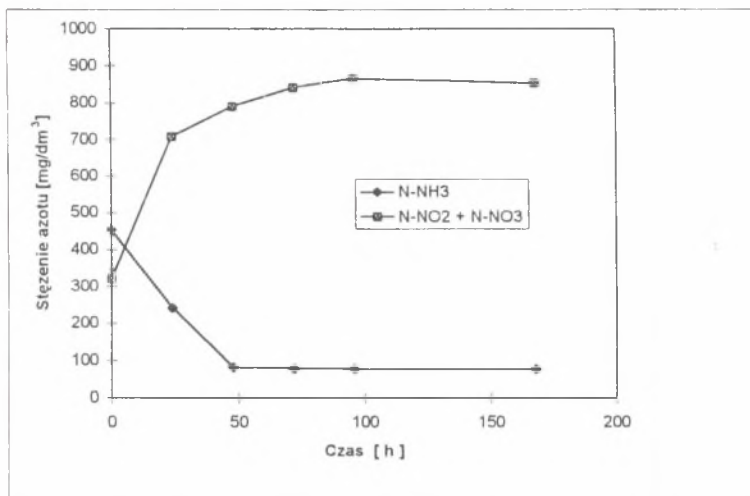
Wyniki przeprowadzonych eksperymentów potwierdzają pozytywny wpływ procesów pogłębionego utleniania na biodegradowalność odcieków ze stosunkowo młodego wysypiska, które dopiero wchodzi w fazę stabilizacji. Stwierdziliśmy konieczność dalszych badań w celu optymalizacji zarówno sposobu prowadzenia procesów pogłębionego utleniania (dawki ozonu, czasu ozonowania, czy naświetlania lampą UV), jak i biologicznego oczyszczania odcieków, ze szczególnym uwzględnieniem procesów denitryfikacji.



Rys. 2. Stopnie redukcji podstawowych parametrów fizykochemicznych po 96 h procesu  
Fig. 2. The removal of COD, BOD<sub>5</sub>, TKN and N-NH<sub>3</sub> after 96 h of process



Rys. 3. Stopnie przyrostu stężenia azotu azotanowego i azotowego po 96 h procesu  
Fig. 3. The increase of ammonium, nitrites and nitrates concentrations after 96 h of process



Rys. 4. Zmiany stężenia N-NO<sub>3</sub>, N-NO<sub>2</sub> i N-NH<sub>3</sub> w procesie biologicznego oczyszczania odcieków surowych  
 Fig. 4. Changes in N-NO<sub>3</sub>, N-NO<sub>2</sub> and N-NH<sub>3</sub> concentrations during biological treatment of the raw leachate

## LITERATURA

1. Chen-Hamacher X.L., Hicke K., Thiemann W.: *Behandlung von Deponiesickerwässern durch Photooxidation in Kombination mit biologischer Behandlung*. Entsorgungspraxis, vol. 17, 6, 31-34, 1999.
2. Dichtl N., Kayser R., Steensen M.: *Weitergehende Reinigung von Deponiesickerwässern durch chemische Oxidation/UV-Bestrahlung mit biologischer Vor- und Nachbehandlung*. Abschlussbericht. TU Braunschweig, 1997.
3. Geenens D., Bixio D., Thoeye C.: *Advanced oxidation treatment of landfill leachate*. Proceedings Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, 261-268, 1999.
4. Hermanowicz W.: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Arkady, Warszawa 1976.
5. Kim Y.-K., Huh I.-R.: *Enhancing biological treatability of landfill leachate by chemical oxidation*. Environmental Engineering Science, vol. 14, 1, 73-79, 1997.
6. Martinen S.K., Kettunen R.H., Jokela J.P.Y., Rintala J.A.: *Sewage treatment plant as an option to control leachate emissions*. Proceedings Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, 239-246, 1999.
7. Pieczyński J.: *Odcieki wysypiskowe - zagrożeniem i zanieczyszczeniem wód podziemnych*. Przegląd Komunalny, 7-8, 31-33, 1999.
8. Projekt techniczny: *Równomierne wprowadzenie odcieków z drenażu nadfoliowego do kolektora „Polesie 15”*. Biuro Projektów Budownictwa Komunalnego, nr 34/98, Łódź 1998.
9. Trybuński A.: *Biodegradacja odcieków z wysypiska odpadów komunalnych, wspomagana metodami pogłębionego utleniania*. praca magisterska, Katedra Inżynierii Bioprocessowej, 2000.

10. Welander U., Henrysson T.: *Removal of refractory organic compounds in leachates by different treatment methods*. Proceedings Sardinia 97, Sixth International Waste Management and Landfill Symposium, 453-461, 1997.

### Abstract

The municipal landfill "Lublinek" is a relatively new one. However, the chemical composition of leachate has changed in the last two years rapidly. At present the leachate has the COD/BOD<sub>5</sub> ratio between 2 and 7 which means that activated sludge microorganisms are not able to degrade the organic compounds completely. It is necessary to pretreat this leachate with chemical or physical methods. The investigated leachate was treated with advanced oxidation processes in the following combinations: O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV and O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. About 20% reduction of COD was observed with the rise in BOD<sub>5</sub>. As a result, the BOD<sub>5</sub>/COD ratio increased more than 25 %. As the second step the influence of the ozonation on the activated sludge process was investigated. The microorganisms were adapted to 50% raw or ozonated leachate. The processes were performed in batch mode. The reduction of COD as well as BOD<sub>5</sub> were higher after pre-treatment with ozone, while the reductions of total Kjeldahl nitrogen and ammonium decreased after ozonation. This tendency can be explained by a remarkable utilisation of biodegradable carbon sources - more than 99% reduction of BOD<sub>5</sub>. The ammonium nitrogen curve mirrored the sum of nitrites and nitrates curve. It confirms the conclusion that performed processes were the nitrification processes. There was no denitrification process – total Kjeldahl nitrogen did not show any changes. The results confirmed the positive influence of the AOP's processes on the enhancing of biological treatability of the leachate from the relatively new landfill. It was found necessary to perform further investigations in order to choose the best configuration of the oxidation pre-treatment as well as the biological treatment of the leachate, including denitrification process.

### Podziękowania

*Komitetowi Badań Naukowych za wsparcie finansowe badań w ramach projektu badawczego nr 3T09C02817.*

*Pani mgr Ewie Stelmach i pani Urszuli Szalewskiej za pomoc w wykonywaniu analiz fizykochemicznych.*

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Korneliusz Miksch