

## JUSTYNA KOC-JURCZYK, ŁUKASZ JURCZYK

Zakład Przyrodniczych Podstaw Rolnictwa, Wydział Biologiczno-Rolniczy, Uniwersytet Rzeszowski,  
ul. Ćwiklińskiej 2, 35-601 Rzeszów, e-mail: [jjurczyk@univ.rzeszow.pl](mailto:jjurczyk@univ.rzeszow.pl)

### WPLYW METANOLU NA EFEKTYWNOŚĆ DENITRYFIKACJI W ODCIEKACH ZE SKŁADOWISK ODPADÓW KOMUNALNYCH

*W pracy badano wpływ dawki metanolu na efektywność denitryfikacji w osadzie czynnym. Do badań wykorzystano odcieki z wysypiska odpadów komunalnych, poddanych wcześniej oczyszczaniu w komorze nityfikacji. Badania prowadzono przy czasie zatrzymania odcieków w SBR wynoszącym 1d, przy 12 h cyklu pracy. Stwierdzono, że dawka wynosząca 50% dawki stechiometrycznej jest wystarczająca do usunięcia związków organicznych obecnych w odciekach, ale nie do osiągnięcia pełnej denitryfikacji. Dawka 100, 150 i 200% pozwoliła na usunięcie z odcieków azotu. Dawka 150% i 200% dawki stechiometrycznej okazała się nieekonomiczna ze względu na pozostały w odciekach oczyszczonych metanol.*

**Słowa kluczowe:** odcieki, metanol, denitryfikacja, SBR

#### I. WSTĘP

Odcieki są to wody opadowe, które przenikają przez złożę wysypiska i wymywają z niego zanieczyszczenia organiczne i mineralne. Według Obrzut [11] kilogram suchych odpadów absorbuje od 0,09 do 0,27, a nawet 0,65 litra wody. W przypadku przekroczenia tych wartości tworzą się odcieki. Podczas składowania odpadów na wysypisku zachodzą procesy biochemicznego rozkładu, którym towarzyszą zmiany w składzie jakościowym odcieków. Produktami typowymi dla fazy kwaśnej fermentacji są, zaliczane do dobrze rozkładalnych, kwasy lotne, alkohole oraz niskocząsteczkowe związki organiczne. Z wiekiem wysypiska, w odciekach maleje udział kwasów lotnych i innych niskocząsteczkowych związków organicznych a wzrasta - kwasów fulwowych i huminowych, charakteryzujących się niską podatnością na biodegradację. Powoduje to obniżenie stosunku ilościowego między zawartością substancji ulegającej degradacji biologicznej, a całkowitą masą organiczną, czego wyrazem jest zmniejszająca się wartość stosunku BZT<sub>5</sub> do ChZT. W pierwszych pięciu latach eksploatacji wysypiska wartość stosunku BZT<sub>5</sub>/ChZT wynosi 0,5 – 0,72, wraz z wiekiem wysypiska wartość ta maleje nawet poniżej 0,1.

Z przeglądu piśmiennictwa wynika, że podobnie jak w przypadku związków organicznych zawartość azotu zmienia się w czasie eksploatacji wysypiska. Odcieki z wysypisk ustabilizowanych mogą zawierać znaczne ilości azotu amonowego (ponad 2000 mgN<sub>NH4</sub>/dm<sup>3</sup>) [6,13].

---

\*Pracę recenzowała: prof. dr hab. Józefa Wiater, Politechnika Białostocka

Czynniki decydujące o jego eliminacji w oczyszczalniach ścieków są mało rozpoznane. W odciekach pochodzących z początkowego etapu eksploatacji wysypiska, występujące kwasy organiczne mogą wpływać hamująco na utlenianie azotu amonowego, co prowadzi do zmniejszenia sprawności nityfikacji. Z drugiej strony w odciekach pochodzących z wysypisk ustabilizowanych brak odpowiedniej ilości przyswajalnego węgla organicznego w stosunku do azotu może powodować spadek efektywności denitryfikacji.

W projektowanych układach technologicznych zakłada się, że nityfikacja zachodzi w warunkach tlenowych, a denitryfikacja anoksycznych. W warunkach tlenowych azot amonowy jest utleniany przez bakterie autotroficzne, a akceptorem elektronów jest tlen cząsteczkowy. W warunkach anoksycznych bakterie heterotroficzne redukują azot azotanowy (III) i (V) do azotu cząsteczkowego i tlenków azotu. Bakterie heterotroficzne wykorzystują azotany (III) i (V) jako akceptory elektronów, natomiast związki organiczne stanowią dla nich źródło węgla i energii do procesów wzrostu. Bakterie te, jako źródło energii i węgla wykorzystują proste związki organiczne.

Zapotrzebowanie na węgiel organiczny można określić teoretycznie. Jako przykład można podać wyniki Nurse [10], który obliczył zapotrzebowanie na metanol na podstawie równań opisujących metabolizm komórkowy bakterii z rodzaju *Hyphomicrobium*. Jego zdaniem na redukcję 49,2 moli azotanów i syntezę 3 moli biomasy o składzie stechiometrycznym  $C_5H_7O_2N$  potrzeba 50,5 mola metanolu, co odpowiada wartości 2,34  $gCH_3OH/gN_{NO_3}$ . Timmermans, van Haute [14] potwierdzili empirycznie zapotrzebowanie na metanol przez *Hyphomicrobium* sp., które ich zdaniem przy odczynie pH 8,3 kształtuje się na poziomie 2,55  $gCH_3OH/gN_{NO_3}$ . Wykazali ponadto, że zapotrzebowanie na metanol rośnie zarówno przy zmniejszeniu, jak i zwiększeniu odczynu.

Z tego powodu jednym z ważniejszych czynników decydujących o efektywności eliminacji azotu azotanowego (III) i (V) z odcieków jest obecność łatwo przyswajalnych związków organicznych. Dlatego też w przypadku odcieków, które zawierają zbyt mało łatwo rozkładalnych związków organicznych, dla uzyskania całkowitej denitryfikacji istnieje konieczność doprowadzenia zewnętrznego źródła węgla [1].

Z przeglądu piśmiennictwa wynika, że do tego celu stosuje się najczęściej: metanol, etanol, kwas octowy, glicerol, kwas mlekowy, czy skrobię. Surmacz-Górska i wsp. [12] prowadzili badania w skali laboratoryjnej w układzie przepływowym osadu czynnego z denitryfikacją wtórną. Układ ten składał się komory napowietrzania, osadnika pośredniego i komory anoksycznej z wypełnieniem Terrapak 200 jako stałym nośnikiem biomasy. Zewnętrznym źródłem węgla wprowadzanym do komory anoksycznej był octan sodu. W komorze tlenowej uzyskano 90% utlenienie azotu amonowego, a w komorze anoksycznej całkowitą denitryfikację.

Z kolei [7] badali usuwanie azotu z odcieków w układzie z denitryfikacją wstępną i metanolem jako zewnętrznym źródłem węgla. W badanych odciekach stężenie związków organicznych (ChZT) wynosiło  $2560 mgO_2/dm^3$ , a stężenie azotu amonowego  $463 mgN-NH_4/dm^3$ . W próbach bez metanolu (czas zatrzymania 1,5d, obciążenie  $1150 mg OWO/dm^3 \cdot d$ ) sprawność usuwania azotu amonowego wyniosła ok. 60%, a azotu ogólnego poniżej 50%. Po wprowadzeniu do komory denitryfikacji metanolu w proporcji C/N = 3:1, stężenie azotu amonowego w odpływie obniżyło się do  $5 mgN_{NH_4}/dm^3$ , a azotanowego (III) i (V) nie przekraczało wartości  $10 mgN_{NO_2}/dm^3$  i  $20 mgN_{NO_3}/dm^3$ .

W ostatnich latach do użytku oddawanych jest wiele składowisk odpadów. Pomimo ich prawidłowego projektowania i eksploataowania, powstające na składowiskach odcieki wciąż stanowią poważne zagrożenie dla wód powierzchniowych i podziemnych.

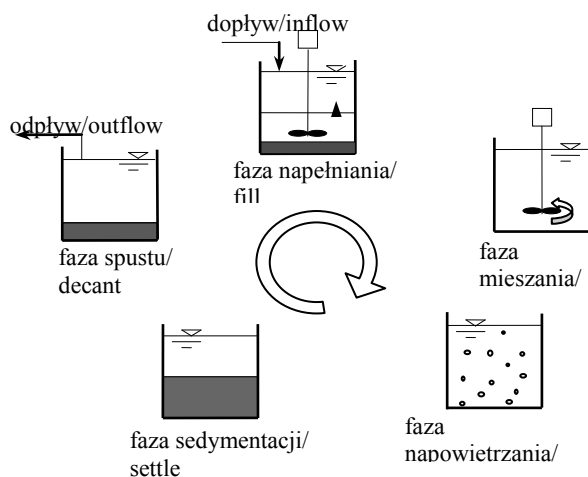
Ze względu na fakt, że większość wysypisk krajowych należy do ustabilizowanych, odcieki z nich pochodzące zawierają niewiele związków organicznych oraz bardzo wysokie stężenia związków azotu. Powyższe przesłanki skłoniły do podjęcia badań nad efektywnością usuwania związków organicznych oraz azotu z odcieków metodą osadu czynnego. Analizowano zależność między dawką metanolu a szybkością i efektywnością denitryfikacji.

## II. METODYKA

Odcieki wykorzystane do badań pochodziły z 7-mio letniego wysypiska odpadów komunalnych w Wysiece koło Bartoszyc w województwie Warmińsko–Mazurskim.

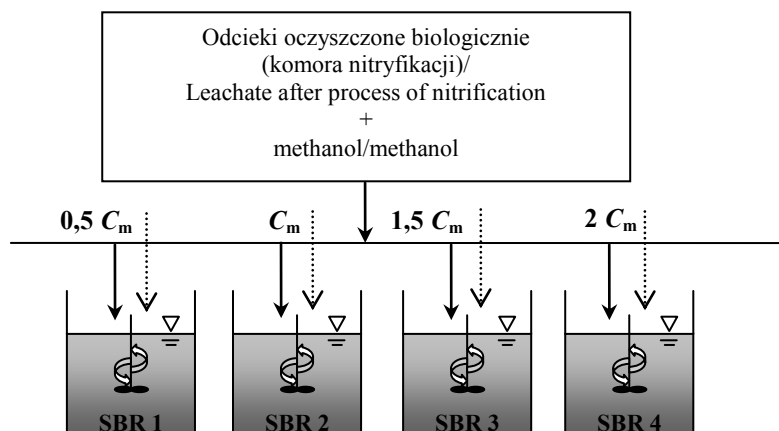
Według danych Zakładu Usług Komunalnych w Bartoszycach, odpady organiczne pochodzenia zwierzęcego i roślinnego stanowią 25,3% masy składowanych odpadów, szkło 14%, papier i tektura 12,2%. Resztę stanowią pozostałość organiczna (6,65%) i nieorganiczna (31,6%) oraz tworzywa sztuczne, metale i tekstylia (ok. 10%). Składowisko nie przyjmuje odpadów płynnych, fekaliiów, substancji niebezpiecznych, radioaktywnych i toksycznych. Powstające odcieki zbierane są systemem drenów o długości 1200 m i średnicy 80 mm i magazynowane w zbiorniku retencyjnym. Ich ilość kształtuje się na poziomie ok. 5000 m<sup>3</sup>/rok.

Badania nad oczyszczaniem ścieków z wysypiska odpadów komunalnych prowadzono metodą osadu czynnego w reaktorach SBR (Sequencing Batch Reaktor). Reaktor SBR pracuje z fazą napełniania, mieszania, napowietrzania, sedimentacji i spustu w cyklu (rys. 1). Istnieje możliwość dostosowania cyklu pracy SBR do warunków beztlenowych (wyeliminowanie fazy napowietrzania).



Rys. 1. Cykl pracy SBR / Fig. 1. The SBR cycle

Stanowisko badawcze składało się z czterech równolegle pracujących komór denitryfikacji (SBR 1 – SBR 4), do których doprowadzano odcieki po oczyszczeniu w komorze nityfikacji (czas zatrzymania odcieków: 2d, 24 h cykl pracy (3h mieszania, 20 h napowietrzanie) oraz metanol (rys. 2).



$C_m$  – stechiometryczna dawka metanolu / *methanol stoichiometric*

Rys. 2 / Fig. 2 Założenia technologiczne badań / *Technological assumptions*

Cykl pracy reaktorów wynosił 12h, w tym faza mieszania 11h i sedimentacji 1h. Czas zatrzymania odcieków w komorach denitryfikacji wyniósł 1d. Średnie wartości wskaźników zanieczyszczeń występujących w odciekach dopływających do komór denitryfikacji, bez dodatku zewnętrznego źródła węgla przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1 – Table 1**

Charakterystyka odcieków z wysypiska odpadów komunalnych w Wysiecu  
*The physicochemical composition of leachates from municipal landfill in Wysieka*

Wskaźnik / Parameter	Jednostka / Unit	Wartość / Value
ChZT/COD	mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	554
BZT <sub>5</sub> /BOD <sub>5</sub>	mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	9,1
N <sub>NO2</sub>	mgN <sub>NO2</sub> /dm <sup>3</sup>	0,1
N <sub>NO3</sub>	mgN <sub>NO3</sub> /dm <sup>3</sup>	452
N <sub>og</sub> /N <sub>t</sub>	mgN/dm <sup>3</sup>	463
BZT <sub>5</sub> /N <sub>og</sub> /BOD <sub>5</sub> /N <sub>t</sub>	–	0,02
ChZT/N <sub>og</sub> /COD/N <sub>t</sub>	–	1,15
BZT <sub>5</sub> /ChZT/BOD <sub>5</sub> /COD	–	0,017

Przyjęto, że odcieki odpływające z komory nityfikacji zawierają tak małe stężenie rozkładalnych substancji organicznych (BZT<sub>5</sub> ok. 10 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>), że może ono być pominięte przy wyznaczaniu dawki metanolu. Wartość  $C_m$  określono z równania podanego przez McCarty i wsp. [8]:

$$C_m = 2,47 \times C_{0,N_{NO3}} + 1,53 \times C_{0,N_{NO2}} + 0,87 \times C_{O_2}$$

gdzie:

- $C_m$  – stężenie metanolu w przeliczeniu na 1 mgN<sub>NOX+O2</sub> (mgCH<sub>3</sub>OH/mgN<sub>NOX+O2</sub>),
- $C_{0,N-NO3}$  – stężenie azotu azotanowego (V) na początku cyklu pracy reaktora SBR (mgN<sub>NO3</sub>/dm<sup>3</sup>),
- $C_{0,N-NO2}$  – stężenie azotu azotanowego (III) na początku cyklu pracy reaktora SBR (mgN<sub>NO2</sub>/dm<sup>3</sup>),
- $C_{O_2}$  – stężenie tlenu na początku cyklu pracy reaktora SBR (mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>).

W celu określenia efektywności procesu oczyszczania odcieków w dopływie i odpływie z reaktorów SBR kontrolowano następujące wskaźniki:

- stężenie substancji organicznych jako ChZT (metodą dwuchromianową) [5],
- stężenie substancji organicznych jako BZT<sub>5</sub> (przy użyciu OxiTop® zgodnie z metodyką podaną przez firmę WTW),
- azot amonowy (metoda bezpośredniej nessleryzacji oraz destylacji) [5],
- azot azotanowy (metoda kolorymetryczna z  $\alpha$ -naftyloaminą) [5],
- azot azotanowy (metoda kolorymetryczna z kwasem fenolodwusulfonowym) [5],
- zawiesiny ogólne i organiczne w osadzie czynnym (metodą wagową) [5].

Różnice pomiędzy odpływem z reaktorów określono przy pomocy programu Statistica 7.1. Zastosowano test nieparametryczny Kurskala-Wallisa. Stałe szybkości reakcji ( $k$ ) wyznaczano na podstawie danych  $(t_i, C_i)_{i=1...n}$  metodą regresji nieliniowej używając programu APNIELIN.

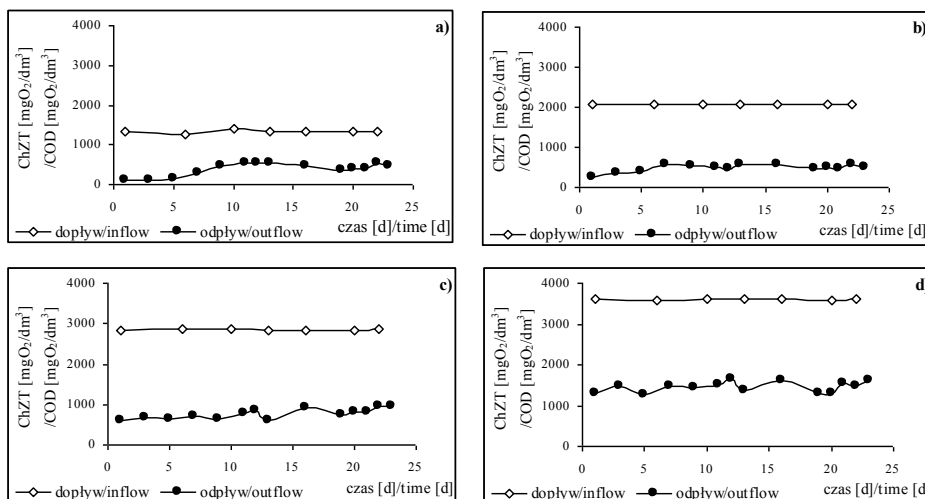
### III. WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

#### *Efektywność usuwania związków organicznych i denitryfikacji*

Istotnym czynnikiem decydującym o skuteczności redukcji azotu azotanowego (III) i (V) w w

arunkach anoksydacyjnych jest ilość dostępnych związków organicznych. Odcieki po nityfikacji nie zawierały przyswajalnych substancji organicznych (BZT<sub>5</sub> ok. 10 mg/dm<sup>3</sup>). Do reaktora wprowadzono więc metanol. Teoretycznie, zapotrzebowanie bakterii denitryfikacyjnych na metanol  $C_m$  wynosi 2,47 gCH<sub>3</sub>OH/gN<sub>NO<sub>3</sub></sub>. W badaniach przyjęto dawki metanolu zmieniające się od 0,5× $C_m$  do 2,0× $C_m$ . Ilość metanolu obliczono w stosunku do stężenia azotu azotanowego (V) w wodzie osadowej na początku cyklu.

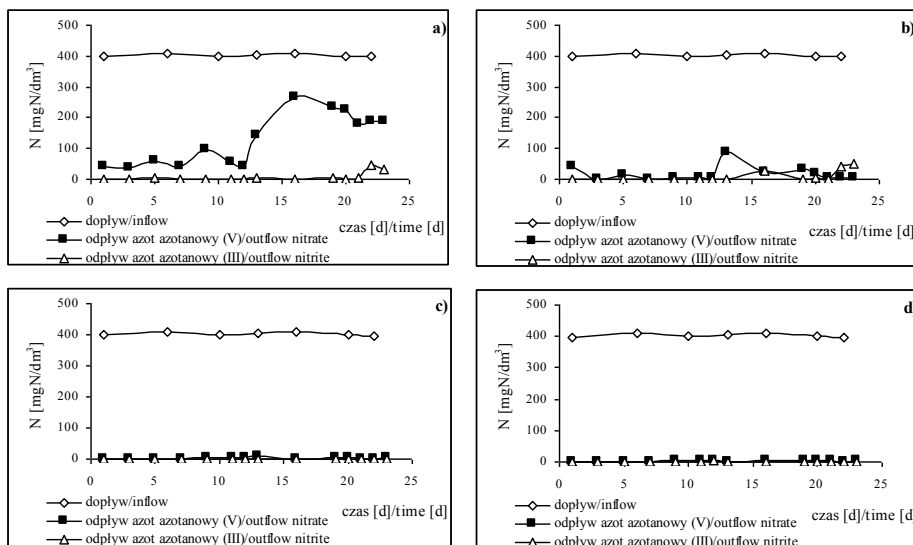
Wyniki badań w kolejnych dniach eksperymentu pokazano na rysunkach: 3 (ChZT) oraz 4 (azot).



Rys. 3. Stężenie związków organicznych (ChZT) w odciekach dopływających i oczyszczonych w: a) SBR 1; b) SBR 2; c) SBR 3; d) SBR 4

Fig. 3. Concentration of organic compounds (COD) in inflow and outflow from: a) SBR 1; b) SBR 2; c) SBR 3; d) SBR 4

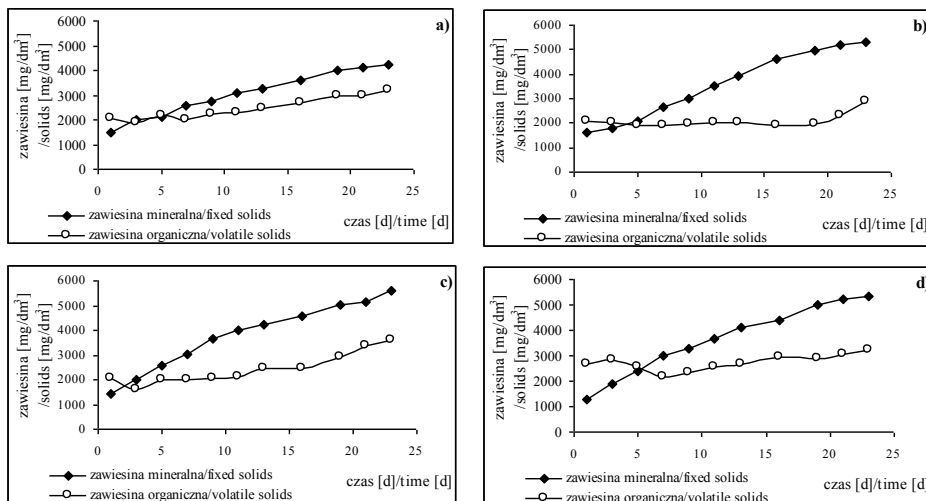
Na każdym z rysunków obrazujących zmiany ChZT w czasie przedstawiono wartość ChZT w dopływie do komór anoksycznych po dodaniu metanolu oraz ChZT odcieków po denitryfikacji.



Rys. 4. Stężenie azotu azotanowego (III) i (V) w odciekach dopływających i oczyszczonych w: a) SBR 1; b) SBR 2; c) SBR 3; d) SBR 4

Fig. 4. Concentration of nitrate and nitrite in inflow and outflow from: a) SBR 1; b) SBR 2; c) SBR 3; d) SBR 4

W przypadku azotu, pokazano zawartość sumy azotu azotanowego (III) i (V) w dopływie do komór anoksycznych oraz stężenie azotanów (III) i (V) w odciekach oczyszczonych. Zmiany stężenia zawiesin mineralnych i organicznych w kolejnych dniach przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Stężenie zawiesin mineralnych i organicznych w osadzie czynnym w: a) SBR 1; b) SBR 2; c) SBR 3; d) SBR 4

Fig. 5. Concentration of fixed and volatile solids in activated sludge: a) SBR 1; b) SBR 2; c) SBR 3; d) SBR 4

Stężenie związków organicznych ChZT w dopływie do komór anoksycznych wyniosło średnio  $554 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ , a po wprowadzeniu metanolu zmieniało się w zależności od zastosowanej dawki.

W przypadku dawki  $0,5 \times C_m$  ( $1,23 \text{ gCH}_3\text{OH}/\text{gN}_{\text{NO}_3}$ ) wyniosło średnio  $1321 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ , przy dawce  $1,0 \times C_m$  ( $2,47 \text{ gCH}_3\text{OH}/\text{gN}_{\text{NO}_3}$ ) obserwowano wzrost do  $2077 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ , w przypadku dawki  $1,5 \times C_m$  ( $3,7 \text{ gCH}_3\text{OH}/\text{gN}_{\text{NO}_3}$ ) stężenie związków organicznych (ChZT) wyniosło  $2844 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ , natomiast dawka  $2,0 \times C_m$  ( $4,94 \text{ gCH}_3\text{OH}/\text{gN}_{\text{NO}_3}$ ) powodowała wzrost ChZT do  $3600 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ . Stężenie azotu azotanowego (V) wyniosło  $452 \text{ mgN}_{\text{NO}_3}/\text{dm}^3$ .

Z uzyskanych danych wynika, że przy dawce metanolu wynoszącej  $1,23 \text{ gCH}_3\text{OH}/\text{gN}_{\text{NO}_3}$  (SBR 1) stężenie związków organicznych (ChZT) w odpływie kształtowało się na poziomie  $369 - 526 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$  i było niższe niż w odpływie z komory nityfikacji. Oznacza to, że przy braku łatwo rozkładalnego źródła węgla, jakim był metanol, biochemicznemu rozkładowi w warunkach anoksycznych podlegała również część związków organicznych występujących w odciekach. W tej serii nie uzyskano całkowitej redukcji azotanów (V), których stężenie wyniosło  $143 - 190 \text{ mgN}_{\text{NO}_3}/\text{dm}^3$ .

W reaktorze z dawką metanolu  $2,47 \text{ gCH}_3\text{OH}/\text{gN}_{\text{NO}_3}$  (SBR 2) stężenie substancji organicznych w odpływie było zbliżone do wartości w odciekach dopływających po komorze nityfikacji ( $554 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ ). W odpływie z SBR 3 i SBR 4 wartości ChZT były wyższe niż w dopływie bez dodatku zewnętrznego węgla.

W czasie 23 dni eksperymentu we wszystkich reaktorach stwierdzono przyrost zawiesin w osadzie czynnym. We wszystkich seriach rosła zawartość substancji mineralnych. Najprawdopodobniej uwalnianie w wyniku denitryfikacji  $\text{CO}_2$  stymulowało proces wytrącania nierozpuszczalnych węglanów w osadzie czynnym. Przyrost zawiesiny organicznej był zróżnicowany i w czasie całego doświadczenia wynosił w SBR 1 –  $1136 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , podczas gdy w kolejnych trzech  $822, 1527, 564 \text{ mg}/\text{dm}^3$ .

W odróżnieniu od SBR 1, w którym nie uzyskano całkowitej denitryfikacji, w pozostałych reaktorach obserwowano prawie całkowitą redukcję azotu azotanowego (V). W odpływie z układu w odciekach stwierdzano obecność śladowych ilości azotanów (III) i (V). Jedynie w SBR 2 w ostatnich dniach doświadczenia zaobserwowano wzrost stężenia azotanów (III) do wartości około  $50 \text{ mgN}_{\text{NO}_2}/\text{dm}^3$ .

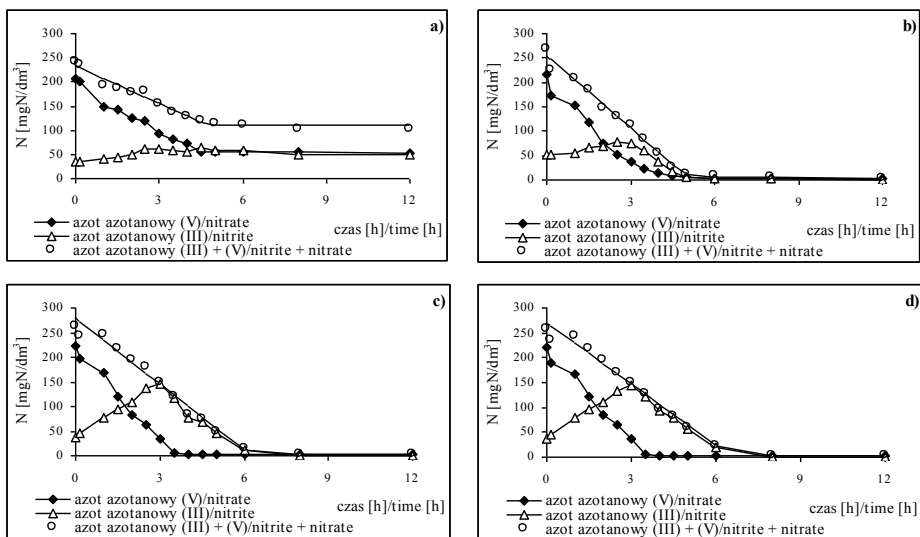
Badania wykazały, że zastosowanie metanolu dało dobre rezultaty w eliminacji azotu azotanowego (III) i (V) z odcieków przy dawkach od  $2,47$  do  $4,94 \text{ g CH}_3\text{OH}/\text{gN}_{\text{NO}_3}$  ( $C_m, 1,5 \times C_m, 2 \times C_m$ ). Dozowanie większych ilości metanolu niż  $2,47 \text{ gCH}_3\text{OH}/\text{gN}_{\text{NO}_3}$  wydaje się jednak mało ekonomiczne. W SBR 3 i SBR 4 przy nadmiarze metanolu odnotowano wzrost wartości ChZT w odpływie z reaktorów.

#### *Badanie szybkości denitryfikacji*

Przy dawce  $1,23 \text{ gCH}_3\text{OH}/\text{gN}_{\text{NO}_3}$  (SBR 1) ubytek azotu azotanowego (V) zachodził po 4,5h reakcji, następnie jego stężenie utrzymywało się na poziomie  $54,5 \text{ mgN}_{\text{NO}_3}/\text{dm}^3$ . W odpływie z reaktora na koniec cyklu stwierdzono obecność azotanów (III) i (V), których stężenia wyniosły odpowiednio  $52,9 \text{ mgN}_{\text{NO}_3}/\text{dm}^3$  i  $48,8 \text{ mgN}_{\text{NO}_2}/\text{dm}^3$ .

W przypadku dawek od  $2,47$  do  $4,94 \text{ gCH}_3\text{OH}/\text{gN}_{\text{NO}_3}$  pod koniec cyklu obserwowano całkowitą denitryfikację. W odpływie z reaktorów stwierdzano jedynie ilości śladowe azotu azotanowego (III) i (V).

Założono, że redukcja azotanów (V) ma charakter reakcji zerowego rzędu. Zmiany stężeń azotu azotanowego (III) i (V) oraz proste regresji wyznaczone z równania zerowego rzędu pokazano na rysunku 6. Wartości stałych szybkości ubytku sumy azotu azotanowego (III) i (V) pokazano w tabeli 2.



Rys. 6. Zmiany stężeń azotu azotanowego (III) i (V) w cyklu pracy reaktorów: a) SBR 1; b) SBR 2; c) SBR 3; d) SBR 4

Fig. 6. Changes of nitrite and nitrate concentration during operating cycle of the reactor: a) SBR 1; b) SBR 2; c) SBR 3; d) SBR 4

Tabela 2 – Table 2

Szybkość denitryfikacji / Rate of denitrification

Parametr / Parameter	Jednostka Unit	SBR 1	SBR 2	SBR 3	SBR 4
		NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>
C <sub>0</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	233	255	280	270
k	mg/dm <sup>3</sup> ·h	25,7	49,6	45,18	41,01
r <sub>v</sub>	mg/dm <sup>3</sup> ·h	25,7	49,6	45,18	41,01
r <sub>x</sub>	mg/g smo·h	6,04	9,37	8	7,58
Współczynnik korelacji Correlation coefficient	–	0,98	0,99	0,98	0,98
Współczynnik zgodności Conformity coefficient	–	0,036	0,012	0,032	0,026

Z prezentowanych w tabeli 2 danych wynika, że najniższą szybkość ubytku sumy azotu azotanowego (III) i (V) wynoszącą 25,7 mg/dm<sup>3</sup>·h uzyskano przy dawce metanolu wynoszącej 1,23 gCH<sub>3</sub>OH/gN<sub>NO<sub>3</sub></sub> (SBR 1). Przy dawce 2,47 gCH<sub>3</sub>OH/gN<sub>NO<sub>3</sub></sub> (SBR 2) proces eliminacji azotanów (III) i (V) z odcieków zachodził z najwyższą szybkością wynoszącą 49,6 mg/dm<sup>3</sup>·h. W kolejnych reaktorach szybkość ubytku sumy azotanów (III) i (V) była niższa niż w SBR 2 i wynosiły odpowiednio 45,18 mg/dm<sup>3</sup>·h (SBR 3 – 3,7 gCH<sub>3</sub>OH/gN<sub>NO<sub>3</sub></sub>) i 41,01 mg/dm<sup>3</sup>·h (SBR 4 – 4,94 gCH<sub>3</sub>OH/gN<sub>NO<sub>3</sub></sub>).

Badania wykazały, że stężenie związków organicznych w odciekach oczyszczonych jedynie w przypadku dawki metanolu 1,23 gCH<sub>3</sub>OH/gN<sub>NO<sub>3</sub></sub> było niższe niż w dopływie pochodzącym z komory nityfikacji. Wskazuje to na fakt, iż przy braku łatwo rozkładalnego źródła węgla, jakim był metanol, rozkładowi podlegały również związki organiczne obecne w odciekach. Przy dawce metanolu 1,0x C<sub>m</sub> stężenie związków organicznych ChZT w odciekach oczyszczonych było zbliżone do wartości ChZT po



komorze nityfikacji, natomiast przy dawkach 1,5 i 2,0x $C_m$  ChZT było wyższe niż w odpływie z nityfikacji. Wysokie stężenia ChZT spowodowane były nadmiarem metanolu, który pozostawał w odciekach. Podobnie Surmacz-Górska i wsp. [12] podczas zasilania komory anoksycznej octanem sodu w ilości 66 – 83 ml/dm<sup>3</sup>, obserwowali wzrost stężenia ChZT w odpływie z komory spowodowany ich zdaniem pozostającym po procesie denityfikacji, nie rozłożonym octanem sodu.

Badania wykazały, że do uzyskania całkowitej denityfikacji optymalna okazała się dawka 2,47 g CH<sub>3</sub>OH/gN<sub>NO<sub>3</sub></sub> ( $C_m$ ). Dane literaturowe dotyczące zapotrzebowania na zewnętrzne źródło węgla w procesie denityfikacji nie są jednoznaczne. Z badań Grabińskiej-Loniewskiej [4] prowadzonych w osadzie czynnym wynika, że zapotrzebowanie na węgiel w procesie denityfikacji wynosi 3,12 gCH<sub>3</sub>OH/gN<sub>NO<sub>3</sub></sub> gdy jego źródłem jest metanol oraz 7,82 gC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>/gN<sub>NO<sub>3</sub></sub> i 8,0 gCH<sub>3</sub>-CH(OH)-COOH/gN<sub>NO<sub>3</sub></sub>, gdy źródłem węgla jest odpowiednio glicerol i kwas mlekowy. Badania Błaszczuk i wsp. [2] z kwasem octowym wykazały natomiast, że zapotrzebowanie na ten rodzaj węgla wynosi 3,3 gCH<sub>3</sub>COOH/gN<sub>NO<sub>3</sub></sub> (złoże) i 3,47 g CH<sub>3</sub>COOH/gN<sub>NO<sub>3</sub></sub> (osad czynny). Z kolei Mycielski i wsp. [9] określili zapotrzebowanie na etanol w wysokości 4,02 gCH<sub>3</sub>OH/gN<sub>NO<sub>3</sub></sub> w przypadku gdy akceptorem elektronów były azotany (V) i 2,57 gCH<sub>3</sub>OH/gN<sub>NO<sub>3</sub></sub>, gdy akceptorem elektronów były azotany (III).

Z badań własnych wynika, że najwyższą szybkość ubytku azotu azotanowego (III) i (V) odnotowano przy dawce metanolu wynoszącej 2,47 gCH<sub>3</sub>OH/gN<sub>NO<sub>3</sub></sub> – 49,6 mgN<sub>NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub></sub>/dm<sup>3</sup>·h, co po uwzględnieniu stężenia zawiesin w osadzie czynnym daje wartość 9,37 mgN<sub>NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub></sub>/g smo·h. W przypadku niższej jak i wyższych dawek metanolu szybkość ubytku azotanów (III) i (V) zmniejszyła się i wyniosła przy dawce 1,23 gCH<sub>3</sub>OH/gN<sub>NO<sub>3</sub></sub> – 6,04 mgN<sub>NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub></sub>/g smo·h, 3,7 g CH<sub>3</sub>OH/gN<sub>NO<sub>3</sub></sub> – 8 mgN<sub>NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub></sub>/g smo·h, 4,94 g CH<sub>3</sub>OH/gN<sub>NO<sub>3</sub></sub> – 7,58 mgN<sub>NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub></sub>/g smo·h.

Werner, Kayser [15] podczas oczyszczania odcieków (wstępnie oczyszczonych) z dodatkiem metanu jako źródła węgla odnotowali następujące szybkości denityfikacji: osad czynny 2,5 mgN<sub>NO<sub>3</sub></sub>/dm<sup>3</sup>·h, złoże zraszane 6,25 mgN<sub>NO<sub>3</sub></sub>/dm<sup>3</sup>·h i złoże fluidalne 22,9 mgN<sub>NO<sub>3</sub></sub>/dm<sup>3</sup>·h. Z badań Doyle i wsp. [3] prowadzonych w reaktorach SBR wynika, że w przypadku stosowania maltozy jako źródła węgla szybkość reakcji wyniosła 7,08 mgN/g smo·h, podczas gdy octanu i metanolu 6,67 mgN/g smo·h. Oznacza to, że w badaniach własnych szybkość denityfikacji była wyższa niż cytowanych autorów.

#### IV. WNIOSKI

1. Optymalną dawką potrzebną do usunięcia substancji organicznych oraz azotu azotanowego (III) i (V) z odcieków w komorze denityfikacji jest dawka metanolu wynosząca 2,47 g CH<sub>3</sub>OH/gN<sub>NO<sub>3</sub></sub>.
2. Dawka 1,23 gCH<sub>3</sub>OH/g N<sub>NO<sub>3</sub></sub> spowodowała wykorzystanie przez bakterie heterotroficzne jako źródła węgla również związków organicznych obecnych w odciekach. Nie zaobserwowano natomiast denityfikacji w osadzie czynnym.
3. Przy dawkach metanolu wyższych od stechiometrycznej (3,7 gCH<sub>3</sub>OH/g N<sub>NO<sub>3</sub></sub> i 4,94 gCH<sub>3</sub>OH/g N<sub>NO<sub>3</sub></sub>) zaobserwowano całkowitą denityfikację. Jednak w odpływie stężenie związków organicznych (ChZT) było wyższe niż odciekach dopływających.

#### V. LITERATURA

1. Albers H., Krückeberg G.: Combination of aerobic pre-treatment, carbon adsorption and coagulation. Landfilling of waste: leachate. Elsevier. London and New York. s. 305-312. 1992.

2. Błaszczyk M., Przytocka-Jusiak M., Kruszewska U., Mycielski R.: Denitrification of high concentration nitrites and nitrates in synthetic medium with different sources of organic carbon. I. Acetic acid. *Acta Microbiol. Pol.* 30. s. 49-58. 1981.
3. Doyle J., Watts S., Solley D., Keller J.: Exceptionally high-rate nitrification in sequencing batch reactors treating high ammonia landfill leachate. *Wat. Sci. Technol.* 3/43. s. 315-322. 2001.
4. Grabińska-Loniewska A.: Wpływ wybranych związków węgla na kształtowanie się biocenozy w procesie usuwania azotu metodą denitryfikacji. Wyd. Pol. Warsz. Warszawa. 1990.
5. Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Koziarowski B.: Fizyczno – chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady. Warszawa. 1999.
6. Kaczorek K., Ledakowicz S.: Deamonifikacja odcieków z wysypiska na złożu torfowym. *Inżynieria i aparatura chemiczna* 3. s. 65-66. 2002.
7. Martienssen M., SchÖps R.: Biological treatment of leachate from solid waste landfill sites – alterations in the bacterial community during the denitrification process. *Wat. Res.* 5/31 s. 1164-1170. 1997.
8. McCarty P. L., Beck L., Amant P. S.: Biological denitrification of wastewater by addition of organic materials. *Proceedings of the 24<sup>th</sup> Industrial Waste Conference*, Purdue University. s. 1271-1275. 1969.
9. Mycielski R., Błaszczyk M., Jackowska A., Olkowska H.: Denitrification of high concentration nitrites and nitrates in synthetic medium with different sources of organic carbon. II. Ethanol. *Acta Microbiol. Pol.* 32. s. 381-388. 1983.
10. Nurse G. R.: Denitrification with methanol: microbiology and biochemistry. *Wat. Res.* 14. s. 531-537. 1980.
11. Obrzut L.: Ocieki z wysypisk odpadów komunalnych. *Ekoprofit* 5. s. 32-36. 1997.
12. Surmacz-Górska J., Miksch K., Kierońska T., Kita M.: Chemiczne i biologiczne utlenianie zanieczyszczeń występujących w odciekach wysypiskowych. V Ogólnopolskie Sympozjum Naukowo -Techniczne "Biotechnologia Środowiskowa". s. 239-247. 1997.
13. Surmacz-Górska J., Miksch K., Kita M.: Możliwości podczyszczania odcieków z wysypisk metodami biologicznymi. *Archiwum Ochrony Środowiska* 3/26. s. 43-54. 2000.
14. Timmermans P., van Haute A.: Denitrification with methanol. Fundamental study of the growth and denitrification capacity of *Hyphomicrobium sp.* *Wat. Res.* 17. s. 1249-1255. 1983.
15. Werner M., Kayser R.: Denitrification with biogas as external carbon source. *Wat. Sci. Technol.* 23. s. 701-708. 1991.

## **THE INFLUENCE OF METHANOL ON DENITRIFICATION EFFICIENCY IN LEACHATE FROM MUNICIPAL LANDFILL**

### Summary

*In this study the influence of methanol dose on efficiency of denitrification in activated sludge was examined. Landfill lycheate which have been previously threated in nitrification chamber were analyzed. Experiment was carried out in SBR with HRT of 24 h. 50% of stechiometric dose was sufficient to remove organic compound, but insufficient to reach total nitrification. The doses of 100, 150 and 200% were effective to remove nitrogen componds from lycheates but 150 and 200% doses were uneconomical because of methanol remains found in effluent.*

**Key words:** landfill lycheates, methanol, denitrification, SBR