

Zaawansowane utlenianie odcieków składowiskowych – przegląd metod

Mgr inż. Sebastian Andrzej Karolewski
Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska

Narastająca ilość odpadów stawia ogromne wyzwania przed specjalistami gospodarki odpadami, głównie w zakresie ochrony środowiska. Pomimo wprowadzania ograniczeń ogromna ilość odpadów jest nadal deponowana na różnego rodzaju składowiskach odpadów. Chociaż składowiska stanowią wysokozaawansowane konstrukcje budowlane ograniczające kontakt odpadów z otoczeniem, ich wpływ na środowisko pozostaje znaczący. Szczególnym problemem składowisk, którego do tej pory nie udało się rozwiązać w sposób zadowalający, są tzw. odcieki składowiskowe. Pod tym pojęciem rozumie się ścieki powstające w rezultacie infiltracji wód opadowych do masy zdeponowanych odpadów. W wyniku ługowania składników odpadów oraz fizycznych, chemicznych i biologicznych procesów przebiegających w masie odpadów, skład odcieków jest bardzo skomplikowany. W efekcie stanowią one istotne zagrożenie dla środowiska, szczególnie gruntowo-wodnego. Przed wprowadzeniem do środowiska odcieki bezwzględnie wymagają wysokiego efektywnego unieszkodliwiania.

CHARAKTERYSTYKA ILOŚCIOWA I JAKOŚCIOWA ODCIEKÓW SKŁADOWISKOWYCH

Głównym czynnikiem, który decyduje o ilości powstających odcieków jest wielkość opadów atmosferycznych [16], jak również wilgotność, szybkość parowania, topografia terenu, rodzaj, stopień rozdrobnienia oraz zagęszczenia odpadów. Na ilość powstających odcieków mogą również wpływać zmiany fizyczne i biochemiczne zachodzące w pryzmach, wiążące się z wiekiem składowiska.

Odcieki składowiskowe charakteryzują się obecnością substancji rozpuszczonych, pochodzących ze zdeponowanych odpadów oraz powstających pośrednio w procesie fermentacji sub-

stancjami organicznymi i mineralnymi [24]. Wśród głównych zanieczyszczeń można tu wyróżnić: amoniak, związki organiczne, chlorki oraz metale ciężkie. Na podstawie pomiaru zawartości powyższych związków możliwy jest wybór właściwej metody unieszkodliwienia odcieków.

Przez pewien czas tendencją w unieszkodliwianiu odcieków składowiskowych było kierowanie ich do komunalnych oczyszczalni ścieków i oczyszczanie wspólnie ze ściekami miejskimi. Takie podejście wydaje się być uzasadnione, szczególnie jeśli uwzględnić, że w przypadku przeciętnej aglomeracji strumień odcieków składowiskowych stanowi zaledwie około 0,4 % strumienia ścieków bytowych. Oczyszczalnie ścieków niechętnie jednak przystają na takie rozwiązanie, bojąc się ładunku zanieczyszczeń niesionych przez odcieki, w tym włącznie w zakresie azotu oraz związków toksycznych. Takie ścieki, pomimo ich niewielkiej objętości, mogą bowiem zakłócać pracę biologicznego układu oczyszczania, przede wszystkim procesów nityfikacji i denityfikacji. Eksploatator oczyszczalni ścieków wyrażając nawet zgodę na przyjęcie odcieków, stawia zwykle wymagania odnośnie wstępnego przynajmniej ich podczyszczenia.

TRADYCYJNIE STOSOWANE METODY OCZYSZCZANIA

Dostosowanie składowisk odpadów do wymagań ochrony środowiska wymuszają zaostrzające się wymogi jakościowe oraz prawne. Zastosowanie metod o wysokiej efektywności stało się koniecznością. Obecnie w celu oczyszczenia odcieków składowiskowych stosuje się metody [19]:

- mechaniczne (fizyczne),
- biologiczne,

- chemiczne,
- fizyczno-chemiczne,
- kombinowane.

Mechaniczne oczyszczenie polega na oddzieleniu ciał stałych i zawiesin z odcieków. Zabieg ten składa się z rozdrobnienia większych zanieczyszczeń stałych, a w następnej kolejności na ich odcedzeniu. Fizyczne procesy oczyszczania mogą obejmować sedymentację, flotację oraz wirowanie.

Metody biologiczne pozwalają na redukcję zanieczyszczeń organicznych w procesach tlenowych i beztlenowych, jak również pierwiastków biogenych, tj. azotu i fosforu. Usuwanie azotu, przede wszystkim azotu amonowego, przebiega początkowo w procesie nityfikacji, a następnie w procesie denityfikacji [18]. Metody biologiczne są skuteczniejsze w przypadku odcieków z młodych składowisk, w których występują związki łatwo rozkładalne (lotne kwasy tłuszczowe - LKT, alkohole oraz niskocząsteczkowe związki organiczne). W początkowym etapie eksploatacji wysypiska odcieki charakteryzują się wysokim stężeniem kwasów organicznych, które mogą hamować proces utleniania azotu amonowego, co może prowadzić do obniżenia sprawności nityfikacji [20]. W przypadku starszych składowisk zawartość LKT w odciekach spada, a wzrasta zawartość wielocząsteczkowych związków organicznych, które w niewielkim stopniu ulegają biodegradacji (kwasy fulwowe o masie cząsteczkowej około 1800 Da, hydrofilowe substancje organiczne o masie około 2100 Da oraz kwasy humusowe o masie około 2600 Da [5]). Ograniczenie się do biologicznego oczyszczania odcieków o wysokim stężeniu zanieczyszczeń organicznych nie pozwala na osiągnięcie zadowalających rezultatów. Proces jest nieefektywny, a końcowe stężenie związków organicznych nie spełnia norm stawianych odprowadzanym ściekom [22].

Odcieki mogą być oczyszczane przy użyciu metod chemicznych, pozwalających na neutralizację oraz wytrącenie związków rozpuszczalnych. Zastosowanie powyższych metod powoduje zubożenie odcieków, usunięcie zapachu oraz wydzielenie substancji stałych, organicznych, koloidalnych i związków rozpuszczalnych. Wśród metod chemicznych można wyróżnić, m.in. utlenienie ozonem lub nadtlenkiem wodoru.

Metody fizyczno-chemiczne polegają na usunięciu z odcieków: substancji rozpuszczonych, substancji toksycznych, kolidów oraz pozwalają na redukcję zabarwienia. Można tu wyróżnić:

- koagulację i flokulację,
- adsorpcję,
- chemiczne strącanie,
- chemiczne utlenianie,
- procesy membranowe,
- odpędzanie amoniaku.

Przy oczyszczeniu odcieków składowiskowych najczęściej stosuje się metody kombinowane, jednoczesne wykorzystanie kilku przedstawionych technik. Zazwyczaj jest to połączenie metod biologicznych z fizyczno-chemicznymi (przede wszystkim zaawansowanych procesów utleniania (AOP), w mniejszym stopniu procesów membranowych, a także adsorpcji na węglu aktywnym). Połączenie zaawansowanych metod utleniania, jako wstępnego oczyszczania odcieku, z oczyszczaniem biologicznym pozwala na uzyskanie wysokiej skuteczności przy relatywnie niskich nakładach finansowych, co czyni je metodami ekonomicznymi [3].

Obecnie, w celu uzyskania większej efektywności unieszkodliwiania odcieków są stosowane nowe metody chemicznego utleniania.

ZAAWANSOWANE METODY UTLENIANIA

Zaawansowane procesy utleniania charakteryzują się użyciem silnych utleniaczy, posiadających wysoki potencjał utleniający, pozwalający na utlenianie związków organicznych [9, 10]. Rodniki hydroksylowe posiadają wysoki potencjał utleniający, charakteryzują się szybkością i nieselektywnym utlenieniem związków organicznych do dwutlenku węgla i wody [11]. Mogą one powstawać podczas rozkładu ozonu w środowisku wodnym, fotolizy nadtlenku wodoru, chloru w środowisku wodnym, wodnego roztworu Fe(III), w reakcji Fentona oraz pod wpływem promieniowania jonizującego.

Tabl. 1. Podział zaawansowanych procesów utleniania.

Zaawansowane metody utleniania	
Procesy chemiczne	Procesy fotochemiczne
Reakcja Fentona	Fotoliza UV
Utlenianie przy pomocy ozonu i nadtlenku wodoru	Reakcja foto – Fentona $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$
Utlenianie elektrochemiczne	Procesy z zastosowaniem UV/H_2O_2
Utlenianie w warunkach nadkrytycznych (ang. <i>Supercritical water oxidation – SCWO</i>)	Procesy z zastosowaniem UV/O_3
Mokre utlenianie powietrzem (ang. <i>Wet air oxidation – WAO</i>)	Procesy z zastosowaniem $UV/H_2O_2/O_3$
	Degradacja fotokatalityczna w wodnych zawiesinach półprzewodników
	Procesy z zastosowaniem ultradźwięków

W dalszym ciągu przedstawiono krótką charakterystykę wybranych metod pogłębionego utleniania. Wśród zaawansowanych metod utleniania można wyróżnić procesy chemiczne oraz procesy fotochemiczne indukowane światłem (tabl. 1) [13].

PROCESY CHEMICZNE

Reakcja Fentona

Jest jedną z najchętniej wykorzystywanych metod zaawansowanego utleniania, polegająca na zastosowaniu jonów żelaza (II) oraz nadtlenu wodoru H_2O_2 . Znanych jest wiele modyfikacji tej metody, polegających m.in. na użyciu jonów żelaza (III) zamiast jonów dwuwartościowych, jak również stosowanie nadmiaru nadtlenu wodoru w stosunku do wprowadzanych jonów żelaza. Stosowanie układu Fe^{3+}/H_2O_2 pozwala na odtworzenie dwuwartościowych jonów żelaza, a także uzyskanie m.in. rodników hydroksylowych, pozwalających na utlenienie i redukcję związków organicznych. Metoda Fentona dzieli się na cztery etapy: doprowadzenia odcieków do odpowiedniego pH, reakcji utlenienia związków organicznych, neutralizacji odcieków i usunięciu osadów [6]. Niewątpliwą zaletą układów Fe^{2+}/H_2O_2 oraz Fe^{3+}/H_2O_2 jest wysoka efektywność rozkładu związków organicznych oraz dostępność reagentów i umiarkowane koszty procesu. Wadą metody, szczególnie w procesie uzdatniania wody, jest konieczność prowadzenia procesu przy $pH < 4$, więc zakwaszenia wody, później jej neutralizacji [21]. W efekcie jest możliwa redukcja chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) o 90% oraz ogólnego węgla organicznego (OWO) o 70% [15]. Dodatkową korzyścią jest brak toksyczności i niskie koszty odczynników (żelazo i nadtlenek wodoru) oraz prostota technologiczna procesu.

Utlenienie za pomocą ozonu i nadtlenu wodoru

Właściwości ozonu znane są od dawna, jednak pewną normą jest jego użycie przy oczyszczaniu odcieków składowiskowych. Ozon jest selektywnym utleniaczem, używanym w procesie utleniania substancji trudno biodegradowalnych i toksycznych, dzięki temu są one podatne na dalsze oczyszczanie biologiczne. Poza rozkładem związków organicznych, zachodzi dezynfekcja i dezaktywacja komórek organizmów patogennych. Jednak proces ozonowania generuje znaczne koszty, stwarza poza tym zagrożenie korozyjne. Z tego względu nie stosuje się ozonowania zbyt powszechnie [17].

Zaawansowane metody utleniania obejmują również zastosowanie nadtlenu wodoru w połączeniu z promieniowaniem UV. Proces pozwala na całkowitą mineralizację związków organicznych do dwutlenku węgla i wody. W badaniach uzdatniania wody przeprowadzonych z wykorzystaniem tej metody, przy zastosowaniu dawki $10 \div 15 \text{ g/m}^3$ nadtlenu wodoru, czasu naświetlania UV (254 nm) równego 60 minut uzyskano redukcję utlenialności oraz OWO odpowiednio o 71,5% i 61,1% [21]. Jest to jedna z najskuteczniejszych metod pogłębionego utleniania stosowana do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody.

Utlenienie elektrochemiczne

W przeciwieństwie do innych procesów utlenianie elektrochemiczne jest metodą, w której nie następuje wzrost liczby oraz ilości związków chemicznych w środowisku. Wynika to stąd, że na powierzchni elektrod następuje wytworzenie oraz zużycie elektronów, co pozwala na uzyskanie czystych reagentów. Metoda wymaga doprowadzenia rozcieńczonych odcieków, co niewątpliwie stanowi dodatkowy problem technologiczny.

Mechanizm utleniania elektrochemicznego jest bardzo skomplikowany. Wyróżnia się następujące etapy: elektrokoagulację, elektroflotację oraz elektrotlenianie. Z punktu widzenia ekonomii, proces wymaga większych nakładów finansowych, co czyni go jedną z rzadziej stosowanych metod.

Utlenienie w warunkach nadkrytycznych (ang. *Supercritical water oxidation – SCWO*)

Utlenienie w stanie nadkrytycznym przebiega powyżej punktu krytycznego wody ($> 22 \text{ MPa}$, 374°C). Powyżej punktu krytycznego w mieszaninie reakcyjnej mamy do czynienia z procesem jednofazowym, stąd kinetyka całego procesu znajduje się wyłącznie w obszarze kinetyki chemicznej. Stan nadkrytyczny sprawia, że woda wykazuje unikatowe właściwości, pozwalające na kontakt tlenu i związków organicznych w jednej fazie, w której zachodzi nagle i kompletne utlenienie substancji organicznych w temperaturze $550 \div 650^\circ\text{C}$. Zastosowanie takich warunków pozwala na uzyskanie konwersji sięgającej 99,99%. Obecność wysokiego ciśnienia i temperatury w reaktorze stwarza konieczność użycia materiałów charakteryzujących się wysoką wytrzymałością oraz odpornością korozyjną.

Mokre utlenienie powietrzem (ang. *Wet air oxidation – WAO*)

Metoda polega na utlenieniu substancji organicznych i nieorganicznych w roztworze wodnym lub zawiesinie. Prowadzi się ją w heterogenicznym układzie gaz – ciecz, z zachowaniem kolejnych etapów: przenoszenia tlenu z fazy gazowej na granicę fazy gaz – ciecz, przenoszenie tlenu rozpuszczonego z granicy gaz – ciecz do masy cieczy, reakcji chemicznej między substratami i rozpuszczonym tlenem. Proces wymaga zastosowania tlenu lub powietrza o podwyższonej temperaturze i ciśnieniu, najczęściej jest to temperatura 120°C oraz ciśnienie 2 MPa. Znane są przykłady stosowania podwyższonej temperatury i ciśnienia (300°C i 10 MPa) przy czasie reakcji wynoszącym $15 \div 20$ minut. Metoda pozwala uzyskać zmniejszenie ChZT o $75 \div 90\%$ oraz przekształcenie nierozpuszczalnych związków organicznych do rozpuszczalnych, które zostają utlenione i mogą ulec konwersji do dwutlenku węgla oraz wody. Proces charakteryzuje się brakiem emisji tlenków azotu, dwutlenku siarki, kwasu solnego, dioksyn, furanów oraz popiołu. Natomiast związki organiczne azotu podlegają transformacji do amoniaku, stabilnego w warunkach mokrego utleniania [12]. Metoda jest stosowana głównie do usuwania glikoli, detergentów, fenoli, pestycydów oraz syntetycznych olejów i żywic, ponadto pozwala na oczysz-

czanie bardzo stężonych ścieków, nienadających się do oczyszczania biologicznego [23]. W przeciwieństwie do pozostałych procesów metoda mokrego utlenienia powietrzem wymaga wyższych kosztów budowy instalacji i z tego powodu jest rzadziej wykorzystywana.

PROCESY FOTOCHEMICZNE

Fotoliza UV

Promieniowanie ultrafioletowe (UV) powoduje rozpad związków organicznych oraz przyczynia się do powstawania ozonu. Bezpośrednia fotoliza, w trakcie której degradacja zanieczyszczeń następuje w efekcie bezpośredniego wzbudzenia światłem, może być wykorzystywana tylko do ścieków, których składniki posiadają zdolność adsorpcji promieniowania [8]. Promieniowanie UV jest najczęściej stosowane w ostatnim etapie oczyszczania odcieków, przed zrzutem do odbiornika. Ponieważ proces ma niską efektywność, fotolizę stosuje się w połączeniu z innymi metodami.

Reakcja foto – Fentona

W metodzie wykorzystuje się, obok jonów żelaza (II) oraz nadtlenu wodoru H_2O_2 , promieniowanie UV o długości fali 300 nm. Pozwala to zwiększyć szybkość degradacji zanieczyszczeń organicznych, czyniąc proces bardziej efektywnym. Podczas badań zaobserwowano, że redukcja stężenia zanieczyszczeń zachodzi od samego początku reakcji, w przeciwieństwie do metody UV/ H_2O_2 , gdzie istotne zmiany stężenia obserwowano z kilkuminutowym opóźnieniem od wprowadzenia utleniaczy do układu [7]. Identyczne wyniki uzyskali Bezak-Mazur i inni (2009) podczas badań rozkładu barwników z zastosowaniem tych samych czynników utleniających. W odróżnieniu od układu UV/ H_2O_2 rozkład fioletu krystalicznego obserwowano od początku procesu, a szybkość zaniku barwy była o 30% większa [1]. W doświadczeniu zbadano również wpływ szybkości rozkładu barwników w zależności od stosunku wagowego Fe^{2+}/H_2O_2 . W tym celu do roztworu fioletu krystalicznego o stężeniu około 10 mg/dm^3 , zakwaszonego kwasem siarkowym(VI) do pH 3-4, wprowadzono 100 mg jonów Fe^{2+}/dm^3 w postaci $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ oraz nadtlenek wodoru w różnych ilościach. Uzyskano następujące stosunki wagowe Fe^{2+}/H_2O_2 : 1:5, 1:7, 1:10, 1:15. Wykonane analizy wykazały największą szybkość rozkładu w proporcji 1:5. Porównanie efektywności redukcji zanieczyszczeń z użyciem procesu fotolizy UV oraz metod H_2O_2/UV i $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ wykazało, że najskuteczniejszą, a zarazem najszybszą metodą jest reakcja foto – Fentona. Szybkość i skuteczność eliminacji zanieczyszczeń sprawiają, że metoda jest opłacalna i dlatego coraz częściej wykorzystywana.

Procesy z zastosowaniem UV/ H_2O_2

W metodzie wykorzystuje się zastosowanie nadtlenu wodoru oraz promieniowania UV, co pozwala na całkowitą minera-

lizację związków organicznych do dwutlenku węgla i wody. Jest to jedna z najskuteczniejszych metod pogłębionego utleniania stosowana do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody. W badaniach uzdatniania wody (2002) przy zastosowaniu dawki $10 \div 15\text{ g/m}^3$ nadtlenu wodoru oraz czasu naświetlania UV (254 nm) 60 minut uzyskano redukcję: barwy wody (83,4%), absorbancji UV (99,3%), zawartości związków humusowych (82,7%), utlenialności (71,5%) oraz wskaźnika OWO (61,1%) [21]. Natomiast przeprowadzone tą metodą badania roztworu benzenu przy stężeniu początkowym równym 55 mg/dm^3 wykazały ponad 80-procentową redukcję stężenia w ciągu 60 minut, dalsze wydłużanie czasu reakcji nie daje poprawy efektów. W porównaniu do zastosowania samego promieniowania UV lub nadtlenu wodoru rezultaty uzyskane metodą UV/ H_2O_2 były zdecydowanie lepsze. Większa redukcja stężeń badanych substancji uzyskana w wyniku połączenia metod z użyciem promieniowania UV i nadtlenu wodoru wykazała synergiczny efekt działania obu utleniaczy [7].

Procesy z zastosowaniem UV/ O_3

Łącząc fotolizę z ozonowaniem, można uzyskać większą liczbę rodników hydroksylowych, a układ UV/ O_3 jest bardziej skuteczny niż suma poszczególnych procesów. W roztworze wodnym dochodzi do wytworzenia nadtlenu wodoru, który ulega fotolizie lub reagując z cząsteczką ozonu ulega rozkładowi. Główną drogą rozpadu ozonu w procesie UV/ O_3 jest szybka reakcja ozonu z anionami hydroksylowymi i nadtlenohydroksylowymi. Badania efektywności układu związków halogenopochodnych, fenoli i OWO w procesie wykazały, że fenole nie ulegają całkowitej mineralizacji, natomiast w procesie tym łatwiej uzyskać znaczny ubytek OWO [14]. Chen i inni uzyskali efektywną mineralizację OWO przy zastosowaniu promieniowania UV o mocy 96 W oraz dawki ozonu 3,8 g/h. Metoda pozwala również na degradację dinitrotoluenu i trinitrotoluenu [4]. Zastosowanie procesu w uzdatnianiu wody skutkuje uzyskaniem niższych efektów utleniania zanieczyszczeń organicznych niż w metodzie UV/ H_2O_2 . Przy zastosowaniu dawki ozonu 4 g/m^3 wprowadzanej z szybkością $1\text{ g/m}^3\text{min}$ oraz naświetlania UV (254 nm) uzyskano redukcję: barwy wody (60,0%), absorbancji UV (52,9%), utlenialności (10,5%). Natomiast obniżenie wartości ChZT oraz OWO odpowiednio o 29,3% i 46,1% wiązało się z obniżeniem intensywności ozonowania do $0,2\text{ g/m}^3\text{min}$ [21].

Procesy z zastosowaniem UV/ H_2O_2/O_3

Metoda UV/ H_2O_2/O_3 charakteryzuje się jednoczesnym wykorzystaniem promieniowania UV, nadtlenu wodoru oraz ozonu. W przeciwieństwie do zastosowania tylko jednego składnika utleniającego stosowanie kilku jednocześnie pozwala na osiągnięcie znacznie lepszych rezultatów usuwania zanieczyszczeń. Porównanie efektywności różnych wariantów procesów pogłębionego utleniania karbendazyumu (2000) wykazało, że redukcja stężenia tego związku przebiega najefektywniej w przypadku układu UV/ H_2O_2/O_3 [2].

Procesy z zastosowaniem ultradźwięków

Metoda polega na wykorzystaniu ultradźwięków, najczęściej drgań mechanicznych, o bardzo szerokim zakresie częstotliwości. Zastosowanie fal dźwiękowych jest szczególnie istotne w przypadku substancji trudno biodegradowalnych, ponieważ ułatwia ich utlenienie, dezintegrację i destabilizację. Metoda jest najczęściej wykorzystywana w oczyszczaniu odcieków składowiskowych w reaktorach SBR lub UASB. Procesy z zastosowaniem ultradźwięków nie są wykorzystywane na szeroką skalę ze względu na wysokie koszty, m.in. generatorów ultradźwięków.

PODSUMOWANIE

Zaawansowane metody utleniania stanowią grupę wysokoefektywnych metod oczyszczania odcieków składowiskowych, spośród których najczęściej stosowane są: utlenienie ozonem i nadtlenkiem wodoru, jak również utlenianie z wykorzystaniem odczynnika Fentona. Wspólną cechą wszystkich procesów jest czynnik utleniający – tj. obecność wolnych rodników hydroksylowych. W większości przypadków proces ozonowania jest najczęściej trzecim etapem oczyszczania odcieków, dając znaczną, nawet 90%, redukcję związków organicznych. Natomiast utlenianie odcieków za pomocą odczynnika Fentona pozwala na obniżenie wartości ChZT o 75%.

W zaawansowanych procesach utleniania wykorzystuje się różne systemy utleniające, wśród których można wyróżnić: $H_2O_2/UV, O_3/UV, O_3/H_2O_2$, lub trójskładnikowe: $O_3/H_2O_2/UV, H_2O_2/Fe^{2+}/UV$. Połączenie metod w układy skutkuje znaczącym obniżeniem stężenia zanieczyszczeń organicznych.

Zaawansowane procesy utleniania są bardzo skutecznymi metodami oczyszczania odcieków składowiskowych, jednak ich zastosowanie wymaga stosunkowo wysokich nakładów finansowych. Są to jednak metody pozwalające na efektywne usuwanie substancji opornych na biodegradację (trudno biodegradowalnych związków i toksyn). W przeciwieństwie do klasycznych systemów oczyszczania odcieków składowiskowych, zastosowanie pogłębionego utleniania pozwala na spełnienie rygorystycznych norm ochrony środowiska, jak również wymogów sanitarnych.

LITERATURA

1. Bezak-Mazur E., Dąbek L., Ozimina E.: Zastosowanie nowoczesnych czynników utleniających do usuwania wybranych barwników z roztworów wodnych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2, 2009.
2. Biń A.K., Zieliński J.: Chemiczna degradacja zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych, *Rocznik Ochrona Środowiska*, 2, 2000.
3. Cañizares 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*, 90, 2009.
4. Chen W., Juan C., Wei K.: Decomposition of dinitrotoluene isomers and 2,4,6-trinitrotoluene in spent acid from toluene nitration process by ozonation and photo-ozonation, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 2007.

5. Christensen J.B., Jensen D.L., Grøn Ch., Filip Z., Christensen T.H.: Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater, *Water Research*, 1, 1998.
6. Dabek L., Ozimina E.: Oxidation of organic contaminants adsorbed on active carbons, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 41, 2009.
7. Dabek L., Ozimina E.: Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych metodą pogłębionego utleniania, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 41, 2009.
8. Gryglik D., Miller J.S., 2006, Wykorzystanie promieniowania widzialnego do degradacji 2-chlorofenolu w środowisku wodnym, *Prace Instytutu elektrotechniki*, zeszyt 228.
9. Hoigne J.: Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters, *International Conference, Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment*, Goslar, May 12-15, 1996.
10. Huang C. P., Dong C., Tang Z.: Advanced chemical oxidation, its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Manage*, 13, 1993.
11. Lee Y., Gunten U.: Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective and non-selective oxidants, *Water Research*, 44, 2010.
12. Luck F.: A review of industrial catalytic wet air oxidation processes, *Catalysis Today*, 1-2, 1996.
13. Lopez A., Pagano M., Volpe A., Di Pinto A.: Fenton's pre-treatment of mature landfill
14. Nawrocki J.: Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu wody, *Ochrona Środowiska, Oddział Dolnośląski PZLiTS*, 3, 1999.
15. Perkowski J., Sidor M.: Badania rozkładu niejonowych związków powierzchniowo czynnych w wybranych procesach pogłębionego utleniania, *Ochrona Środowiska, Oddział Dolnośląski PZLiTS*, 1, 2007.
16. Renou S., Givaudan J.G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P.: Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, 3, 2008.
17. Ried A., Mielcke J., Wieland A.: The potential use of ozone in municipal wastewater, *Ozone: Science & Engineering*, 31, 2009.
18. Surmacz-Górska J.: Degradacja związków organicznych zawartych w odciekach z wysypisk, PAN, Komitet Inżynierii Środowiska, *Monografie Nr 5*, Lublin, 2001.
19. Szyć J.: Ocieki ze składowisk odpadów komunalnych. *Monografie. Instytut Ochrony Środowiska*, Warszawa, 2003.
20. Takai T., Hirata K., Yamauchi K., Inamori Y.: Effects of temperature and volatile fatty acids on nitrification-denitrification activity in small-scale anaerobic-aerobic recirculation biofilm process, *Water Science & Technology*, 6, 1997.
21. Wąsowski J., Piotrowska A.: Rozkład organicznych zanieczyszczeń wody w procesach pogłębionego utleniania, *Ochrona Środowiska, Oddział Dolnośląski PZLiTS*, 2, 2002.
22. Yoon J., Cho S., Kim S.: The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics, *Water Science & Technology*, 2, 1998.
23. Zarzycki R., Imbierowicz M., Rogacki G., Filipiak T.: Nowoczesne metody unieszkodliwiania odpadów, *Mat. Seminarium naukowego nt. Ochrona środowiska w przemyśle – techniki i technologie*, Łódź, 1996.
24. Żygadło M. – edytor: *Strategia gospodarki odpadami komunalnymi*, Praca zbiorowa pod redakcją Marii Żygadło, Oddział Wielkopolski PZLiTS, Poznań, 2001.