

Anna GROSSER, Paulina JELONEK, Ewa NECZAJ*

TRENDY W OCZYSZCZANIU ODCIEKÓW SKŁADOWISKOWYCH

Odcieki zdefiniować można jako wody opadowe infiltrujące w głąb złoża odpadów. Ze względu na wysokie zasolenie, wysoką, zwłaszcza w pierwszej fazie eksploatacji składowiska, zawartość związków organicznych oraz wypłukiwanie różnych związków chemicznych (m.in. metali ciężkich, AOX, ksylenu, chlorobenzenu, itp.) w myśl coraz bardziej restrykcyjnych unormowań prawnych odcieki powinny być gromadzone i poddawane unieszkodliwianiu. Jednakże odcieki są trudniejszym medium do oczyszczania niż na przykład ścieki komunalne. Wynika to z ich dużej zmienności jakościowej i ilościowej w czasie. W pierwszej części pracy omówiono charakterystykę odcieków generowanych na składowiskach odpadów, a także główne czynniki wpływające na ich jakość i ilość. W dalszej części artykułu omówiono wybrane metody oczyszczania odcieków, kładąc nacisk na przedstawienie wyników badań z ostatnich lat. Omawiane w pracy metody zostały podzielone w zależności od charakteru procesu na trzy główne grupy, a mianowicie: procesy biologiczne, fizykochemiczne oraz techniki membranowe.

1. WPROWADZENIE

Z roku na rok wzrasta masa odpadów wytwarzanych przez społeczeństwo. Mimo coraz bardziej restrykcyjnych wymogów prawnych część z nich deponowana jest na składowiskach. Wśród licznych zagrożeń związanych z eksploatacją obiektu na szczególną uwagę zasługuje problem generowania w nich odcieków. Przy niesprawnym działaniu systemu drenażowego te infiltrujące przez składowisko wody stanowią poważne zagrożenie dla środowiska przyrodniczego nie tylko pod względem chemicznym i mikrobiologicznym ale również ze względu na fakt, że niektóre zawarte w nich składniki mogą powodować zmianę parametrów geologiczno-inżynierskich [91].

* Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, agrosser@is.pcz.czest.pl.

Zdaniem niektórych oczyszczanie odcieków jest obecnie jednym z największych wyzwań z uwagi na dużą zmienność ich składu oraz ilości. Jest to o tyle problematyczne, że nie można uniknąć ich powstawania w Polsce w trakcie eksploatacji klasycznego, niezadaszonego obiektu, ze względu na dodatni bilans wodny składowiska [49]. Należy jednak podkreślić, że odcieki powstają, kiedy zostanie przekroczona maksymalna chłonność wody w składowanej masie odpadów. Przykładowo, chłonność dla ubitej masy szacowana jest na około 30% jej objętości [42].

2. ODCIEKI SKŁADOWISKOWE – CHARAKTERYSTYKA

Odcieki to jakiegokolwiek płyny infiltrujące przez składowane odpady, emitowane ze składowiska lub zawarte w zgromadzonej na składowisku frakcji stałej [117]. Powstają one głównie w wyniku przenikania opadów atmosferycznych przez złożę składowiska. Poza wymienionym, potencjalnym źródłem odcieków może być: a) dopływ wód gruntowych i powierzchniowych do złoża deponowanych odpadów; b) hydroliza i rozkład biologiczny składników organicznych zawartych w odpadach; c) składowane na obiekcie mokre materiały [67].

Na skład i ilość odcieków wpływ ma wiele czynników między innymi: a) rodzaj i ilość deponowanych w złożu odpadów oraz stopień ich rozdrobnienia; b) warunki klimatyczne, w tym w szczególności wielkość i częstotliwość opadów atmosferycznych, wilgotność powietrza, a także szybkości parowania; c) wiek składowiska; d) zastosowana technologia składowania, a co za tym idzie stopień zagęszczenia odpadów w złożu, oraz sposób uszczelnienia czaszy składowiska; e) wilgotność odpadów; f) objętość opadów infiltrująca przez złożę; g) warunki gruntowe oraz topografia terenu, na którym usytuowane jest składowisko; h) okres eksploatacji składowiska; i) rodzaj roślinności pokrywającej wierzchowinę składowiska po jego zamknięciu i rekultywacji; j) kierunek spływu wód opadowych i roztopowych [54, 67, 88]. Jak podaje Długosz [33] z 70% substancji organicznych deponowanych na składowiskach odpadów w następstwie przemian na drodze biochemicznej około 10% jest z niego wymywana w postaci odcieków.

Infiltrujące w głąb składowiska wody opadowe wymywają z niego związki mineralne i organiczne [95], co sprawia że odcieki mogą zawierać różne związki chemiczne (tabela 1). Dominują w nich jednak związki nieorganiczne stanowiące około 80-95% sumy wszystkich oznaczanych w odciekach składników. Generalnie wszystkie komponenty oznaczane w odciekach można zaklasyfikować do jednej z następujących kategorii: rozpuszczalne związki organiczne, nieorganiczne makrozwiązki, metale ciężkie oraz organiczne substancje ksenobiotyczne [99].

Tabela 1. Skład odcieków [72]

Związki nieorganiczne	Pestycydy	Farmaceutyki	Estry ftalowe	Węglowodory aromatyczne	Węglowodory alifatyczne
Cyjanki, Arsen, Kadm, Chrom, Miedź, Ołów Rtęć, Nikiel Cynk	Atrazyna, Dichlobenil, Dichloro- prop, Dichlorfos, Glifosat, Malation, MCPA, Mekoprop, Symazyna,	Ibuprofen, Oestradiol, lub podobne	Ftalan, ben- zylu-butylu (BBP), Ftalan di (2 etylohek- syłu) (DEPH), Ftalan dibu- tylu (DBP), Ftality dietylu (DEP), Kwas foliowy	Anilina, 1,2,4- trimetylobenzen, Benzen, Bisfenol A, Chlorobenzeny, Krezole, Dichlorobenzeny, Etylobenzen, Heksachloroben- zen, Naftalen, Nonylofenole, Pentachlorofenol, Fenole, Toluen, Trichlorobenzeny, Ksyleny, Inne: WWA, PCB, Bipfenyl, MonoCB, PentaCB, NonaCB	1,1,1- trichloroetan, 1,2-dichloroetan, 1,4-dioksan, Aceton, Dichloroetyleny Dichlorometan, Eter metylo- tertbutylowy, Tetrachloroetylen, Chlorek winylu, Organiczne, związki cyny

Mimo takiej złożoności składu w myśl rozporządzenia Ministra Środowiska [86] charakterystyka odcieków pochodzących ze składowisk ograniczona jest do analizy następujących wskaźników: pH, właściwej przewodności elektrolitycznej (wymóg oznaczania ze względu na bardzo wysokie zasolenie odcieków, w których dominują chlorki, siarczany oraz jonu sodu, magnezu, wapnia i potasu), ogólnego węgla organicznego, zawartości metali ciężkich (Cu, Zn, Pb, Cd, Cr⁺⁶, Hg) oraz sumy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). W licznych pracach badawczych zakres ten jest jednak dodatkowo rozszerzany o analizę: BZT₅, stężenia zawiesiny, azotu amonowego oraz azotu ogólnego Kjeldahla (TKN), żelaza, cyjanków, siarczków. Podawana jest również wartość ilorazu BZT₅/ChZT [1,99]. Iloraz wymienionych wskaźników jest współczynnikiem powszechnie utożsamianym z wiekiem odcieków, a w zasadzie bryły składowiska skąd zostały one pobrane, wynika to z faktu, że jego wartość bezpośrednio powiązana jest z ich podatnością na biodegradację [99]. Wysoki iloraz oscylujący w zakresie od 0,5 do 1,0 typowy jest dla odcieków z młodych składowisk (<5 lat). Odcieki te ponadto charakteryzują się wysokim stężeniem związków organicznych (ChZT>10 g/l), kwaśnym odczynem (pH<6,5), niskim stężeniem azotu amonowego (<400 mg/l) oraz stężeniem metali ciężkich powyżej 2 mg/l. Duża ilość łatwo biodegradowalnej materii organicznej typowa dla tych składowisk bardzo szybko przekształcana jest do prostych kwasów tłuszczowych, które

stanowią około 80% wszystkich związków organicznych oznaczanych w odciekach. W odciekach ze składowisk, których wiek jest wyższy niż 10 lat, wartości ww. wskaźników są zdecydowanie niższe, ChZT nie przekracza 4 g/l, a iloraz BZT₅/ChZT oraz stężenie metali ciężkich jest odpowiednio niższy od 0,1 oraz 2 mg/l. Dla odcieków ustabilizowanych pochodzących z tych obiektów charakterystyczne jest również zasadowy odczyn pH (>7,5) oraz wyższe niż 400 mg/l stężenie azotu amonowego. Humifikacja związków organicznych zawartych w odpadach deponowanych na tych obiektach sprawia, że kwasy humusowe i kwasy fulwowe są głównymi oznaczanymi w nich składnikami organicznymi. W literaturze również wyodrębniane są tzw. średnie odcieki generowane na 5-10-letnich składowiskach. Charakteryzują się one pośrednimi właściwościami jak wcześniej opisane; przy czym lotne kwasy tłuszczowe stanowią od 5 do 30% substancji organicznych w nich zawartych, pozostałą stanowią kwasy humusowe i fulwowe [1, 3, 37].

W oparciu o wahania wartości opisanych powyżej parametrów można wnioskować o fazie eksploatacji składowiska, a dokładnie fazie rozkładu biochemicznego deponowanych na nim odpadów. Wysokie stężenie lotnych kwasów tłuszczowych w odciekach, w konsekwencji prowadzące do obniżenia pH i wzrostu w nich stężenia metali ciężkich charakterystyczne jest dla fazy kwaśnej fermentacji. Innym następstwem rozkładu substancji organicznej w tej fazie jest wzrost obciążenia odcieków ładunkiem organicznym, czego przejawem jest wysoka wartość ChZT. Ustabilizowanie odczynu na poziomie bliskim obojętnemu albo lekko zasadowemu przy jednoczesnym obniżeniu ChZT i wzroście stężenia azotu amonowego świadczy o rozpoczęciu fazy metanogenezy w bryle składowiska [16].

3. METODY OCZYSZCZANIA ODCIEKÓW

W gospodarce odciekami ze składowisk odpadów wyróżniamy następujące metody postępowania z nimi [72]: a) oczyszczanie odcieków na terenie składowiska, w lokalnej małej oczyszczalni, skąd następnie mogą być kierowane do odbiornika lub oczyszczalni ścieków; b) recyrkulację odcieków do złoża odpadów; c) gromadzenie odcieków, a następnie ich okresowy wywóz do oczyszczalni ścieków; d) odprowadzenie siecią kanalizacyjną do oczyszczalni ścieków; e) odparowanie wody z odcieków wykorzystując ciepło spalania powstającego na składowisku biogazu. Przy wprowadzaniu odcieków do systemu kanalizacji należy przestrzegać wymogów przedstawionych w Rozporządzeniu Ministra Budownictwa [85]. W celu oczyszczenia odcieków można zastosować wszystkie procesy jednostkowe, które stosuje się do oczyszczania ścieków komunalnych, bądź też ich kombinacje. Stosowane są zarówno metody biologiczne, fizykochemiczne, jak i rozwiązania integrujące je. Wybrane metody zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Metody oczyszczania odcieków składowiskowych [72]

Metody oczyszczania odcieków składowiskowych			
Procesy fizyczne	Procesy chemiczne	Procesy fizyczno-chemiczne	Procesy biochemiczne
1. sedimentacja	1. mokre utlenianie H_2O_2	1. adsorpcja na węglu aktywnym	1. oczyszczanie w warunkach beztlenowych.
2. odparowanie	2. utlenianie ozonem/UV	2. adsorpcja na żywicach	2. oczyszczanie w warunkach anoksydacyjnych,
	3. utlenianie ozonem/złoże katalityczne	3. odwrócona osmoza	3. oczyszczanie w warunkach tlenowych (eliminacja ChZT/BZT ₅)
		4. wymiana jonowa	4. nityfikacja
		5. koagulacja i strącanie (sole żelaza i glinu + $Ca(OH)_2$)	

Wybór metody oczyszczania odcieków dokonywany jest w oparciu o ich skład i właściwości. Przykładowo młode odcieki ze względu na wysoką wartość ilorazu BZT₅/ChZT mogą być efektywnie oczyszczane metodami biologicznymi. Natomiast procesy fizyko-chemiczne rekomendowane są dla odcieków charakteryzujących się niskim ilorazem BZT₅/ChZT i wysoką zawartością składników toksycznych. Przy czym mogą być stosowane zarówno do ich wstępnej obróbki i/lub właściwego oczyszczania. Stosowane mogą być m.in. flokulacja/strącanie, adsorpcja na węglu aktywnym, zaawansowane metody utleniania, procesy membranowe obejmujące np. odwróconą osmozę, nanofiltrację [104].

3.1. METODY BIOLOGICZNE

Podstawowym ograniczeniem możliwości zastosowania oczyszczania biologicznego w przypadku odcieków jest obecność w ich składzie niebezpiecznych i toksycznych materiałów, jak również ich niska podatność na biodegradację, oceniana w oparciu o wartość ilorazu BZT₅/ChZT. Z tego względu bardzo często procesy biochemiczne poprzedzone są wstępną modyfikacją odcieków na drodze reakcji chemicznej [69]. Jednym z potencjalnych rozwiązań jest zastosowanie procesów utleniania do ich wstępnej obróbki w celu przekształcenia pierwotnie opornych i nie ulegających biodegradacji substancji organicznych w łatwiej ulegające biodegradacji związki pośrednie [35]. W literaturze przedmiotu nie brak przykładów badań, w których po zastosowaniu procesów utleniania odnotowywano nie tylko zmniejszenie intensywności barwy odcieków czy ich obciążenia ładunkiem organicznym, ale również wzrost podatności na biodegradację. Szerzej problematykę tą omówiono w rozdziale 3.2.

Inną problematyczną kwestią związaną z zastosowaniem biologicznych konwencjonalnych systemów do oczyszczania odcieków jest ich duża zmienność zarówno pod względem składu jak i ilości [3]. Mimo opisanych ograniczeń ze względu na wysoką opłacalność i prostotę, konwencjonalne oczyszczanie na drodze biologicznej jak już wcześniej wspomniano w niniejszej pracy stosowane jest dla młodych składowisk, z których odcieki charakteryzują się wysokim BZT₅ [3, 82, 104]. Co więcej, jest to dominujący sposób oczyszczania odcieków. Oczyszczanie może być realizowane w komorach osadu czynnego, napowietrzanych lagunach, sekwencyjnych reaktorach porcjowych (SBR-sequencing batch reactors), reaktorach UASB z warstwą zawieszono osadu (UASB-upflow anaerobic sludge blanket), złożach biologicznych, reaktorach MBR (szerzej opisane w rozdziale 3.3) czy z zastosowaniem technik hydrofitowych [5, 58]. W podanych obiektach proces realizowany jest w warunkach tlenowych lub beztlenowych.

Tlenowe oczyszczanie zapewnia nie tylko częściowe zmniejszenie zawartości biodegradowalnej materii organicznej ale również powinno zapewniać usunięcie z nich azotu amonowego na drodze nityfikacji [82]. Jednym z najpowszechniej stosowanych rozwiązań są reaktory SBR, które z uwagi na ich specyfikę pracy (sekwencyjny cykl pracy), a co za tym idzie elastyczność procesu wręcz wydają się idealnym rozwiązaniem do prowadzenia procesów nityfikacji-denityfikacji oraz usuwania substancji organicznych. Eksperymentalne badania zestawione w pracy przeglądowej Renou i in. [82] są potwierdzeniem tej tezy. W większości cytowanych we wspomnianej pracy artykułach uzyskano ponad 75% obniżenie ChZT. Jak podają Aziz i in. [14] reaktory sekwencyjne są z powodzeniem stosowane do oczyszczania odcieków nawet charakteryzujących się niskim ilorazem BZT₅/ChZT. W literaturze przedmiotu w ostatnich latach wzrasta liczba publikacji, w których proces oczyszczania prowadzony był w zmodyfikowanych reaktorach SBR. Przykładowo, Wei i in. [108] oczyszczali odcieki w dwóch sekwencyjnych reaktorach porcjowych z osadem granulowanym (GSBR-Granular Sequencing Batch Reactor) pracujących w 12 godzinnym cyklu pracy, przy czym do jednego z nich wprowadzali odcieki wcześniej poddane obróbce chemicznej przez dodanie do nich tlenu magnezu i kwasu fosforowego w celu usunięcia azotu amonowego. W obu reaktorach odnotowano wysoki stopień rozkładu substancji organicznej mierzonej obniżeniem ChZT (82,8–84,4%). Natomiast obniżenie stężenia azotu amonowego uzależnione było od jego zawartości w odciekach dopływających do reaktorów. W systemie ze wstępną obróbką odcieków stężenie tego związku wahało się w przedziale od 137 do 366 mg/l, a średnia efektywność jego eliminacji wynosiła $92,3 \pm 8,5\%$. W reaktorze kontrolnym w pierwszej fazie badań stężenie azotu amonowego kształtowało się na wysokim poziomie (934–1169 mg/l), w efekcie stopień jego usunięcia wahał się w zakresie od 39,3 do 52,1% (średnio $44,1 \pm 4,4\%$). W drugiej fazie po obniżeniu stężenia azotu amonowego w dopływie do 602–881 mg/l, odnotowano zwiększenie wydajności procesu w usuwaniu tego zanieczyszczenia (średnio $61,9 \pm 8,5\%$). Inne rozwiązanie zapropo-

nowali Aziz i in. [13], którzy porównali efektywność klasycznego reaktora SBR z reaktorem PAC-SBR, czyli takim w którym do reaktora wprowadzany jest dodatek pylistego węgla aktywnego (PAC-powdered activated carbon). Stopień obniżenia ChZT dla klasycznego reaktora SBR wahał się w zakresie od 1,32% (intensywność napowietrzania 7,5 l/min, 22 godzinny czas kontaktu) do 47,1% (intensywność napowietrzania 0,5 l/min, 2 godzinny czas kontaktu), podczas gdy dla takich samych warunków operacyjnych w reaktorze PAC-SBR wahał się on w przedziale od 38,1 do 66,1%. Analogiczny trend odnotowano również w przypadku eliminacji barwy. Dla optymalnych warunków wyznaczonych eksperymentalnie usunięcie barwy w reaktorze SBR wynosiło 51,6%, podczas gdy w PAC-SBR kształtowało się na poziomie 71,2%. W przypadku azotu amonowego i całkowitego stężenia rozpuszczonych soli (TDS-total dissolved salts) nie stwierdzono istotnych różnic pomiędzy efektywnością procesu uzyskiwaną w reaktorze SBR a tą dla reaktora PAC-SBR. Natomiast objętościowy indeks osadu (SVI-sludge volume index) w reaktorze SBR wynosił 387,3 ml/g, a w jego modyfikacji 122,2 ml/g.

W literaturze nie brak również przykładów zintegrowanych rozwiązań oczyszczania odcieków składowiskowych, w których reaktory SBR stanowią obok procesów fizykochemicznych jeden z elementów. Przykładowo, Lin i in. [63] połączyli w układ koagulację, elektro-Fentona oraz reaktor SBR, w efekcie uzyskując w odciekach 85% i 81% obniżenie odpowiednio ChZT oraz azotu amonowego. Jeszcze bardziej rozbudowany układ zaproponował Li i in. [60]. Obok reaktora SBR, który stanowił pierwsze ogniwo oczyszczania odcieków. W skład proponowanego rozwiązania wchodził zbiornik do prowadzenia koagulacji, zbiornik w którym prowadzono reakcje Fentona oraz tlenowy biofiltr UBAF (ang. upflow biological aerated filters). Dla tego 4 elementowego układu odnotowano odpowiednio 97,3% i 99% obniżenie ChZT oraz azotu amonowego. Analiza ekonomiczna wykonana przez autorów wykazała, że koszt operacyjny tego przedsięwzięcia jest niższy niż dla układów w których stosowane są procesy membranowe (5–7 \$/m³), ponieważ wynosił 2,70 \$/m³. Natomiast, Guo i in. [44] testowali układ, w którym pierwszym stosowanym procesem jednostkowym był stripping, następnie reakcja Fentona, po której odcieki mieszane były ze ściekami komunalnymi, po czym wprowadzane do reaktora SBR, ostatnim elementem układu była koagulacja. W efekcie uzyskano obniżenie ChZT oraz azotu amonowego odpowiednio o 93,3% oraz 98,3%. Podkreślić należy, że 96,6% azotu amonowego usuwane było na pierwszym etapie oczyszczania. Natomiast Sun i in. [93] do oczyszczania odcieków zastosowali system, w którym ścieki oczyszczane były w pierwszej kolejności w reaktorze UASB a następnie w reaktorze SBR. Dzięki takiemu połączeniu procesów beztlenowych i tlenowych efektywność usunięcia związków organicznych mierzonych zmianami ChZT, azotu całkowitego oraz azotu amonowego z odcieków kształtowała się odpowiednio na poziomie 93,5; 99,5 i 99,1%. Warto podkreślić, że dla reaktora UASB maksymalną szybkość usuwania związków organicznych uzyskano przy obciążeniu 12,7 kg ChZT/m³d, a dla reaktora SBR maksymalną szybkość

usuwania azotu amonowego przy obciążeniu $0,96 \text{ kg N/m}^3\text{d}$. Nieco wcześniej Sun i in. [94] ocenili efektywność rozwiązania złożonego z reaktora UASB oraz reaktora anoksydacyjno-tlenowego (anoxic-oxic). W tym przypadku odnotowano obniżenie ChZT, azotu ogólnego oraz azotu amonowego odpowiednio o 95,3; 84,6 i 99,2%.

W literaturze nie brak pozytywnych wyników badań nad możliwością zastosowania reaktorów UASB do oczyszczania ścieków [82, 107]. Jak podaje Renou i in. [82] zazwyczaj proces jest realizowany w temperaturze $20\text{--}35 \text{ }^\circ\text{C}$, co skutkuje wyższym niż 70% obniżeniem ChZT w temperaturze pokojowej ($20\text{--}23 \text{ }^\circ\text{C}$), a dochodzącym do 80% dla 35°C . Nie oznacza to jednak, że proces nie może być realizowany w niższych temperaturach, co potwierdzają m.in. badania Kettunen i Rintala [55] czy García i in. [41]. Najciekawsze jednak badania, zdaniem autorów niniejszego artykułu, dotyczące wykorzystania reaktora UASB przeprowadzili Tugtas i in. [102]. W badaniach tych odcieki po wstępnym oczyszczeniu w reaktorze UASB, celem usunięcia nadmiaru węgla organicznego kierowane były następnie do mikrobiologicznych ogniw paliwowych (ang. microbial fuel cell, MFCs). Stosując to połączenie w teście ciągłym przy HRT równym 1 dobie w ogniach uzyskali maksymalnie gęstość prądu oraz jego moc odpowiednio na poziomie 468 mA/m^2 i 87 mW/m^2 . Po wydłużeniu czasu zatrzymania do 5 dób wartości te kształtowały się następująco 525 mA/m^2 i 158 mW/m^2 . Przy czym odnotowano, że zmiany HRT skutkowały występowaniem na katodzie częściowej nityfikacji, co zdaniem autorów było związane z inhibitującym wpływem wolnego amoniaku. Największym wyzwaniem w systemach MFCs, w których substratem są odcieki z młodych składowisk w porównaniu do innych rodzajów ścieków jest wysokie w nich stężenie azotu amonowego i ChZT, niski iloraz C/N oraz niska zasadowość. Z tego względu celem zwiększenia wydajności procesu połączenie MFCs ze wstępnym oczyszczeniem w reaktorze beztlenowym wydaje się zasadne (z uwagi na proces Anammox, biodegradację substancji organicznej). Za zastosowaniem MFCs w oczyszczaniu odcieków przemawiają dwie najważniejsze zalety: odzysk energii w postaci energii elektrycznej oraz generowanie mniejszej ilości osadów w bardziej stabilnych warunkach niż w przypadku procesów beztlenowych [43, 57]. Natomiast największymi ograniczeniami opisywanej metody są problemy z powiększeniem skali związane z kosztami materiałów, z których wykonane są elektrody, czy stosowanymi katalizatorami reakcji (np. platyna) regulującymi kinetykę reakcji redukcji [39].

W literaturze nie brak innych przykładów wytwarzania energii elektrycznej z młodych odcieków. Problematyką tą zajmował się m.in. Ganesh i in. [39], Puig i in. [77], Li i in. [62], czy You i in. [113]. Należy jednak zaznaczyć, że nie zawsze proces zachodzący w MFCs poprzedzony był wstępnym oczyszczeniem na drodze biologicznej.

Inną opcją biologicznego oczyszczania odcieków jest zastosowanie biofiltrów. Przy czym, wypełnienie złoża powinno być tak dobrane, aby nie tylko efektywnie usuwało zanieczyszczenia, ale było również odporne na zapychanie, dostępne oraz tanie [112]. Przykładowo, badania Xie i in. [111] wykazały, że wypełnieniem złoża może być mieszanina żużla oraz odpadów (plastikowe torby i nieorganiczne odpady

o wielkości cząstek <50 mm) w stosunku 2:1 v/v. Rozwiązanie to łączy zalety obu materiałów, tzn. wysoką efektywność usuwania związków organicznych oraz azotu amonowego, a także większą odporność za zapychanie charakterystyczną dla żużli oraz wysoką skuteczność usuwania azotu całkowitego typową dla odpadów. Poza tym, wytworzony w takim złożu biofilm charakteryzował się większą różnorodnością, a także odpornością na zmiany obciążenia złoża oraz niską temperaturę w porównaniu do materiałów stosowanych oddzielnie. Natomiast, Ferraz i in. [36] stosując jako wypełnienie pierścienie Raschiga z polietylenu, w zanurzonych tlenowych biofiltrach (SAB-submerged aerobic biofilter) dla mieszaniny ścieków komunalnych i odcieków (2% v/v) przy 24 godzinnym HRT uzyskali obniżenie BZT₅, ChZT, rozpuszczonego węgla organicznego (DOC-dissolved organic carbon) oraz zawiesiny ogólnej odpowiednio o 98, 80, 80 i 90%.

Metoda osadu czynnego znajduje głównie zastosowanie do oczyszczania mieszaniny ścieków komunalnych i odcieków, przy czym ich udział objętościowy nie powinien przekroczyć 20%. Proces charakteryzuje się zadawalającą wydajnością, jednak towarzyszyć może mu szereg problemów takich jak: pogorszenie własności sedymentacyjnych osadów czynnych, nadmierny ich przyrost, inhibicja mikroorganizmów związana z dopływem wraz z odciekami dużych stężeń azotu amonowego [72].

Z kolei badania Nivala i in. [73] pokazują, że oczyszczanie w napowietrzanych lagunach może być interesującą, a przede wszystkim tanią opcją dla odcieków powstających na małych składowiskach odpadów, przy czym należy odnotować, że w rozwiązaniu tym mogą wystąpić sezonowe wahania w wydajności procesu. Jednakże odpowiednia konserwacja obiektu pozwala na ich zniwelowanie. Autorzy po wymianie systemu napowietrzania uzyskali nawet w miesiącach zimowych wysoki, ponad 90%, stopień usuwania azotu amonowego oraz substancji organicznej oznaczanej jako BZT₅.

Idea recykulacji do złoża odpadów odcieków i/lub wody po raz pierwszy została zaproponowana przez Pohland w 1975 [24]. Niemniej jednak zdania co do jej wpływu na stabilizację są podzielone. Przykładowo Reinharta i Al-Yousfi [81] wykazali, że działanie to nie tylko poprawia jakość odcieków ale również skraca czas niezbędny do stabilizacji odpadów. Również badania Sponza i Agdag [92] oraz Chan i in. [25] wykazały, że recykulacja skraca czas stabilizacji, a ponadto prowadzi do zwiększenia produkcji metanu na składowisku odpadów. Wszystkie powyższe tezy potwierdzają również dane zestawione w artykule przeglądowym Rastogi i in. [80] dotyczącym recykulacji odcieków.

Jednak stosując recykulację jak podają Sponza i Agdag [92] objętość zwracanych odcieków powinna być odpowiednio dobrana, ponieważ zbyt duża skutkuje obniżeniem zawartości metanu w biogazie składowiskowym w skutek zakwaszenia środowiska, a co za tym idzie inhibicji metanogenezy. Z kolei badania Castrillón i in. [24] pokazały, że recykulacja odcieków pozwala na zmieszenie zawartości biodegradowalnej materii organicznej w odciekach wyrażonej ChZT do poziomu

1500–1600 mg/l. Natomiast Woldeyohans i in. [109] ocenili wpływ na efektywność procesu intensywności przepływu odcieku przez modelowe reaktory symulujące warunki na składowisku. W trwającym dziewięć tygodni doświadczeniu lepsze rezultaty uzyskali dla reaktora z niższym przepływem. W reaktorze z przepływem 4 ml/min odnotowano obniżenie BZT₅, suchej masy (TS), ChZT, azotu amonowego oraz Cu odpowiednio o 84,32; 82,24; 88,97; 79,2 oraz 94%. Natomiast stopień usunięcia tych samych wskaźników w reaktorze z przepływem 8 ml/min wynosił następująco 66,45% BZT₅, 62,98% TS, 75% ChZT, 67,47% azotu amonowego i 79,32% Cu.

Największym problemem przy recyrkulacji odcieków z młodych składowisk jest wysokie w nich stężenie azotu amonowego. Ponowne doprowadzenie ich do złoża prowadziłoby do nagromadzenia w nim wspomnianego związku w stężeniu, który mógłby hamować procesy biochemiczne zachodzące na składowisku. Przykładowo, Chung i in. [28] w celu usuwania tego związku węzeł do recyrkulacji odcieków rozszerzyli o reaktor porcjowy (SBR). Tak rozwiązana recyrkulacja odcieków zintegrowana z częściową *ex-situ* nityfikacją w reaktorze SBR może poprawić proces biodegradacji odpadów poprzez a) usunięcie z odcieków azotu; b) skrócenie czasu potrzebnego do stabilizacji odpadów, w następstwie zwiększenia zawartości wody w złożu odpadów, co wpływa na lepszą dystrybucję w nim substancji odżywczych i biomasy, a także zastosowaniu produktów pośrednich nityfikacji jako źródło węgla w procesie denityfikacji zachodzącym w bryle składowiska, co jest szczególnie istotne dla starych składowisk odpadów.

3.2. FIZYKOCHEMICZNE METODY

Do oczyszczania odcieków ze składowisk ustabilizowanych najczęściej stosowane są metody fizyko-chemiczne. Ich zastosowanie pozwala nie tylko na zmniejszenie intensywności barwy, ale również na usunięcie z odcieków substancji rozpuszczonych, koloidalnych oraz związków toksycznych. Najczęściej stosowane są: flokulacja, chemiczne utlenianie oraz stripping (odpędzanie amoniaku).

3.2.1. ADSORPCJA

Stosując proces adsorpcji, jak podaje Rosik–Dulewska [84], z odcieków częściowo usunąć można m.in. substancje trudno biodegradowalne, chlorowane węglowodory oraz substancje humusowe. Najczęściej stosowanym adsorbentem jest węgiel aktywny, niemniej zastosowanie znajdują również zeolity, aktywowany tlenek glinowy, popioły ze spalarni odpadów miejskich oraz żywice czy tanie adsorbenty takie jak: kamień wapienny, popiół z łusek ryżu i torfu [12, 46, 72]. Generalnie, stosowanie węgla aktywnego ukierunkowane jest na obniżenie ChZT oczyszczanych odcieków, zarówno ustabilizowanych jak i pochodzących z młodych składowisk. Stopień usu-

nięcia związków organicznych wyrażony tym wskaźnikiem waha się w szerokim zakresie od 19,1 do 90%, przy maksymalnej wydajności adsorpcji wahającej się w przedziale od 6,5 do 4300 mg/g. Tak duże rozbieżności w efektywności procesu związane są z typem stosowanego węgla aktywnego, wielkością dawki oraz rodzajem oczyszczanych odcieków [37]. W oczyszczaniu stosowane są zarówno komercyjnie dostępne preparaty, jak i specjalnie do tego preparowane węgle aktywne. Przykładowo, Foo i in. [38], stosując ogrzewanie mikrofalowe, uzyskali z nasion tamaryndowca granulowany węgiel aktywny, dozując go w ilości 6 mg na 0,2 l próbki przy pH 6 zaobserwowali usunięcie barwy i obniżenie ChZT odpowiednio na poziomie 91,23% i 79,93%.

Prowadzono również badania nad obniżeniem, przy zastosowaniu węgla aktywnego, m.in.: barwy czy stężenia azotu amonowego, hydrofobowych substancji organicznych, adsorbowanych organicznie związków chlorowców (AOX), fosforanów, trichloroetyleny i 1,2-dichloroetanu [37]. Generalnie jednak węgiel aktywny nie wykazuje zadawalającej zdolności adsorpcji azotu amonowego, co wynika z jego niepolarniej powierzchni. Fakt ten sprawia, że wiele badań nad tym adsorbentem skupia się na modyfikacji jego powierzchni lub wytwarzaniu kompozytowych adsorbentów, które mają zdolność wiązania zarówno polarnych jak i niepolarnych zanieczyszczeń [46]. Przykładowo, Gao i in. [40] stworzyli materiał kompozytowy złożony z zeolitu oraz węgla, który łączy w sobie dobre właściwości obu adsorbentów. Potwierdzeniem synergii obu materiałów jest praca Halima i in. [46]. W ich badaniach odnotowano najwyższą wydajność adsorpcji azotu amonowego dla materiału kompozytowego (mieszanka węgla oraz zeolitów) (24,39 mg/g), średnią na zeolitach (17,45 mg/g), a najniższą dla węgla aktywnego (6,08 mg/g). Jednak w odniesieniu do ChZT wydajność adsorpcji kształtowała się odmiennie. Największą stwierdzono dla węgla aktywnego (37,88 mg/g), średnią dla kompozytu (22,99 mg/g), a najniższą dla zeolitu (2,35 mg/g).

Najważniejszą wadą procesów adsorpcji jest konieczność częstej regeneracji stosowanych adsorbentów lub równoważnie wysokie ich zużycie [20, 82]. Proces adsorpcji często stosowany jest w połączenie z procesami biologicznymi [72].

3.2.2. KOAGULACJA/FLOKULACJA

Procesy z powodzeniem stosowane są zarówno w przypadku odcieków pochodzących z młodych, jak i ustabilizowanych składowisk. Zwykle, jak już zaznaczono wcześniej, stosowane są one jako etap oczyszczania wstępnego przed metodami biologicznymi lub technikami membranowymi, albo też jako trzeci stopień oczyszczania [20]. Efektem zastosowania procesów jest usunięcie z odcieków substancji o dużych masach molekularnych.

Najczęściej stosowanymi koagulantami są siarczan glinu, siarczan żelaza, chlorek żelaza i siarczan chlorożelazowy [84]. Wyższa wydajność procesu jest uzyskiwana

przy zastosowaniu soli żelaza niż glinu. Potwierdzeniem tej tezy mogą być badania Amokrane i in. [8], w których przy jednakowej dawce wynoszącej 35 mg/l wyższe obniżenie ChZT odnotowano dla chlorku żelaza (55%) niż dla siarczanu żelaza (42%). Z kolei Tatsi i in. [100] dla mieszaniny $\text{FeCl}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ wprowadzanej do odcieków pochodzących ze składowisk ustabilizowanych uzyskali 75% obniżenie ChZT. Natomiast dla odcieków ze składowisk młodych efektywność procesu wahała się w przedziale od 25 do 38%. Efektywność procesu uzależniona była od zastosowanej dawki oraz pH, w którym prowadzono proces. Jak podaje Rosik–Dulewska [84] dla soli żelaza optymalny zakres pH zawarty jest w przedziale od 4,5 do 4,8, natomiast dla soli glinu waha się od 5 do 5,5.

W literaturze również można znaleźć przykłady, w których obok koagulantu do oczyszczanych odcieków dozowano substancję przyspieszającą (wspomagającą) proces. Przykładowo, Raghav i in. [79] stosowali w tym celu perlit oraz bentonit. Dla wszystkich prób z łącznym dozowaniem koagulantu oraz substancji przyspieszającej uzyskano wyższy stopień obniżenia mętności, przewodności, ChZT oraz BZT₅ w porównaniu do prób, w których koagulację realizowano aplikując sam koagulant. Wyższą efektywność procesu odnotowano dla testów z wykorzystaniem perlitu.

Analogicznie jak pozostałe metody, proces koagulacji/flokulacji łączony jest z innymi w celu podwyższenie efektywności oczyszczania. Przykładowo, Turki i in. [103] połączyli omawiane procesy z procesem Fentona oraz adsorpcją przy zastosowaniu sproszkowanego zeolitu (30 g/l). Po zastosowaniu samej koagulacji/flokulacji uzyskano średnie obniżenie ChZT (54%) oraz wysokie usunięcie barwy (94%). Po zintegrowaniu wszystkich procesów jednostkowych w rozwiązaniu stopień obniżenia ChZT, azotu amonowego, żelaza i glinu wynosił odpowiednio 97, 91, 99 i 97%. Ponadto przeprowadzone testy fitotoksyczności wykazały znaczące obniżenie toksyczności substratu (aż do 90%).

Z kolei badania Castrillón i in. [24] pokazały, że przy aplikacji chlorku żelaza oraz chlorku hydroksoglinu możliwe jest w odciekach ze starych składowisk (ChZT 4800 mg/l, BZT₅ 670 mg/l) obniżenie o 62–73% niebiodegradowalnej materii organicznej oraz zmniejszenie o ponad 97% mętności i barwy.

Wadą koagulacji jest produkcja osadów, a także zwiększenie w odciekach stężenia metali pochodzących z soli stosowanych koagulantów/flokulantów [82].

3.2.3. CHEMICZNE STRĄCANIE

Proces najczęściej ze względu na niskie koszty i efektywne usuwanie metali ciężkich, azotu amonowego, a także zmniejszenie intensywności barwy i mętności stosowany do wstępnego oczyszczania odcieków [87]. Do wytrącania zanieczyszczeń stosowane były m.in. następujące związki chemiczne: wodorotlenek wapnia [15], chlorek magnezu i wodorofosforan sodu ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) w stosunku molowym Mg:NH₄:PO₄ 1:1:1 [61], MGO+85% H₃PO₄, i MGO+NA₅P₃O₁₀ [75],

MgO w stosunku molowym mg/n/p równym 3:1:1 [51] czy struwit (MAP, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [74]. Ostatni z wymienionych zastosowali w badaniach Chen i in. [26] odnotowując dla optymalnych warunków (pH 10, 30 minutowy czas kontaktu i stosunku molowym Mg/N/P równym 1:1:1) 88% usunięcie jonów amonowych.

3.2.4. STRIPPING

Metoda stosowana do obniżenia stężenia jonów amonowych w odciekach, charakteryzująca się wysoką efektywnością rzędu 85–95% [2, 96]. W metodzie wypłukany z próbki strumieniem powietrza amoniak następnie absorbowany jest z nośnika gazowego przy zastosowaniu mocnych kwasów takich jak kwas siarkowy lub solny, co wydatnie podnosi koszty procesu. Niektóre źródła mówią również o doprowadzaniu tak usuniętego amoniaku do atmosfery, co jednak nie jest zalecanym procesem [2]. W związku z koniecznością realizacji procesu w środowisku silnie zasadowym, stosowanie do korekty pH wapnia może powodować na etapie oczyszczania nośnika gazowego problemy technologiczne w postaci scalingu [72].

pH oraz temperatura uznawane są za główne czynniki wpływające na wydajność procesu [96]. Realizowany jest najczęściej przy pH równym 11, a czas trwania napowietrzania waha się w szerokim zakresie, najczęściej jednak realizowany jest przez 18–24h. Niemniej w literaturze można znaleźć przykłady znacznie krótszego napowietrzania. Przykładowo, Campos i in. [22] najwyższą efektywność uzyskali przy 7h strippingu, Hasar i in. [48] dla 6h, a Abood i in. [2] dla 5 h.

Stripping bardzo często jest integrowany z innymi metodami oczyszczania odcieków. Hasar i in. [48] łącząc stripping z koagulacją, tlenowo/anoksylicznym reaktorem MBR uzyskali obniżenie ChZT oraz nieorganicznego azotu odpowiednio 90% i 92%. Włączenie do układu odwróconej osmozy pozwoliło na dalszą poprawę efektywności procesu. Odnotowano obniżenie ChZT oraz azotu z odpowiednio 450 mg/l oraz 40 mg/l do poniżej 4,0 mg/l. Z kolei Abood i in. [2] połączyli stripping, z mieszaniem oraz koagulacją/flokulacją uzyskując 96% usunięcie jonów amonowych.

3.2.5. PROCESY ZAAWANSOWANEGO UTLENIANIA

Zaawansowane procesy utleniania (AOPs-advanced oxidation processes) generalnie bazują na wytwarzaniu nieselektywnego i bardzo reaktywnego rodnika, najczęściej hydroksylowego ($E_0 = 2,80 \text{ V}$ w $25 \text{ }^\circ\text{C}$). W literaturze procesy te ze względu na sposób generowania czynnika utleniającego dzielone są na dwie grupy, a mianowicie: fotochemiczne oraz chemiczne (tabela 3). W pierwszej kategorii wytworzenie rodnika hydroksylowego zachodzi pod wpływem działania czynnika chemicznego takiego jak np.: ozonu i nadtlenu wodoru, ozonu w środowisku alkalicznym lub reakcji Fentona. Podczas gdy w drugim przypadku wytworzenie rodnika dodatkowo wymaga działania

promieniowania UV [34, 70]. Z wymienionych najczęściej stosowane jest ozonowanie i reakcja Fentona oraz liczne jej modyfikacje np. foto Fenton (klasyczna reakcja rozszerzona o działanie pola ultrafioletowego) czy Fenton radiacyjny (jw. tylko stosowane jest promieniowanie radiacyjne) [19, 72]. Jest to o tyle ciekawe, że proces ten po raz pierwszy do oczyszczania odcieków zastosowano w latach 90 XX wieku, mimo że reakcja Fentona znana jest od ponad 100 lat [90].

Tabela 3. Podział zaawansowanych procesów utleniania – AOPs [70]

Procesy zaawansowanego utleniania	
Procesy fotochemiczne	Procesy chemiczne
Fotoliza UV	Reakcja Fentona $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$
Reakcja foto – Fentona $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$	Utlenianie ozonem i nadtlenkiem wodoru
Procesy z zastosowaniem $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$	Utlenianie elektrochemiczne
Procesy z zastosowaniem UV/O_3	Utlenienie w warunkach nadkrytycznych (ang. Supercritical Water Oxidation – SCWO)
Procesy z zastosowaniem $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	Mokre utlenianie powietrzem (ang. Wet Air Oxidation – WAO)
Degradacja fotokatalityczna w wodnych zawiesinach półprzewodników	
Procesy z zastosowaniem ultradźwięków	

Ze względu na wysoką zawartość w odciekach substancji zawieszonych/koloidalnych oraz rozpuszczonych, w celu zmniejszenia zużycia odczynników jak i energii oraz wyeliminowania potencjalnych zakłóceń zaleca się poprzedzać procesy AOPs etapem wstępnej obróbki celem usunięcia wspomnianych zanieczyszczeń, albo zwiększenia efektywności procesu. Najczęściej stosowana jest koagulacja/flokulacja [69]. Przykładowo, Moradi i Ghanbari [69] zastosowali do oczyszczania odcieków system łączący koagulację oraz proces Fentona. W układzie hybrydowym wartość BZT₅/ChZT kształtowała się na poziomie 0,4 i tym samym była odpowiednio o 0,29 i 0,16 wyższa niż ta odnotowywana przez autorów dla surowych odcieków i próby poddanej tylko koagulacji. Dla najbardziej optymalnych warunków (pH = 7, 1500 mg/l FeCl₃) stopień obniżenia ChZT, barwy i zawiesiny organicznej wynosił odpowiednio 65%, 79% i 97%. Dodatkowo autorzy odnotowali po zastosowaniu procesu łączonego obniżenie toksyczności odcieków. W porównaniu do surowych odcieków po procesie łączonym zaobserwowali wzrost indeksu kiełkowania (GI-Germination index) dla *Raphanus sativus* (rzodkiew zwyczajna), *Lycopersicon esculentum* (pomidor zwyczajny) oraz *Lepidium sativum* (pieprzycza siewna) odpowiednio z 5,6 do 81,9%, z 7,6 do 69,6% oraz z poniżej 1 do 56,8%. Natomiast Mahmud i in. [66] dla analogicznego układu koagulacja, a następnie proces Fentona odnotowali niższe obniżenie ChZT i barwy (odpowiednio 54% i 13%) w porównaniu do

samej reakcji Fentona (68% i 87%) czy samej koagulacji (34% i 66%). Co ciekawe, dla odwrotnej konfiguracji tych procesów obniżenie ChZT i barwy wynosiło odpowiednio 82% i 92%. Nie była to jednak optymalna opcja, ponieważ najwyższą efektywność autorzy odnotowali dla konfiguracji, w której proces Fentona poprzedzony był intensywnym napowietrzaniem. Stopień usunięcia związków organicznych mierzonych ChZT oraz barwy wynosił dla niej odpowiednio 89% i 97%. Z kolei, Kilic i in. [56] proces Fentona poprzedzili wapnowaniem odcieków, uzyskując w efekcie obniżenie ChZT o 84% przy kosztach na poziomie 0,78 €/m³.

Za zastosowaniem reakcji Fentona przemawiają niskie koszty jej prowadzenia, prostota oraz wysoka skuteczność potwierdzona licznymi pracami eksperymentalnymi [7, 19, 32, 56]. Nie należy jednak zapominać, że podczas procesu generowane są osady, które następnie należy odpowiednio zagospodarować. Zresztą fakt ich wytwarzania jest uznawany za główną wadę procesu AOPs [7, 104].

Jednym z podstawowych czynników wpływających na efektywność procesu Fentona jest dobór optymalnych warunków jego prowadzenia [32, 34, 104]. Ciekawym głosem w tej kwestii jest praca Singha i Tanga [90], którzy pod tym kątem poddali analizie statystycznej pulę ponad trzydziestu recenzowanych publikacji. Ocenili oni wpływ pH, temperatury, czasu reakcji oraz dawki reagentów na stopień obniżenia ChZT z surowych odcieków, odcieków wstępnie poddanych koagulacji oraz odcieków oczyszczanych na drodze biologicznej. Dla pierwszych dwóch rodzajów odcieków optymalny zakres pH zawarty był w przedziale od 2,5 do 4,5 (mediana 3,0), podczas gdy dla oczyszczanych biologicznie wahał się w zakresie od 2,5 do 6,0 (mediana 4,2). Należy jednak podkreślić, że dla podanych zakresów pH obniżenie ChZT wahało się w bardzo szerokim zakresie (od 31 do 91%). Te duże rozbieżności zdaniem autorów są spowodowane różnicami w warunkach eksperymentalnych, jak i rodzajem związków organicznych zawartych w odciekach. Analiza statystyczna wykonana w pracy Singha i Tanga [88], wykazała, że temperatura (mediana 25°C) nie ma istotnego wpływu na proces usuwania substancji organicznych. Niemniej niektóre publikacje przeczą temu wnioskowi. Przykładowo, Zhang i in. [115] odnotowali wzrost efektywności usuwania ChZT z 66,6 do 76,6% po podniesieniu temperatury z 13 do 37°C przy początkowym ChZT na poziomie 3000 mg/l. Natomiast badania Wu i innych [110] wykazały negatywny wpływ na wydajność procesu Fentona temperatury wyższej niż 45°C. Obserwowane dla podanej temperatury obniżenie stopnia usunięcia kwasów huminowych utożsamiane jest przez autorów ze znaczącym rozkładem nadtlenu wodoru w takich warunkach. Natomiast Umar [104] jako przyczynę podaje destabilizację kłaczków wytworzonych w wyniku reakcji Fentona. Wspomniany autor zaleca prowadzić reakcję Fentona w temperaturze 20–30°C.

Analogicznie jak w przypadku pH, czas reakcji Fentona stosowany w oczyszczaniu odcieków waha się w szerokim zakresie. Przykładowo, Vilar i in. [106] najwyższą efektywność procesu uzyskali przy 120 minutowej reakcji, podczas gdy Barbusiński [17] dla 26 godzin, a Zhang i in. [116] dla 30 minut, a Bernardo-Bricker [19] dla od-

cieków pochodzących ze starych składowisk podają bardzo krótki czas reakcji (1–5 minut). W pracy Singha i Tanga [90] dla surowych odcieków czas reakcji zawarty jest w przedziale od 10 do 2880 minut (średnio 234 min, mediana 60 min), a dla odcieków wstępnie poddanych koagulacji oraz odcieków oczyszczanych na drodze biologicznej waha się odpowiednio w zakresie od 45 do 1440 min (średnio 515 min, mediana 20 min) oraz od 30 do 331 min (średnio 132 min, mediana 110 min). Generalnie jednak, jak podkreślają autorzy, wysoką efektywność obniżenia ChZT (60–95%) uzyskać można przy 10–30 minutowym czasie reakcji.

Kolejnym z grupy istotnych czynników wpływających na efektywność procesu Fentona jest dawka stosowanych w reakcji reagentów, czyli stosunek molowy nadtlenku wodoru do jonów żelaza (II). Przykładowo, dla surowych odcieków Cotman i Gotvajn [31] zalecają 10,1, Hermosilla i in. [50] 1,5, Cortez i in. [30] 3, a Lopez i in. [65] 19,8. Natomiast w pracy Singha i Tanga [90] optymalny stosunek H_2O_2 i Fe^{2+} zawarty jest w zakresie 0,5–60,7 (w/w) (mediana 1,8) co odpowiada stosunkowi molowemu od 0,8 do 101,2 (mediana 3). Autorzy, podobnie jak Umar i in. [104], podkreślają, że dla odcieków oczyszczanych biologicznie jest on dużo niższy. Mediana dla nich wynosi 0,9 (w/w), natomiast dla odcieków wstępnie poddanych koagulacji oraz surowych kształtuje się odpowiednio na poziomie 2,8 oraz 2,4 (w/w). W 84% analizowanych w pracy Singha i Tanga [90] publikacjach optymalny zakres dawki reagentów zawarty jest w przedziale od 0,6 do 10,0 (w/w), co więcej w podanym zakresie dla około 77% badań uzyskano 60–80% obniżenie ChZT.

Na efektywność procesu Fentona wpływ ma jeszcze szeregi innych czynników m.in. początkowe ChZT, sposób podawania reagentów czy odległość między elektrodami w przypadku stosowania np. elektro-Fentona [32, 104]. Kwestia pierwszego z wymienionych zagadnień analizowana jest w pracy Zhanga i in. [115]. Autorzy dla jednakowych dawek reagentów przy początkowym ChZT wynoszącym 1000, 2000, 3000 and 4000 mg/l odnotowali stopień usunięcia wymienionego wskaźnika odpowiednio na poziomie 89,2%; 83,8%; 71,2% oraz 68,2%. Podobny trend odnotowali Naumczyk i in. [71] dla układu $O_3/H_2O_2/Fe^{2+}$. Przy czym w ich przypadku wraz ze wzrostem początkowego ChZT obserwowano obniżanie podatności na biodegradację wyrażanej ilorazem $BZT_5/ChZT$.

Jak już zaznaczono we wstępie tego podrozdziału, do oczyszczania odcieków stosowane są również liczne modyfikacje klasycznego procesu Fentona. Na ogół pozwala to na poprawę efektywności procesu. Przykładowo, Zazouli i in. [114] po zastosowaniu procesu Fentona, quasi Fentona i foto-Fentona odnotowali wzrost ilorazu $BZT_5/ChZT$. Odpowiednio do poziomu 0,035; 0,028 oraz 0,173 (dla odcieków surowych wynosił on 0,012). W badaniach tych jednak tylko dla foto-Fentona efektywność procesu mierzona stopniem obniżenia ChZT, TKN, fosforu w postaci ortofosforanów oraz miedzi i chromu była wyższa niż dla klasycznej reakcji Fentona. W porównaniu do niej dla foto-Fentona odnotowano wzrost obniżenia ChZT z 69,6% do 83,2%, fosforu z 96,3% do 96,9% a miedzi i chromu odpowiednio z 35,7% do

50% oraz z 72,7% do 100%. Natomiast Vilar i in. [105], stosowali solarny foto-Fenton. Jak podają autorzy cytowanej pracy, dużą zaletą jest zmniejszenie kosztów związanych z wytwarzaniem rodnika dzięki wykorzystaniu energii z odnawialnych źródeł oraz fakt, że fotoliza kompleksu Fe^{3+} umożliwia regenerację Fe^{2+} wytwarzając tym samym nowe rodniki. Poza tym, jak udowodniono w kilku pracach, proces ten jest bardziej skuteczny w degradacji trudno rozkładalnych zanieczyszczeń niż ten z zastosowaniem TiO_2 ; ponadto w porównaniu z nim solar-Fenton cechuje wyższa szybkość reakcji, a także wymaga on stosowania niższych stężeń żelaza. Vilar i in. [105] w testowanym rozwiązaniu, nie dozując do niego żelaza (jego źródłem były odcieki), uzyskali 60% mineralizację (rozpuszczony węgiel organiczny w odpływie wynosił 1200 mg/l) i 90% usunięcie związków aromatycznych po 5 pogodnych, słonecznych dniach (165 kJUV/l) dozując 275 mM H_2O_2 . Ozonowanie stosowane jest najczęściej jako trzeci stopień oczyszczania odcieków składowiskowych w celu poprawy ich jakości, aby można było odprowadzić je do odbiornika [72]. Przykładowo, Tizaoui i in. [101] uzyskali 27% i 87% obniżenie ChZT i barwy (80 mg/l O_3 , 60 minut, pH=7), w badaniach Hagmana i in. [45] przy dawce 4 g/l ozonu i pH 8–9 obniżenie ChZT wynosiło 22%, a u Amra i innych [10] kształtował się na poziomie 15%. Jak pokazuje ostatnia z cytowanych prac połączenie ozonowania z innym procesem pozwala na wyraźne zwiększenie efektywności procesu. Amar i in. [10], stosując połączone ozonowanie z aplikacją nadsiarczanu sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) jako źródła jonów $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, zaobserwowali obniżenie ChZT na poziomie 72%, podczas gdy dla samego reagenta chemicznego wynosił on 39%. Poza tym odnotowano dla układu łącznego znacznie wyższy stopień obniżenia barwy i azotu amonowego (93% i 55%) w porównaniu do konfiguracji z samym ozonowaniem (27% i 0,25%) czy dozowaniem tylko reagenta chemicznego (55% i 22%). Bardzo często ozonowanie jest łączone z procesami biologicznymi. Jak podają Silva i in. [89] pomiędzy 1991 a 2002 w 35 oczyszczalniach stosowano do oczyszczania odcieków kombinacje tych procesów. W okresie tym rocznie przez oczyszczanie przepływało od 10 000 do 150 000 m³ odcieków, w których poziom ChZT wahał się w zakresie od 2000 do 4000 mg/l.

W ostatnich latach coraz częściej stosowane są metody łączące dwa procesy AOPs, np. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ [71]. Jak podają Cortez i in. [30] stosowanie ozonu w kombinacji z nadtlakiem wodoru sprzyja produkcji rodników hydroksylowych i przyspiesza usuwanie trudnobiodegradowalnej substancji organicznej ze złożonych matryc jakimi są ścieki czy odcieki. Cytowani autorzy porównali efektywność oczyszczania ścieków przy zastosowaniu reakcji Fentona oraz różnych metod AOPs bazujących na zastosowaniu ozonu (O_3 , O_3/OH^- - pH>7; $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$). Dla reakcji Fentona (pH 3, stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ 3, dawka żelaza 4 mmol/l, 40 minutowy czas reakcji) uzyskali 46% stopień degradacji związków organicznych wyrażony jako ChZT oraz wzrost ilorazu BZT_5/ChZT z 0,01 do 0,15. Natomiast dla metody łączącej ozonowanie z aplikacją nadtlenu wodoru (400 mg/l) wartości ww. wskaźników były znacznie wyższe i kształtowały się następująco 72% oraz 0,24. Niemniej jednak kosz-

ty operacyjne szacunkowo obliczone przez autorów były znacznie wyższe w porównaniu do reakcji Fentona i wynosiły odpowiednio 25,6 €/m³ g ChZT przy 8,2 €/m³ g ChZT dla reakcji Fentona. Z kolei Amr i Aziz [9] dowiedli, że połączenie procesu Fentona i ozonowania pozwala na zwiększenie efektywności oczyszczania w porównaniu do ich oddzielnego stosowania czy konfiguracji, w której ozonowanie poprzedzono procesem Fentona. Dla procesu hybrydowego stopień obniżenia ChZT, barwy i azotu amonowego wynosił odpowiednio 65%, 98% oraz 12%. Podczas, gdy dla samego Fentona wartości wymienionych parametrów wynosiły kolejno 55%, 71% i 7%, natomiast dla samego ozonowania kształtowały się na jeszcze niższym poziomie (15%, 27% i 0%).

Elektrochemiczne utlenianie, które przeprowadza się na diamentowych elektrodach zawierających domieszkę boru (boron-doped diamond (BDD) anodes) w ostatnich latach cieszy się dużym zainteresowaniem. Za jego stosowaniem przemawia przede wszystkim wysoki stopień usuwania z odcieków azotu amonowego oraz trudno, a nawet wręcz niebiodegradowalnych związków organicznych [11,70]. Jak podają Canizares i in. [23] technologia ta pozwala na niemal całkowitą mineralizację substancji organicznej z odpadów, ścieków. Fakt ten związany jest z tym, że jej mechanizm obejmuje nie tylko bezpośrednie utlenianie związków, ale też pośrednie ze względu na wytwarzanie podczas oczyszczania rodników hydroksylowych oraz innych utleniaczy. Wysoka efektywność oczyszczania sprawia, że metoda ta może z powodzeniem konkurować z metodą Fentona [23]. Przykładowo, Fernandes i in. [35] udowodnili korzystny wpływ połączonego układu elektrokoagulacji (EC, elektroda z żelaza) i anodowych procesów utleniania (AO) na biodegradowalność odcieków. Dla najbardziej optymalnych warunków (3 h EC bez korekty pH, a następnie 8h AO i gęstości prądu 700 mA/cm²) odnotowali wzrost ilorazu BZT₅/ChZT z 0,3 do 0,88 przy 95% obniżeniu ChZT. Dla testowanego układu zaobserwowano również bardzo wysoki stopień usunięcia z odcieków wszystkich form azotu oraz metali ciężkich. Chrom był niemal całkowicie usuwany podczas EC, cynk częściowo, pozostała jego ilość eliminowana w AO. Natomiast stężenie ostatniego z monitorowanych metali (żelaza) rosło podczas EC, a malało w trakcie AO, przy czym odnotowano wzrost stopienia jego usuwania wraz ze wzrostem gęstości prądu.

Inną ciekawą opcją dla oczyszczania odcieków, a w zasadzie do ich wstępnej obróbki przed procesem biologicznym jest fotoelektroutlenianie. Metoda ta zdaniem Müllera i in. [70] szczególnie przydatna może być dla odcieków ze starych składowisk, zawierających w swym składzie duże ilości trudno rozkładalnych albo wręcz niebiodegradowalnych składników organicznych. Efektywność procesu uzależniona jest od mocy stosowanej lampy oraz gęstości prądu. Dla najlepszego z testowanych rozwiązań (400 W; 31,5 mA/cm²) autorzy uzyskali 53% i 61% obniżenie azotu amonowego oraz ChZT.

3.3. PROCESY MEMBRANOWE

Do oczyszczania odcieków składowiskowych stosowane są głównie procesy membranowe, których siłą napędową jest różnica ciśnień, a mianowicie: odwrócona osmoza (RO-Reverse osmosis), ultrafiltracja (UF-ultrafiltration), nanofiltracja (NF-nanofiltration) oraz mikrofiltracja (MF-microfiltration). Główną ich wadą są wysokie koszty inwestycyjne, duża konsumpcja energii, generowanie dużych ilości koncentratu oraz fouling membran, a co za tym idzie konieczność ich intensywnego czyszczenia, co z kolei wpływa na skrócenie ich żywotności oraz obniżenie produktywności procesu [18, 72, 95].

MF jest interesującą techniką separacji cząstek o wymiarach 0,02–10 μm , których wydzielenie innymi metodami (np. sedymentacją, wirowaniem) jest nieopłacalne ekonomicznie [6]. Z tego względu w oczyszczaniu odcieków MF stosowana jest jedynie na etapie wstępnej obróbki odcieków, celem usunięcia z nich koloidów i zawiesiny, a co za tym idzie przygotowania do kolejnego etapu oczyszczania [82]. W literaturze jednak jedynie Piatkiewicz i in. [76] stosowali proces MF do wstępnej filtracji, uzyskując obniżenie ChZT na poziomie 25–35%. W ostatnich latach proces ten jest jednak bardzo często kojarzony z procesami fizykochemicznymi, takimi jak adsorpcja czy koagulacja, co pozwala na zmniejszenie zjawiska foulingu membrany, a co za tym idzie podwyższenie efektywności procesu.

W NF generalnie stosowane są membrany wykonane z polimerowych filmów o cut-off zawartym w przedziale od 200 do 2000 Da [82]. Dużą zaletą membran NF jest niższe ciśnienie robocze (350 do 1000 kPa), wyższy strumień filtracji w porównaniu z RO oraz lepsza retencja niż w przypadku UF [59]. Jak podaje Renou i in. [82] przy zastosowaniu NF niezależnie od materiału, z którego wykonano membranę, przy średniej prędkości przepływu 3 m/s, i transmembranowym ciśnieniu pomiędzy 6 a 30 Ba można uzyskać 60–70% obniżenie ChZT i ok. 50% usunięcie azotu amonowego.

Przy zastosowaniu UF można efektywnie usuwać z odcieków makrocząstki, niemniej efektywność procesu silnie uzależniona jest od materiału, z którego wykonano membranę [82]. Przykładowo, dla membrany płaskiej z PVC (punkt odcięcia – cut-off 20–55 kDa, powierzchnia 0,0155 m^2 , początkowe ChZT 1660 mg/l) Bohdziewicz i in. [21] odnotowała obniżenie ChZT o 50%, a w badaniach Piatkiewicz i in. [76] dla membrany rurowej (Membrana GmbH / UltraPES, punkt odcięcia – cut-off 50-80kDa, powierzchnia 0,15 m^2 , początkowe ChZT 1700 mg/l) wartość omawianego wskaźnika wynosiła 5–10%. Najczęściej jednak proces podobnie jak MF stosowany jest do wstępnego oczyszczania odcieków, na przykład przed procesem RO, celem usunięcia z nich składników o dużej masie molowej, które mogłyby negatywnie wpłynąć na pracę membrany [82].

W reaktorach MBR najczęściej stosowane są membrany ultrafiltracyjne oraz mikrofiltracyjne. Wspomniane reaktory wydają się ciekawą alternatywą dla konwencjo-

nalnych biologicznych systemów. Za ich zastosowaniem przemawia wysoka efektywność procesu oczyszczania (90% obniżenie BZT₅ i azotu amonowego, 75% i wyższe ChZT) uzyskiwana przy znacznie krótszym czasie zatrzymania oraz zdecydowanie wyższym obciążeniu ładunkiem zanieczyszczeń w porównaniu do systemów konwencjonalnych. Ponadto dowiedziono, że reaktory te pracują stabilnie mimo dużych wahań nie tylko składu odcieków, ale także ich warunków operacyjnych. Dodatkowo wykazano również wysoką skuteczność reaktorów MBR w usuwaniu mikrozanieczyszczeń np. farmaceutyków, bifenoli [3]. Przykładowo, Puszczało i in. [78] do reaktora MBR wprowadzali mieszaninę ścieków syntetycznych oraz odcieków (ich objętość we wsadzie wahała się od 3 do 40% obj.) charakteryzujących się wysokim stężeniem azotu amonowego (1000 mg/l), niskim ilorazem BZT₅/ChZT (średnia 0,06). Stężenie osadów w reaktorze w trakcie badań utrzymywane było w zakresie 3,5–4,0 g/l, OLR osiągał wartość 0,1 g ChZT/g s.m.d, a system opracował w 12 godzinnym cyklu pracy. Dla podanej konfiguracji dla wszystkich testowanych mieszanin autorzy odnotowali wysoki, około 90%, stopień usunięcia zanieczyszczeń organicznych, najlepsze rezultaty uzyskano jednak dla mieszaniny z 10% obj. dodatkiem odcieków (>98% i 89% obniżenie odpowiednio BZT₅ i ChZT). Również Hasar i in. [47] odnotowali wysoką efektywność oczyszczania dla mieszanin ścieków oraz odcieków. Stosując zanurzony bioreaktor membranowy (sMBR-submerged membrane bioreactor) przy obciążeniu 3,6–6,0 g ChZT/g zawiesiny organicznej, uzyskali obniżenie o 72–99% ChZT oraz o 82–89% azotu (NO₂⁻+NO₃⁻+NH₄⁺). Natomiast Chiemchaisri i in. [27] zastosowali dwustopniowy bioreaktor membranowy do oczyszczania częściowo ustabilizowanych odcieków. System składał się ze zbiornika beztlenowego oraz zbiornika tlenowego z zanurzoną w nim membraną typu "hollow fiber". Testowane w pracy OLR wahało się w zakresie 5,21 do 14,64 g ChZT/g s.m.d. W okresie stabilnej pracy reaktorów odnotowano obniżenie BZT₅, ChZT, NH₃ oraz TKN odpowiednio o 99,6; 68; 89 i 86%. Innym ciekawym rozwiązaniem wykorzystującym reaktor MBR do oczyszczania odcieków jest układ zaproponowany przez Li i in. [59], składający się ze zbiornika wstępnej beztlenowej obróbki odcieków, reaktora MBR (dwa moduły membranowe wykonane z PVDF o powierzchni 0,5 m² 0,1μm) oraz zewnętrznej membrany UF typu "hollow fiber" (koncentrat recyrkulowany do reaktora). W rozwiązaniu tym efektywność obniżenia ChZT w reaktorze MBR wynosiła 87%, a azotu amonowego w przybliżeniu 100%. W literaturze znane są również przykłady układów zintegrowanych, w których procesy oczyszczania odcieków w reaktorze MBR połączono z innymi procesami membranowymi. Jak już wcześniej sygnalizowano w pracy połączenie reaktorów MBR z RO lub NF pozwala na poprawę efektywności procesu. Zastosowanie innych procesów membranowych po oczyszczeniu w reaktorze jest szczególnie efektywne dla odcieków ze starych składowisk [3]. Przykładowo, dla systemu MBR+NF [83] oraz MBR+RO [4] odnotowano obniżenie ChZT oraz azotu amonowego odpowiednio o 98 i 100% oraz 97 (38% po MBR, kolejne 59% po RO) i 96%. Natomiast Insel i in. [53] odcieki po oczyszczeniu w reaktora-

rze MBR kierowali na NF i RO membrany, działanie te pozwoliło na zwiększenie obniżenia ChZT oraz azotu aż do 99%.

Jedną z najefektywniejszych i najbardziej obiecujących technik membranowy stosowanych do oczyszczania odcieków wydaje się być odwrócona osmoza [72]. O dużym potencjale RO może świadczyć fakt, że na przestrzeni ostatniej dekady na składowiskach odpadów północnej Europy, Ameryki Północnej i Dalekim Wschodzie zainstalowano ponad sto systemów technologicznych wykorzystujących do oczyszczania odcieków proces odwróconej osmozy. W Europie największy obiekt tego typu zlokalizowany jest w Niemczech w miejscowości Ihlenberg. W tej dwustopniowej instalacji do oczyszczania odcieków na pierwszym stopniu stosowany jest moduł DT o powierzchni 1147 m², a na drugim moduł spiralny o powierzchni 768 m² [98].

Eksperymentalne badania zestawione w pracy przeglądowej Renou i in. [82] pokazują, że technologie oparte na RO charakteryzują się wysoką efektywności. W zestawionych w pracy artykułach odnotowywano obniżenie ChZT oraz metali odpowiednio wyższe niż 98% i 99%. Natomiast Liu i in. [64] stosując moduł dyskowo-rurowy (DT-disc-tube module) uzyskali obniżenie ChZT, węgla organicznego, przewodności właściwej oraz azotu amonowego odpowiednio o 99,2–99,7%; 99,2%; 99,6% oraz ponad 98%. Autorzy również zaobserwowali ponad 99,9% usunięcie jonów wapnia, baru i magnezu. Z kolei Şchiopu i in. [97] stosując wstępne oczyszczanie odcieków na drodze filtracji (m.in. na filtrach piaskowych i kasetach z filtrem-filter cartridge), a następnie kierując je na moduł DT odnotowali ponad 90% obniżenie monitorowanych wskaźników (m.in. ChZT, azot amonowy, przewodność właściwa). Obserwowane w trakcie badań wahania wydajności separacji (94–100%) i strumienia permeatu (14–22 l/m²h) zdaniem autorów były wynikiem wzrostu ciśnienia osmotycznego, jak również efektem obserwowanych zwykle przy stosowaniu technik membranowych trudności technicznych takich jak: foulingu, scalingu oraz polaryzacji stężeniowej. Równie wysoką efektywność, jak wcześniej cytowani autorzy, odnotowali Šír i in. [98]. W instalacji pilotażowej zaobserwowali obniżenie stężenia nieorganicznych soli w odciekach z 7200 mg/l do 50 mg/l, co koresponduje z 99,3% ich usunięciem. Natomiast dla związków organicznych wyrażonych jako zmiany stężenia ogólnego węgla organicznego (TOC-total organic carbon) odnotowano obniżenie wartości podanego wskaźnika z 225,6 mg/l do 6,2 mg/l, co odpowiada jego usunięciu na poziomie 97,3%. Zaobserwowano również, że zmiana pH odcieków (z pH 7,7 do 5,0) skutkowała niższym stężeniem azotu amonowego w permeacie (obniżenie z 8,53 mg/l do 4,82 mg/l), a co więcej nie odnotowano wytrącania na powierzchni membrany żadnych niepożądanych składników. Równie wysoką wydajność procesu RO odnotował również Talalaj [99]. Średni stopień obniżenia ChZT, przewodności, azotu amonowego, cyjanków, żelaza, chlorków, siarczanów czy siarczków wynosił odpowiednio 97; 97,2; 98,7; 93; 97,6; 98; 83 i 86%.

Mimo licznych korzyści nie należy jednak zapominać o wadach RO, takich jak zanieczyszczenie membran, a także generowanie dużej objętości koncentratu, który również należy w jakiś sposób zagospodarować [72].

4. PODSUMOWANIE

Żadna z przedstawionych w pracy metod oczyszczania nie jest uniwersalna, każda ma swoje zalety jak również wady. Sprawę dodatkowo komplikuje zmienność jakościowa i ilościowa odcieków w czasie. Wszystko to sprawia, że dobór metody powinien być dostosowany do właściwości konkretnych odcieków, a co za tym idzie poprzedzony badaniami laboratoryjnymi. Obok charakterystyki odcieków przy wyborze techniki oczyszczania należy uwzględnić również: możliwości techniczne, wymagania odnośnie jakości odcieków, a co za tym idzie uregulowania prawne ich dotyczące, wpływ na środowisko, a także aspekt ekonomiczny.

Tabela 4. Porównanie różnych metod oczyszczania [52]

Metoda	Rodzaj odcieków			Ekonomika powierzchni	Koszty*
	Młode	Średnie	Stare		
Biologiczne					
AC	+	+/-	-	-	wysokie
SBR	+	+/-	-	+	średnie
BAF	+	+/-	+/-	+	wysokie
Laguny	+	+/-	-	-	wysokie
UASB	+	+/-	+/-	+	średnie
MBR	+	+/-	+/-	-	wysokie
Fizykochemiczne					
K/F	-	+/-	+/-	+/-	średnie
Strącanie	-	+/-	-	+/-	średnie
Adsorpcja	-	+/-	+	+	średnie
Chemiczne utlenianie	-	+/-	+/-	+	wysokie
Stripping	-	+/-	+/-	-	wysokie
Procesy membranowe					
MF	-	-	-	+	wysokie
UF	+/-	+/-	+/-	+	wysokie
NF	+	+	+	+	wysokie
RO	+	+	+	+	wysokie
AC - osad czynny; BAF - filtry tlenowe; K/F - koagulacja/flokulacja; + - dobra; - niska, +/- - dostateczna * - koszty instalacyjne i operacyjne					

Na pewne ograniczone rozeznanie w kwestii doboru metody w zależności od rodzaju odcieków pozwalają dane zestawione w tabeli 4. Analizując je można stwierdzić, że w przypadku odcieków młodych interesującą opcją wydają się procesy biologiczne, a w przypadku odcieków starych metody fizyko-chemiczne czy membranowe. Jednakże przedstawione w artykule wyniki licznych badań wyraźnie pokazują, że najbardziej efektywne są kombinacje różnych metod. Niekiedy powstające w ten sposób układy są bardzo złożone i obejmują kilka procesów jednostkowych.

Złożoność medium jakim są odcieki sprawia, że wciąż poszukiwane są nowe rozwiązania i optymalizowane już istniejące. Dobrym przykładem potwierdzającym tę tezę są na przykład mikrobiologiczne ogniwa paliwowe (MFCs) czy kolejne modyfikacje reakcji Fentona. Zresztą idea produkcji energii elektrycznej przy zastosowaniu MFCs bez doprowadzania dodatkowych substratów, reagentów chemicznych czy inoculum, przy jednoczesnym usuwaniu związków organicznych wydaje się szczególnie interesującą opcją.

Źródło finansowania: BS/PB-401-301/13.

LITERATURA

- [1] ABBAS A.A., JINGSONG G., PING L.Z., YING Y.P., AL-REKABI W.S., *Review on Landfill Leachate Treatments*, American Journal of Applied Sciences, 2009, Vol. 6, No. 4, 672–684.
- [2] ABOOD A.R., BAO J., ABUDI Z.N., ZHENG D., GAO C., *Pretreatment of nonbiodegradable landfill leachate by air stripping coupled with agitation as ammonia stripping and coagulation–flocculation processes*, Clean Technologies and Environmental Policy, 2013, Vol. 15, No. 6, 1069–1076.
- [3] AHMED F.N., LAN C.Q., *Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: a review*, Desalination, 2012, Vol. 287, 41–54.
- [4] AHN W.Y., KANG M.S., YIM S.K., CHOI K.H., *Advanced landfill leachate treatment using an integrated membrane process*, Desalination, 2002, Vol. 149, No. 1, 109–114.
- [5] ALVAREZ-VAZQUEZ H., JEFFERSON B., JUDD S.J., *Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: a brief review*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2004, Vol. 79, No. 10, 1043–1049.
- [6] AMEEN E.S., MUIYIBI S.A., ABDULKARIM M.I., *Microfiltration of pretreated sanitary landfill leachate*, The Environmentalist, 2011, Vol. 31, No. 3, 208–215.
- [7] AMIRI A., SABOUR M.R., *Multi-response optimization of Fenton process for applicability assessment in landfill leachate treatment*, Waste Management, 2014, Vol. 34, No. 12, 2528–2536.
- [8] AMOKRANE A., COMEL C., VERON J., *Landfill leachates pretreatment by coagulation–flocculation*, Water Research, 1997, Vol. 31, No. 11, 2775–2782.
- [9] AMR S.S.A., AZIZ H.A., *New treatment of stabilized leachate by ozone/Fenton in the advanced oxidation process*, Waste Management, 2012, Vol. 32, No. 9, 1693–1698.
- [10] AMR S.S.A., AZIZ H.A., ADLAN M.N., BASHIR M.J., *Pretreatment of stabilized leachate using ozone/persulfate oxidation process*, Chemical Engineering Journal, 2013, Vol. 221, 492–499.

- [11] ANGLADA A., URTIAGA A., ORTIZ I., *Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2009, Vol. 84, No. 12, 1747–1755.
- [12] AYDIN F., KULEYIN A., *The effect of modification and initial concentration on ammonia removal from leachate by zeolite*, Word Academy of Science, Engineering and Technology, 2011, Vol. 5., 250–253.
- [13] AZIZ S.Q., AZIZ H.A., YUSOFF M.S., BASHIR M.J., *Landfill leachate treatment using powdered activated carbon augmented sequencing batch reactor (SBR) process: Optimization by response surface methodology*, Journal of Hazardous Materials, 2011, Vol. 189, No. 1, 404–413.
- [14] AZIZ S.Q., AZIZ H.A., MOJIRI A., BASHIR M.J.K., AMR S.S.A., *Landfill Leachate Treatment Using Sequencing Batch Reactor (SBR) Process: Limitation of Operational Parameters and Performance*, International Journal of Scientific Research in Knowledge (IJSRK), 2013, Vol. 1, No. 3, 34–43.
- [15] BAIG S., COULOMB I., COURANT P., LIECHTI P., *Treatment of landfill leachates: Lapeyrouse and Satrod case studies*, Ozone Science & Engineering, 1999, Vol. 21, No. 1, 1–22.
- [16] BANEL A., *Opracowywanie i porównanie chromatograficznych metodok oznaczania krótkolancuchowych kwasów alkanomonokarboksylowych w próbkach wodnych i stałych*, Rozprawa doktorska, Gdańsk 2010.
- [17] BARBUSIŃSKI K., PIECZYKOLAN B., *COD removal from landfill leachate Rusing oxidation and coagulation*, Architecture Civil Engineering Environment, 2010, Vol. 4, 93–100
- [18] BARJOVEANU G., TEODOSIU C., *Modeling and simulation of an ultrafiltration process for the removal of suspended solids and colloids from wastewater*, Environmental Engineering and Management Journal, 2010, Vol. 9, No. 3, 361–371.
- [19] BERNARDO-BRICKER A.R., SINGH S.K., TROVÓ A.G., TANG W.Z., TACHIEV G., *Biodegradability Enhancement of Mature Landfill Leachate Using Fenton Process under Different COD Loading Factors*, Environmental Processes, 2014, Vol. 1, No. 3, 207–219.
- [20] BILITEWSKI B., HÄRDITL G., MAREK K., *Podręcznik gospodarki odpadami: teoria i praktyka*, Wydawnictwo " Seidel-Przywecki", 2006.
- [21] BOHDZIEWICZ J., BODZEK M., GÓRSKA J., *Application of pressure-driven membrane techniques to biological treatment of landfill leachate*, Process Biochemistry, 2001, Vol. 36, No. 7, 641–646.
- [22] CAMPOS J.C., MOURA D., COSTA A.P., YOKOYAMA L., ARAUJO F.V.D.F., CAMMAROTA M.C., CARDILLO L., *Evaluation of pH, alkalinity and temperature during air stripping process for ammonia removal from landfill leachate*, Journal of Environmental Science and Health, 2013, Part A, Vol. 48, No. 9, 1105–1113.
- [23] CANIZARES P., PAZ R., SÁEZ C., RODRIGO M.A., *Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: a comparison with ozonation and Fenton oxidation processes*, Journal of Environmental Management, 2009, Vol. 90, No. 1, 410–420.
- [24] CASTRILLÓN L., FERNÁNDEZ-NAVA Y., ULMANU M., ANGER I., MARANON E., *Physico-chemical and biological treatment of MSW landfill leachate*, Waste Management, 2010, Vol. 30, No. 2, 228–235.
- [25] CHAN G.Y.S., CHU L.M., WONG M.H., *Effects of leachate recirculation on biogas production from landfill co-disposal of municipal solid waste, sewage sludge and marine sediment*, Environmental Pollution, 2002, Vol. 118, No. 3, 393–399.
- [26] CHEN Y.N., LIU C.H., NIE J.X., LUO X.P., WANG D.S., *Chemical precipitation and biosorption treating landfill leachate to remove ammonium-nitrogen*, Clean Technologies and Environmental Policy, 2013, Vol. 15, No. 2, 395–399.

- [27] CHIEMCHAISRI C., CHIEMCHAISRI W., NINDEE P., CHANG C.Y., YAMAMOTO K., *Treatment performance and microbial characteristics in two-stage membrane bioreactor applied to partially stabilized leachate*, Water Science and Technology, 2011, Vol. 64, No. 5, 1064–1072.
- [28] CHUNG J., KIM S., BAEK S., LEE N.H., PARK S., LEE J., LEE H., BAE W., *Acceleration of aged-landfill stabilization by combining partial nitrification and leachate recirculation: A field-scale study*, Journal of Hazardous Materials, 2015, Vol. 285, 436–444.
- [29] CORTEZ S., TEIXEIRA P., OLIVERIA R., MOTA M., *Fenton's oxidation as post-treatment of a mature landfill leachate*, International Journal of Civil and Environmental Engineering, 2010, Vol. 2, 40–43.
- [30] CORTEZ S., TEIXEIRA P., OLIVEIRA R., MOTA M., *Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments*, Journal of Environmental Management, 2011, Vol. 92, No. 3, 749–755.
- [31] COTMAN M., GOTVAJN A.Z., *Comparison of different physico-chemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate*, Journal of Hazardous Materials, 2010, Vol. 178, 298–305.
- [32] DENG Y., ENGLEHARDT J.D., *Treatment of landfill leachate by the Fenton process*, Water Research, 2006, Vol. 40, No. 20, 3683–3694.
- [33] DŁUGOSZ J., *Characteristics of the composition and quantity of leachate from municipal landfills—a review*, Archives of Waste Management and Environmental Protection, 2012, Vol. 14, No. 4, 19–30.
- [34] DŁUGOSZ J., *Fenton method and its modifications in the treatment leachate-for review*, Archives of Waste Management and Environmental Protection, 2014, Vol. 16, No. 4, 33–42.
- [35] FERNANDES A., SPRANGER P., FONSECA A.D., PACHECO M.J., CIRÍACO L., LOPES, A., *Effect of electrochemical treatments on the biodegradability of sanitary landfill leachates*, Applied Catalysis B: Environmental, 2014, Vol. 144, 514–520
- [36] FERRAZ F.M., POVINELLI J., POZZI E., VIEIRA E.M., TROFINO J.C., *Co-treatment of landfill leachate and domestic wastewater using a submerged aerobic biofilter*, Journal of environmental management, 2014, Vol. 141, 9–15.
- [37] FOO K.Y., HAMEED B.H., *An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process*, Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 171, No. 1, 54–60.
- [38] FOO K.Y., LEE L.K., HAMEED B.H., *Batch adsorption of semi-aerobic landfill leachate by granular activated carbon prepared by microwave heating*, Chemical Engineering Journal, 2013, Vol. 222, 259–264.
- [39] GANESH K., JAMBECK J.R., *Treatment of landfill leachate using microbial fuel cells: Alternative anodes and semi-continuous operation*, Bioresource technology, 2013, Vol. 139, 383–387.
- [40] GAO N.F., KUME S., WATARI K., *Zeolite-carbon composites prepared from industrial wastes:(II) evaluation of the adaptability as environmental materials*, Materials Science and Engineering: A, 2005, Vol. 404, No. 1, 274–280.
- [41] GARCÍA H., RICO J., GARCÍA P.A., *Comparison of anaerobic treatment of leachates from an urban-solid-waste landfill at ambient temperature and at 35 C*, Bioresource Technology, 1996, Vol. 58, No. 3, 273–277.
- [42] GIRCZYS J., *Procesy utylizacji odpadów stałych*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004, Seria Monografie 100.
- [43] GREENMAN J., GÁLVEZ A., GIUSTI L., IEROPOULOS I., *Electricity from landfill leachate using microbial fuel cells: comparison with a biological aerated filter*, Enzyme and Microbial Technology, 2009, Vol. 44, No. 2, 112–119.
- [44] GUO J.S., ABBAS A.A., CHEN Y.P., LIU Z.P., FANG F., CHEN P., *Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process*, Journal of Hazardous Materials, 2010, Vol. 178, No. 1, 699–705.

- [45] HAGMAN M., HEANDER E., JANSEN J.L.C., *Advanced oxidation of refractory organics in leachate—potential methods and evaluation of biodegradability of the remaining substrate*, Environmental technology, 2008, Vol. 29, No. 9, 941–946.
- [46] HALIM A.A., AZIZ H.A., JOHARI M.A.M., ARIFFIN K.S., *Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment*, Desalination, 2010, Vol. 262, No. 1, 31–35.
- [47] HASAR H., IPEK U., KINACI C., *Joint treatment of landfill leachate with municipal wastewater by submerged membrane bioreactor*, Water Science and Technology, 2009, Vol. 60, No. 12, 3121–3127.
- [48] HASAR H., UNSAL S.A., IPEK U., KARATAS S., CINAR O., YAMAN C., KINACI C., *Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate*, Journal of Hazardous Materials, 2009b, Vol. 171, No. 1, 309–317.
- [49] HAZIK K., *Technologie oczyszczania odcieków z wysypisk odpadów komunalnych, woda-ścieki-odpady w środowisku*, Wydawnictwa Wyższej Szkoły Inżynierskiej, Zielona Góra 1994.
- [50] HERMOSILLA D., CORTIJO M., HUANG C.P., *Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes*, Science of the Total Environment, 2009, Vol. 407, No. 11, 3473–3481.
- [51] HUANG H., XIAO D., ZHANG Q., DING L., *Removal of ammonia from landfill leachate by struvite precipitation with the use of low-cost phosphate and magnesium sources*, Journal of Environmental Management, 2014, Vol. 145, 191–198.
- [52] IFEANYICHUKWU, M.J., *New Leachate Treatment Methods*, Master Thesis, Water and Environmental Engineering, Department of Chemical Engineering, Lund University 2008.
- [53] INSEL G., DAGDAR M., DOGRUEL S., DIZGE N., COKGOR E.U., KESKINLER B., *Biodegradation characteristics and size fractionation of landfill leachate for integrated membrane treatment*, Journal of Hazardous Materials, 2013, Vol. 260, 825–832.
- [54] JURCZYK Ł., KOC-JURCZYK J., *Changes in the approach to waste disposal and generation of the leachate*, Changes, 2014, Vol. 16, No. 1, 31–40.
- [55] KETTUNEN R.H., RINTALA J.A., *Performance of an on-site UASB reactor treating leachate at low temperature*, Water Research, 1988, Vol. 32, No. 3, 537–546.
- [56] KILIC M.Y., YONAR T., MERT B.K., *Landfill Leachate Treatment by Fenton and Fenton-Like Oxidation Processes*, Clean–Soil, Air, Water, 2014, Vol. 42, No. 5, 586–593.
- [57] KIM B.H., CHANG I.S., GADD G.M., *Challenges in microbial fuel cell development and operation*, Applied Microbiology and Biotechnology, 2007, Vol. 76, No. 3, 485–494.
- [58] KURNIWAN T.A., LO W.H., CHAN G.Y., *Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate*, Journal of Hazardous Materials, 2006, Vol. 129, No. 1, 80–100.
- [59] LI G., WANG W., DU Q., *Applicability of nanofiltration for the advanced treatment of landfill leachate*, Journal of Applied Polymer Science, 2010, Vol. 116, No. 4, 2343–2347.
- [60] LI H.S., ZHOU S.Q., SUN Y.B., FENG P., *Advanced treatment of landfill leachate by a new combination process in a full-scale plant*, Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 172, No. 1, 408–415.
- [61] LI X.Z., ZHAO Q.L., HAO X.D., *Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation*, Waste Management, 1999, Vol. 19, No. 6, 409–415.
- [62] LI Y., LU A., DING H., WANG X., WANG C., ZENG C., YAN Y., *Microbial fuel cells using natural pyrrhotite as the cathodic heterogeneous Fenton catalyst towards the degradation of biorefractory organics in landfill leachate*, Electrochemistry Communications, 2010, Vol. 12, No. 7, 944–947.
- [63] LIN S.H., CHANG C.C., *Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method*, Water Research, 2000, Vol. 34, No. 17, 4243–4249.

- [64] LIU Y., LI X., WANG B., LIU S., *Performance of landfill leachate treatment system with disc-tube reverse osmosis units*, *Frontiers of Environmental Science and Engineering in China*, 2008, Vol. 2, No. 1, 24–31.
- [65] LOPEZ A., PAGANO M., VOLPE A., DI PINTO A.C., *Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate*, *Chemosphere*, 2004, Vol. 54, No. 7, 1005–1010.
- [66] MAHMUD K., HOSSAIN M.D., SHAMS S., *Different treatment strategies for highly polluted landfill leachate in developing countries*, *Waste Management*, 2012, Vol. 32, No. 11, 2096–2105.
- [67] MACHAJSKI J., OLEARCZYK D., *Bilans wodny w obrębie składowiska odpadów komunalnych*, *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, 2008, 07.
- [68] MANCZARSKI P., LEWICKI R., *Wytyczne dotyczące zamykania i rekultywacji składowisk odpadów komunalnych*, *Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej*, 2012.
- [69] MORADI M., GHANBARI F., *Application of response surface method for coagulation process in leachate treatment as pretreatment for Fenton process: Biodegradability improvement*, *Journal of Water Process Engineering*, 2014, Vol. 4, 67–73.
- [70] MÜLLER G.T., GIACOBBO A., DOS SANTOS CHIARAMONTE E.A., RODRIGUES M.A.S., MENEGUZZI A., BERNARDES A.M., *The effect of sanitary landfill leachate aging on the biological treatment and assessment of photoelectrooxidation as a pre-treatment process*, *Waste Management*, 2014, Vol. 36, 177–183.
- [71] NAUMCZYK J., PROKURAT I., MARCINOWSKI P., *Landfill Leachates Treatment by $H_2O_2/UV, O_3/H_2O_2$, Modified Fenton, and Modified Photo-Fenton Methods*, *International Journal of Photoenergy*, 2012, Vol. 2012, 1–9.
- [72] NECZAJ E., *Ultradźwiękowe wspomaganie biologicznego oczyszczania odcieków wysypiskowych*, *Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej*, Częstochowa 2010.
- [73] NIVALA J., HOOS M.B., CROSS C., WALLACE S., PARKIN G., *Treatment of landfill leachate using an aerated, horizontal subsurface-flow constructed wetland*, *Science of the Total Environment*, 2007, Vol. 380, No. 1, 19–27.
- [74] OZTURK I., ALTINBAS M., KOYUNCU I., ARIKAN O., GOMEZ-YANGIN C., *Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates*, *Waste Management*, 2003, Vol. 23, No. 5, 441–446.
- [75] PATEL I.A., DESAI H.H., *Ammonium Removal from Landfill Leachate by Chemical Precipitation*, *International Journal of Innovative Research and Development*, 2014, Vol. 3, No. 7, 116–126.
- [76] PIATKIEWICZ W., BIEMACKA E., SUCHECKA T., *A polish study: treating landfill leachate with membranes*, *Filtration and Separation*, 2001, Vol. 38, No. 6, 22–26.
- [77] PUIG S., SERRA M., COMA M., CABRÉ M., BALAGUER M.D., COLPRIM J., *Microbial fuel cell application in landfill leachate treatment*, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, Vol. 185, No. 2, 763–767.
- [78] PUSZCZAŁO E., BOHDZIEWICZ J., ŚWIERCZYŃSKA A., *The influence of percentage share of municipal landfill leachates in a mixture with synthetic wastewater on the effectiveness of a treatment process with use of membrane bioreactor*, *Desalination and Water Treatment*, 2010, Vol. 14, No. 1–3, 16–20.
- [79] RAGHAB S.M., EI MEGUID A.M.A., HEGAZI H.A., *Treatment of leachate from municipal solid waste landfill*, *HBRC Journal*, 2013, Vol. 9, No. 2, 187–192.
- [80] RASTOGI M., HOODA R., NANDAL M., SCHOLAR D., *Review on Anaerobic Treatment of Municipal Solid Waste with Leachate Recirculation*, *ChemInform*, 2015, Vol. 46, No. 6.
- [81] REINHART D.R., AL-YOUSFI A.B., *The impact of leachate recirculation on municipal solid waste landfill operating characteristics*, *Waste Management and Research*, 1996, Vol. 14, No. 4, 337–346.

- [82] RENO S., GIVAUDAN J.G., POULAIN S., DIRASSOUYAN F., MOULIN P., *Landfill leachate treatment: review and opportunity*, Journal of Hazardous Materials, 2008, Vol. 150, No. 3, 468–493.
- [83] ROBINSON T., *Membrane bioreactors: Nanotechnology improves landfill leachate quality*, Filtration and Separation, 2007, Vol. 44, No. 9, 38–39.
- [84] ROSIK-DULEWSKA C., *Podstawy gospodarki odpadami*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2012.
- [85] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA BUDOWNICTWA z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych (Dz.U. 2006 nr 136 poz. 964).
- [86] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA w sprawie składowania odpadów (Dz.U. 2013, poz. 523).
- [87] SALEM Z., HAMOURI K., DJEMAA R., ALLIA K., *Evaluation of landfill leachate pollution and treatment*, Desalination, 2008, Vol. 220, No. 1, 108–114.
- [88] SEWWANDI B., SSRMDHR WIJESEKARA A.R., *Risk of Soil and Water Pollution by Heavy Metals in Landfill Leachate*, The 12th Annual Conference of Thai Society of Agricultural Engineering, “International Conference on Agricultural Engineering” (Novelty, Clean and Sustainable), Chon-Chan Pattaya Resort, Chonburi, Thailand; 31 March–1 April 2011.
- [89] SILVA T.F., SILVA M.E.F., CUNHA-QUEDA A.C., FONSECA A., SARAIVA I., BOAVENTURA R.A., VI-LAR V.J., *Sanitary landfill leachate treatment using combined solar photo-Fenton and biological oxidation processes at pre-industrial scale*, Chemical Engineering Journal, 2013, Vol. 228, 850–866.
- [90] SINGH S.K., TANG W.Z., *Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment*, Waste Management, 2013, Vol. 33, No. 1, 81–88.
- [91] SOBIK K., *Badanie wpływu składowisk odpadów na środowisko gruntowo-wodne na przykładzie wybranych obiektów zlokalizowanych w obrębie zlewni Dunajca*, Rozprawa Doktorska, Kraków 2007.
- [92] SPONZA D.T., AĞDAĞ O.N., *Impact of leachate recirculation and recirculation volume on stabilization of municipal solid wastes in simulated anaerobic bioreactors*, Process Biochemistry, 2004, Vol. 39, No. 12, 2157–2165.
- [93] SUN H., PENG Y., SHI X., *Advanced treatment of landfill leachate using anaerobic–aerobic process: Organic removal by simultaneous denitrification and methanogenesis and nitrogen removal via nitrite*, Bioresource technology, 2015, Vol. 177, 337–345.
- [94] SUN H.W., YOU Y.J., GUO Y., *Biological Treatment of High Ammonium Content Urban Landfill Leachate Using an Anaerobic-Aerobic Process*, Advanced Materials Research, 2013, Vol. 781, 2095–2099.
- [95] SURMACZ-GÓRSKA J., *Oczyszczanie odcieków ze składowisk odpadów – przegląd stosowanych me-tod*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2003, Seria Energetyka 139.
- [96] SZYC J., *Odcieki ze składowisk odpadów komunalnych*, Wydawnictwo Naukowe Gabriel Borowski, Warszawa 2003.
- [97] ŞCHIOPU A.M., PIULEAC G.C., COJOCARU C., APOSTOL I., MĂMĂLIĞĂ I., GAVRILESCU M., *Reducing environmental risk of landfills: leachate treatment by reverse osmosis*, Environmental Engineering and Management Journal, 2012, Vol. 11, No. 12, 2319–2331.
- [98] ŠÍR M., PODHOLA M., PATOČKA T., HONZAJKOVÁ Z., KOCUREK P., KUBAL M., KURAŠ M., *The effect of humic acids on the reverse osmosis treatment of hazardous landfill leachate*, Journal of Hazardous Materials, 2012, Vol. 207, 86–90.
- [99] TALALAJ I.A., *Removal of organic and inorganic compounds from landfill leachate using reverse os-mosis*, International Journal of Environmental Science and Technology, 1–10.
- [100] TATSI A.A., ZOUBOULIS A.I., MATIS K.A., SAMARAS P., *Coagulation–flocculation pre-treatment of sanitary landfill leachates*, Chemosphere, 2003, Vol. 53, No. 7, 737–744.

- [101] TIZAOUI C., BOUSELMI L., MANSOURI L., GHRABI A., *Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems*, Journal of Hazardous Materials, 2007, Vol. 140, No. 1, 316–324.
- [102] TUGTAS A.E., CAVDAR P., CALLI B., *Bio-electrochemical post-treatment of anaerobically treated landfill leachate*, Bioresource Technology, 2013, Vol. 128, 266–272.
- [103] TURKI N., ELGHNIJI K., BELHAJ D., BOUZID J., *Effective degradation and detoxification of landfill leachates using a new combination process of coagulation/flocculation-Fenton and powder zeolite adsorption*, Desalination and Water Treatment, (ahead-of-print), 2014, 1–12.
- [104] UMAR M., AZIZ H.A., YUSOFF M.S., *Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate*, Waste Management, 2010, Vol. 30, No. 11, 2113–2121.
- [105] VILAR, V.J., CAPELO S.M., SILVA T.F., BOAVENTURA R.A., *Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs*, Catalysis Today, 2011, Vol. 161, No. 1, 228–234.
- [106] VILAR V. J. P., SILVA T.F.C.V., SANTOS M.A.N., FONSECA A., SARAIVA I., BOAVENTURA R.A.R., *Evaluation of solar photo-Fenton parameters on the pre-oxidation of leachate from a sanitary landfill*, Solar Energy, 2012, Vol. 86, 3301–3315.
- [107] WANG P., LAU I.W.C., FANG H.H.P., *Electrochemical oxidation of leachate pretreated in an upflow anaerobic sludge blanket reactor*, Environmental technology, 2001, Vol. 22, No. 4, 373–381.
- [108] WEI Y., JI M., LI R., QIN F., *Organic and nitrogen removal from landfill leachate in aerobic granular sludge sequencing batch reactors*, Waste Management, 2012, Vol. 32, No. 3, 448–455.
- [109] WOLDEYOHANS A.M., WORKU T., KLOOS H., MULAT W., *Treatment of leachate by recirculating through dumped solid waste in a sanitary landfill in Addis Ababa, Ethiopia*, Ecological Engineering, 2014, Vol. 73, 254–259.
- [110] WU Y., ZHOU S., YE X., ZHAO R., CHEN D., *Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process*. Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, Vol. 379, No. 1, 151–156.
- [111] XIE B., LV B.Y., HU C., LIANG S.B., TANG Y., LU J., *Landfill leachate pollutant removal performance of a novel biofilter packed with mixture medium*, Bioresource technology, 2010, Vol. 101, No. 20, 7754–7760.
- [112] XIE B., XIONG S., LIANG S., HU C., ZHANG X., LU J., *Performance and bacterial compositions of aged refuse reactors treating mature landfill leachate*, Bioresource technology, 2012, Vol. 103, No. 1, 71–77.
- [113] YOU S.J., ZHAO Q.L., JIANG J.Q., ZHANG J.N., ZHAO S.Q., *Sustainable approach for leachate treatment: electricity generation in microbial fuel cell*, Journal of Environmental Science and Health Part A, 2006, Vol. 41, No. 12, 2721–2734.
- [114] ZAZOULI M.A., YOUSEFI Z., ESLAMI A., ARDEBILIAN M.B., *Municipal solid waste landfill leachate treatment by fenton, photo-fenton and fenton-like processes: Effect of some variables*, Iranian Journal on Environmental Health Sciences and Engineering, 2012, Vol. 9, No. 3.
- [115] ZHANG H., CHOI H.J., HUANG C.P., *Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor*, Journal of Hazardous materials, 2006, Vol. 136, No. 3, 618–623.
- [116] ZHANG H., ZHANG D., ZHOU J., *Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method*, Journal Hazardous Materials, 2006b, Vol. 135, 106–111.
- [117] ŻYGADŁO M., *Gospodarka odpadami komunalnymi*, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2002, skrypt nr 384.

TRENDS IN THE TREATMENT OF LANDFILL LEACHATE

Leachate generation is a major problem for municipal solid waste (MSW) landfills. In opinion many researcher, landfill leachates treatment constitutes nowadays one of the major challenges for science.

In the first part of the paper briefly discusses the characteristics of the leachate generated in landfills, as well as the main factors affecting the quality and volume of leachate. The rest of this article discusses some leachate treatment methods, with an emphasis on the presentation of research results from recent years. Presented methods were divided according to the nature of the process into three main groups, namely: biological processes, physicochemical and membrane techniques.