

Justyna KOC-JURCZYK, Łukasz JURCZYK, Paulina MICAŁ

Uniwersytet Rzeszowski, Wydział Biologiczno-Rolniczy  
Zakład Biologicznych Podstaw Rolnictwa i Edukacji Środowiskowej  
ul. Ćwiklińskiej 2, 35-601 Rzeszów

## Wpływ wypełnienia w reaktorze sekwencyjnym na efektywność usuwania substancji organicznych i azotu z odcieków składowiskowych

Produktem procesów zachodzących na składowisku odpadów są między innymi odcieki. Do nowych metod biologicznych stosowanych do ich oczyszczania można zaliczyć częściową nitryfikację. Jednym ze sposobów zwiększania efektywności nitryfikacji, w porównaniu z samym osadem czynnym, jest wprowadzenie do osadu nośników. Badania prowadzono w reaktorach sekwencyjnych na trzech stanowiskach badawczych przy stałym czasie zatrzymania wynoszącym 1d. Cykl pracy reaktorów składał się z fazy: napełnienia (15 min), napowietrzania (23 h), sedimentacji (0,5 h) oraz dekantacji (15 min). W SBR 2 i 3 umieszczono 6 gąbek PCV o wymiarach 10×3×3cm. W SBR 2 umieszczono gąbkę PCV o średnicy porów 2÷3 mm, w SBR 3 - 4÷5 mm. Doświadczenie prowadzono w temperaturze 37°C. Stwierdzono, że najwyższą sprawność usuwania związków organicznych (ChZT), wynoszącą 75%, uzyskano w reaktorach pracujących z wypełnieniem, niezależnie od gęstości wypełnienia. W SBR 1 efektywność usuwania związków organicznych z odcieków była niższa i wynosiła 73%. Największą skuteczność usuwania azotu amonowego z odcieków uzyskano w SBR 2 i 3 pracujących z wypełnieniem (79 i 66%), natomiast w reaktorze pracującym bez wypełnienia sprawność usuwania azotu wynosiła jedynie 55%. We wszystkich reaktorach utlenianie azotu w osadzie czynnym zachodziło z pominięciem azotu azotanowego(V) i (III) i prowadziło do strat azotu amonowego.

**Słowa kluczowe:** odcieki składowiskowe, azot amonowy, azot azotanowy(III), Sharon, SBR

### Wstęp

Do sposobów unieszkodliwiania odpadów można zaliczyć m.in. segregację, sortowanie, kompostowanie, spalanie, a także składowanie. Kilogram suchych odpadów jest w stanie zatrzymać od 0,09 do 0,65 dm<sup>3</sup> wody. Jej zawartość w masie odpadów trafiających na składowisko waha się w granicach ok. 40%. W wyniku zagęszczania odpadów woda ta częściowo ulega wyciśnięciu oraz uwolnieniu z odpadów i stanowi odcieki [1, 2]. Ich ilość oraz skład uzależnione są od wielu czynników, m.in.: od rodzaju odpadów, ich podatności na rozpuszczenie, wielkości opadów atmosferycznych, warunków klimatycznych oraz czasu eksploatacji składowiska. Według Janosz-Rajczyk [3], w europejskich warunkach klimatycznych z 1 ha składowiska powstaje od 3,5 do 8,5 m<sup>3</sup> odcieków, ale w momencie intensywnych opadów ta wartość może ulec zwiększeniu nawet do 200%.

W czasie deponowania odpadów na składowiskach zachodzą procesy biochemicznego rozkładu, którym towarzyszą zmiany jakościowe i ilościowe odcieków. Produktami typowymi dla fazy fermentacji kwaśnej są głównie lotne kwasy tłuszczowe, alkohole i inne małomolekularne związki organiczne, łatwo wymywane ze złoża składowiska. Dalsze przemiany związków organicznych znajdujących się w odpadach prowadzą do powstawania związków makromolekularnych, głównie substancji humusowych, stanowiących nawet do 60% rozpuszczonego węgla organicznego [4].

Pomimo dużej złożoności składu chemicznego odcieków, jako miarę zawartości związków organicznych wykorzystuje się wskaźniki BZT<sub>5</sub> i ChZT. Wraz z rosnącym wiekiem składowiska zauważa się spadek zawartości związków organicznych wyrażonych jako BZT<sub>5</sub> i ChZT, a także zmniejszenie proporcji BZT<sub>5</sub>/ChZT (tab. 1). Wynika to z tego, iż w ogólnej puli związków organicznych maleje udział związków łatwo rozkładalnych.

Tabela 1

**Stężenie substancji organicznych w odciekach w zależności od wieku składowiska, mierzone wskaźnikami BZT i ChZT**

Wiek składowiska lata	Wartość			Źródło
	Wskaźnik		BZT/ChZT	
	ChZT mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	BZT mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>		
<5	4100÷5000	820÷1000	0,2	[5]
	2640	600	0,22	[6]
	204÷3641	18÷743	0,08÷0,79	[7]
	1727	1058	0,61	[8]
	1183	331	0,28	[8]
	41507	32790	0,78	[9]
	15 000÷40 000	10 000÷25 000	0,6	[10]
	480÷1801	76÷721		[11]
3000÷15 000	300÷15 000	0,1÷1	[12]	
5-10	1660÷1700	100÷160	0,06÷0,09	[6]
	2150	215	0,1	[13]
	10 000÷20 000	1000÷4000	0,1÷0,2	[10]
	5348	2684	0,5	[9]
	< 3000	< 300	< 0,1	[12]
> 10	550	16,5	0,03	[13]
	1000÷5000	50÷1000	0,05÷0,2	[10]
	1367	145	0,1	[9]
	7400÷8800	475	< 0,1	[14]
	2422÷3945	106÷195	0,03÷0,05	[15]
> 20	< 1000	< 50	< 0,05	[10]

Z prezentowanych danych wynika, że w ciągu pierwszych pięciu lat składowania odpadów wartość ChZT w odciekach waha się w szerokim zakresie stężeń od 204 nawet do 40 000 mg/dm<sup>3</sup>, a BZT 18÷25 000 mg/dm<sup>3</sup>. Ocieki ze składowisk eksploatowanych od 5 do 10 lat charakteryzują się wartością ChZT od 1660 do 20 000 mg/dm<sup>3</sup>, a BZT 100÷4 000 mg/dm<sup>3</sup>, natomiast w odciekach ze składowisk eksploatowanych ponad 10 lat wskaźniki te mieszczą się w zakresie od 550 do 8800 mg/dm<sup>3</sup> (ChZT) oraz 16,5÷1000 mg/dm<sup>3</sup> (BZT). Jak podają Matejczyk i wsp. [16], stężenie ChZT w odciekach pochodzących z 22 składowisk odpadów południowej Polski waha się w zakresie od 165 mg/dm<sup>3</sup> (składowisko 6-letnie) do 9558 mg/dm<sup>3</sup> (składowisko eksploatowane przez 14 lat).

El-Fadel i wsp. [10] podają, że zawartość azotu amonowego w odciekach zmienia się w szerokim zakresie stężeń od wartości bliskich zera do około 1250 mg/dm<sup>3</sup>, podobnie jak azotu organicznego. Stężenie azotu azotanowego(V) na ogół nie przekracza wartości 9,8 mg/dm<sup>3</sup>, a azotanowego(III) 1,5 mg/dm<sup>3</sup>. Chen [7], na podstawie badań odcieków pochodzących z 9 składowisk na Tajwanie eksploatowanych przez okres od 8 miesięcy do 4,5 roku, podaje, że stężenie azotu amonowego zmieniło się w zakresie od 13 do 2505 mg/dm<sup>3</sup>. Największe zmiany w zakresie proporcji pomiędzy stężeniem substancji organicznych i azotu (BZT/N<sub>og</sub>) następowały w czasie pierwszego roku eksploatacji składowiska. Pomiędzy 1,5-4,5 rokiem eksploatacji wartość BZT/N<sub>og</sub> kształtowała się na prawie stałym poziomie, średnio 0,3 i poniżej, podczas gdy C/N wynosił poniżej 0,1. Zdaniem autorki, gdy szybkość mikrobiologicznej degradacji substancji organicznych zawierających azot jest ograniczona, wówczas stosunek węgla do azotu zwiększa się.

Próby określenia stężenia azotu w odciekach z dojrzałych i ustabilizowanych składowisk podejmowali inni autorzy. El-Fadel i wsp. [10] (cyt. za Ferguhar 1989) podają, że wraz z wiekiem składowiska zawartość azotu amonowego w odciekach maleje od 1500 mg/dm<sup>3</sup> w fazie fermentacji metanowej do poniżej 50 mg/dm<sup>3</sup> w fazie stabilizacji. Podobną tendencję stwierdzili Kang i wsp. [9]. W czasie pierwszych dziesięciu lat eksploatacji składowiska stężenie azotu amonowego utrzymywało się na prawie stałym poziomie 1826÷1896 mg/dm<sup>3</sup>, po czym malało do wartości 892 mg/dm<sup>3</sup>.

Z uwagi na łatwość wymywania azotu amonowego przez wody deszczowe jego stężenie w odciekach zależy od pory roku. Kim i wsp. [17] stwierdzili, że w odciekach pochodzących z 6-letniego składowiska stężenie azotu amonowego w porze letniej wynosiło 1000÷1200 mg/dm<sup>3</sup>, natomiast zimą było wyższe - 1200÷1600 mg/dm<sup>3</sup>. Zdaniem autorów, różnice te wynikają z większej ilości opadów i silniejszego stopnia rozcieńczenia odcieków w porze letniej.

Odpady komunalne i niektóre przemysłowe, unieszkodliwiane metodą składowania, zawierają mieszaninę różnego typu szkodliwych substancji. Ich źródłem są nieprzydatne wyroby, trafiające na składowiska po wykorzystaniu w gospodarstwach domowych czy przemyśle. W wyniku długiego przebywania w złożu składowiska podlegają one częściowej degradacji. W konsekwencji pewna ilość związków, potencjalnie szkodliwych, pojawia się w odciekach. Wiele z nich ma ksenobiotyczny charakter. Do tej pory substancje ksenobiotyczne w odciekach

analizowane były jako pojedyncze składniki lub jako całe grupy. Uwaga autorów badających obecność substancji szkodliwych w odciekach ogniskowała się na związkach hydrofobowych, lotnych, jak np.: benzen, toluen, etylobenzen i ksylen (BTEX), chlorowanych związkach alifatycznych i aromatycznych oraz nielotnych, jak PCB czy wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Analizowano również występowanie związków o charakterze polarnym oraz posiadających grupy funkcyjne o charakterze jonowym: ftalanów, fenoli, pestycydów oraz alifatycznych, alicyklicznych i aromatycznych kwasów organicznych [16].

Slack i wsp. [18] wykazali, że w odciekach w największych stężeniach występowały benzen, toluen, etylobenzen i ksylen. Są to związki dość powszechnie używane jako rozpuszczalniki w gospodarstwach domowych i w przemysłowych procesach technologicznych. Do grupy rozpuszczalników należą tetrachloroetylen, trichloroetylen i dichloroetan. Inną, licznie reprezentowaną grupę substancji chemicznych stanowią ftalany, których źródłem w odpadach są plastyfikatory. W odciekach produkty degradacji kwasu ftalowego są często wykrywane, osiągając poziom nawet do 14 mg/dm<sup>3</sup>.

Wybór metody oczyszczania odcieków zależy od ich składu. W przypadku oczyszczania odcieków z młodych składowisk polecane są metody biologiczne, a do oczyszczania odcieków z ustabilizowanych składowisk odpadów metody fizykochemiczne. W wielu przypadkach, aby osiągnąć w odciekach oczyszczonych stężenia zanieczyszczeń na poziomie normatywnym, stosuje się układy wielostopniowe.

Faza dojrzewania oraz stabilizacji składowiska trwa najdłużej. Jak wykazano wcześniej, odcieki pochodzące z tej fazy charakteryzują się niskim stężeniem łatwo przyswajalnych przez mikroorganizmy substancji organicznych.

Usuwanie azotu z odcieków jest złożonym procesem polegającym na rozkładzie związków organicznych zawierających azot, a następnie utlenieniu azotu amonowego do azotanowego(V) (nityfikacja) oraz jego dysymilacyjnej redukcji do azotu cząsteczkowego (denityfikacja). Przyjmuje się, że w osadzie czynnym rozwojowi bakterii nityfikacyjnych sprzyja niski stosunek zawartości węgla organicznego do azotu amonowego w komorze napowietrzania, długi wiek osadu oraz odpowiednie stężenie tlenu [19]. Szybkość denityfikacji zależy od rodzaju i dostępności przyswajalnych substancji organicznych [20].

Wysoka koncentracja biomasy i długi wiek osadu pozwalają na bardziej efektywne usuwanie substancji organicznych z udziałem wolno namnażających się bakterii heterotroficznych oraz utrzymanie odpowiedniego stężenia populacji bakterii nityfikacyjnych. W celu zwiększenia stężenia biomasy oraz wieku mikroorganizmów podejmowane są próby wykorzystywania wysoko sprawnych reaktorów, jak złoża fluidalne czy reaktory z biomasą zawieszoną. Badania polegające na zwiększeniu efektywności nityfikacji prowadzone były również z zastosowaniem metod kombinowanych - osad czynny z błoną biologiczną porastającą wypełnienie (ruchome bądź nieruchome nośniki). Z danych literaturowych wynika, że jako wypełnienie mogą być stosowane: węgiel aktywny, piasek, plastik lub gąbki PCV. Organizmy zasiedlają powierzchnię nośników lub wnętrza ich porowatych struktur [3]. Zastosowanie nośników biomasy pozwala na lepszy przyrost

biomasy i wydłużenie czasu przebywania mikroorganizmów osadu czynnego w reaktorze. Karapinar i Kargi [21] zastosowali gąbki jako wypełnienie w reaktorze FBBR. Dzięki temu koncentracja biomasy w reaktorze wyniosła  $55 \text{ g/dm}^3$ . Pozwoliło to na utrzymanie warunków beztlenowo-tlenowych w reaktorze. Stosunek biomasy zawieszanej do biomasy na nośniku wyniósł 42%. Wprowadzenie wypełnienia z gąbki pozwoliło na zwiększenie ilości biomasy o 90%.

Wyniki badań przeprowadzonych przez Welander i wsp. [22] wskazują na to, iż nie tylko rodzaj wypełnienia, ale również jego powierzchnia wpływają na efektywność nitryfikacji. Do badań wykorzystano odcieki pochodzące z 20-letniego składowiska odpadów komunalnych i przemysłowych. Odcieki umieszczone w reaktorach były uprzednio podczyszczone w lagunach beztlenowych. Autorzy zastosowali wypełnienie w postaci kawałków polietylenu, kawałków polietylenu z dodatkiem 5% chlorku amonu. W trzecim reaktorze umieszczono wypełnienie z celulozy, to w nim szybkość nitryfikacji była najwyższa, wynosiła około  $40 \text{ mg/dm}^3 \cdot \text{h}$ . W pozostałych dwóch reaktorach mieściła się w granicach ok. 5,6 do  $11 \text{ mg/dm}^3 \cdot \text{h}$ .

Częściowa nitryfikacja to proces prowadzący do uzyskania azotanów(III) jako końcowego produktu utlenienia azotu amonowego. Proces jest oparty na selekcji kinetycznej bakterii utleniających azot amonowy i azotanowy(III), w zależności od warunków środowiskowych. Pollice i wsp. [23] wykazali, że temperatura, odczyn (pH), wiek osadu i stężenie tlenu są istotnymi parametrami umożliwiającymi częściową nitryfikację w reaktorach typu SBR. Obecnie uważa się, że w reaktorach z pełnym wymieszaniem utrzymanie krótkiego czasu zatrzymania (np. jeden dzień) i podwyższonej temperatury ( $30\div 40^\circ\text{C}$ ) sprzyja częściowej nitryfikacji, ponieważ prowadzi do wymywania populacji *Nitrobacter* sp. z reaktora. Z punktu widzenia rozwoju *Nitrobacter* sp. niekorzystnie działa małe stężenie rozpuszczonego tlenu (niższe niż  $0,4 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ ) i wysokie azotu amonowego [24].

W procesie Sharon stabilność procesu jest zazwyczaj osiągana poprzez utrzymanie podwyższonej temperatury, ok.  $35^\circ\text{C}$  przy pH powyżej 7. W takich warunkach bakterie utleniające azot azotanowy(III) wykazują niższe tempo wzrostu w porównaniu z utleniającymi azot amonowy [25].

Modyfikacje procesu Sharon w kierunku zwiększenia stabilności procesu polegają na skracaniu czasu zatrzymywania osadu w reaktorze poprzez zaniechanie recyrkulacji osadu. Dzięki temu zamiast czasu zatrzymania ścieków kontrolowany jest wiek osadu, który powinien być wystarczająco długi, aby zapewnić właściwe namnażanie *Nitrosomonas* sp. w komorze osadu czynnego, ale wystarczająco krótki, ażeby uzyskać całkowite wymycie populacji *Nitrobacter* sp. z reaktora [24].

Procesu Sharon polecany jest do usuwania azotu amonowego ze ścieków o stężeniu powyżej  $500 \text{ mg/dm}^3$ , gdyż wraz ze wzrostem stężenia koszty potrzebne na przeprowadzenie omawianego procesu ulegają zmniejszeniu [26]. Obecnie na świecie istnieje ok. 10 oczyszczalni, w których jest prowadzony proces Sharon. Końcowym produktem procesu jest azot azotanowy(III), ale również nieutleniony azot amonowy. Z tego powodu do całkowitego usunięcia azotu amonowego jako drugi stopień poleca się metodę Anammox.

Głównym celem pracy było dokonanie oceny wpływu obecności oraz grubości wypełnienia stałego w reaktorach SBR na efektywność usuwania azotu z odcieków składowiskowych. Zakres badań obejmował ocenę wpływu obecności wypełnienia stałego oraz jego grubości na efektywność usuwania z odcieków substancji organicznych wyrażonych jako ChZT oraz azotu amonowego w cyklu pracy reaktora SBR.

## 1. Metody badań

Do badań wykorzystano odcieki surowe pochodzące ze składowiska odpadów komunalnych w Kozodrzy koło Ropczyc (woj. podkarpackie). Na składowisku, którego łączna powierzchnia wynosi 18 ha, składowane są odpady inne niż niebezpieczne i obojętne. Średnia dobowa ilość odpadów przyjmowanych do unieszkodliwiania wynosi 218 Mg. Na terenie składowiska znajduje się również wiele obiektów oraz urządzeń towarzyszących, do najważniejszych z nich zaliczyć można m.in.: zbiornik odcieków o objętości 2295 m<sup>3</sup>, przepompownię odcieku ze zbiornika do oczyszczalni, podczyszczalnię odcieków o przepustowości 50 m<sup>3</sup>/dobę oraz osiem kwater, których powierzchnia wykorzystywana jest w 60%, a ich łączna pojemność to 1379,1 tys. m<sup>3</sup>. Odcieki wykorzystane w badaniach charakteryzowały się stężeniem związków organicznych wyrażonych jako ChZT na poziomie 4125 mg/dm<sup>3</sup> oraz azotu ogólnego - 900,2 mg/dm<sup>3</sup>, w tym amonowego - 765 mg/dm<sup>3</sup>.

### *Stanowisko badawcze*

Badania technologiczne nad oczyszczaniem odcieków metodą osadu czynnego wykonano w reaktorach porcjowych typu SBR.

W badaniach wykorzystano reaktory o pojemności czynnej 2,5 dm<sup>3</sup> o regulowanej prędkości obrotów (200 obr/min), wyposażone w system napowietrzający. Badania prowadzono na trzech stanowiskach badawczych (SBR 1-3) przy stałym czasie zatrzymania wynoszącym 1,2 d.

We wszystkich seriach czas trwania cyklu pracy SBR był stały i wynosił 24 h. Cykl pracy reaktorów składał się z fazy napełnienia (15 min), napowietrzania (23 h), sedymentacji (0,5 h) oraz dekantacji (15 min). SBR 1 pracował z samym osadem. W SBR 2 i 3 umieszczono 6 gąbek PCV o wymiarach 10×3×3 cm. W reaktorze SBR 2 umieszczono gąbkę PCV o średnicy porów 2÷3 mm, natomiast średnica porów gąbki zanurzonej w SBR 3 to 4÷5 mm. Doświadczenie prowadzono w temperaturze 37°C.

### *Metody analityczne*

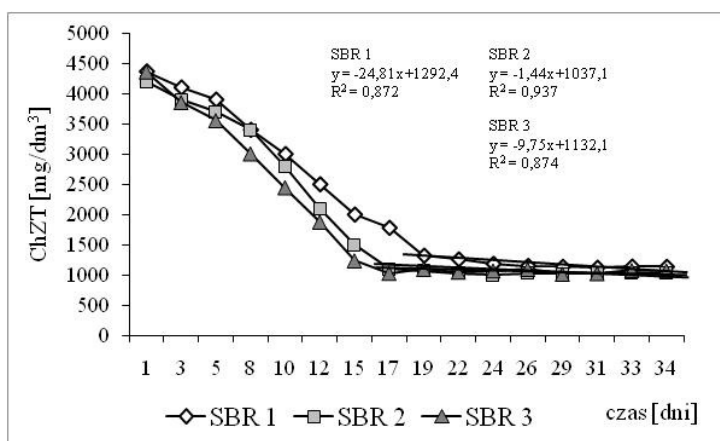
W celu określenia wpływu obecności i gęstości wypełnienia na efektywność procesu oczyszczania odcieków surowych i oczyszczonych w SBR kontrolowano stężenie substancji organicznych jako BZT<sub>5</sub> (przy użyciu OxiTop<sup>®</sup> zgodnie z me-

todyką podaną przez firmę WTW), stężenie substancji organicznych jako ChZT, azot amonowy, azot azotanowy(III) i (V) [21].

## 2. Wyniki badań

Odcieki wykorzystane w doświadczeniu zostały pobrane jednorazowo. W czasie trwania doświadczenia raz w tygodniu wykonywano analizy fizykochemiczne odcieków surowych. Skład odcieków podawanych do reaktorów SBR był stały przez cały okres trwania doświadczenia. Stężenie substancji organicznych w odciekach mierzone wskaźnikiem ChZT w dopływie wyniosło  $4125 \text{ mg/dm}^3$ . Wartości stężeń substancji organicznych (ChZT) w odciekach oczyszczonych w czasie doświadczenia pokazano na rysunku 1.

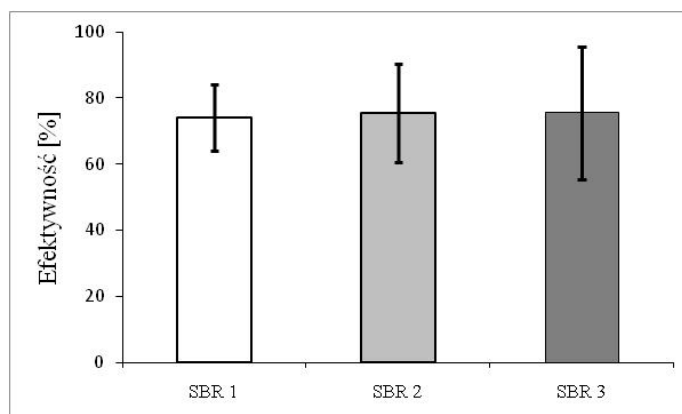
Z analizy danych wynika, że w SBR 2 i 3 (pracujących z wypełnieniem) ustabilizowanie odpływu nastąpiło w 17 dniu doświadczenia, w reaktorze pracującym bez wypełnienia (SBR 1) w 19 dniu. Prawdopodobnie ma to związek z adaptacją mikroorganizmów osadu czynnego do odcieków składowiskowych, której czas zależał od warunków doświadczenia.



Rys. 1. Stężenie ChZT w odciekach oczyszczonych

Z prezentowanych danych wynika, że w reaktorach pracujących z wypełnieniem wartości ChZT kształtowały się na podobnym poziomie i wyniosły średnio  $1038 \text{ mg/dm}^3$  (SBR 2) i  $1060 \text{ mg/dm}^3$  (SBR 3). Można więc stwierdzić, że gęstość wypełnienia stałego w reaktorze nie wpłynęła na efektywność usuwania substancji organicznych z odcieków. W SBR 1 pracującym bez wypełnienia zanotowano wyższe stężenie ChZT w odpływie, wynoszące średnio  $1136 \text{ mg/dm}^3$ .

Sprawność usuwania związków organicznych z odcieków w reaktorach SBR pokazano na rysunku 2. Z przedstawionych danych wynika, że w SBR 2 i 3 osiągnięto jednakową efektywność usuwania związków organicznych z odcieków (75%), w SBR 1 sprawność była niższa i wyniosła 73%.

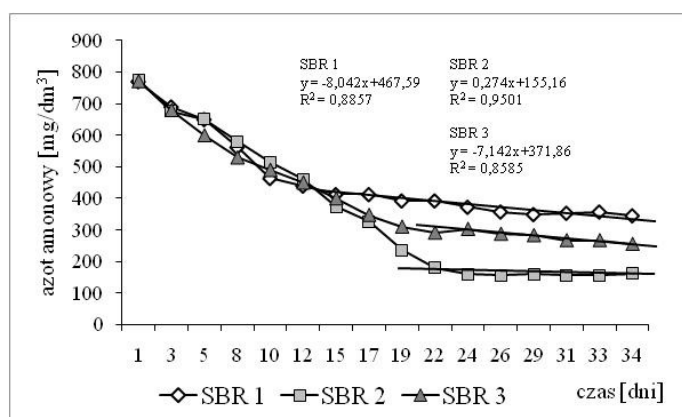


Rys. 2. Efektywność usuwania substancji organicznych (ChZT) z odcieków

Analiza zmian odczynu (pH) w odciekach oczyszczonych wykazała, że w SBR 2 wartość pH była najniższa i wyniosła średnio 9,52, w reaktorze pracującym bez wypełnienia (SBR 1) była wyższa i wyniosła 9,58. Najwyższe stężenie pH zaobserwowano w SBR 3 i wyniosło ono 9,66.

W odciekach surowych stężenie azotu ogólnego wyniosło  $900,2 \text{ mg/dm}^3$ . Dominującą formą był azot amonowy, który stanowił ok. 85%, i azot organiczny (15%). W odciekach surowych nie występowały pozostałe formy azotu, czyli azot azotanowy(V) i (III). Stosunek N/ChZT był niski i wynosił 0,21.

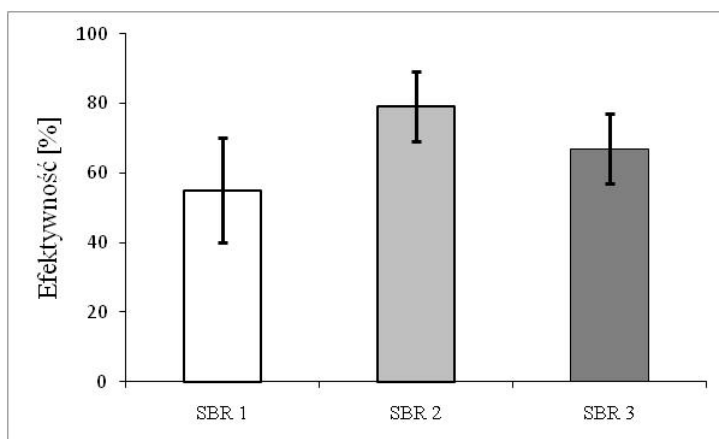
We wszystkich reaktorach w odpływie nie stwierdzono azotu azotanowego(V) i (III). Różnice pomiędzy odpływami z poszczególnych reaktorów polegały na różnicach w stężeniu azotu amonowego (rys. 3). W reaktorze pracującym bez wypełnienia ustabilizowanie wartości azotu amonowego w odpływie nastąpiło po 15 dniach trwania doświadczenia, z wypełnieniem o gęstości  $4\div 5 \text{ mm}$  po 19 dniach, a w reaktorze z wypełnieniem o gęstości  $2\div 3 \text{ mm}$  po 24 dniach. Najwyższe stężenie azotu amonowego w odciekach oczyszczonych zaobserwowano w SBR 1 (średnio  $375 \text{ mg/dm}^3$ ), a najniższe w SBR 2 - średnio  $158 \text{ mg/dm}^3$ .



Rys. 3. Stężenie azotu amonowego w odciekach oczyszczonych



Stężenie azotu amonowego w odpływie z reaktorów ma przełożenie na efektywność oczyszczania odcieków składowiskowych (rys. 4). W SBR 1 sprawność usuwania azotu amonowego była najniższa i wyniosła 55%, a w SBR 2 najwyższa - 79%. W SBR 3 efektywność usuwania azotu amonowego z odcieków wyniosła 66%. Na podstawie przedstawionych danych można stwierdzić, że zarówno gęstość, jak i obecność wypełnienia w reaktorze wpływają na efektywność usuwania azotu amonowego z odcieków.



Rys. 4. Efektywność usuwania azotu amonowego z odcieków

### 3. Dyskusja

W pracy badano wpływ obecności i grubości wypełnienia na efektywność usuwania azotu z odcieków składowiskowych. W niniejszej pracy zastosowano gąbki PCV o średnicy porów 2÷3 i 4÷5 mm.

W badaniach zastosowano czas napowietrzania w cyklu pracy reaktorów wynoszący 23 h i czas zatrzymania odcieków - 1,2 d. Takie warunki technologiczne pracy reaktorów wystarczyły do osiągnięcia redukcji ChZT na poziomie 75%. Podobne wyniki usuwania związków organicznych (ChZT) uzyskała Kulikowska [27]. Pomimo włączenia w cykl pracy SBR fazy mieszania (3 h) i skrócenia czasu napowietrzania do 18 h oraz wydłużenia czasu zatrzymania odcieków w reaktorach do 3 d sprawność usuwania ChZT była taka sama (75%). Loukidou i Zoudoulis [28] zastosowali czas zatrzymania odcieków w reaktorze wynoszący 1 d, usunięcie ChZT było niższe niż w badaniach przedstawionych w niniejszej pracy i wyniosło 65%.

W badaniach własnych wykorzystano połączenie metody osadu czynnego zawieszzonego w objętości reaktora i osadu czynnego zimmobilizowanego na gąbkach PCV. Uzyskano 75% redukcję ChZT w reaktorach pracujących z wypełnieniem. W reaktorze pracującym tylko z osadem zawieszonym sprawność usuwania ChZT była niższa i wyniosła 73%. Również Koc-Jurczyk i Jurczyk [29] wykazali

brak wpływu wypełnienia na efektywność usuwania ChZT z odcieków składowiskowych.

W badaniach prezentowanych w niniejszej pracy stwierdzono wpływ obecności i gęstości wypełnienia na jakość odcieków oczyszczonych. Efektywność usuwania azotu amonowego z odcieków była o 13% wyższa w SBR 2 (średnica porów w gąbce 2÷3 mm) w porównaniu z SBR 3 (średnica porów 4÷5 mm). Badania prowadzono, stosując 23 h czas napowietrzania w cyklu pracy reaktorów. W SBR 1 sprawność usuwania azotu amonowego była najniższa i wyniosła 55%, a w SBR 2 najwyższa - 79%. W SBR 3 efektywność usuwania azotu amonowego z odcieków wyniosła 66%. Niższą efektywność usuwania azotu amonowego uzyskali Loukidou i Zoudoulis [28]. Czas fazy napowietrzania w cyklu pracy SBR wynosił 18 h, a autorzy uzyskali 60% usunięcie azotu amonowego. Natomiast Makowskiej i Skalińskiemu [30] czas zatrzymania odcieków w reaktorze hybrydowym wynoszący 0,5 d wystarczył do 85÷99% usunięcia azotu amonowego.

Również temperatura ma wpływ na efektywność częściowej nityfikacji. Badania prowadzono w temperaturze 37°C. W reaktorze pracującym tylko z osadem czynnym (SBR 1) sprawność usuwania ChZT i azotu amonowego wyniosła odpowiednio 73 i 55%. W odpływie nie stwierdzono obecności azotu azotanowego(III) i (V). Wang i wsp. [31] prowadzili badania w reaktorze napowietrzonym w temperaturze 30÷33°C. Odcieki wykorzystane w badaniach pochodziły ze składowiska eksploatowanego od 2006 roku. Czas zatrzymania w reaktorze wyniósł 1,26 d. W wyniku oczyszczania odcieków osiągnięto 28% redukcję związków organicznych oznaczonych jako ChZT i 80% efektywność usuwania azotu amonowego. Dodatkowo w odpływie z reaktora pojawił się azot azotanowy(III) - 6 mg/dm<sup>3</sup> i azotanowy(V) - 23 mg/dm<sup>3</sup>.

## Wnioski

W pracy badano wpływ obecności i grubości wypełnienia na efektywność oczyszczania odcieków składowiskowych metodą osadu czynnego w reaktorach SBR. Na podstawie dokonanych badań wykazano, że:

1. Gęstość wypełnienia stałego w reaktorze nie wpłynęła na efektywność usuwania substancji organicznych z odcieków. W odciekach oczyszczonych w reaktorach pracujących z wypełnieniem wartości ChZT kształtowały się na podobnym poziomie.
2. Obecność wypełnienia wpływa na jakość odcieków oczyszczonych, stwierdzono, że w reaktorach z wsadem z gąbek PCV średnie stężenie ChZT w odpływie jest niższe w porównaniu z reaktorem pracującym bez wypełnienia. Najwyższą sprawność usuwania związków organicznych, wynoszącą 75%, uzyskano w reaktorach pracujących z wypełnieniem. W SBR 1, pracującym bez wypełnienia, efektywność usuwania związków organicznych z odcieków była niższa i wynosiła 73%.
3. Obecność oraz gęstość wypełnienia w reaktorze wpływa na odczyn odcieków oczyszczonych. Najwyższą wartość pH zaobserwowano w SBR 3, nieznacznie

- niższą w reaktorze pracującym bez wypełnienia, a najniższą w reaktorze SBR 2, którego wypełnienie stanowiły gąbki PCV o średnicy porów 2÷3 mm.
4. Obecność wypełnienia ma wpływ na efektywność usuwania azotu amonowego z odcieków. Najwyższą skuteczność oczyszczania uzyskano w SBR 2 i 3 pracujących z wypełnieniem (79 i 66%), natomiast w reaktorze pracującym bez wypełnienia sprawność usuwania azotu wynosiła jedynie 55%.
  5. We wszystkich reaktorach utlenianie azotu amonowego w osadzie czynnym zachodziło z pominięciem azotu azotanowego(V) i (III) i prowadziło do strat azotu amonowego. Obecność wypełnienia wpłynęła na stężenie azotu amonowego w odpływie.

### Podziękowanie

*Badania finansowane z grantu MNiSW nr N N523 481434: Wpływ warunków technologicznych na efektywność oczyszczania odcieków składowiskowych z uwzględnieniem dynamiki populacji wybranych gatunków AOB i NOB w osadzie czynnym.*

### Literatura

- [1] Łuniewski S., Bezpieczne składowanie odpadów, Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 2008.
- [2] Białowiec A., Racjonalna gospodarka odciekami, Przegląd Komunalny 2009, 217, 10, 30-35.
- [3] Janosz-Rajczyk M. (red.), Badania wybranych procesów oczyszczania ścieków, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2008.
- [4] Kulikowska D., Charakterystyka oraz metody usuwania zanieczyszczeń organicznych z odcieków pochodzących z ustabilizowanych składowisk odpadów komunalnych, Ecological Chemistry and Engineering 2009, 16, 3, 389-402.
- [5] Chiang L-Ch., Chang J-E., Wen T-Ch., Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate, Water Research 1995, 29, 2, 67-678.
- [6] Lo I. M-C., Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills, Environment International 1996, 22, 4, 433-442.
- [7] Chen P.H., Assessment of leachates from sanitary landfills: impact of age, rainfall and treatment, Environmental International 1996, 22, 225-237.
- [8] Surmacz-Górska J., Miksch K., Kita M., Możliwości podczyszczania odcieków z wysypisk metodami biologicznymi, Archiwum Ochrony Środowiska 2000, 26, 3, 43-54.
- [9] Kang K-H., Shin H.S., Park H., Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications, Water Research 2002, 36, 16, 4023-4032.
- [10] El-Fadel M., Bou-Zeid E., Chahine W., Alayli B., Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content, Waste Management 2002, 22, 3, 269-282.
- [11] Kulikowska D., Efektywność oczyszczania odcieków z wysypisk odpadów komunalnych w reaktorach SBR, Praca doktorska, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Warszawska, Warszawa 2002.

- [12] Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., Lo W-H., Babel S., Physico-chemical treatment for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate, *Journal of Hazardous Materials* 2006, 129, 1-3, 80-100.
- [13] Trebouet D., Schlumpf J.P., Jaouen P., Quemeneur F., Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical-nanofiltration processes, *Water Research* 2001, 35, 12, 2935-2942.
- [14] Rivas F.J., Beltrán F., Carvalho F., Acedo B., Gimeno O., Stabilized leachates: sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process, *Journal of Hazardous Materials* 2004, 116, 1-2, 95-102.
- [15] Bila D.M., Montavão A.F., Silva A.C., Dezotti M., Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement, *Journal of Hazardous Materials* 2005, 117, 2-3, 235-242.
- [16] Matejczyk M., Płaza G.A., Nałęcz-Jawecki G., Ulfig K., Markowska-Szczupak A., Estimation of the environmental risk posed by landfills using chemical, microbiological and ecotoxicological testing of leachates, *Chemosphere* 2011, 82, 7, 1017-1023.
- [17] Kim D-J., Lee D-I., Keller J., Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill bacterial community by FISH, *Bioresource Technology* 2006, 97, 3, 459-468.
- [18] Slack R.J., Gronow J.R., Voulvoulis N., Household hazardous waste in municipal landfills: contaminants in leachate, *Science of the Total Environment* 2005, 337, 1-3, 119-137.
- [19] Metcalf E., *Wastewater Engineering. Treatment, Disposal, Reuse*, McGraw-Hill, New York, Metcalf, Eddy 1991.
- [20] Grabińska-Loniewska A., Wpływ wybranych związków węgla na kształtowanie się biocenozy w procesie usuwania azotu metodą denitryfikacji, *Wyd. Politechniki Warszawskiej*, Warszawa 1990.
- [21] Karapinar I., Kargi F., Effect of particle number density on wastewater treatment performance of a fluidized-bed bioreactor, *Enzyme and Microbial Technology* 1996, 19, 2, 140-144.
- [22] Welander U., Henrysson T., Welander T., Nitrification of landfill leachate using suspended-carrier biofilm technology, *Water Research* 1997, 31, 9, 2351-2355.
- [23] Pollice A., Tandoi V., Lestingi C., Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate, *Water Research* 2002, 36, 10, 2541-2546.
- [24] Hellinga C., Schellen A.A.J.C., Mulder J.W., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J., The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich wastewater, *Water Science and Technology* 1998, 37, 9, 135-142.
- [25] Schmidt M., Twachtmann U., Klein M., Strous M., Juretschko S., Jetten M., Metzger J.W., Schleifer K.H., Wagner M., Molecular evidence for genus level diversity of bacteria capable of catalyzing anaerobic ammonium oxidation, *System and Applied Microbiology* 2000, 23, 93-106.
- [26] Kulikowska D., Bernat K., Cydzik-Kwiatkowska A., Przemiany i usuwanie związków azotowych w systemach biologicznego oczyszczania ścieków, [w:] *Trendy w biotechnologii środowiskowej*, red. I. Wojnowska-Baryła, *Wyd. UWM w Olsztynie*, Olsztyn 2008.
- [27] Kulikowska D., Oczyszczanie odcieków ze składowisk odpadów komunalnych z wykorzystaniem metod osadu czynnego oraz adsorpcji na węglu aktywnym, *Czasopismo Techniczne, seria Środowisko*, *Wyd. Politechniki Krakowskiej*, Kraków 2007, 2, 14-155.
- [28] Loukidou M.X., Zouboulis A. I., Comparison of two biological treatment process using attached - growth biomass for sanitary landfill leachate treatment, *Environmental Pollution* 2001, 111, 2, 273-281.
- [29] Koc-Jurczyk J., Jurczyk Ł., Influence of filling in an SBR reaktor on the treatment of leachate from municipal landfills, *Journal of Elementology* 2007, 12, 4, 317-318.
- [30] Makowska M., Skaliński G., Wpływ pH na usuwanie zanieczyszczeń ze ścieków w bioreaktorze hybrydowym, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2006, 9, 4, 467-479.

- [31] Wang C.-C., Lee P.-H., Kumar M., Huang Y.-T., Sung S., Lin J.-G., Simultaneous partial nitrification, anaerobic ammonium oxidation and denitrification (SNAD) in a full-scale landfill-leachate treatment plant, *Journal of Hazardous Materials* 2010, 175, 1-3, 622-628.
- [32] Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Koziorowski B., *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1999.

### **The Influence of Solid Fillings in Sequencing Batch Reactor on the Removal Efficiency of Organic Matter and Nitrogen from Landfill Leachate**

The leachate is the product of the processes occurring during landfilling. This kind of sewage is characterized by the high concentrations of heavy metals, ammonia nitrogen and organic compounds which cause a serious threat to the environment. Among the biological methods used for the neutralization of the leachates nitrification is of the most common. To increase the efficiency of nitrification in the suspended activated sludge, different types of fillers are applied. The leachates used in this study came from municipal landfill in Kozodrza (Podkarpackie province, Poland). The study was conducted in three sequential batch reactors (SBR 1-3), at HRT of 1 d. The working cycle consisted of: filling phase (15 min), aeration (23 h), sedimentation (0.5 h) and decantation (15 min). SBR 2 and 3, were filled with 6 PVC sponges of sizes  $10 \times 3 \times 3$  cm, immersed in leachates. SBR 2 was filled with sponge with a pore size of 2÷3 mm, while SBR 3, 4÷5 mm. The experiment was conducted at 37°C. It was found that the density of solid filling of the reactor did not influence the removal efficiency of organic matter from leachate. However the presence of filling impacts on quality of treated leachate (COD). The highest removal efficiency of organic compounds of 75% was achieved in reactors operating with filling, regardless of the density of the fill. In the SBR 1 a removal efficiency of organic compounds was lower and was 73%. The presence and density of the filling has an effect on ammonia nitrogen removal efficiency. The highest efficiency was achieved in SBR 2 and 3 both operating with filling (79 and 66%), while in the reactor working with suspended activated sludge nitrogen removal efficiency was only 55%. In all reactors, the oxidation of nitrogen in the activated sludge occurred without nitrate(V) and (III) nitrogen and led to the loss of ammonium nitrogen.

**Keywords:** landfill leachate, nitrogen, nitrite, Sharon, SBR