

DOROTA KULIKOWSKA*

OCZYSZCZANIE ODCIEKÓW ZE SKŁADOWISK ODPADÓW KOMUNALNYCH Z WYKORZYSTANIEM METODY OSADU CZYNNEGO ORAZ ADSORPCJI NA WĘGLU AKTYWNYM

TREATMENT OF MUNICIPAL LANDFILL LEACHATE USING ACTIVATED SLUDGE SYSTEM AND ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON

Streszczenie

W niniejszym artykule badano efektywność usuwania zanieczyszczeń organicznych oraz azotu z odcieków pochodzących ze składowiska odpadów komunalnych, stosując metodę osadu czynnego (reaktor SBR) (1° układu) oraz adsorpcję na węglu aktywnym (2° układu). W oczyszczanych odciekach stężenie związków organicznych wyrażonych BZT₅ i ChZT wynosiło, odpowiednio, 721 mg/dm³ i 1172 mg/dm³, a azotu ogólnego 154 mg/dm³, z czego prawie 80% stanowił azot amonowy. W reaktorze SBR przy czasie zatrzymania 3d uzyskano ponad 98% efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych BZT₅ oraz prawie 75% efektywność usuwania ChZT. Zastosowanie adsorpcji na węglu aktywnym jako 2° oczyszczania pozwoliło dodatkowo na prawie 73% usunięcie trudno rozkładalnych zanieczyszczeń organicznych mierzonych wskaźnikiem ChZT, co odpowiadało stężeniu w odpływie na poziomie 82,3 mg/dm³. Czas zatrzymania 3d okazał się też wystarczający do uzyskania całkowitej nitrifikacji i stężenia azotu amonowego w odpływie poniżej 1 mg/dm³. Stężenie azotanów wynosiło średnio 16,2 mg/dm³. Na podstawie analizy zmian stężenia azotu w kolejnych fazach cyklu reaktora wykazano w fazie napowietrzania znaczące straty azotu.

Słowa kluczowe: odcieki składowiskowe, reaktor SBR, węgiel aktywny, związki organiczne, azot

Abstract

The effectiveness of organics and nitrogen removal from municipal landfill leachate using activated sludge (SBR reactor) (1°) and adsorption on activated carbon (2°) were studied. In treated leachate concentration of organic substances expressed as BOD₅ and COD equaled 721 mg/dm³ and 1172 mg/dm³, respectively and concentration of nitrogen was 154 mg/dm³, hierin nearly 80% accounted for ammonia nitrogen. In SBR reactor at hydraulic retention time 3d over 98% of BOD₅ and 75% of COD removal were obtained. Adsorption onto activated carbon in 2° of treatment system allowed to removal nearly 73% of slowly biodegradable organics expressed as COD, which corresponded with concentration in the effluent at the level of 82,3 mg/dm³. Hydraulic retention time 3d was sufficient to obtain complete nitrification and ammonia concentration in the effluent below 1 mg/dm³. Nitrate concentration was on average 16,2 mg/dm³. On the basis of analysis of changes in nitrogen concentrations in successive phases of SBR cycle ammonia nitrogen losses in aeration phase were demonstrated.

Keywords: landfill leachate, SBR reactor, activated carbon, organic substances, nitrogen

* Dr inż. Dorota Kulikowska, Katedra Biotechnologii w Ochronie Środowiska, Wydział Ochrony Środowiska i Rybactwa, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie.

1. Wstęp

Ocieki ze składowisk odpadów komunalnych charakteryzują się zróżnicowanym składem chemicznym, co jest głównym powodem trudności związanych z opracowaniem wysoko sprawnych metod ich oczyszczania. Do najważniejszych przyczyn powodujących trudności w tym zakresie można zaliczyć występowanie w odciekach związków organicznych opornych na biochemiczny rozkład, wysokich stężeń azotu oraz skład odcieków zmieniający się w czasie i zależny od rodzaju składowanych odpadów i sposobu eksploatacji wysypiska.

Metody biologiczne są najbardziej skuteczne w przypadku oczyszczania odcieków pochodzących z młodych wysypisk, w których występują głównie lotne kwasy tłuszczowe, alkohole oraz niskocząsteczkowe związki organiczne. Związki te są zaliczane do dobrze rozkładalnych i łatwo wymywalnych ze złoża wysypiska. W czasie długoletniej eksploatacji wysypisk zmniejsza się zawartość kwasów lotnych i w odciekach pojawiają się wielocząsteczkowe związki organiczne, których podatność na biodegradację jest mała. Należą do nich kwasy fulwowe o masie cząsteczkowej ok. 1800 Da, hydrofilowe substancje organiczne o masie cząsteczkowej 2100 Da i kwasy humusowe o masie cząsteczkowej ok. 2600 Da [1].

W wielu przypadkach wysokie stężenie zanieczyszczeń organicznych w odciekach z wysypisk młodych bądź występowanie trudno rozkładalnych zanieczyszczeń w odciekach z wysypisk ustabilizowanych powoduje, że w wyniku ich oczyszczania metodami biologicznymi końcowe stężenie zanieczyszczeń organicznych nie spełnia wymagań stawianych ściekom odprowadzanym do odbiornika [2]. Konieczne jest wówczas zastosowanie procesów oczyszczania pozwalających na usunięcie trudno rozkładalnych zanieczyszczeń organicznych. W takich przypadkach bardziej skuteczne okazują się metody fizyczno-chemiczne, takie jak pogłębione utlenianie, adsorpcja na węglu, koagulacja/flokulacja oraz odwrócona osmoza [3–8].

Z przeglądu literatury wynika, że w większości przypadków ocieki zawierają azot w wysokich stężeniach [9–12], a jego zawartość, podobnie jak związków organicznych, zmienia się w czasie eksploatacji wysypiska. Azot amonowy występujący w odciekach z młodych wysypisk jest wynikiem deaminacji aminokwasów powstających podczas rozkładu związków organicznych. Wraz z wiekiem wysypiska w odciekach rośnie stężenie azotu amonowego, głównie w wyniku hydrolizy i fermentacji frakcji azotowej biodegradowalnych związków organicznych [13].

Czynniki decydujące o efektywności eliminacji azotu z odcieków są mało rozpoznane. Wiadomo, że w początkowym etapie eksploatacji wysypiska występujące w odciekach w dużych stężeniach kwasy organiczne mogą wpływać hamująco na szybkość utleniania azotu amonowego, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia sprawności nityfikacji [14]. Z drugiej strony, w odciekach pochodzących z wysypiska w fazie metanowej brak odpowiedniej ilości przyswajalnego węgla może powodować spadek szybkości denitryfikacji.

W reaktorach porcjowych typu SBR cykliczne zmiany stężenia związków organicznych i azotu oraz warunków hydrodynamicznych (fazy mieszania, napowietrzania i spustu) stymulują rozwój mikroorganizmów odpornych na zmienne warunki środowiskowe, przyczyniając się do stabilizacji procesu i możliwości uzyskania lepszych efektów oczyszczania w porównaniu z przepływem ciągłym. Ponadto w reaktorach SBR istnieje możliwość wprowadzenia wielu modyfikacji technologicznych w czasie ich eksploatacji, np. zmiany

czasu trwania poszczególnych faz, sposobu doprowadzania ścieków czy długości trwania cyklu [15]. Ma to istotne znaczenie w przypadku oczyszczania odcieków, które charakteryzują się dużą zmiennością zarówno ilości, jak i stężenia zależnie od pory roku oraz zmieniającym się wraz z wiekiem wysypiska składem.

Celem niniejszego artykułu była ocena efektywności usuwania zanieczyszczeń organicznych i azotu podczas oczyszczania odcieków składowiskowych w układzie dwustopniowym z wykorzystaniem metody osadu czynnego (reaktor SBR) (1°) oraz adsorpcji na węglu aktywnym (2°).

2. Metodyka badań

2.1. Charakterystyka odcieków

Ocieki do badań pochodziły z wysypiska odpadów komunalnych w Wysiece koło Bartoszyc w województwie warmińsko-mazurskim. Według danych Zakładu Usług Komunalnych w Bartoszykach na wysypisku składowane są odpady organiczne pochodzenia zwierzęcego i roślinnego, szkło, papier i tektura, tworzywa sztuczne, metale i tekstylia. Składowisko nie przyjmuje odpadów płynnych, fekaliów, substancji niebezpiecznych, radioaktywnych i toksycznych. Powstające ocieki zbierane są systemem drenów i magazynowane w zbiorniku retencyjnym. Ich ilość w analizowanym okresie kształtowała się na poziomie ok. 5000 m³/rok.

Skład odcieków w badanym okresie przedstawiono w tablicy 1.

2.2. Stanowisko badawcze

Badania nad oczyszczaniem odcieków z wysypiska odpadów komunalnych prowadzono w układzie dwustopniowym:

1° – oczyszczanie biologiczne w reaktorze SBR (usuwanie łatwo rozkładalnych związków organicznych i azotu),

2° – adsorpcja na węglu aktywnym trudno rozkładalnych zanieczyszczeń organicznych pozostających w odciekach oczyszczonych po 1° układu.

W 1° układu badania prowadzono w reaktorze SBR o pojemności czynnej 6 dm³, wykonanym z pleksiglasu, wyposażonym w mieszadła o regulowanej prędkości obrotów (badania wykonywano przy 36 obr./min) oraz drobnopełcherzykowy system napowietrzający. Badania prowadzono przy czasie zatrzymania odcieków 3 d. Czas trwania cyklu wynosił 24 h i składał się z pięciu następujących po sobie faz, tj. napełniania (10 min), mieszania (3 h), napowietrzania (18 h), sedymentacji i dekantacji (2 h 50 min). W fazie napowietrzania ilość doprowadzanego powietrza regulowano w taki sposób, aby jego stężenie na końcu fazy utrzymywało się na poziomie 2,5–3,0 mg/dm³. Badania prowadzono w temperaturze pokojowej przez okres 2 miesięcy.

W 2° układu badania prowadzono w warunkach statycznych. W badaniach użyto węgla aktywnego Norit SX 2. Do sorpcji zanieczyszczeń organicznych zawartych w odpływie z reaktora SBR zastosowano następujące stężenia węgla: 2g/dm³, 5g/dm³, 10g/dm³ i 20 g/dm³. Do reaktorów odważano węgiel aktywny, dodawano po 2 dm³ odcieków oczyszczonych w 1° układu (odpływ z SBR) i umieszczano na mieszadle magnetycznym. Następnie po czasie 5 min, 10 min, 15 min, 30 min i 120 min pobierano próbki i oznaczano zawartość substancji organicznych wyrażonych ChZT.

2.3. Metody analityczne

W odciekach surowych oznaczono: stężenie substancji organicznych jako ChZT, stężenie substancji organicznych jako BZT₅ i BZT₂₀, odczyn (pH-metr HI 8818), azot ogólny i amonowy, fosfor ogólny i ortofosforany, suchą pozostałość ogólną, mineralną i organiczną.

W odpływie z reaktora SBR kontrolowano: stężenie substancji organicznych jako ChZT, stężenie substancji organicznych jako BZT₅, azot ogólny, amonowy, azotynowy i azotanowy. Efektywność sorpcji trudno rozkładalnych zanieczyszczeń organicznych na węglu aktywnym analizowano na podstawie wskaźnika ChZT.

W osadzie czynnym oznaczano zawiesiny ogólne i organiczne w komorach osadu czynnego oraz zawartość tlenu (z użyciem tlenomierza HI 9142).

Analizy odcieków surowych i oczyszczonych wykonywano zgodnie z metodyką podaną przez Hermanowicza i wsp. [16].

Oznaczenie BZT₅ oraz BZT₂₀ wykonano za pomocą aparatu OxiTop® firmy WTW zgodnie z DIN EN 1899-1/EN 1899-2.

3. Omówienie wyników badań i dyskusja

W badanych odciekach stężenie związków organicznych wyrażonych ChZT wynosiło 1172 mg/dm³, podczas gdy stężenie związków ulegających biologicznej degradacji (wyrażonych jako BZT₅) – 721 mg/dm³. Stężenie azotu ogólnego kształtowało się na poziomie 158 mg/dm³, z czego prawie 80% stanowił azot amonowy. Średnie wartości wskaźników zanieczyszczeń w analizowanych odciekach przedstawiono w tabelicy 1.

Tablica 1

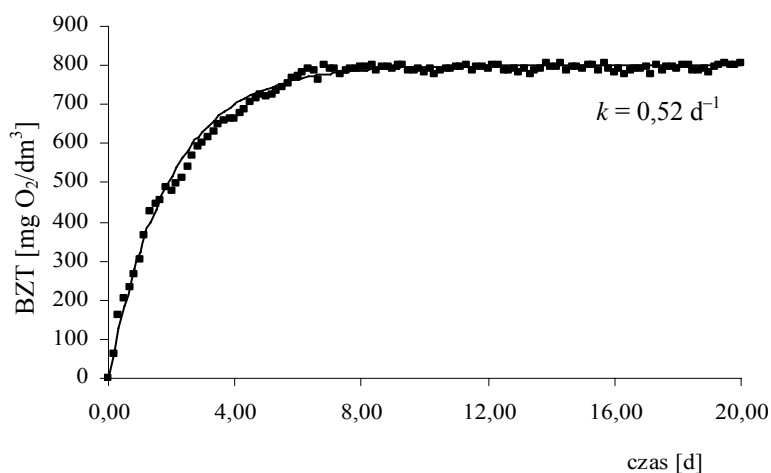
Charakterystyka odcieków ze składowiska odpadów komunalnych

Wskaźnik	Jednostka	Wartość
Odczyn	–	8,16
ChZT	mg/dm ³	1172
BZT ₅	mg/dm ³	721
BZT ₂₀	mg/dm ³	800
N _{og}	mg/dm ³	154
N _{NH₄}	mg/dm ³	123
N _{org}	mg/dm ³	35
P _{og}	mg/dm ³	9,2
P _{PO₄}	mg/dm ³	7,2
Sucha pozostałość ogólna	mg/dm ³	4402
Sucha pozostałość min.	mg/dm ³	2792
Sucha pozostałość org.	mg/dm ³	1610

W porównaniu ze składem odcieków pochodzących z innych wysypisk o podobnym czasie eksploatacji można stwierdzić, że stężenia związków organicznych w badanych odciekach mierzone zarówno wskaźnikiem BZT₅, jak i ChZT były dużo niższe [10, 17]. Jednak z badań Surmacz-Górskiej i wsp. [18] przeprowadzonych na wysypiskach odpadów komunalnych w Siemianowicach Śląskich czy Dąbrowie Górniczej wynika, że stężenie

związków organicznych ChZT wahało się w zakresie od 1000 do 2000 mg/dm³ i były to wartości porównywalne z tymi, które uzyskano w badaniach własnych.

Przeprowadzona analiza biochemicznego poboru tlenu wykazała, że odcieki charakteryzowały się stosunkowo wysoką wartością stałej szybkości poboru tlenu $k = 0,52 \text{ d}^{-1}$ (ryc. 1).



Ryc. 1. Wyniki eksperymentalne, krzywa biochemicznego zapotrzebowania tlenu oraz stała k wyznaczona z reakcji 1. rzędu

Fig. 1. Experimental data, biochemical oxygen demand and constant k determined from 1. order kinetic

Z danych literaturowych wynika, że w przypadku surowych ścieków miejskich wartość k wynosi zazwyczaj $0,3\text{--}0,5 \text{ d}^{-1}$. W ściekach przemysłowych, zawierających trudno rozkładalne związki organiczne stała k jest niższa od $0,2 \text{ d}^{-1}$ [19].

W 1^o układu badano efektywność usuwania związków organicznych oraz azotu w reaktorze SBR przy czasie zatrzymania 3d. Wartości wskaźników zanieczyszczeń w odciekach oczyszczonych przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Wartości wskaźników zanieczyszczeń w odciekach oczyszczonych w reaktorze SBR (1^o układu)

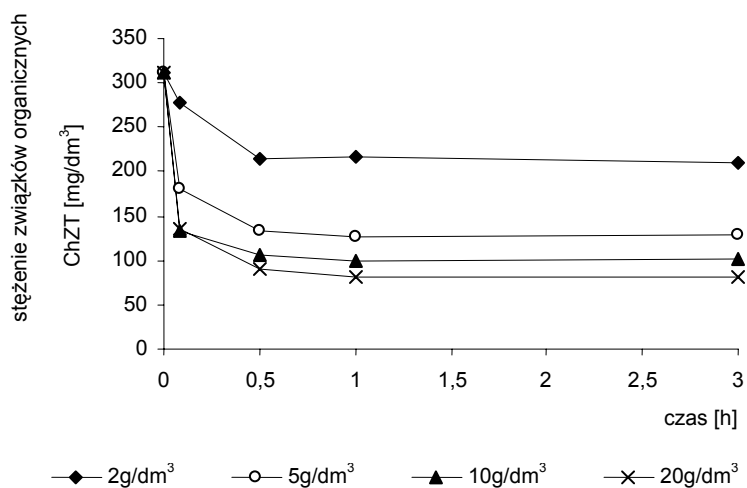
Wskaźnik	Jednostka	Wartość
ChZT	mg/dm ³	298
BZT ₅	mg/dm ³	8,4
N _{og}	mg/dm ³	28,3
N _{NH₄}	mg/dm ³	0,9
N _{org}	mg/dm ³	29,2
N _{NO₃}	mg/dm ³	16,2
N _{NO₂}	mg/dm ³	0,15

Z prezentowanych danych wynika, że wartość BZT_5 w odpływie była niska (poniżej 9 mg/dm^3), co odpowiadało efektywności usuwania łatwo rozkładalnych zanieczyszczeń organicznych na poziomie powyżej 98%. Wysoką sprawność procesu w tym przypadku należy wiązać ze składem odcieków surowych. Przeprowadzona analiza biochemicznego poboru tlenu wykazała, że odcieki charakteryzowały się stosunkowo dużą wartością stałej szybkości poboru tlenu oraz wysokim stosunkiem BZT_5/BZT_{20} (0,9). Przy stosunkowo długim czasie zatrzymania odcieków (3d) umożliwiło to prawie całkowite usunięcie substancji organicznych mierzonych tym wskaźnikiem.

Sprawność usuwania związków organicznych mierzonych wskaźnikiem ChZT wynosiła prawie 75%, co odpowiadało stężeniu w odpływie na poziomie 300 mg/dm^3 .

Ze względu na dość wysokie stężenie zanieczyszczeń organicznych w odciekach oczyszczonych w reaktorze SBR (298 mg/dm^3) do ich usunięcia zastosowano węgiel aktywny.

Przetestowano 4 dawki węgla aktywnego: 2 g/dm^3 , 5 g/dm^3 , 10 g/dm^3 i 20 g/dm^3 . Dla każdej z nich badania sorpcji prowadzono przez 3 h. Analizując wyniki zmian wartości ChZT w czasie, odnotowano, że niezależnie od dawki węgla procesy sorpcji zachodzą bardzo intensywnie w ciągu pierwszych 30 min, a następnie stabilizują się (ryc. 2).



Ryc. 2. Zmiany stężenia związków organicznych ChZT w czasie 3-godzinnej sorpcji na węglu aktywnym

Fig. 2. Concentrations of organics as COD during 3 hours sorption on activated carbon

W zależności od dawki węgla stężenie związków organicznych, mierzone jako ChZT, w odpływie zmieniło się od $209,8 \text{ mg/dm}^3$ (2 g/dm^3) do $82,3 \text{ mg/dm}^3$ (20 g/dm^3). Przy dawkach 5 g/dm^3 i 10 g/dm^3 wynosiło, odpowiednio, $129,7 \text{ mg/dm}^3$ i $102,4 \text{ mg/dm}^3$. Powyższe stężenia odpowiadały efektywności usuwania trudno rozkładalnych zanieczyszczeń organicznych w zakresie 29,6% (2 g/dm^3) – 72,4% (20 g/dm^3).

Biorąc pod uwagę, że w odciekach surowych stężenie zanieczyszczeń organicznych wyrażonych ChZT wynosiło 1172 mg/dm^3 , efektywność ich usuwania w układzie dwustop-

niowym (1° reaktor SBR, 2° adsorpcja na węglu aktywnym) zmieniała się w zależności od dawki węgla od 82,1% (2g/dm³) do 93% (20g/dm³).

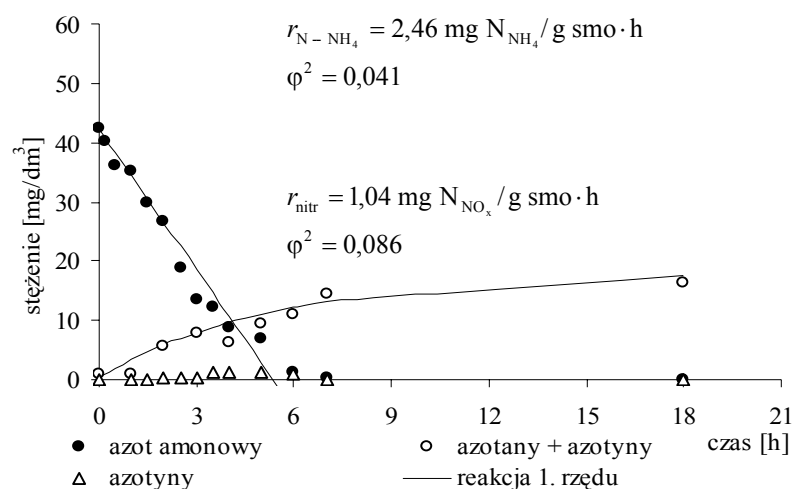
Kargi i Pamukoglu [20] podają, że wprowadzenie adsorbentów do reaktorów SBR wpływa na poprawę efektywności usuwania związków organicznych ChZT. Z badań autorów wynika, że po wprowadzeniu zeolitu (2g/dm³) efektywność usuwania ChZT wynosiła 77%, a gdy zastosowano węgiel aktywny (2g/dm³) – wzrosła do 87%. Podobną efektywność uzyskali Loukidou i Zouboulis [21] podczas oczyszczania odcieków (ChZT 5000 mg/dm³, BZT₅ 1000 mg/dm³) w reaktorach SBR z osadem czynnym oraz wypełnieniem (kawałki poliuretanu, węgiel aktywny). Stosując jako wypełnienie kawałki poliuretanu, autorzy uzyskali 65% redukcję ChZT oraz 90% redukcję BZT₅, w przypadku węgla aktywnego efektywność wyniosła, odpowiednio, 81% i 90%.

W badanych odciekach stężenie azotu ogólnego wynosiło 154 mg N_{og}/dm³, przy czym azot organiczny stanowił ok. 23% azotu ogólnego, a pozostałą część – azot amonowy. Azot organiczny występował głównie w postaci rozpuszczonej. W ogólnej puli azotu jego stężenie w zawiesinach nie przekroczyło 4%.

Sprawność usuwania azotu organicznego nie była wysoka (ok. 17%), co było prawdopodobnie wynikiem małej podatności na biochemiczny rozkład substancji organicznych zawierających azot występujących w surowych odciekach. Uzyskano natomiast całkowitą nityfikację, a stężenie azotu amonowego w odpływie nie przekraczało 1 mg/dm³. Ilość powstających azotanów była niewielka, a ich stężenie w odpływie wynosiło średnio 16,2 mg/dm³.

Przemiany związków azotu w reaktorze SBR oceniano na podstawie eliminacji azotu organicznego i amonowego oraz przyrostu azotynów i azotanów w osadzie czynnym.

Zmiany stężenia azotu amonowego oraz azotanowego i azotynowego w cyklu pracy reaktora SBR (faza napowietrzania) przedstawiono na ryc. 3.



Ryc. 3. Zmiany stężenia azotu amonowego oraz azotanowego i azotynowego w cyklu pracy reaktora SBR (faza napowietrzania)

Fig. 3. Concentrations of ammonium nitrate and nitrite nitrogen during SBR operating cycle (aerobic phase)

Szybkość ubytku azotu amonowego zachodziła zgodnie z reakcją 0. rzędu

$$r_{\text{N-NH}_4} = -k_{\text{N-NH}_4} \quad (1)$$

co oznacza, że stężenie azotu amonowego po czasie t może być liczone z równania

$$C_{\text{N-NH}_4} = -k_{\text{N-NH}_4} \cdot t + C_{0, \text{N-NH}_4} \quad (2)$$

gdzie:

- $r_{\text{N-NH}_4}$ – szybkość ubytku azotu amonowego ($\text{mg N-NH}_4/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$),
- $k_{\text{N-NH}_4}$ – stała szybkości ubytku azotu amonowego ($\text{mg N-NH}_4/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$),
- $C_{\text{N-NH}_4}$ – stężenie azotu amonowego po czasie t ($\text{mg N-NH}_4/\text{dm}^3$),
- t – czas (h),
- $C_{0, \text{N-NH}_4}$ – stężenie azotu amonowego na początku cyklu pracy reaktora SBR ($\text{mg N-NH}_4/\text{dm}^3$).

Szybkość nitrifikacji liczone wg równania

$$r_{\text{nitr}} = k_{\text{nitr}} \cdot C_{0, \text{N-NO}_x} \quad (3)$$

którego rozwiązanie analityczne ma postać

$$C_{\text{N-NO}_x} = C_{k, \text{N-NO}_x} + (1 - e^{-k_{\text{nitr}} \cdot t}) + C_{0, \text{N-NO}_x} \quad (4)$$

gdzie:

- r_{nitr} – szybkość reakcji nitrifikacji ($\text{mg N-NO}_x/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$),
- k_{nitr} – stała szybkości reakcji nitrifikacji (1/h),
- $C_{0, \text{N-NO}_x}$ – stężenie sumy azotu azotynowego i azotanowego na początku fazy napowietrzania ($\text{mg N-NO}_x/\text{dm}^3$),
- $C_{\text{N-NO}_x}$ – stężenie sumy azotu azotynowego i azotanowego w fazie napowietrzania po czasie t ($\text{mg N-NO}_x/\text{dm}^3$),
- $C_{k, \text{N-NO}_x}$ – stężenie sumy azotu azotynowego i azotanowego na końcu fazy napowietrzania ($\text{mg N-NO}_x/\text{dm}^3$),
- t – czas (h),
- e – podstawa logarytmu naturalnego (-).

Analizując eliminację azotu w kolejnych fazach cyklu reaktora SBR, wykazano, że w fazie mieszania ubytek azotu organicznego oraz amonowego był niewielki. Stwierdzono prawie całkowite usunięcie azotanów, które pozostały w reaktorach po poprzednim cyklu, jednak z powodu ich małego stężenia stopień redukcji nie był duży (na rycinie nie uwzględniono zmian stężenia azotu organicznego, amonowego i azotanowego w fazie mieszania z uwagi na ich niewielką redukcję w cyklu). W fazie napowietrzania (ryc. 3) wykazano znaczące straty azotu amonowego, a jego ubytek liczony z różnicy jego stężenia na początku i końcu fazy napowietrzania był wyraźnie większy niż przyrost stężenia azotanów. Niezbilansowana strata azotu amonowego w cyklu pracy reaktora SBR wyniosła $25,5 \text{ mg/dm}^3$.

Brak równowagi między stężeniem usuniętego w cyklu azotu amonowego i przyrostem azotanów można tłumaczyć zużyciem azotu amonowego na proces biosyntezy. Azot amonowy jest bowiem bezpośrednio wykorzystywany w przemianach metabolicznych mikroorganizmów m.in. do budowy struktur i enzymów komórkowych. Biorąc pod uwagę, że przyrost osadu czynnego, którego miarą jest Y_{obs} wynosił 0,47 g smo/g ChZT, a zawartość azotu w biomacie wynosiła 6% (dane niepublikowane), obliczono, że na przyrost osadu zostało wykorzystane ok. 11 mg/dm³ azotu amonowego. Pomimo przeprowadzonej korekty przyrost azotanów w dalszym ciągu nie równoważył strat azotu amonowego w cyklu. Na tej podstawie przyjęto, że w osadzie czynnym wystąpił jeszcze jeden mechanizm powodujący eliminację azotu amonowego z odcieków, który określono mianem strat azotu.

Im i wsp. [22] na podstawie badań w układzie beztlenowo-tlenowym (1^o– denitryfikacja, 2^o– nityfikacja) stwierdzili, że różnice pomiędzy szybkością utleniania azotu amonowego i powstawania azotanów są skutkiem wydmuchiwania amoniaku oraz jego zużycia na procesy biosyntezy. Z badań Zaloum, Abbott [23] prowadzonych w reaktorach SBR wynika, że usuwanie azotu następowało w wyniku biosyntezy, wydmuchiwania oraz nityfikacji i denitryfikacji.

Z publikowanych danych wynika, że eliminacja azotu amonowego w osadzie czynnym w warunkach beztlenowo-tlenowych może być skutkiem:

- braku równowagi pomiędzy dyfuzją tlenu i substancji organicznych do kłaczek osadu czynnego, w wyniku czego w kłaczku osadu czynnego pojawiają się strefy tlenowa i beztlenowa. W strefie tlenowej zachodzi nityfikacja, a równocześnie w beztlenowej – denitryfikacja [24, 25],
- zdolności bakterii z rodzaju *Nitrosomonas* do wytwarzania tlenków azotu oraz azotu cząsteczkowego [26–28].

Park i wsp. [29] wykazali powstawanie znacznych ilości N₂O w procesie usuwania azotu ze ścieków miejskich w reaktorze SBR. N₂O powstawał głównie na początku fazy napowietrzania, gdy stężenie tlenu w reaktorze nie przekraczało 1 mg O₂/dm³.

Itokawa i wsp. [30] badali powstawanie N₂O (z wykorzystaniem znaczonego atomu azotu ¹⁵N) podczas biologicznego usuwania azotu metodą osadu czynnego w reaktorze sekwencyjnym z przemiennym napowietrzaniem i przy niskim stosunku ChZT/N. Źródłem węgla i azotu były, odpowiednio, octan sodu i chlorek amonu. Przy stosunku ChZT/N od 2,4 do 3,5, od 20 do 30% doprowadzonego azotu zostało wyemitowane z reaktora jako N₂O. Badania ze znaczonego atomem azotu ¹⁵N wykazały, że N₂O powstał głównie w procesie denitryfikacji endogennej, która miała miejsce w końcowej fazie anoksydacyjnej. Autorzy wykazali również, że N₂O podczas denitryfikacji endogennej powstaje wówczas, gdy w środowisku akumulowane są azotyny, co ma miejsce głównie w reaktorach o niskim stosunku ChZT/N. Niewielkie ilości N₂O powstawały też podczas nityfikacji w fazie tlenowej.

4. Wnioski

1. Podczas oczyszczania odcieków w reaktorze SBR uzyskano wysoką (powyżej 98%) efektywność usuwania łatwo rozkładalnych zanieczyszczeń organicznych wyrażonych BZT₅. Sprawność usuwania związków organicznych mierzonych wskaźnikiem ChZT wyniosła 75%, co odpowiadało stężeniu w odpływie na poziomie 298 mg/dm³.
2. Zastosowanie sorpcji na węglu aktywnym jako 2^o stopnia oczyszczania spowodowało obniżenie stężenia trudno rozkładalnych zanieczyszczeń organicznych w odpływie do

- 209,8 mg/dm³, 129,7 mg/dm³, 102,4 mg/dm³ i 82,3 mg/dm³ przy dawkach węgla wynoszących, odpowiednio, 2, 5, 10 i 20 g/dm³.
- Przy czasie zatrzymania odcieków 3d uzyskano całkowitą nityfikację a stężenie azotu amonowego w odpływie nie przekraczało 1 mg/dm³. Usuwanie azotu amonowego zachodziło zgodnie z reakcją 0. rzędu, a szybkość procesu wynosiła 2,46 mg/g smo · h.
 - Na podstawie analizy zmian stężenia poszczególnych form azotu w cyklu pracy reaktora SBR wykazano, że w fazie napowietrzania następowały straty azotu.

Literatura

- [1] Christensen J.B., Jensen D.L., Grøn Ch., Filip Z., Christensen T.H., *Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater*, Wat. Res. 1/32, 1998, 125-135.
- [2] Yoon J., Cho S., Kim S., *The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics*, Wat. Sci. Technol. 2/38, 1998, 209-214.
- [3] Hosomi M., Matsusige K., Inamori Y., Sudo R., Yamada K., Yoshino Z., *Sequencing batch reactor activated sludge processes for the treatment of municipal landfill leachate: removal of nitrogen and refractory organic compounds*, Wat. Sci. Technol. 21, 1989, 1651-1654.
- [4] Leitzke O., *Obróbka ścieków z wysypisk metodą fotochemicznego utleniania na mokro*, Roczn. PZH 1/47, 1996, 125-134.
- [5] Jans J.M., van der Schroeff A., Jaap A., *Combination of UASB pre-treatment and reverse osmosis*, Landfilling of waste: leachate, Elsevier applied science, London and New York 1992, 313-321.
- [6] Weber B., Holz F., *Combination of activated sludge pre-treatment and reverse osmosis*, Landfilling of waste: leachate, Elsevier applied science, London and New York 1992, 203-210.
- [7] Ince N.H., *Light – enhanced chemical oxidation for tertiary treatment of municipal landfill leachate*, Wat. Environ. Res. 6/70, 1998, 1161-1169.
- [8] Chianese A., Ranauro R., Verdone N., *Treatment of landfill leachate by reverse osmosis*, Wat. Res. 3/33, 1999, 647-652.
- [9] Chiang L.Ch., Chang J.E., Wen T.Ch., *Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate*, Wat. Res. 2/29, 1995, 671-678.
- [10] Timur H., Öztürk I., *Anaerobic sequencing batch reactor treatment of landfill leachate*, Wat. Res. 15/33, 1999, 3225-3230.
- [11] Kang K.H., Shin H.S., Park H., *Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications*, Wat. Res. 36, 2002, 4023-4032.
- [12] Kurniawan T.A., Lo W.H., Chan G.Y.S., *Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment*, Journal of Hazardous Materials B137, 2006, 433-455.
- [13] Onay T.T., Pohland F.G., *In situ nitrogen management in controlled bioreactor landfills*, Wat. Res. 32/5, 1998, 1383-1392.

- [14] Takai T., Hirata K., Yamauchi K., Inamori Y., *Effects of temperature and volatile fatty acids on nitrification–denitrification activity in small-scale anaerobic–aerobic recirculation biofilm process*, *Wat. Sci. Technol.* 6/35, 1997, 101-108.
- [15] Ketchum L.H., *Design and physical features of sequencing batch reactors*, *Wat. Sci. Technol.* 35, 1997, 11-18.
- [16] Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Koziorowski B. *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1999.
- [17] Buniak W., Jagiełło-Rymaszewska E., Szymańska-Pulikowska A., *Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oraz metali ciężkich w odciekach z wysypiska odpadów komunalnych*, V Konferencja Naukowo-Techniczna nt. „Gospodarka odpadami komunalnymi”, Koszalin–Kołobrzeg 1997.
- [18] Surmacz-Górska J., Miksch K., Kita M., *Podczyszczanie odcieków ze składowisk odpadów miejskich metodami biologicznymi wspomagane metodami chemicznymi*, I Krajowy Kongres Biotechnologii, Wrocław 1999, 311-313.
- [19] Pitter P., Chudoba J., *Biodegradability of organic substances in the aquatic environment*, CRS Press, Boca Raton 1990.
- [20] Kargi F., Pamukoglu M.Y., *Adsorbent supplemented biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation*, *Technol.* 94, *Biores*, 2004, 285-291.
- [21] Loukidou M.X., Zouboulis A.I., *Comparison of two biological treatment processes using attached – growth biomass for sanitary landfill leachate treatment*, *Environmental Pollution* 111, 2001, 273-281.
- [22] Im J.H., Woo H.J., Choi M.W., Han K.B., Kim Ch.W., *Simultaneous organic and nitrogen removal from municipal landfill leachate using an anaerobic-aerobic system*, *Wat. Res.* 10/35, 2001, 2403-2410.
- [23] Zaloum R., Abbott M., *Anaerobic pretreatment improves single sequencing batch reactor treatment of landfill leachates*, *Wat. Sci. Technol.* 1/35, 1997, 207-214.
- [24] Wanner J., *Activated sludge bulking and foaming control*, A Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, Pennsylvania 1994.
- [25] Lee N.M., Welander T., *Reducing sludge production in aerobic wastewater treatment through manipulation of the ecosystem*, *Wat. Res.* 8/30, 1996, 1781-1790.
- [26] Remde A., Conrad R., *Production of nitric oxide in Nitrosomonas europaea by reduction of nitrite*, *Arch. Microbiol.* 154, 1990, 187-191.
- [27] Stüven R., Vollmer M., Bock E., *The impact of organic matter on nitric oxide formation by Nitrosomonas europaea*, *Arch. Microbiol.* 158, 1992, 439-443.
- [28] Bock E., Schmidt I., Stüven R., Zart D., *Nitrogen loss caused by denitrifying Nitrosomonas cells using ammonium or hydrogen as electron donors and nitrite as electron acceptor*, *Arch. Microbiol.* 163, 1995, 16-20.
- [29] Park K.Y., Lee J.W., Inamori Y., Mizuochi M., Ahn K.H., *Effects of fill modes on N₂O emission from the SBR treating domestic wastewater*, *Wat. Sci. Technol.* 3/43, 2001, 147-150.
- [30] Itokawa H., Hanaki K., Matsuo T., *Nitrous oxide production in high-loading biological nitrogen removal process under low COD/N ratio condition*, *Wat. Res.* 3/35, 2001, 657-664.