

Dorota Kulikowska, Katarzyna Bernat, Karol Sus

Zastosowanie gliceryny surowej jako źródła węgla podczas usuwania związków azotu z odcieków składowiskowych metodą osadu czynnego

Składowiska odpadów komunalnych są reaktorami biologicznymi, w których zachodzi biochemiczny rozkład substancji organicznych, którego produkty przedostają się do odcieków. Charakterystyka odcieków składowiskowych zmienia się wraz z wiekiem danego składowiska. Dane literaturowe wskazują, że w odciekach ze składowisk młodych występują związki organiczne podatne na biodegradację, czego potwierdzeniem jest znaczna ($>0,5$) wartość stosunku $[BZT_5]/[ChZT]$ odcieków [1–3]. Wraz z wiekiem składowiska następuje zarówno zmniejszenie zawartości związków organicznych, jak i ich podatności na biodegradację [4–6]. Ponadto odcieki ze składowisk ustabilizowanych charakteryzują się dużą zawartością azotu amonowego, często wynoszącą nawet kilka tysięcy gN/m^3 [7, 8].

Znaczna zawartość azotu amonowego oraz mała wartość stosunku $[ChZT]/[N]$ powoduje, że jednym z głównych problemów oczyszczania odcieków składowiskowych jest skuteczne usuwanie związków azotu. Usuwanie azotu amonowego na drodze nityfikacji i denityfikacji wiąże się z koniecznością wprowadzania do odcieków znacznych ilości węgla organicznego (źródło zewnętrzne). Do tej pory najczęściej stosowano komercyjnie dostępne źródła węgla, tj. metanol, etanol czy kwas octowy, co powodowało dodatkowe koszty procesu oczyszczania. W nowych rozwiązaniach technologicznych wykorzystywane są procesy oparte na częściowej nityfikacji (utlenianie azotu amonowego do azotanów(III) – nitytacja) w połączeniu ze skróconą denityfikacją (denitritacja). Zabieg ten pozwala na zmniejszenie o 25% zapotrzebowania na tlen oraz o 40% ilości węgla organicznego [9, 10]. W pracy [11] wykazano, że zapotrzebowanie na związki organiczne (ChZT) w denitritacji, gdy źródłem węgla był etanol, wynosiło $3 gO_2/gN$ i było o 25–30% mniejsze niż podczas redukcji azotanów(V) (od $3,9 gO_2/gN$ [12] do $4,4 gO_2/gN$ [13]). W celu dodatkowego zminimalizowania kosztów oczyszczania coraz częściej wykorzystywane są produkty odpadowe, w tym powstające w przemyśle rolno-spożywczym [14, 15].

W przeprowadzonych badaniach założono, że związki azotu będą usuwane w procesie nitytacji–denitritacji realizowanym w warunkach ograniczonej ilości tlenu rozpuszczonego. Sprawdzone możliwości wykorzystania, jako zewnętrznego źródła węgla organicznego, gliceryny surowej, odpadu powstającego przy produkcji oleju napędowego z naturalnych olejów roślinnych, zwanego biodieslem.

Możliwość wykorzystania alternatywnych źródeł węgla w procesie usuwania związków azotu ze ścieków jest obecnie przedmiotem zainteresowania wielu badaczy, przy czym większość prac koncentruje się jedynie na skuteczności tego procesu. W prezentowanych badaniach poddano analizie wpływ ograniczonej ilości tlenu w fazie napowietrzania osadu czynnego na kinetykę ubytku azotu amonowego (nitytacji), a także wpływ źródła węgla na skuteczność usuwania związków azotu. Dodatkowo określono wartość przyrostu osadu czynnego, co było istotne ze względu na konieczność zagospodarowania powstających osadów ściekowych.

Metodyka badań

Odcieki zastosowane w badaniach pochodziły ze zorganizowanego składowiska odpadów komunalnych w Wyszynie koło Bartoszyca (woj. warmińsko-mazurskie), które jest eksploatowane od 1996 r. Skład badanych odcieków przedstawiono w tabeli 1.

Badania przeprowadzono w trzech reaktorach porcyjnych (SBR-1, SBR-2 i SBR-3), każdy o pojemności roboczej $5 dm^3$. Reaktory były wyposażone w mieszadła o regulowanej prędkości obrotów (badania wykonano przy prędkości 36 obr./min) oraz drobnopęcherzykowy system napowietrzający. Ponadto zastosowano system umożliwiający kontrolę zawartości tlenu w reaktorach w fazie napowietrzania. Cykl pracy reaktorów wynosił 24 h i składał się z czterech następujących po sobie faz: napełniania (5 min),

Tabela 1. Skład odcieków składowiskowych użytych do badań
Table 1. The composition of municipal landfill leachate used in laboratory tests

Wskaźnik, jednostka	Wartość
pH	8,12
ChZT, gO_2/m^3	732
BZT ₅ , gO_2/m^3	51
$[BZT_5]/[ChZT]$	0,07
$[BZT_5]/[N]$	0,09
Azot ogólny, gN/m^3	420
Azot amonowy, gN/m^3	340
Fosfor ogólny, gP/m^3	48,9
Sucha pozostałość ogólna, g/m^3	7032
Sucha pozostałość mineralna, g/m^3	5945
Sucha pozostałość organiczna, g/m^3	1087

mieszania (3 h), napowietrzania (20 h) oraz sedymentacji i dekantacji (55 min). Zawartość tlenu w reaktorach w fazie napowietrzania utrzymywano w ilości $0,7 \pm 0,2 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. Stopień wymiany objętości reaktorów wynosił $0,31/\text{d}$. Do reaktorów, oprócz odcieków składowiskowych, wprowadzano zewnętrzne źródło węgla w takiej ilości, aby stosunek $[\text{ChZT}]/[\text{N}]$ na początku cyklu pracy reaktorów wynosił około 3,0. Roztwory octanu sodu oraz gliceryny przygotowano w następujący sposób: $150 \text{ gCH}_3\text{COONa}$ lub 113 g gliceryny rozpuszczono w 1 dm^3 wody destylowanej, co w przypadku każdego z roztworów dawało ChZT równe $100 \text{ kgO}_2/\text{m}^3$. W celu uzyskania wymaganej ilości związków organicznych, do reaktora SBR-1 dodawano octan sodu, do SBR-2 octan sodu i glicerynę w stosunku objętościowym 3:1, a do SBR-3 octan sodu i glicerynę w stosunku objętościowym 1:1. Skład gliceryny surowej był następujący: glicerol $80 \pm 85\%$, popiół (NaCl) $<7\%$, związki organiczne poza glicerolem $<2\%$, metanol $<0,5\%$, woda. Badania przeprowadzono w temperaturze $20 \pm 2^\circ \text{C}$. W odciekach składowiskowych przed i po procesie oczyszczania oznaczono:

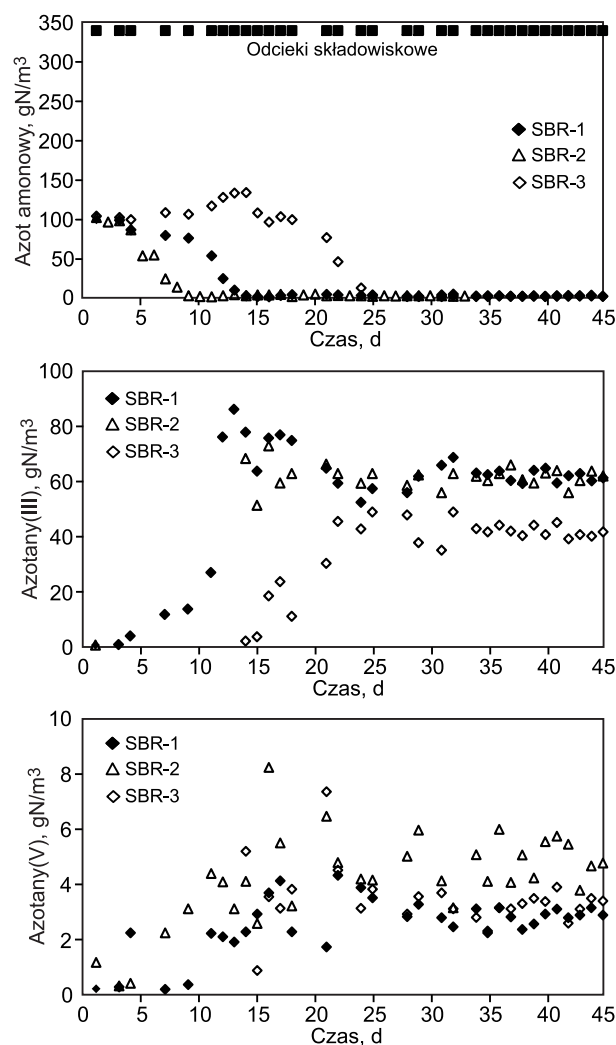
- zawartość substancji organicznych, wyrażonych jako ChZT, metodą dwuchromianową [16],
- zawartość azotu ogólnego (wg PN-Z-15011-3:2001) i amonowego (wg PN-C-04576-15),
- zawartość azotanów(III) (wg PN-C-04576-06) i azotanów(V) (wg PN-C-04576-08).

W osadzie czynnym oznaczono zawartość zawiesin ogólnych i organicznych według metodyki [16].

Wyniki badań i dyskusja

Mała wartość stosunku $[\text{BZT}_5]/[\text{ChZT}]$ odcieków składowiskowych (0,07) wskazywała, że obecne w nich związki organiczne były słabo biodegradowalne. W celu usunięcia związków azotu z odcieków wprowadzono zewnętrzne źródło węgla w postaci octanu sodu i gliceryny surowej w ilości (jako ChZT) ok. $400 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. Ustalając wartość stosunku $[\text{ChZT}]/[\text{N}]$ na początku doświadczenia około 3,0 nie brano pod uwagę możliwości wykorzystania przez mikroorganizmy części związków organicznych obecnych w odciekach. W trakcie prowadzenia eksperymentu okazało się, że zawartość związków organicznych w odciekach oczyszczonych (ChZT ok. $560 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ w SBR-1 i SBR-2 oraz $595 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ w SBR-3) była mniejsza niż w odciekach surowych (ok. $730 \text{ gO}_2/\text{m}^3$), co oznaczało, że część z nich, poza zewnętrznym źródłem węgla, mogła być również wykorzystana przez bakterie denitryfikacyjne.

Ogólna zawartość związków azotu w odciekach składowiskowych wynosiła $420 \text{ gN}/\text{m}^3$, z czego ponad 80% stanowił azot amonowy. Na podstawie zmian zawartości azotu amonowego (rys. 1) w czasie prowadzonych badań można stwierdzić, że w reaktorach SBR-1 i SBR-2, do których wprowadzano odcieki składowiskowe oraz odpowiednio octan sodu oraz octan sodu i glicerynę surową w stosunku 3:1, czas adaptacji do warunków doświadczenia wynosił około dwa tygodnie. Po tym czasie zawartość azotu amonowego w odciekach oczyszczonych nie przekraczała $1,5 \text{ gN}/\text{m}^3$. W reaktorze SBR-3, zasilanym odciekami składowiskowymi z octanem sodu i gliceryną surową w stosunku 1:1, czas adaptacji był dłuższy i wynosił ponad trzy tygodnie (rys. 1). W warunkach ustabilizowanych we wszystkich reaktorach zawartość azotu amonowego nie przekraczała $1,5 \text{ gN}/\text{m}^3$, przy skuteczności utlenienia azotu amonowego powyżej 98%.



Rys. 1. Zmiana zawartości związków azotu w poszczególnych reaktorach
Fig. 1. Changes in nitrogen compound concentrations in the reactors

Badania wykazały, że przy zawartości tlenu rozpuszczonego w reaktorach równej $0,7 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ w fazie napowietrzania, głównym produktem utleniania azotu amonowego były azotany(III), natomiast azotany(V) stanowiły od 4,7% (SBR-1) do 7,7% (SBR-2) utlenionych form azotu w odciekach oczyszczonych. Najmniejszą zawartość azotanów(III) w odpływie (ok. $42 \text{ gN}/\text{m}^3$) odnotowano w reaktorze SBR-3, gdzie dodatkowym źródłem węgla był octan sodu i gliceryna surowa (1:1). W odpływie z pozostałych reaktorów zawartość azotanów(III) była średnio 1,5-krotnie większa (rys. 1).

Stałe kinetyczne ubytku azotu amonowego (nitritacji) wyznaczono na podstawie zmian zawartości azotu amonowego oraz azotanów(III) w fazie napowietrzania cyklu pracy wszystkich reaktorów (rys. 2). Wykazano, że kinetykę utleniania azotu amonowego do azotanów(III) w warunkach prowadzenia eksperymentu można było opisać równaniem zerowego rzędu:

$$r_{\text{NH}_4^+(\text{NO}_2^-)} = -k_{\text{NH}_4^+(\text{NO}_2^-)} \quad (1)$$

z czego wynika zależność zmian ilości azotu amonowego (azotanów(III)) po czasie t w postaci zależności:

$$C_{\text{NH}_4^+(\text{NO}_2^-)} = -k_{\text{NH}_4^+(\text{NO}_2^-)}t + C_{0\text{NH}_4^+(\text{NO}_2^-)} \quad (1)$$

w której:

$r_{\text{NH}_4^+(\text{NO}_2^-)}$ – szybkość ubytku azotu amonowego (nitracji), $\text{gN/m}^3\text{h}$

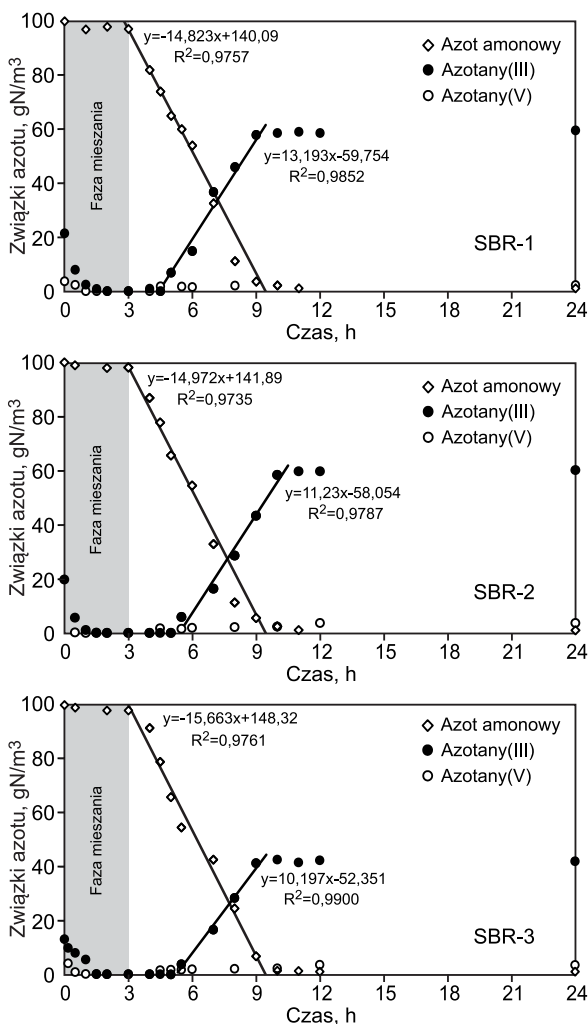
$k_{\text{NH}_4^+(\text{NO}_2^-)}$ – stała szybkości ubytku azotu amonowego (nitracji), $1/\text{h}$

$C_{\text{NH}_4^+(\text{NO}_2^-)}$ – zawartość azotu amonowego/azotanów(III) po czasie t , gN

t – czas trwania fazy napowietrzania, h

$C_{\text{oNH}_4^+(\text{NO}_2^-)}$ – zawartość azotu amonowego/azotanów(III) na początku fazy napowietrzania, gN/m^3

Z danych przedstawionych na rysunku 2 wynika, że w fazie mieszania, niezależnie od rodzaju dodatkowego źródła węgla, miał miejsce wysoki stopień denitritacji, czyli redukcja azotanów(III) do wolnego azotu. W tym czasie nie odnotowano zmian zawartości azotu amonowego w odciekach. W fazie napowietrzania osadu czynnego szybkość ubytku azotu amonowego wynosiła $14,8 \pm 15,7 \text{ gN/m}^3\text{h}$ ($4,2 \pm 4,3 \text{ gN/g}\cdot\text{h}$), a zawartość azotu amonowego w ilości około $1,5 \text{ gN/m}^3$ stwierdzono po 6–7 h napowietrzania. Śledząc zawartość azotu amonowego stwierdzono natomiast po 9–10 h napowietrzania. Równoległe z ubytkiem azotu amonowego nastąpiło zwiększenie zawartości azotanów(III), przy czym zawartość azotanów(V) w cyklu pracy reaktorów nie przekraczała 4 gN/m^3 . Największą szybkość nitracji, wynoszącą $13,2 \text{ gN/m}^3\text{h}$ ($3,75 \text{ gN/g}\cdot\text{h}$), odnotowano w reaktorze SBR-1, natomiast najmniejszą – $10,2 \text{ gN/m}^3\text{h}$ ($2,8 \text{ gN/g}\cdot\text{h}$) w SBR-3.



Rys. 2. Zmiana zawartości różnych form azotu w cyklu pracy poszczególnych reaktorów

Fig. 2. Change in nitrogen form concentrations during the reactor cycles

Ilość azotu amonowego w odciekach na początku cyklu pracy SBR była wyższa niż zawartość utlenionych form azotu w odciekach oczyszczonych. Ponadto odnotowano większą szybkość ubytku azotu amonowego w stosunku do szybkości powstawania azotanów(III) (rys. 2), co oznaczało, że usuwanie azotanów(III) zachodziło nie tylko w fazie mieszania, ale również w fazie napowietrzania z ograniczoną ilością wprowadzanego tlenu ($0,7 \text{ gO}_2/\text{m}^3$).

Ważnym parametrem technologicznym jest współczynnik wydajności biomasy (Y_{obs}), określający przyrost masy organicznej osadu czynnego w zależności od ChZT ścieków. Przyrost osadu netto jest wypadkową zwiększania ilości osadu czynnego na skutek magazynowania substancji zapasowych w komórkach drobnoustrojów i biosyntezy nowych komórek oraz zmniejszania jej zawartości w wyniku zużywania przez drobnoustroje wewnątrzkomórkowych materiałów zapasowych, obumierania mikroorganizmów i rozpadu komórek. Wartość parametru Y_{obs} pozwala określić ilość powstającego osadu nadmiernego. Przyrost osadu czynnego wyznaczono ze wzoru:

$$Y_{\text{obs}} = \frac{X_{\text{org}}(V_w/t) + X_e(V_d/t)}{(C_i - C_e)(V_d/t)} \quad (3)$$

w którym:

Y_{obs} – empiryczny współczynnik wydajności biomasy, g/g

X_{org} – zawartość organicznej frakcji biomasy osadu czynnego w SBR, g/m^3

V_w – objętość biomasy osadu czynnego odprowadzana w cyklu pracy SBR, dm^3

t – czas trwania cyklu pracy SBR, d

X_e – zawartość organicznej frakcji biomasy osadu czynnego w odpływie z SBR, g/m^3

V_d – objętość ścieków doprowadzanych/odbieranych w cyklu pracy SBR, dm^3

C_i – ChZT ścieków doprowadzanych do SBR, gO_2/m^3

C_e – ChZT ścieków odprowadzanych z SBR, gO_2/m^3

Wartość parametru Y_{obs} zależała od rodzaju źródła węgla organicznego. W reaktorach, gdzie zewnętrznym źródłem węgla był octan sodu (SBR-1) oraz octan sodu z 30% udziałem gliceryny surowej (SBR-2), wartości Y_{obs} wynosiły odpowiednio $0,69 \text{ g/g}$ i $0,71 \text{ g/g}$. W SBR-3, gdzie udział gliceryny surowej stanowił 50% ogólnej ilości związków organicznych, wartość Y_{obs} była średnio o 30% mniejsza niż w pozostałych reaktorach.

W literaturze niewiele jest danych na temat wartości parametru Y_{obs} wyznaczonych podczas oczyszczania odcieków w warunkach tlenowych. Dostępne dane dotyczą najczęściej ścieków modelowych. W pracy [17] badano przyrost osadu czynnego w procesie denitryfikacji z octanem sodu, etanolem, glukozą oraz kwasem glutaminowym jako źródłami węgla. Największą wartość współczynnika wydajności biomasy odnotowano w przypadku glukozy ($0,74 \text{ g/g}$), a najmniejszą w przypadku kwasu glutaminowego ($0,56 \text{ g/g}$). W przypadku etanolu i octanu sodu uzyskano wartości wynoszące odpowiednio $0,70 \text{ g/g}$ i $0,65 \text{ g/g}$. W pracy [18] podczas oczyszczania wód nadosadowych przy małej ilości tlenu rozpuszczonego i zastosowaniu octanu sodu jako dodatkowego źródła węgla organicznego wykazano, że przyrost osadu czynnego kształtował się w zakresie $0,62 \pm 0,66 \text{ g/g}$ i był zbliżony do wartości uzyskanej w badaniach własnych w SBR-1 i SBR-2. Stosunkowo mały przyrost biomasy ($0,54 \text{ g/g}$) w SBR-3 (gliceryna surowa i octan sodu w proporcji 1:1)

można tłumaczyć faktem, że gliceryna surowa charakteryzuje się zdecydowanie mniejszą podatnością na biodegradację w porównaniu z octanem sodu, a związki o małej podatności na biodegradację są rozkładane wolniej. W związku z tym energia pochodząca z ich rozkładu w jednostce czasu jest mała, podobnie jak tempo wzrostu mikroorganizmów, co oznacza, że związki zaliczane do opornych powodują mały przyrost biomasy [19]. Rodzaj zewnętrznego źródła węgla nie miał wpływu na sprawność nitracji, natomiast wzrost udziału gliceryny surowej w stosunku do octanu sodu spowodował zwiększenie skuteczności denitracji z około 49% do około 64% (tab. 2).

Tabela 2. Wpływ zewnętrznego źródła węgla na skuteczność usuwania związków azotu

Table 2. Influence of an external carbon source on the effectiveness of nitrogen removal

Zewnętrzne źródło węgla	Skuteczność procesu, %		
	nitracja	denitracja	usuwanie zw. azotu
Octan sodu	98,8	49,2	71,6
Octan sodu i gliceryna surowa (3:1)	98,5	49,0	71,5
Octan sodu i gliceryna surowa (1:1)	98,5	63,8	76,3

Z danych przedstawionych w tabeli 2 wynika, że w reaktorach, w których zewnętrznym źródłem węgla był octan sodu (SBR-1) oraz octan sodu z gliceryną surową w proporcji 3:1 (SBR-2) azot wykorzystany do syntezy biomasy stanowił 30% usuniętego ładunku związków azotu. Zwiększenie udziału gliceryny surowej dodawanej do SBR-3 spowodowało zmniejszenie ilości wbudowanego azotu w biomasę do 17%, czemu towarzyszyło zmniejszenie wartości przyrostu osadu czynnego (Y_{obs}). Warunki substratowe w SBR-3 (octan sodu i gliceryna surowa w proporcji 1:1) sprzyjały dużej skuteczności procesu denitracji.

Badania wykazały, że rodzaj zastosowanego zewnętrznego źródła węgla organicznego wpływał zarówno na skuteczność denitracji, jak i przyrost osadu, co potwierdzają dane literaturowe [20]. Wiadomo, że mikroorganizmy w pierwszej kolejności wykorzystują octany, jako związki najszybciej włączane w przemiany metaboliczne [21, 22]. W pracy [22] udokumentowano większą wydajność octanu sodu, jako źródła węgla i energii, w procesie denitryfikacji w stosunku do glukozy i metanolu, co było związane z faktem, że octan sodu był bezpośrednio wykorzystywany przez mikroorganizmy. Łatwo tworzony z CH_3COO^- acetylo-CoA bierze udział w cyklu kwasów trójkarboxylowych stając się źródłem energii i węgla. W przypadku, gdy w ściekach obecne są również kilkuwęglowe kwasy tłuszczowe muszą one ulec transformacji do CH_3COO^- . Dlatego bakterie denitryfikacyjne preferują jako źródło węgla kwas octowy, natomiast wykorzystanie kwasów masłowego i propionowego rozpoczyna się dopiero po wyczerpaniu kwasu octowego. Najmniej chętnie organizmy denitryfikacyjne zużywają kwas walerianowy [21]. Badania własne potwierdziły obecność w fazie reakcji w cieczy nadosadowej kwasów propionowego, walerianowego i octowego (SBR-2 i SBR-3, w których źródłem węgla był octan sodu i gliceryna surowa, przy czym w SBR-2 dominował kwas octowy, natomiast w SBR-3 kwasy

propionowy i walerianowy). Ponieważ kwasy propionowy oraz walerianowy wymagają enzymatycznej transformacji do CH_3COO^- , dlatego związek ten powstający też w tych warunkach był dłużej dostępny dla mikroorganizmów denitryfikacyjnych, co skutkowało największą skutecznością denitracji (63,8%) oraz usuwania związków azotu (76,3%) przy zastosowaniu octanu sodu i gliceryny surowej w proporcji 1:1. Nieco mniejszą skuteczność procesu (63,1%) uzyskano w pracy [22] podczas oczyszczania ścieków miejskich w układzie SBR przy zawartości tlenu rozpuszczonego w ilości $0,65 gO_2/m^3$.

Podsumowanie

W badaniach udokumentowano możliwość wykorzystania gliceryny surowej (produktu odpadowego) jako dodatkowego źródła węgla organicznego podczas biologicznego usuwania związków azotu z odcieków składowiskowych. W warunkach ograniczonej ilości tlenu w fazie napowietrzania ($0,7 gO_2/m^3$) skuteczność utleniania azotu amonowego wynosiła ponad 98%, a głównym produktem procesu nitracji były azotany(III). Wykazano, że rodzaj zastosowanego węgla organicznego wpływał zarówno na skuteczność denitracji, jak i przyrost osadu. Największą skuteczność denitracji (ok. 63,8%) oraz usuwania związków azotu (76,3%) uzyskano przy zastosowaniu jako zewnętrznego źródła węgla organicznego octanu sodu i gliceryny surowej w proporcji 1:1. W tym przypadku uzyskano też najmniejszy przyrost biomasy osadu czynnego netto ($Y_{obs}=0,54 g/g$).

Badania wykazały, że gliceryna surowa może być potencjalnym źródłem węgla organicznego w procesie usuwania związków azotu z odcieków składowiskowych. Ponieważ przy zastosowanej wartości stosunku $[ChZT]/[N]$ około 3,0 nie uzyskano całkowitego usunięcia azotanów(III), dlatego dalsze badania powinny się koncentrować na wyznaczeniu optymalnej proporcji związków organicznych do azotu oraz możliwością zastosowania wyłącznie gliceryny surowej jako zewnętrznego źródła węgla w procesie oczyszczania odcieków składowiskowych.

LITERATURA

1. T.A. KURNIAWAN, W.-H. LO, G.Y.S. CHAN: Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment. *Journal of Hazardous Materials* 2006, Vol. B137, pp. 443–455.
2. H. TIMUR, I. ÖZTURK: Anaerobic treatment of leachate using sequencing batch reactor and hybrid bed filter. *Water Science and Technology* 1997, Vol. 6–7, No. 36, pp. 501–508.
3. K. BARBUSIŃSKI, B. PIECZYKOLAN, H. KOŚCIELNIAK, M. AMALIO-KOSEL: Wpływ odcieków składowiskowych na skuteczność oczyszczania ścieków miejskich i właściwości osadu czynnego. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 3, ss. 33–38.
4. D.M. BILA, A.F. MONTALVÃO, A.C. SILVA, M. DEZOTTI: Ozonation of landfill leachate: Evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. *Journal of Hazardous Materials* 2005, Vol. B117, pp. 235–242.
5. H.-J. FAN, I.-W. CHEN, M.-H. LEE, T. CHIU: Using Fe-GAC/H₂O₂ process for landfill leachate treatment. *Chemosphere* 2007, Vol. 67, pp. 1647–1652.
6. I. MONJE-RAMIREZ, M.T. ORTA de VELASQUEZ: Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation–ozonation coupling processes. *Water Research* 2004, Vol. 38, pp. 2359–2367.

7. K. KACZOREK, S. LEDAKOWICZ: Deamonifikacja odcieków z wysypiska na złożu torfowym. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 2002, vol. 3, ss. 65–66.
8. A.A. TATSI, A.I. ZOUBOULIS: A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece). *Advanced Environmental Research* 2002, Vol. 6, pp. 207–219.
9. I. SCHMIDT, O. SLIEKERS, M. SCHMIDT, I. CIRPUS, M. STROUS, E. BOCK, J.G. KUENEN, M.S.M. JETTEN: Aerobic and anaerobic ammonia oxidizing bacteria – competitors or natural partners? *FEMS Microbiology Ecology* 2002, Vol. 39, pp. 175–181.
10. I. SCHMIDT, O. SLIEKERS, M. SCHMIDT, E. BOCK, J. FUERST, J.G. KUENEN, M.S.M. JETTEN, M. STROUS: New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. *FEMS Microbiology Review* 2003, Vol. 27, pp. 481–492.
11. A. TORA, A. BAEZA, J. CARRERA, J.A. OLESZKIEWICZ: Denitrification of a high-strength nitrite wastewater in a sequencing batch reactor using different organic carbon source. *Chemical Engineering Journal* 2011, Vol. 172, pp. 994–998.
12. P. SOBIESZUK, K.W. SZEWCZYK: Estimation of (C/N) ratio for microbial denitrification. *Environmental Technology* 2006, Vol. 27, pp. 103–108.
13. J. CARRERA, J.A. BAEZA, T. VICENT, J. LAFUENTE: Biological nitrogen removal of high-strength ammonium industrial wastewater with two-sludge system. *Water Research* 2003, Vol. 37, No. 17, pp. 4211–4221.
14. L. SHAO, Z. HU, W. JIN, H. YIN: Optimization of solid carbon source for denitrification of agriculture wastes. *China Environmental Science* 2011, Vol. 5, pp. 748–754.
15. Z.X. XU, L. SHAO, H.L. YIN, H.Q. CHU, Y.J. YAO: Biological denitrification using corncobs as a carbon source and biofilm carrier. *Water Environmental Research* 2009, Vol. 81, No. 3, pp. 242–247.
16. W. HERMANOWICZ, W. DOŻAŃSKA, J. DOJLIDO, B. KOZIOROWSKI: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1999.
17. M. MAJONE, M. BECCARI, D. DIONISI, C. LEVANTESI, V. RENZI: Role of storage phenomena on removal of different substrates during pre-denitrification. *Water Science and Technology* 2001, Vol. 43, No. 3, pp. 151–158.
18. K. BERNAT, D. KULIKOWSKA, M. ZIELIŃSKA, A. CYDZIK-KWIATKOWSKA, I. WOJNOWSKA-BARYŁA: Nitrogen removal from wastewater with a low COD/N ratio at a low oxygen concentration. *Bioresource Technology* 2011, Vol. 102, No. 7, pp. 4913–4916.
19. P. PITTER, J. CHUDOBA: Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment. CRS Press, Boca Raton 1990.
20. D. KULIKOWSKA: Nitrogen removal from landfill leachate via the nitrite route. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 2012, Vol. 29, No. 02, pp. 211–219.
21. P. ELEFSINIOTIS, D.G. WAREHAM, M.O. SMITH: Use of volatile fatty acids from an acid-phase digester for denitrification. *Journal of Biotechnology* 2004, Vol. 114, pp. 289–297.
22. N.F.Y. TAM, Y.S. WONG, G. LEUNG: Significance of external carbon source on simultaneous removal of nutrients from wastewater. *Water Science and Technology* 1992, Vol. 26, pp. 1047–1055.

Kulikowska, D., Bernat, K., Sus, K. Crude Glycerine as the Carbon Source During Nitrogen Removal from Municipal Landfill Leachate using Activated Sludge Process. *Ochrona Srodowiska* 2013, Vol. 35, No. 2, pp. 41–45.

Abstract: This work documents possibility to use crude glycerine (by-product from biodiesel production) as an external organic carbon source in nitrogen removal from municipal landfill leachate by nitrification-denitrification in the activated sludge process. The process was carried out in the three sequencing batch reactors (SBRs) at limited concentration of oxygen dissolved in the aeration phase of $0.7 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. The external organic carbon sources were sodium acetate and crude glycerine applied in different

proportions (1:0, 3:1 and 1:1). Under these conditions ammonium nitrogen oxidation efficacy was over 98% and nitrates (III) were the main products of the nitrification process. It has been shown that the type of organic carbon used affected both the denitrification efficacy and the sludge yield. The highest efficacy of denitrification (about 63.8%) and of nitrogen removal (76.3%) was achieved when sodium acetate and glycerine in proportion 1:1 were used as external organic carbon source. In this case also the lowest netto biomass yield in the activated sludge (0.54 g/g) was received.

Keywords: Nitrification, denitrification, sequencing batch reactor (SBR), activated sludge yield.