

ZESZYTY NAUKOWE  
POLITECHNIKI RZESZOWSKIEJ

---

FOLIA SCIENTIARUM  
UNIVERSITATIS TECHNICAЕ RESOVIENSIS

---

NR 276

# BUDOWNICTWO I INŻYNIERIA ŚRODOWISKA

Kwartalnik

zeszyt **58**

nr 4/2011



WYDZIAŁ  
**BUDOWNICTWA  
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA**  
POLITECHNIKI RZESZOWSKIEJ

Wydano za zgodą Rektora

Redaktor naczelny  
Wydawnictw Politechniki Rzeszowskiej  
prof. dr hab. inż. Feliks STACHOWICZ

Komitet Redakcyjny  
Władysław FILAR  
Roman PETRUS  
Grzegorz PROKOPSKI  
Jarosław SĘP  
Jan STANKIEWICZ  
Zbigniew ŚWIDER

Redaktor serii  
Grzegorz PROKOPSKI

Redaktor naukowy  
Piotr KOSZELNIK

Opiniodawcy  
Wojciech BALCERZAK, Julita DUNALSKA  
Marek Jerzy GROMIEC, Piotr KOSZELNIK  
Elena NEVEROVA-DZIOPAK, Witold NIEMIEC  
Hanna OBARSKA-PEMPKOWIAK, Jan PAWEŁEK  
Janusz RAK, Tadeusz SIWIEC, Ryszard ŚLIZOWSKI  
Janusz TOMASZEK, Roman ZARZYCKI

Redaktor  
Marta JAGIEŁOWICZ

Przygotowanie matryc  
Joanna MIKUŁA

p-ISSN 0209-2646

Wersja drukowana kwartalnika jest wersją pierwotną

Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej  
ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów

Nakład 120 egz. Ark. wyd. 24,90. Ark. druk. 22,25. Papier offset. kl. III 70g B1.  
Oddano do druku we wrześniu 2011 r. Wydrukowano w październiku 2011 r.  
Drukarnia Oficyny Wydawniczej, ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów  
Zam. nr 90/11

## SPIS TREŚCI

<b>Dariusz ANDRAKA</b> Wykorzystanie narzędzi statystycznych w procesie projektowania oczyszczalni ścieków .....	5
<b>Elżbieta BEZAK-MAZUR, Dagmara ADAMCZYK</b> Badanie adsorpcji błękitu metylowego na węglu aktywnym .....	17
<b>Gabriel BOROWSKI</b> Symulacja rozkładu stopnia zagęszczenia w procesie scalania materiałów drobnoziarnistych z użyciem metody elementów skończonych .....	27
<b>Krzysztof CHMIEŁOWSKI</b> Ocena działania oczyszczalni ścieków w miejscowości Proszówki w gminie Bochnia .....	37
<b>Lidia DĄBEK, Ewa OZIMINA, Aleksandra SAŁATA</b> Charakterystyka fizykochemiczna osadów pochodzących z miejskiej kanalizacji deszczowej .....	45
<b>Mariusz DUDZIAK</b> Usuwanie mykoestrogenów w nanofiltracji – efektywność procesu i mechanizm separacji .....	55
<b>Jadwiga KALETA, Dorota PAPCIAK</b> Ocena przydatności iłolupków klinoptylolito-montmorylonitowych do usuwania substancji ropopochodnych z roztworów wodnych .....	67
<b>Jadwiga KALETA, Dorota PAPCIAK, Alicja PUSZKAREWICZ</b> Usuwanie metali z roztworów wodnych z zastosowaniem iłolupków klinoptylolito-montmorylonitowych .....	77
<b>Maciej KOSTECKI, Witold NOCOŃ, Katarzyna NOCOŃ</b> Możliwość usuwania metali ciężkich z ekosystemu limnicznego poprzez usunięcie biomasy planktonu na przykładzie rybnickiego zbiornika zaporowego .....	89
<b>Piotr KOSZELNIK, Lilianna BARTOSZEK</b> Spływy powierzchniowe związków biogenych ze zlewni dwóch dopływów zbiornika Solina o różnym stopniu zagospodarowania zlewni .....	99
<b>Piotr KOSZELNIK, Justyna FILIPEK</b> Wstępne badania wpływu odcieków ze składowiska odpadów w Jarosławiu na jakość wód rzeki San .....	107
<b>Paweł KOWALIK, Jeremi NAUMCZYK</b> Usuwanie formaldehydu ze ścieków metodami chemicznymi .....	117
<b>Ewa LIANA</b> Chemizm opadów atmosferycznych na obszarze województwa podkarpackiego .....	131
<b>Ewa LIWARSKA-BIZUKOJĆ, Izabela DONIEC</b> Porównanie osadów czynnych z trzech różnych oczyszczalni ścieków województwa łódzkiego .....	145
<b>Joanna ŁUCZYSZYN, Janusz A. TOMASZEK</b> Analiza pracy oczyszczalni ścieków w Polańczyku w aspekcie ochrony Zbiornika Solińskiego .....	157

<b>Joanna ŁUCZYSZYN, Adam MASŁOŃ, Janusz A. TOMASZEK</b> Anaerobowe oczyszczanie ścieków .....	171
<b>Joanna ŁUCZYSZYN, Małgorzata MIĄSIK, Janusz A. TOMASZEK</b> Wykorzystanie granulowanego tlenowego osadu czynnego w procesach oczyszczania ścieków .....	189
<b>Adam MASŁOŃ</b> Ocena efektywności wybranych oczyszczalni ścieków typu SBR w południowo-wschodniej Polsce .....	203
<b>Adam MASŁOŃ, Janusz A. TOMASZEK</b> Zastosowanie sekwencyjnych reaktorów porcjowych do oczyszczania ścieków przemysłowych .....	215
<b>Arkadiusz OSTOJSKI</b> Analiza elementarna i potencjał energetyczny osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Gdańsku, Łęborku oraz Swarzewie .....	247
<b>Katarzyna PIETRUCHA</b> Analiza awaryjności podsystemu dystrybucji wody miasta Krosna .....	259
<b>Janusz R. RAK</b> Postępowanie w nagłych i nadzwyczajnych zagrożeniach .....	267
<b>Sławomir RYBKA, Katarzyna PIETRUCHA</b> Plan bezpieczeństwa wody w odniesieniu do warunków krajowych .....	281
<b>Marek Romuald RYNKIEWICZ</b> Wykorzystanie związku magnezu do oczyszczania wód osadowych poprzez strącanie struwitu .....	291
<b>Wilhelm Jan TIC, Joanna GUZIAŁOWSKA-TIC</b> Badania nad technologią wytwarzania katalizatorów ekologicznego spalania ciężkich olejów opałowych .....	301
<b>Wilhelm Jan TIC, Joanna GUZIAŁOWSKA-TIC</b> Products of isobutyl aldehyde condensation as ecological solvents and coalescents in paints and varnishes .....	309
<b>Anna TOKARSKA, Ida MAŁOPOLSKA, Jolanta WARCHOŁ</b> Sorpcja plutonu i ameryku na żywicy poliamino-epichlorohydrynowej .....	319
<b>Aleksandra TOMASIK, Jolanta WARCHOŁ</b> Metody odzysku substancji bioaktywnych z odpadów roślinnych .....	329
<b>Marcin K. WIDOMSKI, Małgorzata IWANEK, Ireneusz KRUKOWSKI, Iwona LONKWIC</b> Application of dynamic generation cost financial analysis method to designing of sanitary sanitation systems in rural settlements .....	345

Dariusz ANDRAKA  
Politechnika Białostocka

## WYKORZYSTANIE NARZĘDZI STATYSTYCZNYCH W PROCESIE PROJEKTOWANIA OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW

Procesowi projektowania oczyszczalni ścieków, na jego różnych etapach, nierozłącznie towarzyszy proces podejmowania decyzji – począwszy od przyjęcia miarodajnych danych wyjściowych, kończąc na wyborze optymalnego wariantu rozwiązań techniczno-technologicznych. W niniejszym artykule zaprezentowano różne metody statystycznej analizy i oceny zgromadzonych danych wyjściowych charakteryzujących ścieki dopływające do oczyszczalni. Celem analizy jest ustalenie miarodajnych parametrów projektowych z jak najmniejszym błędem oszacowania. Rozważania teoretyczne zostały poparte przykładami praktycznego zastosowania przedstawionych w referacie metod i technik statystycznych. Do weryfikacji uzyskanych wyników wykorzystano model symulacyjny dopływu ścieków do oczyszczalni, stosujący metodę Monte-Carlo. Prezentowana praca jest wynikiem badań prowadzonych przez autora w ramach pracy statutowej S/WBiŚ/22/08 realizowanej w Katedrze Systemów Inżynierii Środowiska Politechniki Białostockiej.

### 1. Wprowadzenie

W procesie projektowania komunalnych oczyszczalni ścieków wykorzystujących osad czynny projektant musi podejmować decyzje związane z wyborem optymalnego rozwiązania zadania projektowego – począwszy od danych wyjściowych przyjmowanych do projektowania, poprzez adekwatność zastosowanych modeli obliczeniowych, a kończąc na ocenie uzyskanych wyników. Oprócz czynników „niewymiernych” (doświadczenie, intuicja) oraz tradycyjnych (wiedza, analogia do rozwiązań już istniejących) proces podejmowania decyzji może być wspomagany narzędziami bardziej wymiernymi, opartymi przede wszystkim na analizie statystycznej dostępnych danych i wyników.

Jednym z podstawowych czynników decydujących o poprawności zastosowanych rozwiązań może być przyjęcie odpowiednio dobranego zestawu danych charakteryzujących ścieki dopływające do oczyszczalni, będącego następnie podstawą wymiarowania obiektów oczyszczalni. Mając do dyspozycji nawet niezbyt liczny zbiór danych pochodzących z badań własnych prowadzonych na

oczyszczalni czy też monitoringu WIOŚ oraz stosując odpowiednie metody statystyczne, można określić miarodajne dane projektowe. Pozwalają one na właściwy dobór parametrów techniczno-technologicznych projektowanych obiektów, co zapewnia spełnienie wymagań przepisów określających warunki, jakim muszą odpowiadać ścieki oczyszczone.

## 2. Metody analizy dopływów do oczyszczalni

W Polsce najczęściej stosowaną metodą obliczeniową jest procedura opisana w arkuszu roboczym ATV-A131 [1], w którym wykorzystano statyczne modele procesów nityfikacji, denityfikacji i rozkładu węgla organicznego, realizowane dla określonego stanu przyjętego do obliczeń. W metodzie tej nie uwzględnia się w sposób bezpośredni wahań stężeń i ładunków zanieczyszczeń w dopływie, natomiast bierze się pod uwagę różne warianty obciążenia oczyszczalni, stosując odpowiednie współczynniki bezpieczeństwa. Dlatego też dla przyszłego działania oczyszczalni szczególnie ważne jest przyjęcie miarodajnego obciążenia oczyszczalni (zarówno hydraulicznego, jak i ładunkiem zanieczyszczeń), pozwalającego na prawidłowe funkcjonowanie w różnych warunkach eksploatacyjnych. Według niemieckich materiałów źródłowych zaleca się wyznaczenie co najmniej 3-miesięcznych badań (najlepiej z uwzględnieniem przypadków najmniej korzystnych, występujących z reguły w okresie zimowo-wiosennym), arkusz ATV-A131 wymaga zaś badań z 9 miesięcy (dla określenia wartości do wymiarowania oczyszczalni), przy czym konieczne jest także uruchomienie instalacji półtechnicznej w warunkach zbliżonych do rzeczywistych [1, 2]. W polskich warunkach wymagania takie są często trudne do spełnienia, jednakże projektant powinien dołożyć wszelkich starań, aby zebrać możliwie obszerny i reprezentatywny zbiór danych wstępnych i na ich podstawie oszacować parametry projektowe. Należy przy tym pamiętać, że wielkości miarodajne do wymiarowania obiektów oczyszczalni powinny uwzględniać zmienność rzeczywistej charakterystyki dopływu do oczyszczalni, a nie tylko jego uśrednioną wartość, możliwą do określenia na podstawie wskaźników jednostkowych (które to w poprzednich latach były nadmiernie „eksploatowane” przez polskich projektantów). Wartości istotne dla projektowania różnych elementów oczyszczalni zestawiono w tab. 1.

Ogólnie można stwierdzić, że kluczową wartością dla większości parametrów projektowych jest zmienna odpowiadająca skumulowanemu prawdopodobieństwu 85% występowania w danej zbiorowości. Z punktu widzenia statystyki matematycznej parametr ten określany jest mianem 85. percentyla rozkładu zmiennej ( $P_{85}$ ) i jest on argumentem funkcji dystrybuanty  $F_n$  (skumulowanego prawdopodobieństwa) rozkładu zmiennej losowej. Analizując dany rozkład empiryczny zmiennej losowej  $X$  przedziałami (tzn. wyznaczając jego dystrybuantę empiryczną), łatwo można obliczyć wartość dowolnego percentyla rzędu  $p$  ( $P_p$ ):

$$Fn(P_p) \geq p, \quad P_p = x_{0p} + \left[ p - F_n(x_{0p}) \right] \frac{h_p}{w_p} \quad (1)$$

gdzie:  $p$  – rząd percentyla ( $0 < p < 1$ ),

$x_{0p}$  – dolna granica przedziału, w którym występuje percentyl  $P_p$ ,

$F_n(x_{0p})$  – skumulowana częstość względna dla dolnej granicy przedziału, w którym znajduje się percentyl  $P_p$  (dystrybuanta empiryczna dla dolnej granicy przedziału),

$h_p, w_p$  – odpowiednio częstość i rozpiętość przedziału percentyla  $P_p$ .

Tabela 1. Parametry miarodajne do wymiarowania oczyszczalni z osadem czynnym

Parametr	Cel obliczeń	Wariant obliczeń	Wielkość miarodajna
$Q_{bd}$ – obliczeniowy dopływ ścieków	osad czynny	kanalizacja ogólnospławna	85% wartości dla dni bez deszczu
		kanalizacja rozdzielcza	99% wartości wszystkich dni
$Q_{bd} \max$	osadniki wtórne	linia przebiegu dobowego, godzinowy dopływ szczytowy	
Ładunek BZT <sub>5</sub>	wiek osadu	bez nitryfikacji	85% wartości wszystkich dni roboczych
		z nitryfikacją	średnia z tygodnia o największym obciążeniu (lub 85% wartości wszystkich dni)
	doprowadzenie tlenu	bez nitryfikacji	85% wartości z wszystkich dni roboczych
		z nitryfikacją	linie przebiegu dobowego (85% wartości z wszystkich dni)
	osad nadmierny	–	50% wartości (mediana)
$SM_{org}$ – sucha masa organiczna	osad nadmierny	–	50% wartości (mediana)
TKN – azot ogólny Kiejdahla	wymiarowanie komór	z nitryfikacją i denitryfikacją	85% wartości z wszystkich dni
	doprowadzenie tlenu	z nitryfikacją	linie przebiegu dobowego (85% wartości z wszystkich dni)

Jeszcze prostszym rozwiązaniem jest zebranie dostępnych danych w arkuszu kalkulacyjnym i skorzystanie z wbudowanych w program gotowych funkcji statystycznych. W ten sposób można oszacować wartość parametrów, które stanowią górną granicę 85% przypadków (inaczej mówiąc nie zostaną przekroczone częściej niż w 15% przypadków), przy czym dokładność estymacji będzie tym większa, im większa będzie liczebność zebranych danych.

Wobec tego powstaje pytanie – na ile oszacowanie jest dokładne, jeżeli dysponuje się niewielką liczbą pomiarów i czy przyjęcie wartości miarodajnych do wymiarowania oczyszczalni nie będzie obciążone zbyt dużym błędem? Do oszacowania tego błędu mogą posłużyć wyznaczone wartości błędu standardowego, który jest funkcją odchylenia standardowego i liczby obserwacji. Istnieje kilka możliwych przypadków błędów [3]:

- błąd estymatora wartości średniej  $m_x$  (dla  $N > 30$  lub rozkładu normalnego)

$$\sigma_{m_x} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (2)$$

- błąd dowolnego estymatora  $\Theta$  (dla rozkładu normalnego)

$$\sigma_{\Theta} = \frac{2\sigma}{\sqrt{N}} \quad (3)$$

- błąd dowolnego estymatora  $\Theta$  (dla rozkładu innego niż normalny)

$$\sigma_{\Theta} = \frac{4\sigma}{\sqrt{N}} \quad (4)$$

Aby jednak ustalić wiarygodną wartość parametrów projektowych na podstawie dostępnego zbioru danych wyjściowych, można spróbować dopasować jeden z typowych rozkładów statystycznych do rozkładu empirycznego badanej zmiennej i skorzystać ze znanych zależności do wyznaczenia niezbędnych parametrów. Szczególne znaczenie mają w tym przypadku rozkłady normalny i logarytmiczno-normalny. Rozkład normalny występuje powszechnie w przyrodzie i opisuje zmienne, których wielkość zależy od sumy (lub średniej) wielu drobnych losowych czynników. Z kolei rozkład logarytmiczno-normalny mają zmienne, których logarytm (standardowo naturalny) ma rozkład normalny. Wartość tych zmiennych jest często wynikiem multiplikatywnego działania wielu drobnych czynników losowych (w odróżnieniu od addytywnego wpływu podobnych czynników na zmienną o rozkładzie normalnym). Warto również pamiętać o tym, że – zgodnie z *centralnym twierdzeniem granicznym* – przy rosnącej liczbie próby jej rozkład statystyczny dąży do rozkładu normalnego (nawet gdy badana zmienna nie ma rozkładu normalnego). W związku z tym w wielu przypadkach założenie o normalności rozkładu zmiennej losowej (lub jej logarytmu) może być uzasadnione, gdy wstępna analiza danych (zwłaszcza w próbce o niewielkiej liczbie) nie wskazuje na taki rozkład zmiennej.



Rozkład normalny w postaci standardowej charakteryzuje się średnią  $\mu_s = 0$  oraz odchyleniem standardowym  $\sigma_s = 1$ , co zapisuje się  $N(0,1)$ . Rozkład ten charakteryzuje się wieloma ciekawymi właściwościami matematycznymi, co sprawia, że metody statystyczne związane z jego zastosowaniem są dosyć proste obliczeniowo (m.in. poprzez łatwą dostępność do stabilizowanych wartości funkcji dystrybuanty). Dodatkowo dla dowolnej zmiennej losowej  $X$  o rozkładzie normalnym  $N(\mu, \sigma)$  istnieje zależność:

$$F(x) = P(X \leq x) = \Phi\left(\frac{x - \mu}{\sigma}\right) = \Phi(z) = p \quad (5)$$

gdzie:  $F(x)$  – dystrybuanta zmiennej losowej  $X$  o rozkładzie  $N(\mu, \sigma)$ ,  
 $x$  – wartość zmiennej losowej  $X$ ,  
 $\Phi(z)$  – dystrybuanta rozkładu  $N(0,1)$ ,  
 $z$  – wartość zmiennej losowej  $X$  poddana standaryzacji,

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (6)$$

Wprowadzając do równania (6) parametr nazywany współczynnikiem zmienności i obliczany ze wzoru:

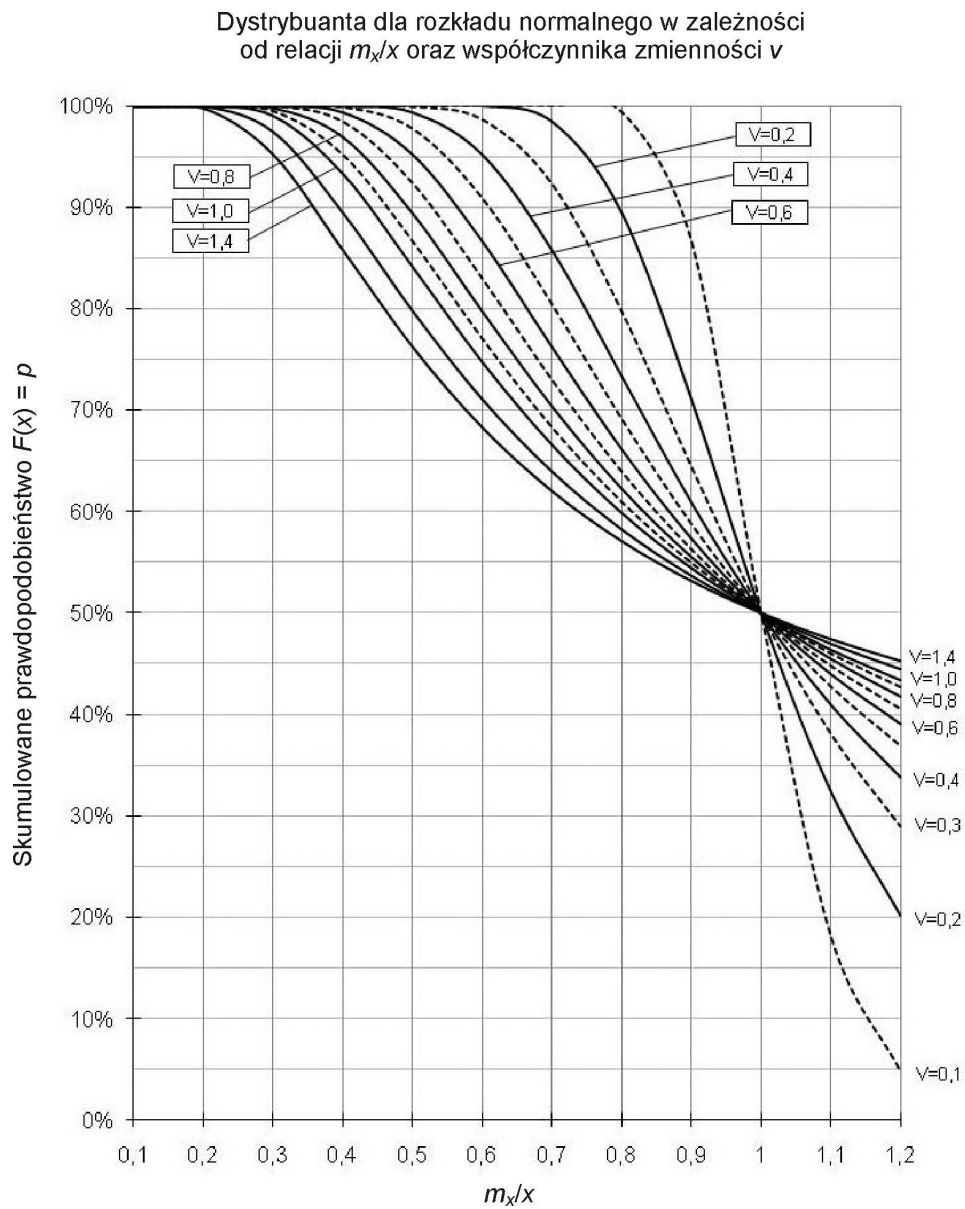
$$v = \frac{\sigma}{\mu} \quad (7)$$

otrzymuje się zależność pozwalającą modelować relacje pomiędzy wartościami funkcji dystrybuanty a wartościami zmiennej losowej dla rozkładów normalnych o różnych parametrach (zdeteterminowanych wartością współczynnika zmienności):

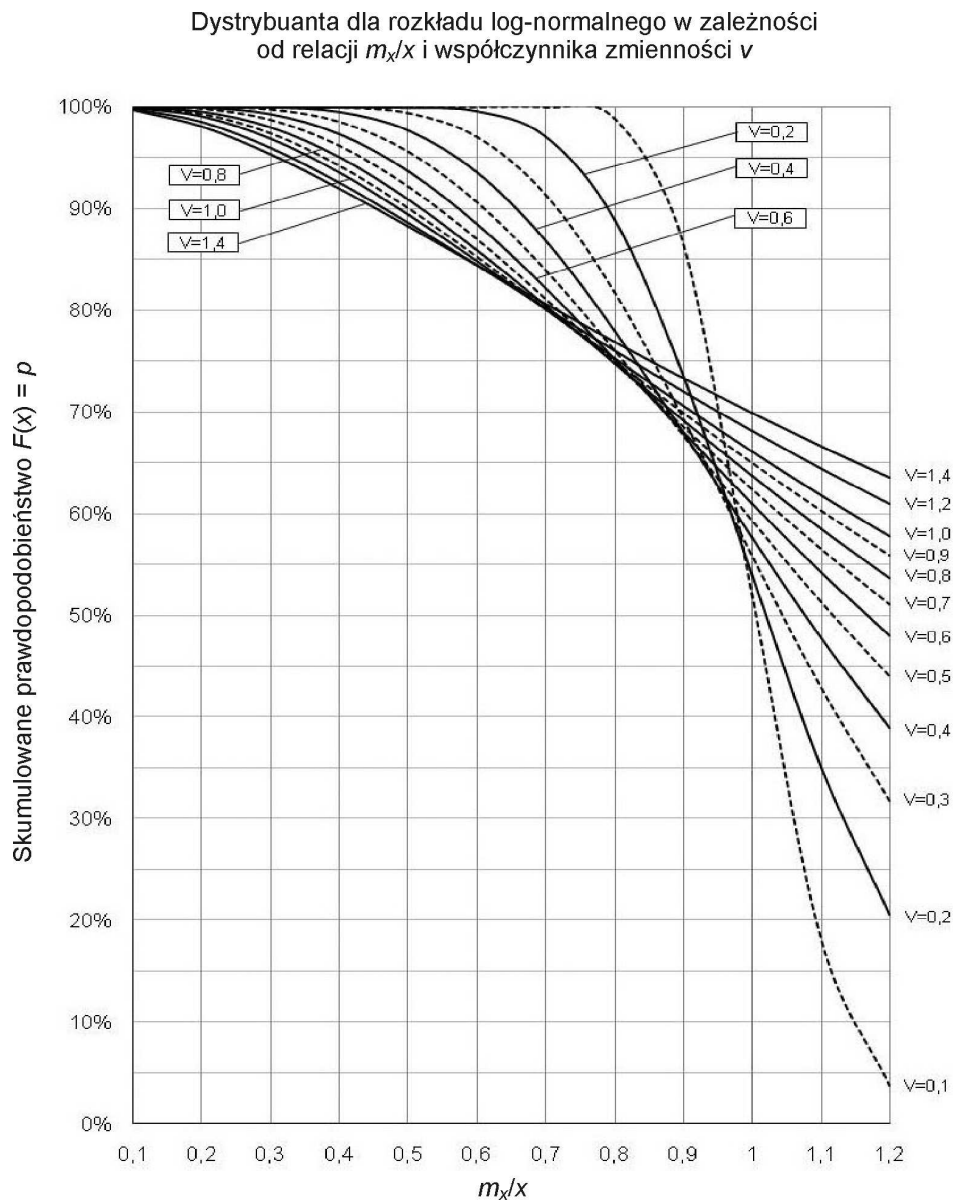
$$N(\mu, \sigma): z = \frac{1 - \frac{\mu}{x}}{\frac{\mu}{x} \cdot v} \quad \text{i} \quad \Phi(z) = p \quad (8)$$

W analogiczny sposób można wyprowadzić zależność rozkładu logarymiczno-normalnego:

$$\ln N(\mu, \sigma): z = \ln\left(\frac{\mu}{x} \frac{1}{\sqrt{v^2 + 1}}\right) / \sqrt{\ln(v^2 + 1)} \quad \text{i} \quad \Phi(z) = p \quad (9)$$



Rys. 1. Nomogram do wyznaczania dystrybuanty lub percentyla rozkładu normalnego przy różnych wartościach współczynnika zmienności



Rys. 2. Nomogram do wyznaczania dystrybuanty lub percentyla rozkładu log-normalnego przy różnych wartościach współczynnika zmienności

Na podstawie równań (8) oraz (9) zostały sporządzone nomogramy (rys. 1. i 2.), za pomocą których można wyznaczać m.in. wartości percentyla rzędu  $p$  ( $P_p$ ) dla rozkładu normalnego (lub log-normalnego) o parametrach  $(\mu, \sigma)$ , odpowiadającego – zgodnie z równaniem (5) – wartości zmiennej losowej  $X = x$ , której dystrybuanta  $F(x) = p$ . Parametry rozkładu statystycznego zastępuje się ich estymatorami wyznaczonymi z próby rzeczywistej –  $m_x$  dla średniej  $\mu$  oraz  $s_x$  dla odchylenia standardowego  $\sigma$ .

Sposób korzystania z nomogramów jest stosunkowo prosty. Zakłada się, że badana zmienna losowa  $X$  ma rozkład logarytmiczno-normalny i są dla niej wyznaczone statystyki opisowe o następujących wartościach: średnia  $m_x = 1000$ , odchylenie standardowe  $s_x = 300$ , współczynnik zmienności  $v = 0,3$ . Szukane są wartości percentyla  $P_{85}$  dla tej zmiennej.

Na rysunku 2. na osi rzędnych odszukuje się wartość skumulowanego prawdopodobieństwa  $p = 85\%$  i prowadzi linię poziomą w prawo do punktu przecięcia z linią rozkładu o współczynniku zmienności  $v = 0,3$ . Z tego punktu należy poprowadzić linię pionową w dół i na osi odciętych odczytać wartość relacji  $m_x/x$ . Dla danych przykładowych wynosi ona ok. 0,77. Na tej podstawie można obliczyć wartość zmiennej losowej  $x = m_x/0,77 = 1000/0,77 = 1299$ . Odpowiada ona wartości percentyla  $P_{85}$ , co oznacza, że analizowana zmienna nie powinna przekroczyć wartości 1299 w 85% przypadków.

### 3. Praktyczne aspekty wyboru parametrów projektowych

Do oceny przydatności zaprezentowanych w poprzednim punkcie narzędzi statystycznych przeanalizowano 3 zbiory danych, pochodzące z obiektów o różnej wielkości i odmiennej specyfice systemów kanalizacyjnych. Oczyszczalnia  $A$  obsługuje miasto o wielkości ok. 300 tys. mieszkańców i gromadzi ścieki komunalne z niewielkim udziałem ścieków przemysłowych. Oczyszczalnia  $B$  odbiera ścieki od ok. 35 tys. mieszkańców, z dużym udziałem ścieków przemysłowych. Oczyszczalnia  $C$  obejmuje obszar funkcjonalny zamieszkały przez ok. 20 tys. mieszkańców i odbiera ścieki komunalne ze średnim udziałem ścieków przemysłowych.

Do szczegółowej analizy zostały wybrane ładunki  $BZT_5$  w dopływie do oczyszczalni. Charakterystykę zebranych danych przedstawiono w tab. 2. Celem prowadzonych badań było wyznaczenie dla tych zmiennych parametru  $P_{85}$  (85. percentyl) z jak najmniejszym błędem.

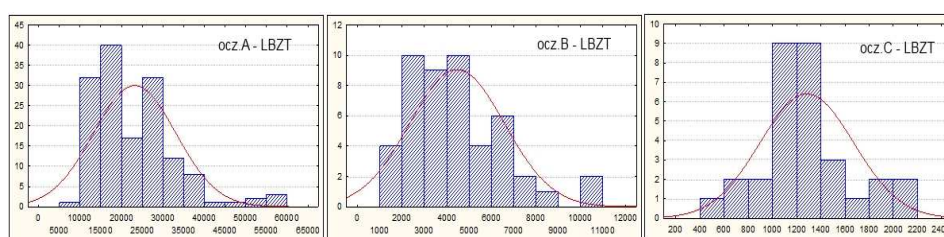
Wstępna ocena statystyczna zebranych danych pokazuje, że dopływy do badanych oczyszczalni nie są zgodne z rozkładem normalnym. Świadczą o tym przede wszystkim:

- rozbieżność pomiędzy wartością średnią a medianą,
- dodatnia skośność świadcząca o asymetrii rozkładu empirycznego (dla rozkładu normalnego skośność wynosi 0) – w badanych przypadkach histogramy rozkładów empirycznych są lewostronnie asymetryczne,
- dodatnia kurtoza świadcząca o bardziej stromym przebiegu histogramu empirycznego w stosunku do rozkładu normalnego (dla którego kurtoza wynosi 0).

Tabela 2. Statystyki opisowe dla ładunku BZT<sub>5</sub> w dopływie do badanych oczyszczalni ścieków

Oczyszczalnia / parametr	A	B	C
Liczba obsługiwanych mieszkańców	300,000	35,000	16,000
Obciążenie oczyszczalni ( <i>RLM</i> )	385,000	74,000	21,300
Liczebność próby LBZTdop ( <i>n</i> )	149	48	31
Średnia z próby ( <i>m<sub>x</sub></i> ) [kg/d]	23063	4437	1279
Mediana	20229	4104	1257
Odchylenie standardowe ( <i>s<sub>x</sub></i> )	9906	2115	386
Współczynnik zmienności ( <i>v<sub>x</sub></i> )	0,43	0,48	0,30
Skośność	1,300	1,075	0,619
Kurtoza	2,158	1,124	0,661
Percentyl 85 ( <i>P<sub>85</sub></i> )	31941	6448	1641
Błąd oszacowania parametrów rozkładu	3246	1221	277

Podobne wnioski można wyciągnąć, analizując kształt histogramów empirycznych, na które naniesiono linie hipotetycznego rozkładu normalnego (rys. 3.). Kształt tych linii znacznie odbiega od przebiegu histogramów, co potwierdza brak normalności analizowanych zmiennych losowych. Histogramy pokazane na rys. 3. wskazują raczej na logarymiczno-normalny przebieg zmienności parametru LBZTdop, co jest zresztą zgodne z wynikami przedstawionymi w innych publikacjach [1, 6].



Rys. 3. Histogramy zmiennych empirycznych LBZT dla oczyszczalni A, B, C

Dodatkowo, aby zweryfikować dokładność oszacowania parametru  $P_{85}$  za pomocą zaproponowanych metod (empiryczna, aproksymacja rozkładem normalnym lub log-normalnym), przeprowadzono symulację zmian ładunków BZT w dopływie do badanych oczyszczalni z wykorzystaniem metody Monte-Carlo. Polega ona na wielokrotnym przeliczaniu deterministycznego modelu z wykorzystaniem „niepewnych” danych wejściowych, uzyskiwanych z generatora liczb pseudolosowych za pomocą jednego ze znanych teoretycznych rozkładów statystycznych, dopasowanego do rzeczywistych wartości tych danych. W tym przypadku wykorzystano arkusz kalkulacyjny, w którym zastosowano formuły generujące liczby losowe z zadanych przedziałów, zgodnie z prawdopodobieństwem ich występowania, określonym w histogramie empirycznym danej zmiennej (dla zapewnienia zgodności symulowanych wartości z rzeczywistym rozkładem prawdopodobieństwa). W ten sposób generowano zestawy 365 wartości każdej zmiennej, wyznaczając dla każdego zestawu parametr  $P_{85}$ . Po przeprowadzeniu 100 kolejnych symulacji wyznaczono wartość średnią 85. percentyla dla każdego badanego obiektu.

Ostatnim etapem badań było zestawienie i porównanie uzyskanych wyników (tab. 3.). Na podstawie uzyskanych rezultatów można zauważyć, że wszystkie analizowane metody wyznaczania parametrów charakterystycznych rozkładu zmiennej losowej (w szczególności percentyla  $P_{85}$ ) określają wartości estymowanych parametrów z wystarczającą dla praktyki inżynierskiej dokładnością (błąd względny nie przekracza 10% dla dowolnej analizowanej metody). Należy podkreślić, że dobrą zgodność parametrów estymowanych otrzymano za pomocą rozkładu empirycznego, ze wzorcowym rozkładem uzyskanym z symulacji danych metodą Monte-Carlo. Wynika stąd, że przy liczbie pomiarów nie mniejszej niż 30 rozkład empiryczny może być najlepszym i najprostszym sposobem wyznaczania parametrów, jakie należy przyjąć do obliczeń technologicznych oczyszczalni ścieków.

Tabela 3. Porównanie estymatorów percentyla  $P_{85}$  dla ładunku BZT<sub>5</sub> w dopływie do badanych oczyszczalni ścieków

Oczyszczalnia / parametr		A	B	C
Symulacja Monte-Carlo	wartość $P_{85}$ [kg/d]	31165	6636	1673
	błąd względny [%]*	-	-	-
Rozkład empiryczny	wartość $P_{85}$ [kg/d]	31941	6448	1641
	błąd względny [%]*	2,5	-2,8	-1,9
Rozkład normalny (rys. 1.)	wartość $P_{85}$ [kg/d]	33425	6622	1682
	błąd względny [%]*	7,2	-0,2	0,5
Rozkład log-normalny (rys. 2.)	wartość $P_{85}$ [kg/d]	32483	6430	1661
	błąd względny [%]*	4,2	-3,1	-0,7

\* błąd względny wyznaczono w stosunku do wartości  $P_{85}$  z symulacji

Z kolei metody wykorzystujące rozkład teoretyczny jako podstawę oszacowania parametrów rozkładu zmiennej znajdują zastosowanie przy małej liczbie dostępnych danych. Co prawda, zgodnie z centralnym twierdzeniem granicznym, wzrost liczebności zbioru danych powinien dawać coraz lepszą zgodność z rozkładem normalnym, jednak nie znalazło ono potwierdzenia w przeprowadzonych analizach (błąd względny oszacowania parametru  $P_{85}$  jest największy dla zbioru danych o największej liczebności). Może to być jednak spowodowane błędem oszacowania wartości średniej i odchylenia standardowego pochodzących z rozkładu empirycznego, które decydują o wartościach odczytanych z nomogramów, co wymaga dalszych badań i analiz.

#### 4. Podsumowanie

Przedstawione w artykule metody statystyczne badania danych wyjściowych, jakie są podstawą przyjęcia określonych wartości parametrów projektowych, powinny wejść na stałe do procedur stosowanych w obliczeniach inżynierskich. Należy przy tym dążyć do ograniczenia do minimum stosowania wskaźników jednostkowych, które mogą opisywać jedynie średnie warunki pracy oczyszczalni. Natomiast nie powinny być one stosowane do wymiarowania obiektów technologicznych. Uzasadnione jest też prowadzenie dalszych badań nad opracowaniem optymalnej strategii oszacowania parametrów projektowych, w zależności od liczebności oraz właściwości statystycznych wyjściowego zbioru danych. Szczególnie przydatne w tych badaniach mogą być modele symulacyjne, takie jak np. wykorzystana w niniejszej pracy metoda Monte-Carlo.

#### Literatura

1. ATV-Regelverk-Abwasser-Arbeitsblatt A 131: Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen ab 5000 Einwohnerwerten, 1991.
2. Bever J., Stein A., Teichman A.: Zaawansowane metody oczyszczania ścieków, Wydaw. Projprzem-EKO, Bydgoszcz 1997, s. 163-173.
3. Devore J.L.: Probability and statistics for engineering and sciences, Brooks/Cole Publ. Co., Pacific Grove, California 1991, s. 241.

#### APPLICATION OF STATISTICAL METHODS IN DESIGN OF WASTEWATER TREATMENT PLANTS

##### Abstract

In the process of designing wastewater treatment plant engineer very often has to deal with decision-making problems, starting from selection of reliable computational parameters for technological calculations and ending with acceptance of optimum designing variant. In the paper,

various statistical methods that can be used in the analysis and evaluation of preliminary data describing inflow to the wastewater treatment plant are presented. Aim of this analysis is to estimate the most accurate design parameters. For the verification of research results Monte-Carlo simulation was used. Presented work is part of research grant S/WBiŚ/22/08 from Białystok University of Technology.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*



Elżbieta BEZAK-MAZUR

Dagmara ADAMCZYK

Politechnika Świętokrzyska

## BADANIE ADSORPCJI BŁĘKITU METYLOWEGO NA WĘGLU AKTYWNYM

W pracy podjęto temat wykorzystania procesów sorpcyjnych do usuwania barwników ze ścieków tekstylnych. Wykorzystano badania modelowe na roztworach wybranego barwnika – błękitu metylowego. Barwnik adsorbowano na węglu aktywnym WDex świeżym i regenerowanym. Zauważono, że użycie węgla regenerowanego przy zastosowaniu odczynnika Fentona nie pogorszyło właściwości sorpcyjnych tegoż węgla.

### 1. Wprowadzenie

Ścieki pochodzące z przemysłu, rolnictwa i gospodarstw domowych trafiają do różnego rodzaju zbiorników wodnych, tj. rzek, jezior oraz morza. Jednym ze stałych źródeł zanieczyszczeń środowiska jest proces barwienia stosowany w przemyśle tekstylnym. Barwniki można sklasyfikować na kilka grup, np. kwasowe, zasadowe, bezpośrednie, siarkowe, dyspersyjne i reaktywne. Barwniki syntetyczne są używane na dużą skalę, m.in. w przemyśle papierniczym i skórzanym, technologii produkcji żywności, rolnictwie, farbowaniu włosów. Barwniki należą do związków trudno biodegradowalnych i kancerogennych, dlatego też ich usuwanie powinno się odbywać w etapach wcześniejszych, tj. zanim dopłyną do zbiorników wodnych [4, 7].

Do dziś nie odkryto jednej najskuteczniejszej metody usuwania niebiodegradowalnych i nadających kolor barwników. Powołując się na źródła literaturowe, można wymienić kilka metod usuwania barwników ze ścieków tekstylnych, tj. metody biologiczne (osad aktywny, grzyby), fizykochemiczne (koagulacja – flokulacja, za pomocą membran, flotacja, elektroliza, adsorpcja), chemiczne (chlorowanie, ozonowanie, nowoczesne techniki utleniania, wymiana jonowa), mechaniczne (sedymentacja, filtracja, wirowanie) [5, 10, 12].

Opierając się na doniesieniach literaturowych o możliwości wykorzystania węgla aktywnych jako sorbentu [9, 11], podjęte zostały badania modelowe sorpcji wybranych barwników na węglu WDex. W pracy [2] zostały zbadane możli-

wości sorpcji zieleni naftolowej B, natomiast w niniejszym artykule podjęto badania adsorpcji błękitu metylowego.

Celem badań było sprawdzenie właściwości sorpcyjnych węgla aktywnego WDex świeżego i regenerowanego, na którym adsorbowany był barwnik – błękit metylowy (C.I. 42780). Regeneracji zużytego węgla WDex dokonano za pomocą odczynnika Fentona.

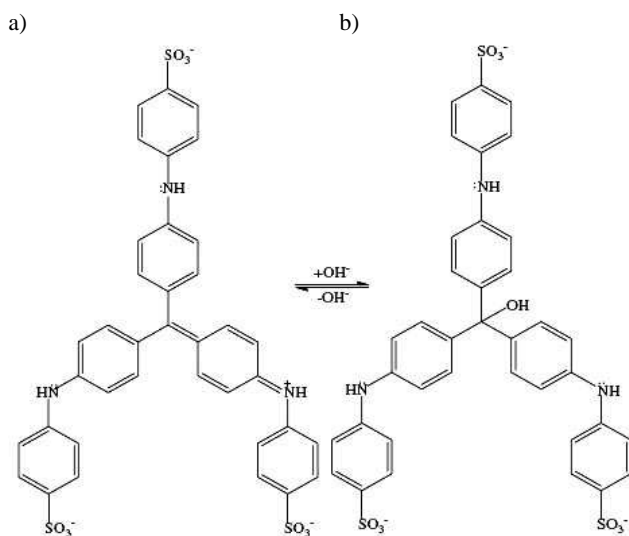
## 2. Materiał i metody badań

### 2.1. Charakterystyka węgla aktywnego

W eksperymencie został użyty świeży węgiel aktywny WDex, wyprodukowany przez firmę Gryfskand, wykorzystywany m.in. do oczyszczania wody. Według źródła literaturowego [3] zdolności sorpcyjne tego węgla, tj. powierzchnia właściwa ( $1050 \text{ m}^2/\text{g}$ ), objętość porów ( $1,20 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) oraz liczba jodowa ( $943 \text{ mg/g}$ ), wskazują, że może on być doskonałym sorbentem.

### 2.2. Charakterystyka błękitu metylowego

Błękit metylowy (Acid Blue 93) należy do barwników triaminotrifenylometanowych. Wzór sumaryczny tego barwnika jest następujący:  $\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_3$ . Jest on związkiem łatwo rozpuszczalnym w wodzie, natomiast słabo rozpuszczalnym w etanolu. Barwik ten w zależności od środowiska (pH) przyjmuje postać zasadową albo kwasową, co zaprezentowano na rys. 1.



Rys. 1. Kwasowa (a) i zasadowa forma (b) błękitu metylowego

### 2.3. Przebieg eksperymentu

#### Adsorpcja na świeżym węglu aktywnym

W kolbach stożkowych umieszczono świeży węgiel aktywny WDex (odpowiednio 0,2 g; 0,5 g; 1 g; 1,5 g; 2 g). Następnie do kolb zadano 100 cm<sup>3</sup> roztworu barwnika – błękitu metylowego o stężeniu 200 mg/dm<sup>3</sup> i całość wytrząsano przez 6 godz. Po tym czasie rozdzielono fazy, tj. roztwór barwnika i zużyty sorbent. Węgiel aktywny WDex został następnie przemyty wodą destylowaną i wysuszony w suszarce.

#### Adsorpcja na regenerowanym węglu aktywnym

Węgiel aktywny WDex po procesie adsorpcji został poddany procesowi regeneracji za pomocą odczynnika Fentona, który został przyrządzony w następujący sposób: do zlewki o pojemności 1 dm<sup>3</sup> wiano wodę destylowaną, dodano do niej stężony kwas siarkowy (VI), tak aby pH wynosiło 3, następnie dodano 10 cm<sup>3</sup> roztworu FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O (co odpowiadało ilości jonów żelaza 9,27 mg) i 1,5 cm<sup>3</sup> nadtlenu wodoru. Węgiel aktywny WDex zadano przygotowanym w opisany sposób roztworem odczynnika Fentona (500 ml), a następnie mieszano przez 15 min. Węgiel aktywny został przepłukany wodą destylowaną i raz jeszcze poddany procesowi regeneracji. Przygotowany węgiel aktywny ponownie użyto do przeprowadzenia adsorpcji błękitu metylowego na węglu aktywnym. Cykl adsorpcja–regeneracja powtórzono 10-krotnie.

#### Oznaczanie stężenia barwnika

Stężenie błękitu metylowego oznaczano metodą spektrofotometryczną, za pomocą spektrofotometru UV/VIS Marcel Media. W pierwszej kolejności zarejestrowano widmo z maximum przy długości fali  $\lambda = 591$  nm. Próbkę barwnika po sorpcji pobierano pipetą z kolby stożkowej do plastikowej kuwety, następnie umieszczano je w spektrofotometrze. Na monitorze komputera odczy-

Tabela 1. Zmiana parametrów węgla w czasie eksperymentu

Węgiel	Masa
Świeży	15,001
Po I regeneracji	13,786
Po II regeneracji	13,002
Po III regeneracji	12,786
Po IV regeneracji	12,234
Po V regeneracji	11,656
Po VI regeneracji	11,079
Po VII regeneracji	10,541
Po VIII regeneracji	10,328
Po IX regeneracji	10,141
Po X regeneracji	10,019

tano stężenie barwnika, mierzone przy wcześniej ustalonej długości fali, czyli  $\lambda = 591 \text{ nm}$ .

### Zmiana parametrów węgla w czasie eksperymentu

W trakcie eksperymentu sprawdzano, jak procesy adsorpcji i regeneracji wpływają na masę węgla. Zauważono, że z masy początkowej 15,001 g po 10 regeneracjach zostało 10,019 g węgla. Przebieg ubytku węgla przedstawiono w tab.1.

### 3. Wyniki i dyskusja

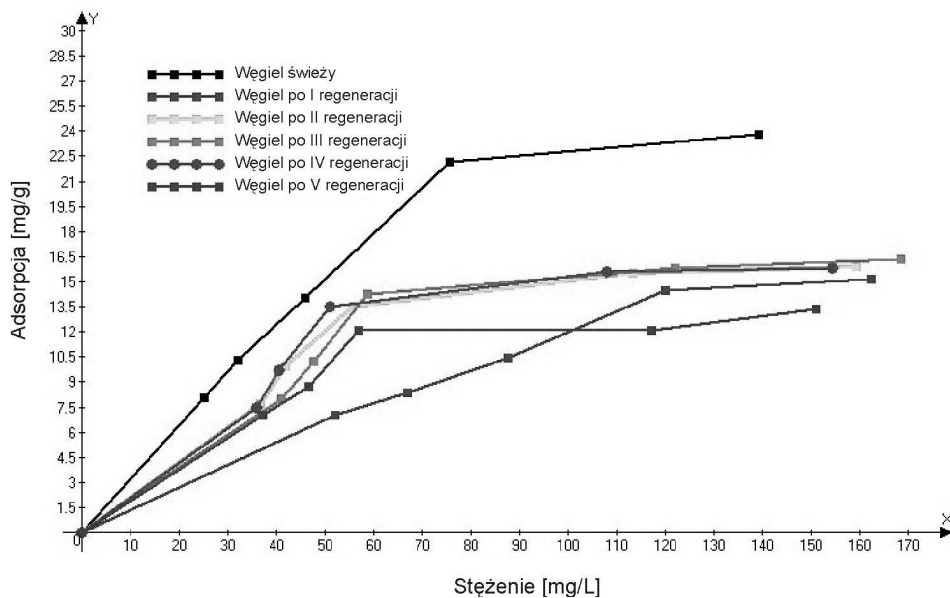
W pierwszym etapie badań obliczono adsorpcję właściwą, korzystając ze wzoru [8]:

$$A = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m_c} \quad (1)$$

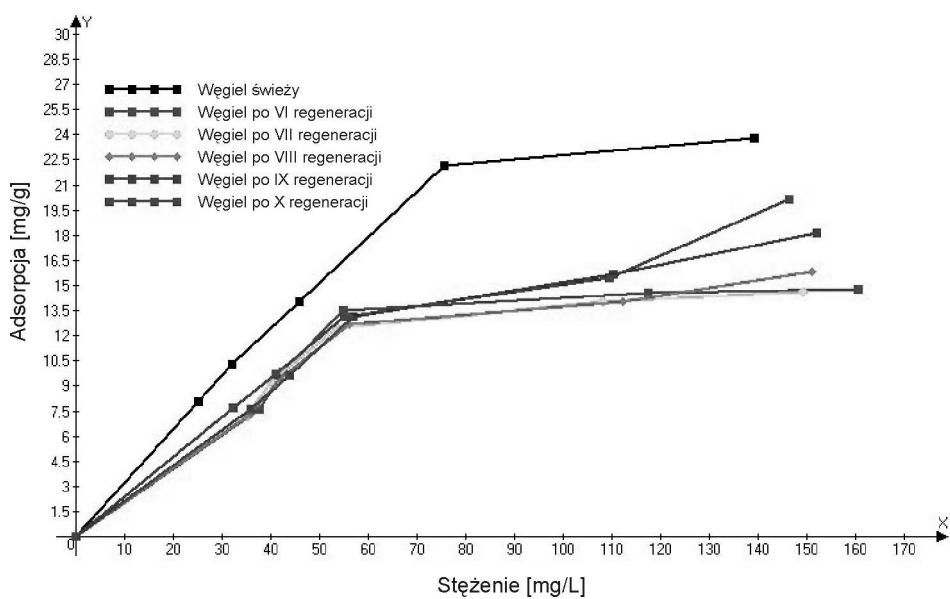
gdzie:  $A$  – adsorpcja,  
 $C_0, C_i$  – stężenie początkowe i równowagowe błękitu metylowego,  
 $V$  – objętość roztworu,  
 $m_c$  – masa suchego węgla aktywnego.

Na podstawie wyników adsorpcji właściwej zostały wykreślone izotermy sorpcji (rys. 2. i 3.). Rysunek 2. przedstawia zależność adsorpcji od stężenia błękitu metylowego dla węgla świeżego i węgla od I do V regeneracji. W przypadku świeżego węgla WDex uzyskano najwyższą wartość adsorpcji właściwej wynoszącą 23,77 mg/g. Jednakże zdolności sorpcyjne węgla po regeneracji odczynnikami Fentona były zdecydowanie niższe. Po I regeneracji uzyskano wartości adsorpcji wynoszące 15,13 mg/g (rys. 2.), a po kolejnych regeneracjach: II – 15,92 mg/g, III – 16,36 mg/g, IV – 15,80 mg/g, V – 13,36 mg/g. Rysunek 3. przedstawia izotermy sorpcji dla węgla świeżego i węgla po kolejnych regeneracjach, gdzie wielkości adsorpcji właściwej wyniosły: VI – 14,77 mg/g, VII – 14,66 mg/g, VIII – 15,79 mg/g, IX – 18,15 mg/g, X – 20,14 mg/g.

Zauważono, że po regeneracjach od I do VIII adsorpcja była zdecydowanie mniejsza niż po sorpcji na węglu świeżym. Przyczyną takich wyników mogła być obecność popiołów w porach węgla aktywnego. W trakcie przeprowadzania kolejnych regeneracji popioły zostały wypłukane z porów, dodatkowo grupy funkcyjne uległy utlenieniu, dlatego zauważono, że po regeneracji IX i X adsorpcja zdecydowanie wzrosła do 18,15 mg/g i 20,14 mg/g. Podobnie jak w poprzedniej publikacji, odnotowano ubytek masy wzrastający z krotnością regeneracji (tab. 1.). Po dziesięciu regeneracjach z ilości wyjściowej sorbentu 15,001 g pozostało 10,019 g, co stanowi 66,79%. Tak duży ubytek masy uniemożliwił przeprowadzenie kolejnych procesów regeneracji.



Rys. 2. Izotermi sorpcji błękitu metylowego na świeżym oraz regenerowanym (I-V) węgla aktywnym W Dex



Rys. 3. Izotermi sorpcji błękitu metylowego na świeżym oraz regenerowanym (VI-X) węgla aktywnym W Dex

W kolejnym etapie badań podjęto próbę dopasowania modelu adsorpcji spełniającego otrzymane doświadczalnie izotermy. Do analizy izoterm adsorpcji stosuje się dwa modele, tj. równanie Freundlicha (2) i równanie Langmuira (3) [1, 6]. Równanie Langmuira można przedstawić w postaci:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{a_m \cdot k} + \frac{1}{a_m} \cdot C \quad (2)$$

gdzie:  $C$  – stężenie barwnika w roztworze,  
 $A$  – adsorpcja,  
 $k$  – stała nawiązująca do ciepła adsorpcji,  
 $a_m$  – powierzchnia zaadsorbowana.

Model Freundlicha przedstawia się wzorem:

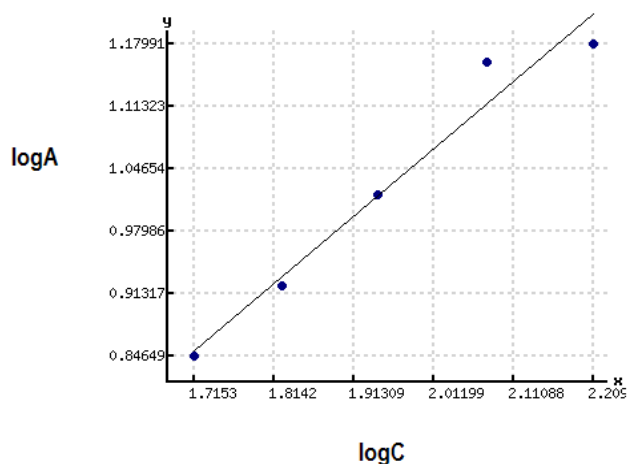
$$A = k \cdot C^{1/n} \quad (3)$$

gdzie:  $A$  – adsorpcja,  $C$  – stężenie,  $k$  – stała Freundlicha,  $1/n$  – wykładnik Freundlicha,

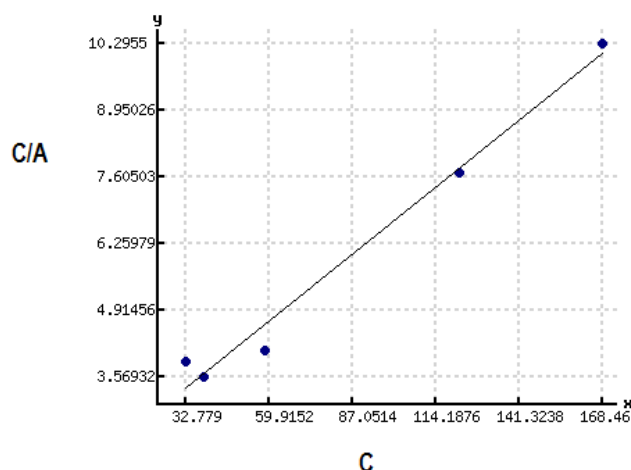
lub w postaci logarytmicznej:

$$\log a = \log k + \frac{1}{n} \log C \quad (4)$$

Na rysunku 4. umieszczono przykładową izotermę Freundlicha dla węgla aktywnego WDex po I regeneracji, natomiast na rys. 5. przykładową izotermę Langmuira dla węgla aktywnego WDex po III regeneracji.



Rys. 4. Izoterma Freundlicha dla węgla aktywnego WDex po I regeneracji



Rys. 5. Izoterma Langmuira dla węgla aktywnego WDex po III regeneracji

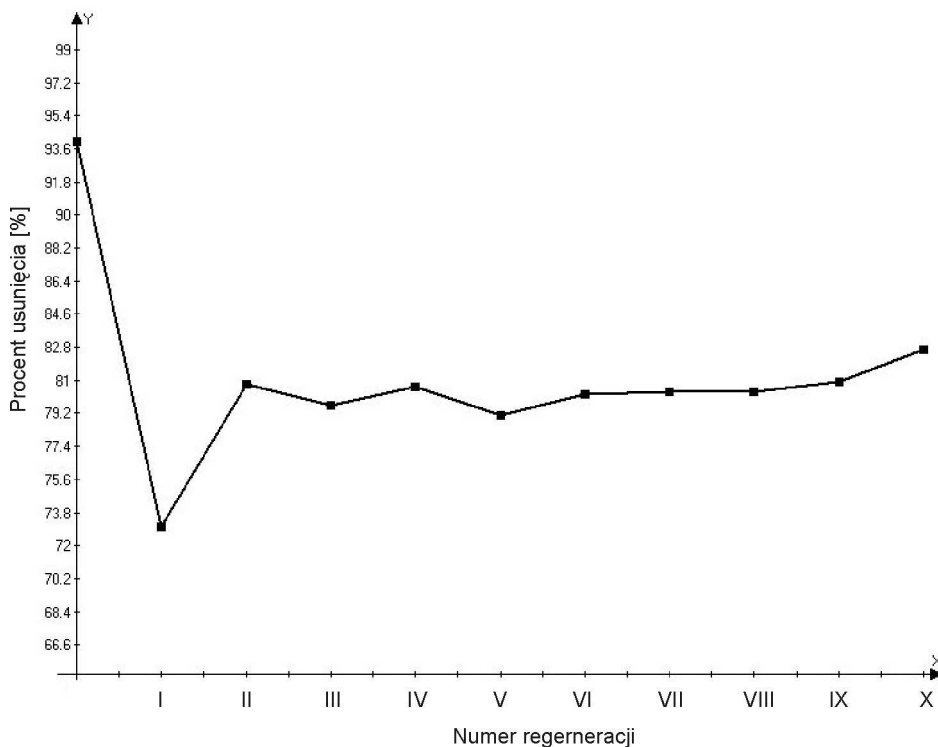
Parametry modelu, otrzymane w wyniku analizy regresji liniowej, wraz ze współczynnikiem korelacji ( $r^2$ ) zestawiono w tab. 2. Analizując dane przedstawione w tab. 2., można zauważyć, że oba modele stanowią opis danych eksperymentu, przy czym wartości współczynnika  $r^2$  dla izoterm sorpcji na świeżym węglu wskazują na lepsze dopasowanie modelu Langmuira. Dla węgla świeżego i węgla po I i X regeneracji lepsze dopasowanie było modelu Freundlicha, natomiast dla pozostałych lepiej przedstawiał się model Langmuira.

Tabela 2. Współczynniki równania Freundlicha i Langmuira dla adsorpcji błękitu metylowego na badanych węglach aktywnych

Węgiel aktywny	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira		
	$k$	$n$	$r^2$	$a_m$	$k$	$r^2$
Świeży	1,07	1,52	0,921	41,67	0,011	0,897
Po I regeneracji	0,40	1,38	0,962	38,46	0,004	0,836
Po II regeneracji	2,08	2,39	0,815	20,83	0,023	0,965
Po III regeneracji	2,79	2,78	0,819	20,41	0,028	0,982
Po IV regeneracji	2,37	2,54	0,780	20,41	0,027	0,964
Po V regeneracji	2,32	2,81	0,769	16,39	0,028	0,969
Po VI regeneracji	2,90	2,98	0,748	17,85	0,034	0,976
Po VII regeneracji	1,76	2,28	0,783	20,00	0,020	0,944
Po VIII regeneracji	1,56	2,13	0,834	22,22	0,017	0,945
Po IX regeneracji	1,20	1,81	0,909	28,57	0,012	0,948
Po X regeneracji	1,16	1,76	0,937	31,25	0,011	0,919

Sorpcję barwnika opisano także za pomocą procentu usunięcia (rys. 6). Jak wynika z rys. 6., najniższy procent usunięcia barwnika z roztworu wodnego

otrzymano po I regeneracji i wyniósł on tylko 73%, najwyższy zaś procent usunięcia był dla węgla świeżego i wyniósł 94%. Dodatkowo zauważono, że od regeneracji VII wzrastał procent usunięcia, co było spowodowane zwiększeniem adsorpcji i modyfikacją powierzchni węgla aktywnego WDex.



Rys. 6. Procent usunięcia błękitu metylowego dla świeżego i zregenerowanego węgla

#### 4. Podsumowanie

Wyniki przedstawionych badań modelowych wskazują, że adsorpcja na węglu aktywnym WDex może być skuteczną metodą usuwania barwników. Dodatkowo węgiel aktywny może być poddany procesowi regeneracji. Dobre wyniki sorpcji uzyskano dla węgla świeżego (23,77 mg/g), jak i dla węgla po regeneracji, chociaż w miarę regeneracji zmniejszał się procent sorpcji spowodowany działaniem odczynnika Fentona, który powoduje utlenienie zaadsorbowanej substancji i matrycy węglowej oraz zmianę właściwości węgla. Niekorzystnym zjawiskiem towarzyszącym sorpcji na regenerowanym węglu jest ubytek masy sorbentu, który po dziesięciu regeneracjach wyniósł prawie 67%.



**Literatura**

1. Al-Degs Y. et.al.: Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, PII: S0043-1354, (99), 00200-6.
2. Bezak-Mazur E. i in.: Badanie adsorpcji barwników na węglach aktywnych, mat. konf. „Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych”, t. 4, Zielona Góra 2010, s. 297-304.
3. Dąbek L. i in.: Utlenianie zanieczyszczeń organicznych zaadsorbowanych na węglach aktywnych, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 41, 2009.
4. Forgacs E. et.al.: Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, Environment International, no 30, 2004, s. 953-971.
5. Gupta V.K. et.al.: Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, Journal of Environmental Management, no 90, 2009, s. 2313-2342.
6. Hameed B.H.: Adsorption of methylene blue onto bamboo based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies, Journal of Hazardous Materials, no 141, 2007, s. 819-825.
7. Iqbal M.J. et.al.: Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal, Journal of Hazardous Materials, no B139, 2007, s. 57-66.
8. Kumar A., Vasauth K.: Removal of methylene blue by mango seed kernel powder, Biochemical Engineering Journal, no 27, 2005, s. 83-93.
9. Minguang D.: Mechanism of Adsorption for Dyes on Activated Carbon, Journal of Colloid and Interface Science, no 198, 1998, s. 6-10.
10. Robinson J. et.al.: Remediation of dyes in textile effluents: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, Biotechnology Research Group, University of Ulster, Bioresource technology, vol. 77(3), 2001, s. 247-255.
11. Tamai H. et.al.: Dye adsorption on mesoporous activated carbon fiber obtained from pitch containing yttrium complex, Carbon, no 37, 1999, s. 983-989.
12. Zollinger H.: Color chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments, Wiley-VCH, Weinheim 1991.

*Praca została wykonana w ramach projektu KBN NN205 1993 33 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.*

**INVESTIGATION OF METHYL BLUE ADSORPTION  
ON ACTIVATED CARBON****Abstract**

The aim of work was to investigate sorption processes to remove dyes from sludges. Model experiment was made on aqueous solutions of chosen dye – Methyl blue. Dye from aqueous solution was investigated on fresh and regenerated activated carbon. It was noticed, that the use of regenerated active carbon by Fenton reaction didn't influence on adsorption.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*



Gabriel BOROWSKI  
Politechnika Lubelska

## **SYMULACJA ROZKŁADU STOPNIA ZAGĘSZCZENIA W PROCESIE SCALANIA MATERIAŁÓW DROBNOZIARNISTYCH Z UŻYCIEM METODY ELEMENTÓW SKOŃCZONYCH**

W publikacji przedstawiono wyniki symulacji rozkładu gęstości materiałów drobnoziarnistych podczas scalania w matrycy zamkniętej. Porównano dwa warianty procesu formowania brykietów przebiegające w różnych warunkach tarcia zewnętrznego. Do symulacji komputerowej wykorzystano model Druckera-Pragera Cap zaimplementowany w programie obliczeniowym metodą elementów skończonych ABAQUS wersja 6.6. Model ten skalibrowano, wykorzystując wyniki badań doświadczalnych uzyskane podczas scalania w walcowej matrycy zamkniętej próbek odpadów poszlifierskich z obróbki stali. Stwierdzono, że modyfikacja warunków smarowania powierzchni wewnętrznej matrycy oddziałuje na stopień zagęszczenia materiału w brykietach. Wyniki analizy numerycznej stopnia zagęszczenia wykazały dobre dopasowanie zastosowanego modelu oraz dużą zgodność z wynikami wcześniejszych badań doświadczalnych brykietowania odpadów.

### **1. Wprowadzenie**

Powszechnie stosowaną metodą zagęszczania surowców drobnoziarnistych, w tym odpadowych, jest scalanie w prasach stemplowych i walcowych. W procesie scalania, wywierając odpowiedni nacisk, materiałom tym nadaje się postać kawałkową, określoną kształtem matrycy formującej. Uzyskane wyroby nazywane są brykietami. Brykietowanie prowadzi się w temperaturach otoczenia (na zimno) lub podwyższonych (na gorąco). Brykiety powinny spełniać wymogi potencjalnych odbiorców i posiadać odpowiednie właściwości chemiczne, fizyczne oraz mechaniczne.

Właściwości mechaniczne brykietów zależą od sposobu przygotowania mieszanek, typu i kształtu narzędzi formujących, zastosowanych nacisków prasy, tarcia zewnętrznego oraz wewnętrznego i innych czynników. Uzyskana dobra odporność brykietów powinna być zachowana w dłuższym okresie przechowywania [1].

Rozwój metod komputerowego wspomaganie projektowania i wytwarzania wyrobów pozwala uprościć i przyspieszyć dobór parametrów scalania, zaprojektować matrycę formującą, a także określić rozkład stopnia zagęszczenia, wielkości naprężeń wewnętrznych oraz miejsca powstawania mikropęknięć i innych wad struktury. Szczególnie przydatne jest zastosowanie metody elementów skończonych (MES). Umożliwia ona symulację zjawisk i procesów w warunkach odpowiadających rzeczywistym, przynosząc poprawę jakości, obniżenie kosztów produkcji oraz zwiększenie zainteresowania gospodarczym wykorzystaniem brykietów.

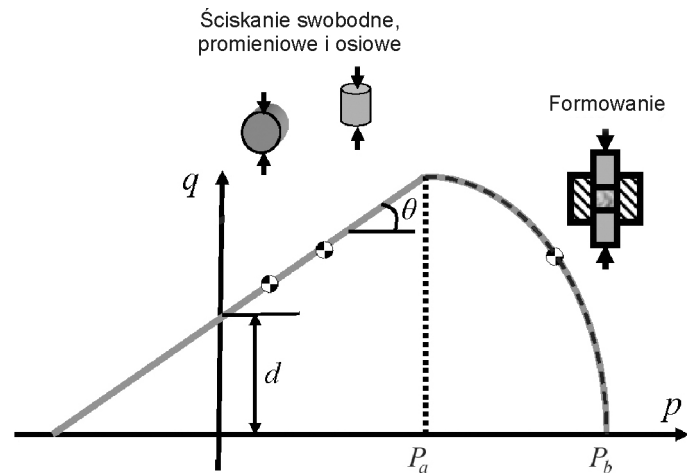
## 2. Modele scalania materiałów drobnoziarnistych

Mechanizm scalania materiałów drobnoziarnistych charakteryzuje znaczna niejednorodność parametrów fizycznych, takich jak siły, naprężenia, tarcie itp. Istotny jest więc dobór właściwego modelu matematycznego umożliwiającego odwzorowanie rzeczywistego ośrodka ziarnistego. Proces doboru obejmuje opracowanie ekwiwalentnego modelu dyskretnego (obliczeniowego) [5].

Do opracowania modeli scalania materiałów sypkich wykorzystuje się metodę elementów dyskretnych (ang. *discrete element modelling* – DEM) [2]. Cząstki materiałów przedstawia się w formie definiowanych obiektów geometrycznych. Ze względów praktycznych preferowane są sfery lub aglomeraty sfer. Same cząstki uznaje się za sztywne i nie mogą one na siebie nachodzić. Metodę tę wykorzystano do modelowania procesu scalania materiałów drobnoziarnistych, z uwzględnieniem różnorodności wymiarów poszczególnych ziaren substancji, ich kształtu oraz wzajemnego oddziaływania [3]. Niedogodnością tej metody jest bardziej czasochłonna obróbka wyników symulacji w porównaniu z innymi metodami modelowania [6].

Do opisu scalania materiałów ziarnistych stosowany jest też model Gursona [4]. Założeniem modelu jest istnienie w materiale porowatości, wyrażonej udziałem objętościowym pustek, oraz inicjacja nowych pustek w procesie odkształcenia. Model ten często stosowany jest do rozwiązywania zagadnień oddziaływania cząstek w strukturach o znacznym zagęszczeniu, zakładając kulisty kształt pojedynczego ziarna. Mniej przydatny jest on w strukturach o większej porowatości.

Obecnie często stosowany jest model Druckera–Pragera Cap (DPC), powstały w wyniku modyfikacji modelu Mohra–Coulomba. Model DPC reprezentuje sprężysto-plastyczny stan odkształceń w procesie zagęszczania z uwzględnieniem tarcia wewnętrznego poszczególnych ziaren substancji. Model ten wykorzystano do symulacji scalania w matrycy zamkniętej tlenków wolframu oraz innych materiałów drobnoziarnistych z obróbki metali [9]. W modelu DPC wartości odkształceń sprężysto-plastycznych zależą od stopnia zagęszczenia ośrodka (rys. 1.).



Rys. 1. Obszar zastosowań modelu matematycznego Druckera–Pragera Cap:  $p$  – nacisk stempla,  $q$  – naprężenia normalne,  $d$  – naprężenia styczne,  $P_a$  – granica sprężystości,  $P_b$  – granica plastyczności,  $\theta$  – kąt tarcia; na podstawie [9]

Przebieg krzywej odkształceń przedstawia zależność liniowa w pierwszej fazie, co odpowiada warunkom ściskania swobodnego, oraz zależność eliptyczną w drugiej fazie dla warunków ściskania w matrycy zamkniętej. Druga część przedstawionego wykresu reprezentuje zatem przebieg odkształceń plastycznych materiałów sypkich scalanych w prasach do brykietowania z zastosowaniem matrycy zamkniętej. Opisana jest ona następującą zależnością:

$$F_C = \sqrt{(p - P_a)^2 + (Rq)^2} - R(d + P_a \tan(\theta)) = 0 \quad (1)$$

gdzie:  $p$  – nacisk stempla,  
 $q$  – naprężenia normalne,  
 $d$  – naprężenia styczne,  
 $P_a$  – granica sprężystości,  
 $\theta$  – kąt tarcia,  
 $R$  – współczynnik rozbieżności ( $0,0 < R < 1,0$ ).

Granice sprężystości  $P_a$  oblicza się z równania:

$$P_a = \frac{P_b - Rd}{1 + R \tan(\theta)} \quad (2)$$

gdzie  $P_b$  – granica plastyczności.

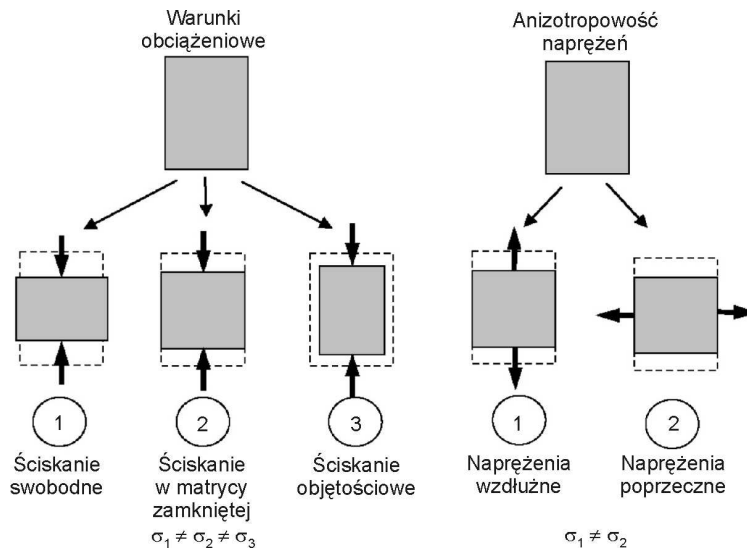
W przypadku niewielkich nacisków jednostkowych odkształcenia plastyczne materiału sypkiego można opisać zależnością liniową Mohra–Coulomba:

$$F_s = q - p \tan(\theta) - d \quad (3)$$

gdzie  $F_s$  – nacisk jednostkowy.

W przedstawionym modelu DPC występują cztery współczynniki równania (zmiennie), które wyznacza się na podstawie pomiarów doświadczalnych [7, 8]. Istotnym czynnikiem wpływającym na wyniki modelowania jest anizotropowość materiałów. W przypadku brykietowania w matrycy zamkniętej wykazano, że anizotropowy charakter mają m.in. naprężenia wewnętrzne [4]. Eksperyment polegał na wytwarzaniu próbek o kształcie walcowym z materiałów o różnej podatności na scalanie – o ziarnach miękkich podatnych na brykietowanie oraz ziarnach twardych trudno poddających się brykietowaniu. Przeprowadzono testy ściskania próbek oraz określono wartości naprężeń wzdłużnych i poprzecznych względem osi brykietu.

Wykazano, że w przypadku materiałów o ziarnach miękkich wartości naprężeń wzdłużnych są mniejsze w porównaniu z wartościami naprężeń poprzecznych. W materiałach o ziarnach twardych obserwowano odwrotną zależność. W obu przypadkach naprężenia były funkcją stopnia zagęszczenia, przy czym w materiale podatnym na brykietowanie anizotropowość zwiększała się wraz ze wzrostem zagęszczenia, w materiałach zaś niepodatnych zwiększała się ich izotropowość. W procesie scalania rozkład naprężeń wewnętrznych szczególnie



Rys. 2. Zależność naprężeń od warunków obciążeniowych oraz anizotropowości, na podstawie [7]

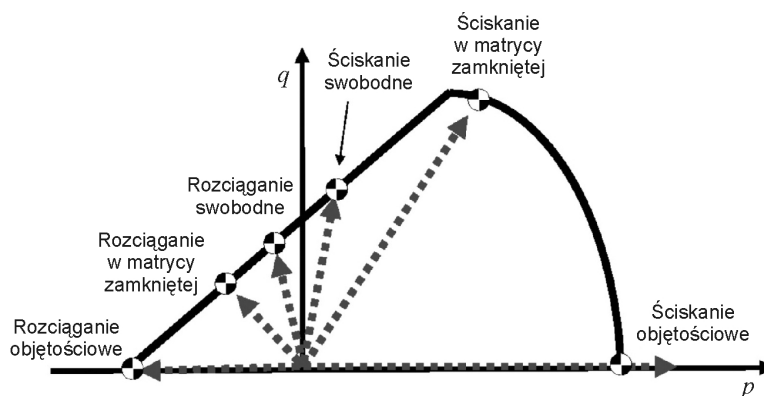
zależy zatem od rodzaju i właściwości materiału, a nie tylko od kształtu i ułożenia ziaren. Na rysunku 2. pokazano charakter naprężeń w zależności od warunków obciążeniowych oraz anizotropowości.

W opracowanej niedawno metodzie modelowania z wykorzystaniem struktur wieloelementowych (*Multi-Particle Finite Element Method*) pod uwagę brano są tylko istotne właściwości materiałów sypkich, np. tarcie wewnętrzne między ziarnami [9]. Metoda ta polega na utworzeniu siatki elementów skończonych dla pojedynczych ziaren rozpatrywanej substancji. Wykorzystując metodę tę, można uwzględnić zarówno właściwości mechaniczne poszczególnych ziaren, jak i zjawiska kontaktowe zachodzące na ich powierzchni. Metoda przydatna jest do symulacji zjawisk deformacji struktury wewnętrznej w przypadku znacznego zagęszczenia materiału drobnoziarnistego.

### 3. Dobór parametrów modelowania

Do symulacji metodą elementów skończonych wykorzystano program ABAQUS wersja 6.6. W programie zaimplementowane są powszechnie stosowane modele matematyczne wykorzystywane w różnych procesach inżynierskich, w tym model Druckera–Pragera Cap, zastosowany do odwzorowania procesu brykietowania wybranego rodzaju materiału, którym był odpad ze szlifowania wyrobów stalowych.

Program ABAQUS umożliwia symulację zjawisk statycznych i dynamicznych. Ze względu na to, że proces zagęszczenia charakteryzuje niejednorodność właściwości fizycznych właściwe jest wykorzystanie równań opisujących zjawiska dynamiczne, czyli wybranie wariantu Explicit. Zdefiniowany obszar modelowania obejmował sześćoosiowy stan odkształceń, tj.: rozciąganie i ściskanie swobodne, rozciąganie i ściskanie nieswobodne (objętościowe) oraz rozciąganie i ściskanie osiowe w matrycy zamkniętej (rys. 3.).



Rys. 3. Obszar modelowania ze względu na warunki obciążeniowe

Parametry modelu DPC dobrano na podstawie wcześniejszych badań eksperymentalnych [1]. Wykorzystano prasę stemplową wraz z matrycą formującą umożliwiającą uzyskanie walcowych brykietów o średnicy 30 mm. Ujednorodniony materiał poddawano do komory matrycy i ściskano poprzez przemieszczanie górnego stempla prasy o wartość ok. 20 mm z położenia początkowego wynoszącego 40 mm od powierzchni stempla dolnego. Dla każdej próbki określono stopień zagęszczenia materiału oraz inne właściwości materiałowe niezbędne do skalibrowania modelu (tab. 1.). Ponadto obliczono stopień zagęszczenia w zależności od warunków tarcia zewnętrznego – bez smarowania oraz ze smarowaniem powierzchni wewnętrznych narzędzi formujących (tab. 2.).

Tabela 1. Określenie współczynników modelu matematycznego

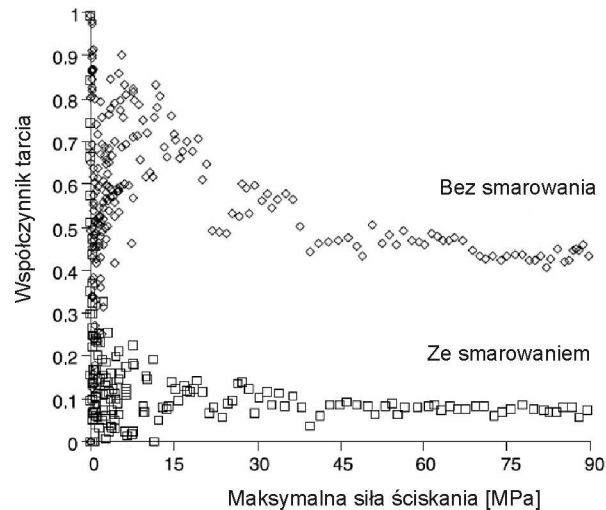
Stopień zagęszczenia	Moduł Younga $E$ [Pa]	Współczynnik Poissona $\nu$ [-]	Naprężenia styczne $d$ [Pa]	Kąt tarcia $\theta$ [°]	Współczynnik rozbieżności $R$ [-]	Granica plastyczności $P_b$ [Pa]
1,60	4,50E + 07	0,016	2,68E + 04	54,4	0,270	6,09E + 05
1,80	1,77E + 08	0,035	7,23E + 05	68,8	0,312	4,03E + 06
2,00	4,82E + 08	0,061	1,16E + 06	68,3	0,586	1,07E + 07
2,20	1,05E + 09	0,094	3,12E + 06	68,0	0,640	2,05E + 07
2,40	2,06E + 09	0,136	5,85E + 06	68,1	0,690	3,58E + 07
2,60	3,71E + 09	0,187	1,05E + 07	67,4	0,789	6,47E + 07
2,80	6,32E + 09	0,250	1,86E + 07	66,5	0,907	1,28E + 08

Tabela 2. Pomiary doświadczalne dla wybranej partii próbek

Numer próbki	Przemieszczenie stempla [mm]	Stopień zagęszczenia [-]	Warunki tarcia
1	20,4	2,39	bez smarowania
2	19,7	2,24	bez smarowania
3	18,9	2,04	bez smarowania
4	18,1	1,89	bez smarowania
5	17,6	1,78	bez smarowania
6	20,6	2,41	ze smarowaniem
7	19,7	2,24	ze smarowaniem
8	18,9	2,04	ze smarowaniem
9	18,2	1,91	ze smarowaniem
10	17,6	1,78	ze smarowaniem



Wykorzystano też wyniki badań innych autorów [5] dotyczące wpływu oporów tarcia na maksymalną siłę ściskania w prasie stempłowej (rys. 4.). Stwierdzono, że wartość nacisków jednostkowych prasy istotnie zależy od warunków tarcia w procesie brykietowania.

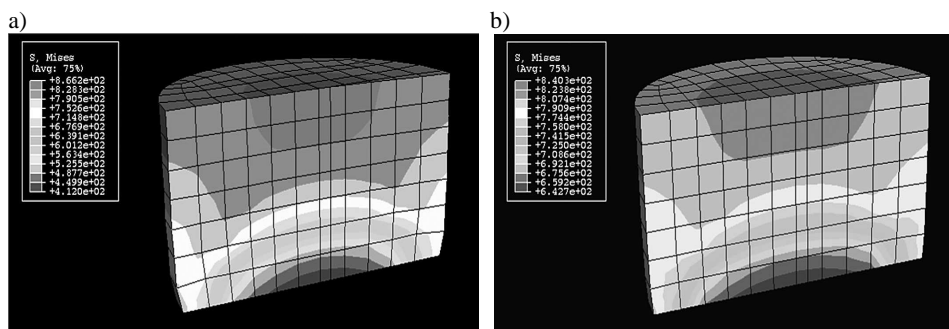


Rys. 4. Wpływ oporów tarcia na maksymalną siłę ściskania w prasie stempłowej, na podstawie [5]

Do przeprowadzenia symulacji komputerowej wybrano siatkę typu C3D8R zastosowaną dla połowki elementu ze względu na jego symetrię. Założono, że powierzchnia stempli dociskowych jest sztywna, a odkształcenia zachodzą tylko w materiale drobnoziarnistym. Górny stempel przemieszcza się z prędkością  $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , dolny jest zaś nieruchomy. Gęstość właściwa materiału wynosiła  $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

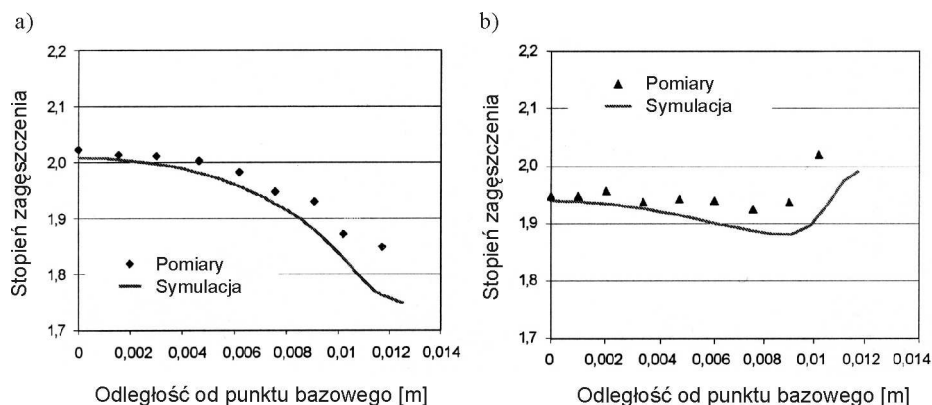
#### 4. Analiza wyników badań

Wyniki symulacji rozkładu stopnia zagęszczenia w zależności od warunków tarcia na powierzchniach narzędzi formujących przedstawiono na rys. 5. Stwierdzono, że brykiety formowane z niższymi oporami tarcia charakteryzuje bardziej jednorodna struktura wewnętrzna. Zagęszczenie struktury wewnętrznej brykietów przebiega warstwowo – większe jest przy powierzchni stempla górnego i w środku przekroju, mniejsze zaś na brzegach i przy powierzchni stempla dolnego. Stwierdzono również, że zmniejszenie oporów tarcia w naczyniu formującym umożliwia zastosowanie niższych nacisków prasy podczas wytwarzania brykietów o określonym stopniu zagęszczenia. Znaczne przemieszczanie się warstw materiału drobnoziarnistego podczas brykietowania obserwowano zarówno dla małych, jak i dużych wartości tarcia zewnętrznego.



Rys. 5. Symulacja stopnia zagęszczenia brykiety: a) w naczyniu formującym bez smarowania, b) w naczyniu formującym z zastosowaniem smarowania

Uzyskane wyniki symulacji poddano weryfikacji doświadczalnej. W tym celu wykonano pomiary mikrotwardości powierzchni przekroju poprzecznego brykiety. Stwierdzono dużą zgodność wyników symulacji z uzyskanymi pomiarami. Na rysunku 6. porównano otrzymane wyniki, potwierdzając dobre dopasowanie zastosowanego modelu matematycznego.



Rys. 6. Rozkład stopnia zagęszczenia w przekroju poprzecznym brykiety: a) bez smarowania ścianek naczynia formującego, b) z zastosowaniem smarowania ścianek naczynia formującego

## 5. Podsumowanie i wnioski

Stosowanie metody elementów skończonych do symulacji procesu scalania materiałów droбноziarnistych umożliwiło analizę istotnych zjawisk fizycznych. Modelowano rozkład stopnia zagęszczenia w zależności od warunków tarcia zewnętrznego. Dobór tych parametrów pozwolił określić korzystne wartości nacisku jednostkowego prasy, dla których uzyskano brykiety o bardzo dobrej

wytrzymałości mechanicznej. Główną zaletą symulacji była możliwość szybkiego i ekonomicznego testowania wielu wariantów z uwzględnieniem wpływu różnych czynników.

W przypadku kontynuacji badań procesu scalania materiałów drobnoziarnistych należy uwzględnić anizotropowość naprężeń wewnętrznych w brykietach. Metoda elementów skończonych może być pomocna w symulacji wpływu wielu innych zjawisk fizycznych, jak np. utwardzanie materiału, powstawanie mikroporów oraz aglomeracja cząstek.

Na podstawie przedstawionych wyników i ich analizy sformułowano następujące wnioski:

- opracowanie realistycznych modeli symulacji materiałów drobnoziarnistych wymaga kalibrowania parametrów modelu za pomocą danych eksperymentalnych,
- na rozkład stopnia zagęszczenia materiału w brykietach znaczny wpływ mają warunki tarcia zewnętrznego,
- zmniejszenie tarcia w naczyniu formującym pozwala zastosować niższe naciski prasy do wytworzenia brykietów o określonym stopniu zagęszczenia,
- uwzględnienie wyników symulacji komputerowej przyniosło w rezultacie poprawę jakości brykietów wytwarzanych w prasie stemplowej z przeznaczeniem do utylizacji.

#### Literatura

1. Borowski G.: Modelling of powder processing in the roller press, [in:] Manufacturing technologies in mechanical engineering – Current research problems, J. Józwik (ed.), Published by Lublin Scientific Society, Lublin 2007, s. 205-212.
2. Coube O., Brewin P.: Modelling and numerical simulation of powder compaction, Powder Metallurgy, no 45(1), 2002, s. 18-19.
3. Cunningham J.C., Sinka I.C., Zavaliangos A.: Analysis of tablet compaction. Part I: Characterization of mechanical behaviour of powder and powder/tooling friction, Journal of Pharmaceutical Science, no 93, 2004, s. 2022-2039.
4. Galen S., Zavaliangos A.: Strength anisotropy in cold compacted ductile and brittle powders, Acta Materialia, no 53, 2005, s. 4801-4815.
5. Redanz P.: Numerical modelling of cold compaction of metal powder, Int. J. Mech, no 40, 1998, s. 1175-1189.
6. Schneider L.C R., Cocks A.C.F.: Experimental investigation of yield behaviour of metal powder compacts, Powder Metallurgy, no 45(3), 2002, s. 237-245.
7. Sinka I.C., Cocks A.C.F., Tweed J.H.: Constitutive data for powder compaction modelling, Journal of Engineering Materials and Technology, no 123, 2001, s. 176-183.
8. Sinka I.C., Cunningham J.C., Zavaliangos A.: The effect of wall friction in the compaction of pharmaceutical tablets with curved faces: a validation study of the Drucker–Prager Cap model, Powder Technology, no 133(1-3), 2003, s. 33-43.

9. Zavalangos A.: A numerical study of the development of tensile principal stresses during die compaction, *Particulate Science and Technology*, no 21, 2003, s. 105-115.

## **SIMULATION OF DENSITY DISTRIBUTION IN POWDER PROCESSING USING FINITE ELEMENT MODELLING**

### **A b s t r a c t**

The results of simulation of density distribution in die powders compaction were described in this paper. There were compared two different types of briquette forming under two lubrication conditions. Analysis of powders compaction were implemented for Drucker-Prager Cap model into finite element program ABAQUS ver. 6.6. This model was calibrated from experimental work by using simple test, such as cylindrical die compaction of the sample of metal waste powders. It was shown, that modifying the lubrication conditions between powder and die wall results in opposing relative density distribution trends in briquette. The predictions of the model in terms of relative density distribution show good agreement of used model and matching with experimental results of previous research work in wastes briquetting.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*

Krzysztof CHMIELOWSKI  
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie

## OCENA DZIAŁANIA OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW W MIEJSCOWOŚCI PROSZÓWKI W GMINIE BOCHNIA

Celem artykułu było określenie skuteczności zmniejszenia zanieczyszczeń w oczyszczalni ścieków w miejscowości Proszówka (gmina Bochnia, województwo małopolskie). Oczyszczalnia ta została zaprojektowana na średni przepływ ścieków  $250 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ , przy czym  $200 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  stanowią ścieki bytowe, a  $50 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  ścieki z zakładu masarskiego. Analizie fizykochemicznej poddano trzy wskaźniki zanieczyszczeń z grupy podstawowej:  $\text{BZT}_5$ ,  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$  oraz zawiesinę ogólną. Badano ścieki surowe dopływające do oczyszczalni i oczyszczone na odpływie do odbiornika. Łącznie analizie poddano 24 próbek ścieków. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono bardzo dobrą skuteczność zmniejszenia zanieczyszczeń:  $\text{BZT}_5$  – 92,8%,  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$  – 94,5%, zawiesina ogólna – 95,9%. Nie stwierdzono przekroczeń wartości badanych wskaźników w ściekach oczyszczonych w stosunku do wartości dopuszczalnych, przedstawionych w pozwoleniu wodnoprawnym.

### 1. Wprowadzenie

W wyniku bytowania człowieka powstają ścieki. Jest to mieszanina różnych substancji niebezpiecznych oraz mikroorganizmów. Skład i ilość ścieków bytowych są bardzo zróżnicowane [4, 5] oraz wynikają m.in. z ilości zużywanego wody, sytuacji ekonomicznej domowników, przyzwyczajzeń domowników. W ostatnich latach obserwuje się spadek jednostkowej ilości ścieków przypadającej na 1 mieszkańca [2]. Przyczynami tego są zarówno sytuacja ekonomiczna mieszkańców i wzrost świadomości ekologicznej, jak również stosowanie wodoszczędnych urządzeń wodociągowych i przyborów sanitarnych. Coraz wyższe ceny za zużywaną wodę oraz odprowadzane ścieki powodują, że wydatki te stają się coraz bardziej istotne w budżecie gospodarstw domowych. Mniejsza ilość zużywanego wody może się przyczyniać do wzrostu stężenia zanieczyszczeń ścieków bytowych. Nieoczyszczone ścieki bytowe stanowią istotne zagrożenie dla środowiska naturalnego i nie mogą być bezpośrednio odprowadzane do od-

biorników. Należy zastosować oczyszczanie ścieków poprzez realizację stosowanych procesów fizycznych, biologicznych i chemicznych. Dopuszczalne wartości zanieczyszczeń w zależności od RLM określa rozporządzenie [7]. Ponadto dokumentem, który może określać dopuszczalne wartości ścieków oczyszczonych odprowadzanych do odbiornika jest pozwolenie wodnoprawne.

W niniejszym artykule przedstawiono ocenę działania oczyszczalni ścieków w miejscowości Proszówki w gminie Bochnia.

## 2. Cel pracy i metodyka badań

Celem artykułu było określenie skuteczności zmniejszenia zanieczyszczeń w oczyszczalni ścieków w miejscowości Proszówki wraz z podaniem ilości przekroczeń wartości w ściekach oczyszczonych w stosunku do wartości dopuszczalnej. Badania fizykochemiczne ścieków wykonywano w laboratorium firmy „KO-EKO-LAB” od września 2005 r. do czerwca 2008. Analizowano wartości wskaźników zanieczyszczenia ścieków w ściekach surowych dopływających do oczyszczalni oraz oczyszczonych na odpływie z oczyszczalni. Analizie poddano BZT<sub>5</sub>, ChZT<sub>Cr</sub> oraz zawiesinę ogólną. Na podstawie tych wartości określono skuteczność zmniejszania badanych zanieczyszczeń oraz ilość przekroczeń wartości dopuszczalnej podanej w pozwoleniu wodnoprawnym. Przedstawiono również podstawowe statystyki opisowe dotyczące stężenia ścieków surowych oczyszczonych oraz skuteczności zmniejszania zanieczyszczeń. Dodatkowo zestawiono ilość ścieków dopływających do oczyszczalni w rozpatrywanym okresie.

## 3. Opis obiektu badań

Oczyszczalnia zlokalizowana jest w miejscowości Proszówki, w gminie Bochnia, w województwie małopolskim. Oczyszczalnia została zaprojektowana na średni przepływ ścieków  $250 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ , przy czym  $200 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  stanowią ścieki bytowe, a  $50 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  ścieki z zakładu masarskiego. Ścieki z zakładu masarskiego są wstępnie podczyszczane w lokalnej podczyszczalni ścieków, zlokalizowanej na terenie zakładu masarskiego. Równoważna liczba mieszkańców przedmiotowej oczyszczalni została określona na poziomie 1917 RLM.

Podstawowe procesy oczyszczania przebiegają w ciągu technologicznym składającym się z:

- osadnika wstępnego z komorą osadową,
- jednostki oczyszczania biologicznego,
- osadnika wtórnego,
- wydzielonej komory tlenowej stabilizacji osadu.

W oczyszczalni funkcjonuje również:

- pompownia ścieków surowych z kratą koszową,
- budynek socjalno-techniczny,
- poletka składowe osadu odwodnionego,
- komora kontrolno-pomiarowa ścieków oczyszczonych,
- stanowisko odbioru osadu do odwodnienia na przewoźnej stacji odwadniania.

Rozwiązanie osadnika wstępnego, spełniającego równocześnie rolę komory fermentacyjnej, oraz dodatkowe zastosowanie komory niedotlenionej gwarantuje osiągnięcie wysokiej efektywności usuwania związków biogenych, tj. azotu i fosforu.

Technologia oczyszczania ścieków ECOLO-CHIEF oparta jest na amerykańskich rozwiązaniach systemu CHIEF INDUSTRIES. Oczyszczanie odbywa się w dwustopniowym mechaniczno-biologicznym procesie z niskoobciążonym osadem czynnym, z redukcją związków biogenych, ze stabilizacją i przeróbką osadu. W systemie ECOLO-CHIEF przewidziano (w razie konieczności) możliwość podawania roztworu siarczynu żelaza w sposób ciągły lub doraźnie, w zależności od potrzeby zwiększenia stopnia strącania chemicznego fosforu.

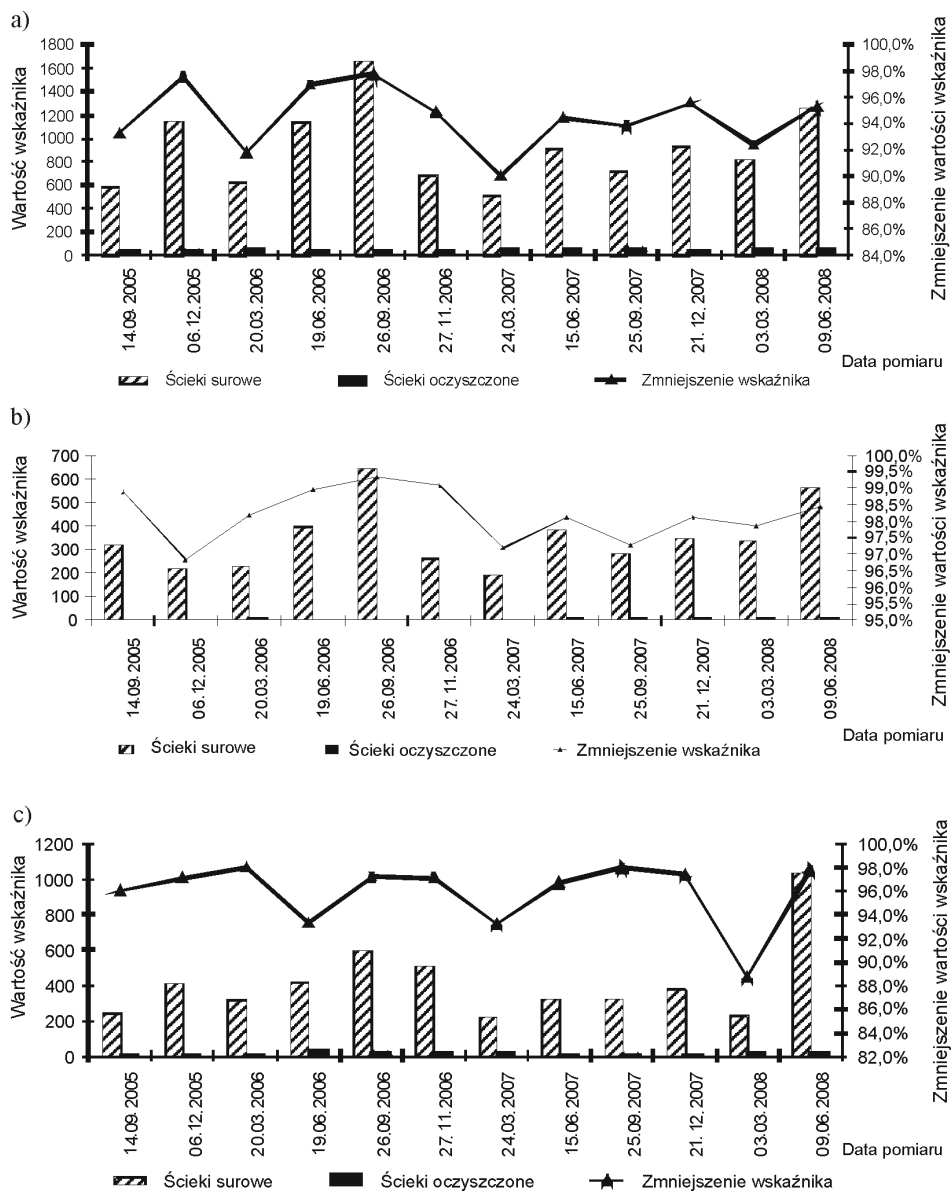
#### 4. Wyniki badań i ich analiza

Analizie fizykochemicznej poddano trzy wskaźniki z grupy podstawowej: BZT<sub>5</sub>, ChZT<sub>Cr</sub> oraz zawiesinę ogólną. Badano ścieki surowe dopływające do oczyszczalni i oczyszczone na odpływie do odbiornika. Łącznie analizie poddano 24 próbki ścieków. Na tej podstawie dokonano analizy zebranych danych oraz obliczono skuteczność zmniejszania badanych zanieczyszczeń. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 1. oraz w tab. 1.

Wartości dopuszczalne określone w pozwoleniu wodnoprawnym dla poszczególnych wskaźników zanieczyszczenia ścieków wynoszą odpowiednio:

- BZT<sub>5</sub> – 40 mgO<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup>,
- ChZT<sub>Cr</sub> – 150 mgO<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup>,
- zawiesina ogólna – 50 mg · dm<sup>-3</sup>.

Analizując dane zestawione na rys. 1a, można stwierdzić, że wartości BZT<sub>5</sub> w ściekach surowych wahały się od 195,3 mgO<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup> do 646,2 mgO<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup>. Odchylenie standardowe wyniosło 136,9 mgO<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup>. Tak duże wahania wartości BZT<sub>5</sub> można tłumaczyć niekontrolowanym dopływem wód przypadkowych podczas opadów oraz wód infiltracyjnych. Ponadto okresowe zrzuty ścieków z zakładu masarskiego mogły powodować podwyższenie wartości BZT<sub>5</sub>. Średnia wartość BZT<sub>5</sub> ścieków surowych wyniosła 347,6 mgO<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup>. Ścieki oczyszczone odznaczały się niskimi wartościami BZT<sub>5</sub> w przedziale



Rys. 1. Wartości wskaźnika w ściekach surowych i oczyszczonych wraz ze skutecznością jego zmniejszania dla: a) BZT<sub>5</sub>, b) ChZT<sub>Cr</sub>, c) zawiesiny ogólnej

od 2,4 do 8,7 mgO<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup>, podczas gdy wartość średnia BZT<sub>5</sub> w ściekach oczyszczonych wyniosła 5,6 mgO<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup>. Można więc stwierdzić, że procesy usuwania związków organicznych zachodziły z dużą intensywnością, dzięki



czemu zanieczyszczenie ścieków oczyszczonych było niskie. Potwierdzeniem tego jest analiza skuteczności zmniejszenia wskaźnika BZT<sub>5</sub> – minimalna skuteczność wyniosła 96,8%, podczas gdy maksymalna ukształtowała się na poziomie 99,4%. Średnia skuteczność zmniejszenia BZT<sub>5</sub> wyniosła 98,2% – te wysokie wartości świadczą o poprawnym działaniu oczyszczalni ścieków.

Drugim badanym wskaźnikiem było ChZT<sub>Cr</sub> (rys. 1b). Jego wartość minimalna wyniosła 515,3 mgO<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup>, podczas gdy wartość maksymalna osiągnęła poziom 1657 mgO<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup>. Porównując otrzymane dane z literaturą [1, 3, 6], należy stwierdzić wysokie wartości tego wskaźnika. Średnia wartość ChZT<sub>Cr</sub> ukształtowała się na poziomie 916,5 mgO<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup> i w odniesieniu do wartości podawanych w literaturze przedmiotu [1, 3, 6] była wysoka. Ścieki oczyszczone charakteryzowały się stosunkowo niskimi wartościami ChZT<sub>Cr</sub> – od 29,1 do 62,2 mgO<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup>. Średnia wartości ChZT<sub>Cr</sub> w ściekach oczyszczonych wyniosła 44,8 mgO<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup>. W badanym okresie nie stwierdzono przekroczeń w stosunku do wartości dopuszczalnej. Skuteczność zmniejszenia ChZT<sub>Cr</sub> w badanym okresie wyniosła od 90,0 do 97,7%. Średnia skuteczność zmniejszania tego wskaźnika wyniosła 94,5%.

Tabela 1. Zestawienie podstawowych statystyk opisowych wartości badanych wskaźników zanieczyszczenia ścieków surowych i oczyszczonych oraz skuteczności ich zmniejszania

Parametr	Przepływ [m <sup>3</sup> · d <sup>-1</sup> ]	Wartość wskaźnika						Skuteczność zmniejszania [%]		
		BZT <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> · dm <sup>-3</sup> ]		ChZT <sub>Cr</sub> [mgO <sub>2</sub> · dm <sup>-3</sup> ]		zawiesina ogólna [mg · dm <sup>-3</sup> ]		BZT <sub>5</sub>	ChZT <sub>Cr</sub>	zawiesina ogólna
		ścieki surowe	ścieki oczyszczone	ścieki surowe	ścieki oczyszczone	ścieki surowe	ścieki oczyszczone			
Średnia	482,33	347,6	5,6	916,5	44,8	420,8	15,0	98,2	94,5	95,9
Maksymalna	751,68	646,2	8,7	1 657	62,2	1 035	28,1	99,4	97,7	98,0
Minimalna	209,95	195,3	2,4	515,3	29,1	230,0	6,3	96,8	90,0	88,7
Mediana	522,72	328,0	6,1	865,8	43,1	352,5	13,5	98,1	94,7	97,1
Odchylenie standardowe	180,46	136,9	2,1	332,3	10,3	223,1	7,3	0,8	2,4	2,8
Dopuszczalna	–	40	40	–	150	–	50	–	–	–
Liczba przekroczeń	–	–	0	–	0	–	0	–	–	–

Ostatnim badanym wskaźnikiem była zawiesina ogólna (rys. 1c). Na podstawie zebranych danych zaobserwowano wahania stężenia zawiesiny ogólnej w ściekach surowych w przedziale od 230,0 do 1035,0 mg · dm<sup>-3</sup>. Podobnie jak w przypadku BZT<sub>5</sub>, przyczyną tak dużych rozpiętości stężenia wskaźnika mogły być przedostające się do kanalizacji wody przypadkowe z opadów atmosferycz-

nych, a także okresowe zrzuty ścieków z zakładu masarskiego, które mogły spowodować zwiększenie stężenia.

## 5. Podsumowanie i wnioski

W artykule przedstawiono ocenę działania oczyszczalni ścieków w miejscowości Proszówki o przepustowości  $250 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ . Na podstawie przeprowadzonych badań można wysnuć następujące wnioski:

1. Zaobserwowano stosunkowo wysokie wartości badanych wskaźników w ściekach surowych dopływających do oczyszczalni: dla  $\text{BZT}_5$  –  $347,6 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ , dla  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$  –  $916,5 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ , dla zawiesiny ogólnej –  $420,8 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ .
2. Średnie stężenie ścieków oczyszczonych było niskie i kształtowało się na poziomie: dla  $\text{BZT}_5$  –  $5,6 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ , dla  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$  –  $44,8 \text{ mgO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ , dla zawiesiny ogólnej –  $15,0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ .
3. Nie stwierdzono przekroczeń wskaźników w ściekach oczyszczonych w stosunku do obowiązującego rozporządzenia i pozwolenia wodnoprawnego.
4. Średnia skuteczność zmniejszenia badanych wskaźników zanieczyszczenia ścieków była na wysokim poziomie i wyniosła odpowiednio: dla  $\text{BZT}_5$  – 98,2%,  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$  – 94,5%, dla zawiesiny ogólnej – 95,9%.
5. Średni przepływ przez oczyszczalnię ukształtował się na poziomie  $482,33 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ , podczas gdy przepływ projektowany wyniósł  $250 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ . Tak duże wartości przepływu mogą wynikać z nieszczelności kanalizacji sanitarnej, w wyniku czego do kanalizacji dostają się wody przypadkowe i infiltracyjne.
6. Należy stwierdzić (mimo większego obciążenia hydraulicznego rzeczywistego niż projektowany) poprawne działanie oczyszczalni ścieków w miejscowości Proszówki. Dodatkowo, pomimo wysokich wartości  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$  i  $\text{BZT}_5$  w ściekach surowych, uzyskano bardzo niskie stężenia zanieczyszczeń ścieków oczyszczonych.

## Literatura

1. Chmielowski K.: Eliminacja zanieczyszczeń ze ścieków komunalnych w oczyszczalni w Dąbrowie Tarnowskiej, *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, nr 5/2008, s. 149-158.
2. Chmielowski K., Ślizowski R.: Charakterystyka ilościowa ścieków dopływających do przydomowej oczyszczalni z pojedynczego gospodarstwa wiejskiego, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, nr 9/2008, s. 11-13.
3. Chmielowski K., Ślizowski R.: Ocena skuteczności usuwania zanieczyszczeń w oczyszczalni ścieków w Tarnowie, *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, nr 5/2009, s. 137-146.
4. Królikowski A.J.: *Gospodarka wodno-ściekowa na obszarach nieurbanizowanych*, BBiWE, Białystok 1994.

5. Krzanowski S., Wałęga A.: Ocena niezawodności działania mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków dla miasta Dąbrowa Tarnowska, Inżynieria Włókiennicza i Ochrona Środowiska, nr 14, 2004.
6. Roman M.: Ścieki – ich ilość i jakość. Materiały seminarium szkoleniowego „Optymalny dobór oczyszczalni ścieków”, Wydaw. Abrys, Poznań 1993.
7. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód i do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, Dz.U. Nr 168, poz. 1763 z późn. zm.

## **EVALUATION OF SEWAGE TREATMENT PLANT OPERATION IN PROSZÓWKI I BOCHMIA COMMUNE**

### **Abstract**

The objective of the paper was to determine the effectiveness of pollutants' reduction in the sewage treatment plant in Proszówki and to present number of transgressions of the index values in the treated sewage in comparison to the admissible value. The treatment plant is located in Proszówki in Bochnia commune in Lesser Poland voivodeship. It was designed for the average sewage flow of  $250 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ , wherein  $200 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  is household sewage and  $50 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  is sewage from a butchery. Three indicators of the primary group:  $\text{BOD}_5$ ,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  and total suspended solids were analysed physicochemically. Raw sewage that flow into the treatment plant and treated sewage in the outflow to the collector were tested. A total of 24 sewage samples were analysed. Based on the carried out research high effectiveness of pollutants reduction was found:  $\text{BOD}_5$  – 92,8%,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  – 94,5%, total suspended solids – 95,9%. No transgressions of values of the tested indexes in the treated sewage in comparison to the admissible values in the water – law permission were found.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*

Lidia DĄBEK

Ewa OZIMINA

Politechnika Świętokrzyska

Aleksandra SAŁATA

studentka studiów doktoranckich

## **CHARAKTERYSTYKA FIZYKOCHEMICZNA OSADÓW POCHODZĄCYCH Z MIEJSKIEJ KANALIZACJI DESZCZOWEJ**

W pracy podjęto badania fizykochemiczne osadów pochodzących z miejskiej kanalizacji deszczowej w celu określenia ich rzeczywistego zagrożenia dla środowiska. Do badań wytypowano zlewnię o powierzchni 85 ha zlokalizowaną w centrum miasta z udziałem głównych arterii komunikacyjnych. Badania obejmowały analizę granulometryczną oraz określenie zawartości metali ciężkich, takich jak cynk, ołów, kadm i miedź, substancji ropopochodnych oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Wyniki badań wykazały obecność metali ciężkich na poziomie: dla cynku – 0,05 mg/kg, dla kadmu – 0,01 mg/kg, dla ołowiu – 0,36 mg/kg, dla miedzi – 7,52 mg/kg. Stężenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych kształtowało się w granicach od 8,08 mg/kg do 13,71 mg/kg. Praktycznie nie stwierdzono obecności substancji ropopochodnych. W pracy przedstawiono również wyniki badań zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadzie w zależności od frakcji.

### **1. Wprowadzenie**

Jednym z nieodzownych elementów właściwego funkcjonowania miasta jest sprawny system miejskiej kanalizacji deszczowej, odpowiedzialny za prawidłowy odbiór i oczyszczanie ścieków deszczowych, nazywanych też wodami opadowymi. Opady atmosferyczne zanieczyszczone są aerozolami i różnymi substancjami gazowymi (organicznymi i nieorganicznymi) pochodzenia naturalnego oraz antropogenicznego, obecnymi w przyziemnej warstwie atmosfery. Niemniej jednak najwięcej zanieczyszczeń dostaje się do systemu podczas spływu wód z powierzchni skanalizowanego terenu. Na zanieczyszczenia te składają się osiadłe z powietrza aerozole, produkty ścierania nawierzchni ulic, piaski oraz szczątki roślinne. Ilość zanieczyszczeń, jaka znajduje się w ściekach deszczowych, zależy więc od zanieczyszczenia atmosfery w obrębie kanalizowanego

terenu, rodzaju nawierzchni ulic, chodników, intensywności ruchu kołowego, sposobu czyszczenia ulic, sposobu walki z gołoledzią, długości okresu, jaki minął od poprzednich opadów [4].

Analizując zagadnienia dotyczące ścieków deszczowych i dostępną na ten temat literaturę, należy zauważyć, że głównym przedmiotem zainteresowania są wody opadowe i ich oczyszczanie, natomiast mniej uwagi poświęca się problematyce jakości i ilości osadów gromadzonych w systemie kanalizacji. Nieliczne prace dotyczące osadów [2, 8], obejmujące ocenę odczynu, barwy, zapachu, uwodnienia, zawartości substancji organicznych i mineralnych oraz analizę granulometryczną, wskazują na istnienie korelacji pomiędzy stężeniem zanieczyszczeń i ilością zawiesiny w wodach opadowych a jakością osadów. Dotyczy to przede wszystkim substancji ropopochodnych i metali ciężkich. Wraz z zawieszoną sedymentującą w obiektach sieci kanalizacji deszczowej do osadów trafiają zaadsorbowane na niej zanieczyszczenia, co wskazuje na to, że jakość osadów jest ściśle powiązana z jakością dopływających ścieków, a w konsekwencji z charakterem i sposobem zagospodarowania wybranych do badań zlewni.

Jak wykazały badania, bardzo trudne jest określenie składu ścieków deszczowych za pomocą prognoz, a tym samym przewidywanie jakości powstających osadów. Niezbędny jest zatem cyklicznie prowadzony monitoring zanieczyszczeń obecnych w ściekach deszczowych i osadach, mogących stanowić zagrożenie dla środowiska. Jest to niezwykle ważne, gdyż brak jest norm i regulacji prawnych dotyczących oceny jakości osadów z kanalizacji deszczowych. Z tego też względu do oceny stopnia zanieczyszczenia osadów z kanalizacji deszczowej niekiedy wykorzystuje się akty prawne, takie jak: Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony, Dz.U. z 2002 r. Nr 55, poz. 498 [6] oraz Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi, Dz.U. z 2002 r. Nr 165, poz. 1359 [7].

Przedstawione w pracy wyniki są początkiem cyklicznych badań osadów pochodzących z miejskiej kanalizacji deszczowej Kielc. Różnorodność terenu miasta Kielce oraz zróżnicowanie zlewni pod kątem położenia i zabudowy stwarza duże możliwości badawcze. Do badań wytypowano zlewnię o ogólnej powierzchni 85,0 ha. Zlewnia ta obejmuje: tereny (zabudowane głównie w ostatnim półwieczu) o zabudowie usługowej, oświatowej, opieki zdrowotnej, wielorodzinnej (osiedla o zabudowie niskiej) oraz główne arterie komunikacyjne. Szacowana ilość nagromadzonych osadów wynosi 58 ton rocznie.

Celem niniejszej pracy była ocena jakości osadów i określenie współzależności między stopniem ich zanieczyszczenia a charakterem zlewni wytypowanej do badań. Przeprowadzono szczegółową analizę granulometryczną z wykorzystaniem technik sitowych i sedymentacyjnych, a następnie określono zawartość wybranych metali ciężkich, takich jak: cynk, miedź, kadm i ołów, substancji ropopochodnych oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych

w poszczególnych frakcjach. Zwrócono przy tym uwagę na istotny aspekt charakteru sorpcyjnego najdrobniejszych frakcji osadu.

## 2. Metodyka badań

Osad został pobrany z dna komory osadnika za pomocą próbnika. Osadnik zlokalizowany jest w podziemnej części zlewni w jednym ciągu technologicznym z separatorem substancji ropopochodnych. Materiał do badań pobrano z całego przekroju  $d = 1,5$  m komory osadczej tak, aby w sposób reprezentatywny oddawał charakter odłożonego osadu. Oznacza to, że pobrano próbki osadów o masie 1 kg z trzech różnych punktów dna komory, a wyniki uśredniono arytmetycznie. Próby pobierano w okresie roztopowym. Kolejne próby będą uzależnione od warunków atmosferycznych oraz ich prognoz.

### Badanie wybranych właściwości fizycznych osadów pochodzących z miejskiej kanalizacji deszczowej

1. **Odczyn** – oznaczono według PN-EN 12176:2004: Oznaczanie wartości pH. Charakterystyka osadów ściekowych [5].
2. **Barwa, zapach i konsystencja** – barwa i zapach osadu zostały zbadane organoleptycznie. Badanie określania konsystencji osadów polegało na częściowym wysuszeniu próbek, a następnie ponownym ich uwodnieniu.
3. **Uwodnienie** – umieszczone w parownicach porcelanowych próbki osadu ogrzewano na łaźni wodnej pod wyciągiem, aż do momentu wyraźnej cementacji osadów i delikatnego spękania ich struktury. Następnie osad suszono w suszarce w temperaturze  $T = 378,15$  K do stałej masy. Uwodnienie obliczono z różnicy mas próbki oraz z pozostałości po całkowitym wysuszeniu.
4. **Analiza granulometryczna** – analizę granulometryczną osadu wykonano metodą kombinacji analizy sitowej i areometrycznej, według metodyki zawartej w pracy E. Myślińskiej [3]. Analiza areometryczna została wykonana za pomocą zestawu do analizy areometrycznej firmy Eijkelkamp.

### Badanie wybranych właściwości chemicznych osadów pochodzących z miejskiej kanalizacji deszczowej

1. **Zawartość substancji mineralnych i organicznych** – określono poprzez spalenie odważonej naważki osadu, wysuszonego uprzednio do stałej masy, w temperaturze  $550^{\circ}\text{C}$ . Pozostałość po spaleniu zważono i określono jako substancje mineralne, natomiast ilość substancji organicznych wyznaczono z różnicy mas naważki oraz określonej uprzednio ilości substancji mineralnych.
2. **Oznaczanie zawartości wybranych metali ciężkich** – próbkę osadu o masie 0,5 g s.m. mineralizowano w środowisku stężonego kwasu azotowego (V)

w mineralizatorze mikrofalowym UniClever o częstotliwości 2450 MHz. Tak przygotowaną próbkę poddano analizie elektrochemicznej na zawartość wybranych metali ciężkich za pomocą analizatora  $\mu$ AutoLab.

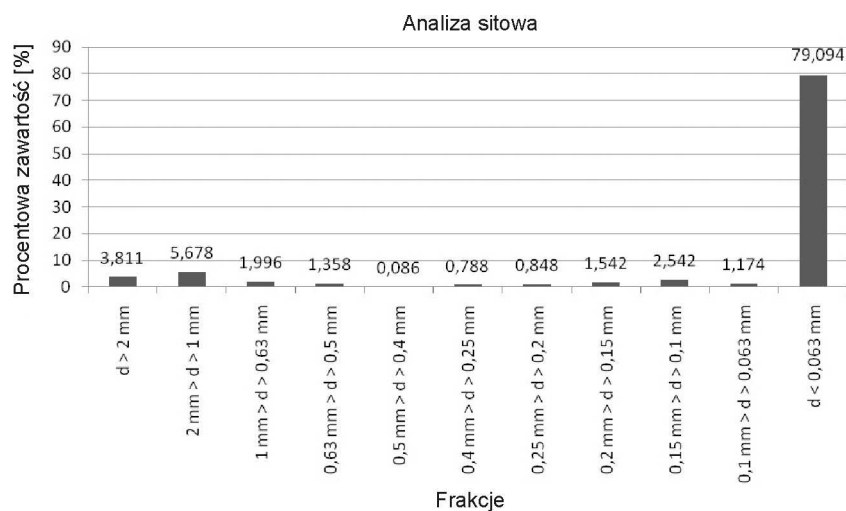
3. **Oznaczanie substancji ropopochodnych** – substancje ropopochodne oznaczano metodą chromatografii gazowej z wykorzystaniem aparatu GC-FEED marki INCO 505 M o warunkach temperatury dla dozownika  $T = 573,15$  K. Substancje ropopochodne ekstrahowano z osadu uwodnionego pentanem w myjce ultradźwiękowej o częstotliwości 35 kHz ze stabilizacją temperatury. Następnie ekstrakt zdekantowano do fiolek zawierających siarczan (VI) sodu w celu osuszenia próbki. W tak przygotowanym ekstrakcie oznaczono zawartość substancji ropopochodnych.
4. **Oznaczanie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych** – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne oznaczano metodą chromatografii ciekłej za pomocą aparatu Merck HPLC-UV, z kolumną L-7360 fazą nośną acetonitryl-woda, detektorem UV-VIS L-7420 o długości fali 254 nm. Węglowodory ekstrahowano mieszaniną dichlorometanu i cykloheksanu w płuczce ultradźwiękowej o częstotliwości 35 kHz ze stabilizacją temperatury. Ekstrakty oczyszczono metodą SPE na kolumnkach wypełnionych żelem krzemionkowym. Następnie odparowano rozpuszczalnik, a pozostałość zadano acetonitrylem. W tak przygotowanych próbkach wykonano oznaczenia na obecność WWA.

### 3. Wyniki badań i ich omówienie

Badany osad pochodzący ze zurbanizowanej zlewni miejskiej kanalizacji deszczowej Kielc charakteryzował się odczynem zasadowym o średniej wartości  $\text{pH} = 8,02$ . Barwa osadu została określona jako czarna, smolista. Zapach według skali zapachów był dość mocno wyczuwalny, specyficzny benzynowy, co wskazuje na związek z charakterem zlewni, która usytuowana jest na terenie o dużym natężeniu ruchu kołowego. Osad posiadał luźną konsystencję ze zdolnością do cementacji i kruszenia się, co wskazuje na zdolność sorpcji wody i niespoistość materiału badawczego.

Przedstawione na rys. 1. wyniki szczegółowej analizy sitowej wskazują na przewagę frakcji pyłowej o średnicy ziaren poniżej 0,063 mm, która stanowi aż 80% badanego osadu. Frakcja o średnicach ziarn powyżej 2 mm, określona jako frakcja żwirowa, stanowi niecałe 4% badanego osadu i w przeważającej części składa się z szczątków organicznych (liście, owady). Frakcję o średnicy  $2 \text{ mm} > d > 0,063 \text{ mm}$  stanowi frakcja piaskowa, której udział w osadzie został określony na poziomie 17%. Uzupełnieniem analizy sitowej była analiza areometryczna, według której określono rozkład granulometryczny najdrobniejszej

frakcji. Wyniki analizy wykazały brak ziarn o średnicy poniżej 0,002 mm, a więc najdrobniejszą frakcją analizowanego osadu należy zakwalifikować w całości jako frakcję pyłową.



Rys. 1. Szczegółowa analiza sitowa badanego osadu

Badany osad poddano analizie na zawartość substancji mineralnych oraz substancji organicznych. Stwierdzono, że udział substancji mineralnych stanowi 80,46% badanego osadu, natomiast udział substancji organicznych 19,54%. Wyniki te wskazują na stosunkowo duży udział frakcji organicznej w porównaniu z przytaczanymi w literaturze danymi dotyczącymi osadów dennych, w których zawartość tej frakcji określana jest na poziomie 15% [1]. Przedstawione w tab. 1. wyniki procentowej zawartości substancji mineralnych i organicznych w badanym osadzie w zależności od frakcji wskazują również na silną korelację między zawartością wymienionych substancji a uziarnieniem osadów. Im drobniejsza jest frakcja, tym większa jest zawartość substancji mineralnych – sięgająca dla frakcji pyłowej prawie 90% zawartości.

Skład osadów, w tym obecność materii organicznej, ma istotny wpływ na ich zdolności sorpcyjne. Zdolności te, jak i oddziaływanie zanieczyszczeń obecnych w wodach opadowych z zawieszoną z ziarn, piasku, żwiru, szczątków roślinnych i innych sedymentujących składników fazy stałej tworzącej osad, są możliwe dzięki budowie krystalicznej, obecności aktywnych grup funkcyjnych – występujących głównie w strukturze amorficznej, i bogactwu fazy skondensowanej, gdzie dominują geosorbenty węglowe, m.in. sadza i kerogen (faza raczej o charakterze niepolarnym i aromatycznym, o dużej powierzchni właściwej i strukturze porowatej). Stwierdzona w badanym osadzie duża zawartość frakcji



pyłowej oraz duży udział materii organicznej sugerują bardzo dobre zdolności sorpcyjne względem zanieczyszczeń organicznych, w tym WWA.

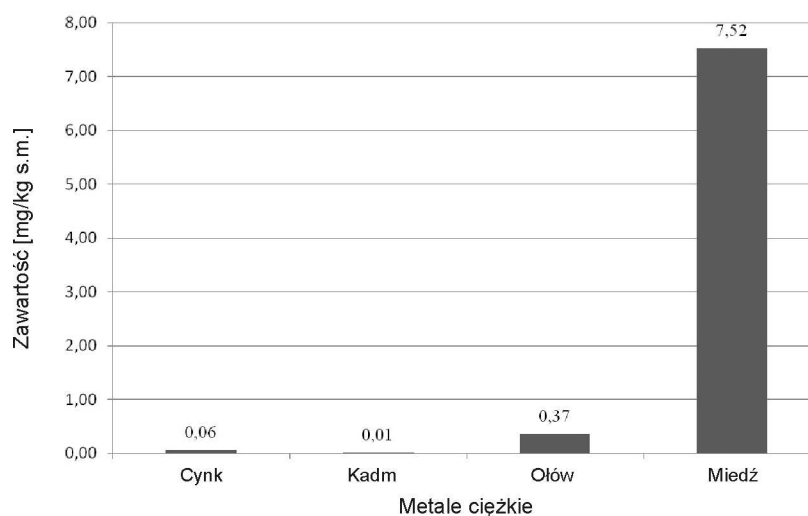
Tabela 1. Zawartość substancji mineralnych i organicznych w badanym osadzie w zależności od frakcji

Frakcje [mm]	Część mineralna [%]	Część organiczna [%]
$d > 2$	5,07	94,93
$2 > d > 1$	2,2	97,8
$1 > d > 0,63$	50,22	49,78
$0,63 > d > 0,5$	59,51	40,49
$0,4 > d > 0,25$	81,59	18,41
$0,25 > d > 0,2$	87,61	12,39
$0,2 > d > 0,15$	90,92	9,08
$0,15 > d > 0,1$	89,41	10,59
$0,1 > d > 0,063$	89,94	10,06
$d < 0,063$	88,44	11,56

Przedstawione na rys. 2. wyniki wskazują na stosunkowo niską zawartość wybranych metali ciężkich, takich jak cynk, kadm, ołów i miedź, w badanym osadzie. Najwyższe stężenie zanotowano dla ołowiu i miedzi odpowiednio na poziomie 0,37 mg/kg i 7,52 mg/kg. Stężenia tych metali w badanym osadzie są znacznie niższe od wartości dopuszczalnych dla urobku pochodzącego z dna akwenów wynoszących 200 mg/kg s.m. dla ołowiu i 150 mg/kg s.m. dla miedzi [6]. Stężenia tych metali są również niższe od dopuszczalnych standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi pochodzących z terenów przemysłowych określonych na poziomie tych metali od 200 do 1000 mg/kg s.m. Oznacza to, że metale obecne w osadzie nie stanowią zagrożenia dla środowiska. Ze względu na zasadowy odczyn badanego osadu można przypuszczać, że metale te (pomimo braku ich analizy specjacyjnej), występują w formie trudno rozpuszczalnych tlenków i wodorotlenków.

W kolejnym etapie badań oceniono zawartość substancji organicznych w badanym osadzie na podstawie stężenia substancji ropopochodnych i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Analiza osadów pochodzących z wybranej zlewni kanalizacji deszczowej wykazała, że – pomimo jej położenia na terenie głównych traktów komunikacyjnych – zawartość substancji ropopochodnych była znikoma na granicy wykrywalności. Stwierdzono natomiast obecność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Zawartość WWA została oznaczona zarówno w osadzie jako całości materiału badawczego, jak i w poszczególnych jego frakcjach. Sumaryczna średnia zawartość kształtowała się na poziomie 9,67 mg/kg s.m. Stężenie WWA w badanym osadzie nie przekraczało dopuszczalnych zawartości tych substancji, zarówno dla urobku pochodzącego z dna akwenów, jak i dla ziem terenów przemysłowych,

które zgodnie z obowiązującym stanem prawnym [6, 7] kształtuje się na poziomie 20-250 mg/kg s.m. Stężenie to nie przekraczało też dopuszczalnych wartości dla stężenia tych substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony oraz standardów jakości gleby i ziemi, które szacują dopuszczalny zakres dla WWA 20-250 mg/kg s.m. Analiza zawartości WWA w poszczególnych frakcjach granulometrycznych badanego osadu (tab. 2.) wykazała, że zdecydowanie najwięcej (bo prawie 80%) tych substancji jest zaadsorbowane na frakcji najdrobniejszej o największej zdolności sorpcyjnej. Oznacza to, że im większy jest udział frakcji pyłowej w osadzie gromadzonym w kanalizacji deszczowej, tym skuteczniejsze jest usuwanie drogą sorpcji zanieczyszczeń organicznych z wód opadowych, a tym samym ich oczyszczanie.



Rys. 2. Zawartość wybranych metali ciężkich w badanym osadzie

Tabela 2. Zawartość WWA w badanym osadzie pod kątem frakcji

Frakcje [mm]	Zawartość WWA [mg/kg osadu]	Zawartość WWA we frakcjach [%]
1,0-0,63	0,046	1,57
0,63-0,5	0,078	2,67
0,4-0,25	0,059	2,02
0,25-0,2	0,053	1,81
0,2-0,15	0,082	2,81
0,15-0,1	0,125	4,28
0,1-0,063	0,044	1,5
$d < 0,063$	2,4282	83,34

#### 4. Wnioski

Badany osad charakteryzował się odczynem zasadowym, barwą czarną i smolistą oraz zapachem mocno wyczuwalnym, specyficznym benzynowym. Osad posiadał luźną konsystencję ze zdolnością do cementacji i kruszenia się, o dużym uwodnieniu.

Analiza granulometryczna wskazała na dużą przewagę frakcji pyłowej sięgającej 80% osadu, natomiast analiza pod kątem zawartości substancji mineralnych i organicznych – na duży udział części organicznych, świadczących o bardzo dobrych zdolnościach sorpcyjnych, pomimo przeważającego udziału substancji mineralnych.

Badania zanieczyszczeń potwierdziły obecność metali ciężkich, takich jak kadm, cynk, ołów, i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oraz znikomą zawartość substancji ropopochodnych. Obecność zanieczyszczeń w badanym osadzie nie stanowi zagrożenia dla środowiska, ponieważ ich stężenia mieszczą się w dopuszczalnych zakresach stężeń według rozporządzeń prawnych wykorzystywanych dla osadów deszczowych. Niemniej jednak, ze względu na ilość osadów gromadzonych w systemie kanalizacji deszczowej, powinien być prowadzony cykliczny monitoring zanieczyszczeń prowadzący do określenia odpowiedniego sposobu zagospodarowania i utylizacji tych osadów.

#### Literatura

1. Gdaniec-Pietryka M.: Specjacja fizyczna i mobilność analitów z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i polichlorowanych bifenyli na granicy faz osad denny–woda, Katedra Chemii Analitycznej Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2008 (praca niepublikowana).
2. Królikowski A., Garbarczyk K., Gwoździej-Mazur J., Butarewicz A.: Osady powstające w obiektach systemu kanalizacji deszczowej, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, vol. 35, 2005.
3. Myślińska E.: Laboratoryjne badania gruntów, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa 1998.
4. Operat wodnoprawny na odprowadzanie wód opadowych lub roztopowych po oczyszczalni zlokalizowanej przy ulicy Aleje IX Wieków Kielc na kolektorze Si 9.
5. PN-EN 12176:2004: Oznaczanie wartości pH. Charakterystyka osadów ściekowych.
6. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony, Dz.U. z 2002 r. Nr 55, poz. 498.
7. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi, Dz.U. z 2002 r. Nr 165, poz. 1359.

8. Wolska L.: Wynik analizy a jakość informacji środowiskowej. Opracowanie monograficzne z uwzględnieniem prac własnych, Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, nr 608, Chemia LVII, Gdańsk 2008.

*Udział w konferencji studentki studiów doktoranckich sfinansowano ze środków projektu „Program rozwojowy potencjału dydaktycznego Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach: Kształcenie na miarę sukcesu”, umowa UDA-POKL.04.01.01-00-175//08-00, współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach PO KL, Priorytet IV, Działanie 4.1, Poddziałanie 4.1.1.*

## **PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SEDIMENTS FROM THE URBAN DRAINAGE**

### **Abstract**

This is an investigation of the physical and chemical properties of sediments from the urban drainage to determine the actual threat they pose to the environment. The catchment area of 85 ha is located in the center of the city with the main thoroughfares. The study included: granulometric analysis, content of heavy metals such as zinc, lead, cadmium and copper, petrochemical substances and polycyclic aromatic hydrocarbons. The results demonstrated presence of heavy metals on the level: 0,05 mg/kg for zinc, 0,01 mg/kg for cadmium, 0,36 mg/kg for lead, 7,52 mg/kg for copper. The concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons stood in the range of 8,08 mg / kg to 13,71 mg / kg, while practically no presence of petrochemical substances. Article presents also the results of studies of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment depending on the fac-tions.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*

Mariusz DUDZIAK  
Politechnika Śląska

## USUWANIE MYKOESTROGENÓW W NANOFILTRACJI – EFEKTYWNOŚĆ PROCESU I MECHANIZM SEPARACJI

W artykule przedstawiono badania dotyczące usunięcia wybranych związków z grupy mykoestrogenów w procesie nanofiltracji z użyciem membran różniących się stopniem usuwania soli NaCl oraz wartościami kąta zwilżania i objętościowego strumienia permeatu. Nanofiltracji poddano wody o różnym składzie matrycy z użyciem dwóch systemów filtracji, tj. *dead-end* i *cross-flow*. Usuwane mikrozanieczyszczenia to zearalenon i jego główne metabolity:  $\alpha$ -zearalenol,  $\beta$ -zearalenol i zearalanon. Usunięcie mykoestrogenów w procesie nanofiltracji przekraczało 70% i było uzależnione od rodzaju membrany, systemu filtracji i usuwanego związku. Najwyższą retencję mikrozanieczyszczeń uzyskano w przypadku membrany celulozowej CK, która charakteryzowała się najwyższymi wartościami kąta zwilżania i stopnia usunięcia soli NaCl. Jednocześnie membrana ta wykazała najwyższą zdolność adsorpcji usuwanych związków. Adsorpcję mykoestrogenów na i w strukturach membrany nanofiltracyjnej określono jako kluczowe zjawisko w mechanizmie separacji. Obecność w wodzie substancji organicznej i nieorganicznej powodowała zmianę wartości kąta zwilżania membran, jak i efektywności usuwania badanych mikrozanieczyszczeń na skutek modyfikacji powierzchni membrany. Biorąc pod uwagę efektywność i wydajność procesu, nanofiltrację najkorzystniej prowadzi się w systemie *cross-flow*. W systemie tym zjawiska niekorzystne, które zwykle towarzyszą filtracji membranowej, mają mniej intensywny przebieg.

### 1. Wprowadzenie

Do grupy biologicznie aktywnych mikrozanieczyszczeń organicznych środowiska wodnego dołączono mykotoksyny, które oprócz toksycznych efektów wykazują również aktywność estrogeną [8]. Stąd określenie tej grupy terminem mykoestrogenów. Występowanie mykoestrogenów jest intensywnie badane w próbkach żywności i pasz zwierzęcych [6]. Informacje na temat ich występowania w środowisku wodnym są bardzo ograniczone. Tylko kilka publikacji donosi o ich występowaniu w wodach powierzchniowych [3-5, 8] oraz w dopływach i odpływach z oczyszczalni ścieków [3, 4, 7, 8]. Stężenie tych zwią-

ków w środowisku wodnym może wynosić od 0 do 60 ng/dm<sup>3</sup> [3-5, 7, 8]. Wśród mykoestrogenów najczęściej identyfikowany jest zearalenon (ZON) i jego metabolity, tj.  $\alpha$ -zearalenol ( $\alpha$ -Zol),  $\beta$ -zearalenol ( $\beta$ -Zal) i zearalanon (ZAN) [2].

Cisnieniowe procesy membranowe, w tym głównie odwrócona osmoza (RO) i nanofiltracja (NF), rozważane są jako potencjalna metoda usuwania z wody mikrozanieczyszczeń organicznych [1]. Chociaż w procesie odwróconej osmozy obserwuje się usunięcie większej ilości małowcząsteczkowych związków organicznych, to zdolność tego procesu do kompletnego odsalania wody skłania do rozważenia w technologii oczyszczania wody do picia przede wszystkim proces nanofiltracji. Proces ten stanowi wyraźną alternatywę dla konwencjonalnych metod uzdatniania wody. Rozważany jest on zarówno jako metoda łącznego usuwania nadmiernej twardości wody, naturalnej substancji organicznej, mikrozanieczyszczeń, wirusów i bakterii, azotanów i arsenu, jak i metoda częściowego odsalania wody [10]. Efektywne zastosowanie procesu nanofiltracji do usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych wymaga znajomości mechanizmów i czynników uzależniających separację.

Trzy najważniejsze mechanizmy usuwania mikrozanieczyszczeń w procesie nanofiltracji to:

- mechanizm sitowy,
- adsorpcja i oddziaływanie hydrofobowe pomiędzy małowcząsteczkowym związkiem organicznym a powierzchnią membrany,
- oddziaływanie elektrostatyczne – ujemnie naładowane cząsteczki zanieczyszczeń są usuwane w większym stopniu na zasadzie odpychania elektrostatycznego od ujemnie naładowanej powierzchni membrany.

Wymienione mechanizmy mogą być związane zarówno z właściwościami fizykochemicznymi usuwanych związków, jak i z charakterystyką membrany (tab. 1.). Efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń jest też uzależniona od parametrów fizykochemicznych filtrowanej wody i warunków operacyjnych procesu.

Tabela 1. Czynniki wpływające na skuteczność usuwania mikrozanieczyszczeń w procesie nanofiltracji

Właściwości mikrozanieczyszczeń	Właściwości membrany	Jakość wody	Warunki operacyjne procesu
<ul style="list-style-type: none"> <li>• masa molowa związku</li> <li>• geometria cząsteczki</li> <li>• rozpuszczalność w wodzie</li> <li>• polarność/ładunek elektryczny</li> <li>• stała dysocjacji</li> <li>• hydrofilowość/hydrofobowość</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• graniczna rozdzielczość membrany, tzw. <i>cut-off</i></li> <li>• rozmiar porów</li> <li>• hydrofilowość/hydrofobowość</li> <li>• ładunek powierzchniowy membrany</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pH</li> <li>• siła jonowa</li> <li>• zawartość związków organicznych</li> <li>• zawartość związków nieorganicznych</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• strumień permeatu</li> <li>• prędkość liniowa przepływu wody nad powierzchnią membrany</li> <li>• ciśnienie transmembranowe</li> <li>• temperatura</li> </ul>

## 2. Cel i metodyka badań

Celem pracy była ocena skuteczności usuwania z wody wybranych mykoestrogenów, tj. zearalenonu,  $\alpha$ -zearalenolu,  $\beta$ -zearalenolu i zearalanonu, w procesie nanofiltracji. Badano wpływ obecności w wodzie substancji organicznej i nieorganicznej na retencję mykoestrogenów. Określono stopień adsorpcji związków na i w strukturach membrany. Filtrację membranową prowadzono w układzie filtracji jednokierunkowej (*dead-end*) i w układzie skrośnym (*cross-flow*), w stałych warunkach operacyjnych procesu.

W badaniach wykorzystano płaskie membrany nanofiltracyjne: CK, DK i HL firmy GE Osmonics oraz NF-270 firmy Dow Filmtec, które umieszczano w stalowej celi membranowej (objętość 380 cm<sup>3</sup>, aktywna powierzchnia membrany 38,5 cm<sup>2</sup>), umożliwiającej prowadzenie procesu w układzie filtracji jednokierunkowej (*dead-end*). Filtrację prowadzono do odbioru 50% nadawy. Porównano nanofiltrację w układzie skrośnym (*cross-flow*) z modułem rurowym wyposażonym w membranę AFC-30 firmy PCI Membranes System Inc. (aktywna powierzchnia membrany 240 cm<sup>2</sup>). Czas prowadzenia procesu wyniósł 3 h. Charakterystykę użytych membran przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2. Charakterystyka membran

Membrana	Producent	Materiał	Graniczna rozdzielczość membrany <i>cut-off</i> [Da]	Strumień wody dejonizowanej, $J_w^*$ [ $10^{-6}$ m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> s]
CK	GE Osmonics	octan celulozy	150-300	11,0
DK		poliamid na polisulfonowym suporcie		21,4
HL				48,3
NF-270	Dow Filmtec	na polisulfonowym suporcie	200	58,2
AFC-30	PCI Membranes System Inc.			32,6

\* wyznaczony w pracy pod ciśnieniem transmembranowym  $\Delta P = 2,0$  MPa

Prace badawcze prowadzono w dwóch etapach:

- 1) badania wstępne procesu nanofiltracji, które obejmowały filtrację wód modelowych sporządzonych na bazie wody dejonizowanej z dodatkiem i bez substancji nieorganicznych (mieszanina soli: 20 mmol/dm<sup>3</sup> NaCl, 1 mmol/dm<sup>3</sup> NaHCO<sub>3</sub> i 1 mmol/dm<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub>) lub organicznych (kwas humusowy HA, 30 mg/dm<sup>3</sup>) oraz wzorców mykoestrogenów o stężeniu poszczególnych związków 1 lub 5  $\mu$ g/dm<sup>3</sup> prowadzone w układzie *dead-end* pod ciśnieniem transmembranowym 2,0 MPa,
- 2) badania główne, tj. filtracja wody wodociągowej i powierzchniowej zawierającej mykoestrogeny w układzie *cross-flow*.

W tabeli 3. przedstawiono charakterystykę fizykochemiczną oczyszczanych wód. Do oznaczenia absorbancji (przy długości fali 254 nm) użyto spektrometru UV VIS Cecil 1000 firmy Jena AG, a do pomiaru odczynu i przewodności – laboratoryjny miernik wieloparametrowy inoLab 740, wyprodukowany przez WTW.

Tabela 3. Charakterystyka fizykochemiczna badanych wód

Badane wody	pH	Przewodność [mS/cm]	Absorbancja UV <sub>254</sub> [1/cm]
Woda wodociągowa	7,42	0,744	0,035
Woda powierzchniowa	7,33	0,626	0,277

Ocenę właściwości transportowo-separacyjnych membran, jak również sorpcyjnych w odniesieniu do usuwanych mikrozanieczyszczeń oparto na równaniach przedstawionych w tab. 4. Wyznaczenie efektywności procesu membranowego umożliwiły pomiary wydajności, względnego objętościowego strumienia permeatu ( $\alpha$ ) oraz selektywności ( $R$ ) membran według równań (1)-(3). Natomiast za pomocą równań (4) i (5) określono stopień adsorpcji ( $A$ ) mykoestrogenów na i w strukturach membrany. Z kolei właściwości hydrofobowe powierzchni membrany wyznaczono poprzez pomiar statycznego kąta zwilżania z użyciem goniometru kieszonkowego PG-1 firmy Fibro System AB.

Do wydzielenia badanych mykoestrogenów zastosowano ekstrakcję do fazy stałej (SPE) z użyciem kolumniek Supelclean ENVI-18 o objętości 6 cm<sup>3</sup> (masa fazy 1 g) firmy Supelco. Złoże kolumniki przed ekstrakcją kondycjonowano acetonitrylem (5 cm<sup>3</sup>), a następnie przepłukano wodą dejonizowaną (5 cm<sup>3</sup>). Wydzielone związki odmyto acetonitrylem (4 cm<sup>3</sup>), a po odparowaniu rozpuszczalnika do sucha w strumieniu azotu poddano je upochodnieniu. Do upochodnienia mykoestrogenów zastosowano trójskładnikową mieszaninę reakcyjną BSTFA/TMCS/DTE w proporcjach 1000:10:2 (v/v/w). Czas upochodnienia wynosił 5 min, a temperatura 90°C. Analizę jakościowo-ilościową GC-MS powstałych pochodnych siliolowych mykoestrogenów oparto na metodzie monitorowania wybranych jonów (SIM), w przypadku zearalenonu o  $m/z = 444, 430, 306$  i  $150$ ,  $\alpha$ -zearalenolu i  $\beta$ -zearalenolu o  $m/z = 446, 432, 414$  i  $306$  oraz zearalanonu o  $m/z = 449, 432, 406$  i  $308$ . Program temperaturowy pieca chromatograficznego ustawiono na 140-280°C (temperatura iniektora wynosiła 300°C). Rozdział chromatograficzny prowadzono z użyciem kolumny VF-5 ms firmy Varian.



Tabela 4. Równania służące do oceny właściwości membran i efektywności procesu membranowego

Parametr	Jednostka	Równanie	Numer równania
Objętościowy strumień permeatu (wody dejonizowanej), $J_v (J_w)$	$[m^3/m^2 \cdot s]$	$J_v (J_w) = \frac{V}{F \cdot t}$	(1)
Względny objętościowy strumień permeatu, $\alpha$	–	$\alpha = \frac{J_v}{J_w}$	(2)
Współczynnik retencji, $R$	[%]	$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_n}\right) \cdot 100$	(3)
Procent adsorpcji związku organicznego na membranie, $A$	[%]	$odzysk = \left(\frac{C_r \cdot V_r + C_p \cdot V_p}{C_n \cdot V_n}\right) \cdot 100$ $A = 100\% - odzysk$	(4) (5)

$V$  – objętość  $[dm^3]$ ,  $F$  – powierzchnia membrany  $[m^2]$ ,  $t$  – czas filtracji  $[s]$ ,  $C$  – stężenie  $[\mu g/dm^3]$ ,  $r$  – retentat,  $p$  – permeat,  $n$  – nadawa

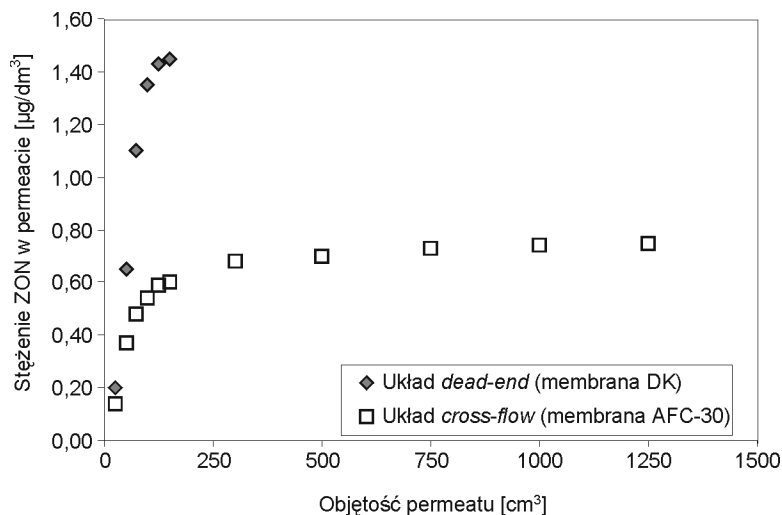
### 3. Dyskusja wyników badań

#### 3.1. Mechanizm separacji

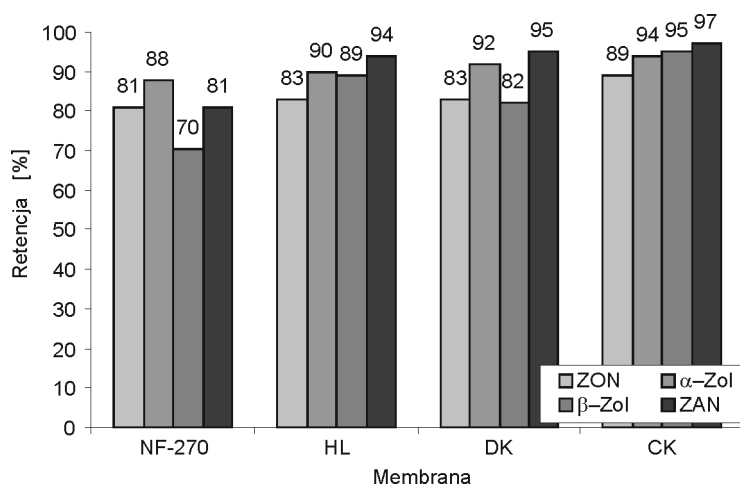
W procesie nanofiltracji zwiększenie stężenia zearalenonu w kolejnych próbkach permeatu było bardziej intensywne w układzie filtracji jednokierunkowej niż w badanym układzie skrośnym (rys. 1.). W warunkach zateżenia w układzie filtracji jednokierunkowej stężenie usuwanego związku w obrębie membrany wzrastało, a jakość permeatu z czasem filtracji ulegała pogorszeniu. Było to spowodowane intensyfikacją zjawiska adsorpcji hydrofobowych mikro-zanieczyszczeń na powierzchni i w strukturach membrany [9].

Współczynnik retencji badanych mykoestrogenów jest wyraźnie uzależniony od usuwanego związku, jak i od rodzaju membrany nanofiltracyjnej (rys. 2.). Retencja mykoestrogenów mieściła się w zakresie 70-97%. Najwyższą retencję badanych związków obserwowano w przypadku membrany celulozowej CK. Membrana ta w porównaniu z pozostałymi membranami nanofiltracyjnymi charakteryzuje się najwyższą wartością kąta zwilżania ( $54^\circ$ ) oraz wysokim stopniem usunięcia chlorku sodu NaCl (tab. 5.) – są to właściwości zbliżone do membran stosowanych w procesie odwróconej osmozy. Obecność w wodzie dejonizowa-

nej mykoestrogenów nie miała wpływu na właściwości transportowe membran nanofiltracyjnych. Objęściowy strumień permeatu był zbliżony do strumienia wody dejonizowanej wyznaczonego podczas etapu kondycjonowania (tab. 2.).



Rys. 1. Zmiany stężenia zearalenonu w permeacie podczas nanofiltracji (stężenie ZON w nadawie 5 µg/dm³,  $\Delta P = 2,0$  MPa)



Rys. 2. Retencja mykoestrogenów wyznaczona dla membran nanofiltracyjnych (stężenie mykoestrogenów 5 µg/dm³,  $\Delta P = 2,0$  MPa)

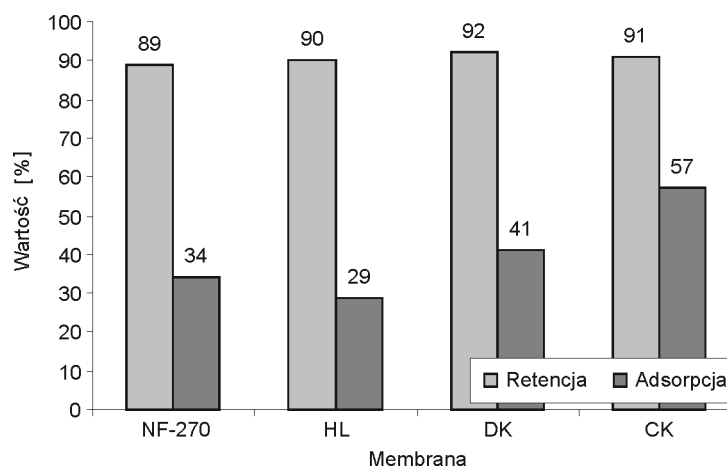
W przypadku  $\alpha$ -zearalenolu badano retencję dla niższego stężenia tego związku w wodzie, tj. dla 1 µg/dm³. Równocześnie wyznaczono stopień adsorp-

cji  $\alpha$ -Zol na i w strukturach membran nanofiltracyjnych. Wyniki badań przedstawiono na rys. 3. Określono, że stężenie badanego związku nie ma zasadniczego wpływu na stopień retencji, wartości tego parametru były bowiem zbliżone do uzyskanych dla wyższego stężenia związku w wodzie ( $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , rys. 2.). Wyniki badań potwierdziły jednak, że separacji nanofiltracyjnej  $\alpha$ -zearalenolu towarzyszy zjawisko adsorpcji związku na i w strukturach membrany. W przypadku kompozytowych membran nanofiltracyjnych, tj. NF-270, HL i DK stopień adsorpcji  $\alpha$ -Zol mieścił się w zakresie od 29 do 41%. Znacznie wyższą wartość tego parametru odnotowano w przypadku membrany celulozowej CK na poziomie 57%, co prawdopodobnie wynika z wysokiej hydrofobowości tej membrany (kąt zwilżania  $54^\circ$ , tab. 5.).

Tabela 5. Kąt zwilżania, usunięcie soli NaCl i właściwości transportowe badanych membran

Parametr	Membrana			
	NF-270	HL	DK	CK
Kąt zwilżania [ $^\circ$ ]	17	25	37	54
Usunięcie NaCl* [%]	41	46	8,0	75
Objętościowy strumień permeatu, $J_v$ [ $10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ ]	56,0	48,8	21,8	11,2

\* wyznaczono podczas filtracji roztworu soli NaCl ( $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ) pod ciśnieniem 2,0 MPa



Rys. 3. Retencja i adsorpcja  $\alpha$ -zearalenolu wyznaczona dla badanych membran nanofiltracyjnych (stężenie  $\alpha$ -Zol  $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $\Delta P = 2,0 \text{ MPa}$ )

Retencję mykoestrogenów badano podczas filtracji wody dejonizowanej z dodatkiem mieszaniny soli lub kwasu humusowego. Zarówno substancja nieorganiczna, jak i organiczna powodowały obniżenie wydajności membrany ( $\alpha < 1$ ), czemu towarzyszył wzrost wartości kąta zwilżania membran (tab. 6.).

Wzrost kąta zwilżania był intensywniejszy w przypadku membrany NF-270, która początkowo charakteryzowała się niską wartością tego parametru (17°, tab. 5.). Wyniki obserwacji potwierdzają przebieg zjawiska modyfikacji powierzchni membran pod wpływem substancji nieorganicznej lub organicznej. W tych warunkach filtracji odnotowano również zmianę stopnia usunięcia badanych mykoestrogenów. W większości przypadków retencja związków obniżyła się, chociaż zmiana ta nie przekraczała wartości 7%. Wyjątek stanowi jednak filtracja wody dejonizowanej z dodatkiem kwasu humusowego z użyciem membrany NF-270, w tym bowiem przypadku retencja mikrozanieczyszczeń znacznie wzrosła – od 12 do 15%. Dla tej filtracji odnotowano również najmniejszą wartość względną przepuszczalności membrany ( $\alpha = 0,77$ , tab. 6.). Obecność w wodzie kwasu humusowego intensyfikuje zjawisko *foulingu* membran, jak również tworzenia się kompleksów HA-mykoestrogeny. Powstałe kompleksy, ze względu na większe rozmiary cząsteczki, są w większym stopniu zatrzymywane przez membranę niż pojedynczy związek.

Tabela 6. Zmiany retencji mykoestrogenów pod wpływem obecności w wodzie substancji nieorganicznej i organicznej

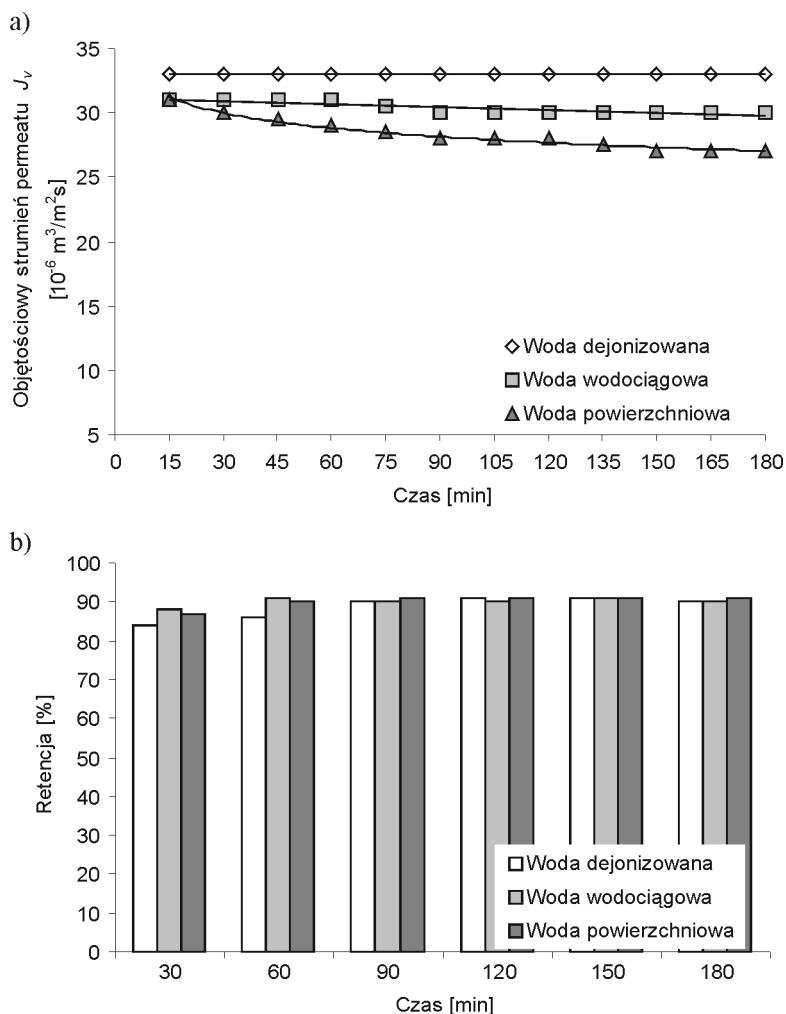
Związek*	Membrana			
	NF-270		CK	
	Matryca			
	woda dejonizowana + sole	woda dejonizowana + HA	woda dejonizowana + sole	woda dejonizowana + HA
	Retencja (zmiana retencji**)			
ZON	78(-3)	96(+15)	82(-7)	88(-1)
$\alpha$ -Zol	86(-2)	100(+12)	92(-2)	92(-2)
Parametr				
Względny objętościowy strumień permeatu, $\alpha$	0,99	0,77	0,79	0,82
Kąt zwilżania *** [°]	48	51	57	58

\* stężenie mykoestrogenów 5  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , \*\* dodatnia (ujemna) wartość oznacza wzrost (spadek) retencji, \*\*\* po filtracji roztworów zawierających sole lub kwas humusowy

### 3.2. Retencja mykoestrogenów wyznaczona podczas filtracji wody wodociągowej i powierzchniowej

Badania główne obejmowały filtrację wody wodociągowej i powierzchniowej, do których dodano mykoestrogeny o stężeniu 5  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  w stałych warunkach procesowych – ciśnienie transmembranowe 2,0 MPa, temperatura wody 20°C. Filtrowane wody pierwotnie nie zawierały mykoestrogenów. Podczas filtracji obserwowano obniżenie wartości objętościowego strumienia permeatu

w czasie (rys. 4a). Względna przepuszczalność membrany  $\alpha$  wynosiła odpowiednio 0,92 dla wody wodociągowej i 0,86 dla wody powierzchniowej. Tylko w pierwszej godzinie filtracji badanych wód odnotowano wzrost współczynnika retencji  $\alpha$ -zearelonu w odniesieniu do filtracji wody dejonizowanej (rys. 4b). W dalszym etapie cyklu filtracyjnego parametr ten utrzymywał się na stałym poziomie, a wartości retencji  $\alpha$ -Zol dla wody wodociągowej i powierzchniowej były zbliżone. Było to spowodowane mniejszą intensywnością zjawisk niekorzystnych towarzyszących filtracji membranowej w przypadku układu *cross-flow*, niż ma to miejsce podczas filtracji z użyciem systemu *dead-end*.



Rys. 4. Wpływ matrycy wody na objętościowy strumień permeatu (a) i retencję  $\alpha$ -Zol (b); membrana AFC-30, system *cross-flow*, stężenie  $\alpha$ -Zol  $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $\Delta P = 2,0 \text{ MPa}$

W przypadku układu *cross-flow* w mniejszym stopniu przebiega zjawisko modyfikacji powierzchni membrany pod wpływem substancji nieorganicznej i/lub organicznej obecnej w oczyszczanej w wodzie. Jak określono w sekcji 2.1, modyfikacja powierzchni membrany ma bardzo duży wpływ na usuwanie mikrozanieczyszczeń organicznych w procesie nanofiltracji.

Membrana AFC-30 umożliwia dodatkowo skuteczne usunięcie z wody substancji nieorganicznej, jak i organicznej, w stopniu zależnym od matrycy wody. Przewodność filtrowanych wód, która jest miarą stopnia zanieczyszczenia przez substancję nieorganiczną, wynosiła odpowiednio 0,744 mS/cm dla wody wodociągowej i 0,626 mS/cm dla wody powierzchniowej (tab. 3.). W permeacie wartość tego wskaźnika obniżyła się o 66% w przypadku wody wodociągowej i 63% dla wody powierzchniowej. Z kolei usunięcie substancji organicznej (ocenione na podstawie pomiaru absorbancji) dla obu badanych wód było wysokie i przekraczało 96%.

#### 4. Wnioski

Badania przeprowadzone w kierunku określenia mechanizmu separacji mykoestrogenów w procesie nanofiltracji pozwoliły na stwierdzenie, że separacji nanofiltracyjnej badanych mykoestrogenów towarzyszy zjawisko adsorpcji związków na i w strukturach membrany. Adsorpcja związków przebiega w najmniejszym stopniu w przypadku membran kompozytowych (o poliamidowej warstwie separacyjnej), w odniesieniu do membrany wykonanej z octanu celulozy.

Stopień usuwania mykoestrogenów w procesie nanofiltracji przekraczał 70%, przy czym był uzależniony od systemu filtracji, rodzaju membrany oraz składu matrycy wody. Pod względem efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń i wydajności procesu filtrację membranową najkorzystniej jest prowadzić w systemie *cross-flow*. W systemie tym zjawiska niekorzystne zachodzące na powierzchni membrany, które powodują zazwyczaj obniżenie retencji związków, są znacznie mniej intensywne niż w układzie *dead-end*. Najwyższą retencję mykoestrogenów obserwowano w przypadku membrany celulozowej charakteryzującej się wysokimi wartościami kąta zwilżania oraz wysokim stopniem usuwania soli NaCl. Jednak membrana ta wykazała największą podatność na adsorpcję usuwanych mykoestrogenów. Obecność w wodzie substancji nieorganicznej i organicznej może powodować modyfikację powierzchni membrany, co jednocześnie powoduje zmianę współczynnika retencji mikrozanieczyszczeń.

Badania procesu nanofiltracji wody wodociągowej i powierzchniowej zawierającej mykoestrogeny w układzie *cross-flow* potwierdzają możliwość łącznego usuwania w tym procesie substancji nieorganicznych i organicznych oraz małowcząsteczkowych mikrozanieczyszczeń. Nanofiltracja jest więc „atrakcyjną”

metodą uzdatniania wody, która znajduje zastosowanie w rozwiązywaniu wielu problemów współczesnej inżynierii i ochrony środowiska.

### Literatura

1. Bellona Ch., Drewes J.E., Xu P., Amy G.: Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment – a literature review, *Water Research*, no 38, 2004, s. 2795-2809.
2. Bucheli T.D., Erbs M., Hartmann N., Vogelgsang S., Wettstein F.E., Forrer H.R.: Estrogenic mycotoxins in the environment, *Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*, no 96, 2005, s. 386-403.
3. Gromadzka K., Waśkiewicz A., Goliński P., Świetlik J.: Occurrence of estrogenic mycotoxin–zearalenone in aqueous environmental samples with various NOM content, *Water Research*, no 43, 2009, s. 1051-1059.
4. Hartmann N., Erbs M., Wettstein F.E., Schwarzenbach R.P., Bucheli T.D.: Quantification of estrogenic mycotoxins at the ng/L level in aqueous environmental samples using deuterated internal standards, *Journal of Chromatography A*, no 1138, 2007, s. 132-140.
5. Hartmann N. et.al.: Environmental exposure to estrogenic and other myco- and phytotoxins, *Chimia*, no 62, 2008, s. 364-367.
6. Kuiper-Goodman T., Scott P.M., Watanabe H.: Risk assessment of the mycotoxin zearalenone, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, no 7, 1987, s. 253-306.
7. Laganà A., Fago G., Marino A., Santarelli D.: Development of an analytical system for the simultaneous determination of anabolic macrocyclic lactones in aquatic environmental samples, *Rapid Communications Mass Spectrometry*, no 15, 2001, s. 304-310.
8. Laganà A., Bacaloni A., De Leva I., Faberi A., Fago G., Marino A.: Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters, *Analytica Chimica Acta*, no 501, 2004, s. 79-88.
9. Nghiem L.D., Manis A., Soldenhoff K., Schäfer A.I.: Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes, *Journal of Membrane Science*, no 242, 2004, s. 37-45.
10. Van der Bruggen B., Vandecasteele C.: Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry, *Environmental Pollution*, no 122, 2003, s. 435-445.

*Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2012 jako projekt badawczy nr N N523 5533 38 „Proces nanofiltracji w pojedynczych i zintegrowanych układach oczyszczania wody zawierającej mykoestrogeny”.*

## **REMOVAL OF MYCOESTROGENS IN NANOFILTRATION – PROCESS EFFECTIVENES AND SEPARATION MECHANISM**

### **Abstract**

The removal of chosen compounds from mycoestrogens group during nanofiltration using membranes of different NaCl retention, contact angles and volumetric permeate streams was investigated. Waters of various matrix composition were introduced to nanofiltration and two systems i.e. dead-end and cross-flow were applied. The removed compounds were zearalenone and its metabolites i.e.  $\alpha$ -zearalenol,  $\beta$ -zearalenol and zearalanone. The removal of mycoestrogens in the process exceeded 70% and depended on membrane type, filtration system and compound. The highest retention of micropollutants was obtained for cellulose CK membrane which characterized with highest value of contact angle and NaCl retention. Additionally, this membrane showed the highest ability to adsorb removed compounds. The adsorption of mycoestrogens on the surface and in membrane structures is the crucial step in separation mechanism. The presence of organic and inorganic substances in water caused changes in contact angle values and effectiveness of micropollutants removal what was the result of membrane surface modification. Considering the efficiency and capacity of the process the optimum solution is to perform nanofiltration in the cross-flow system, in which the lowest intensity of phenomena that have a negative influence on the process performance was observed.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*



Jadwiga KALETA  
Dorota PAPCIAK  
Politechnika Rzeszowska

## OCENA PRZYDATNOŚCI IŁOŁUPKÓW KLINOPTYLOLITOWO-MONTMORYLONITOWYCH DO USUWANIA SUBSTANCJI ROPOPOCHODNYCH Z ROZTWORÓW WODNYCH

W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych dotyczących możliwości wykorzystania naturalnych i modyfikowanych iłołupków klinoptylolitowo-montmorylonitowych do usuwania substancji ropopochodnych z roztworów wodnych. Celem przeprowadzonych badań było ilościowe sformułowanie procesu adsorpcji. Jako adsorbent stosowano emulsję oleju napędowego o stężeniu  $100 \text{ g/m}^3$ , sporządzoną na bazie wody destylowanej. Procesy adsorpcji prowadzone w układzie porcjowym (w warunkach statycznych) najlepiej opisywały izotermy Freundlicha. Na podstawie sporządzonych izoterm wyliczono zdolności adsorpcyjne testowanych minerałów. Były one porównywalne dla wszystkich badanych próbek. Modyfikacja próbek za pomocą węgla sodu, kwasu solnego i siarkowego okazała się niecelowa, zarówno ze względów technologicznych, jak i ekonomicznych.

### 1. Wprowadzenie

W środowisku wodnym zanieczyszczenia ropopochodne mogą występować w formie rozpuszczonej, zemułgowanej lub nierozpuszczonej. Najbardziej rozpowszechnioną formą występowania przedmiotowych zanieczyszczeń są wszelkiego rodzaju emulsje [2].

Substancje ropopochodne odprowadzane ze ściekami do kanalizacji podczas schładzania twardnieją i osadzają się na ściankach rur odpływowych, powodując zmniejszenie ich przekroju, a w konsekwencji ich podtapianie. Siarkowodór często występujący w tych ściekach może niszczyć materiały, z których wykonane są kanały. Niedostatecznie podczyszczone ścieki rafineryjne mogą spowodować poważne zakłócenia w biologicznej części oczyszczalni ścieków [7, 9].

Występujące na powierzchni wód substancje ropopochodne utrudniają dyfuzję tlenu z atmosfery i przyczyniają się do powstania deficytu tlenowego, który hamuje procesy samooczyszczania się wód. Ropa naftowa i jej produkty mają

szkodliwy wpływ na biocenozę odbiorników. Najsilniejszymi truciznami dla wszystkich organizmów wodnych są węglowodory aromatyczne [1, 8].

Nawet niewielkie stężenia substancji ropopochodnych w wodzie (powyżej  $0,1 \text{ g/m}^3$ ) powodują pogorszenie jej właściwości organoleptycznych. Nieprzyjemny smak i zapach może być spotęgowany podczas uzdatniania wody zawierającej zanieczyszczenia ropopochodne. Podczas chlorowania takiej wody powstają uciążliwe chlorofenole lub też toksyczne chloroaromaty.

Ze względu na złożony skład zanieczyszczeń ropopochodnych znalezienie wskaźnika, który by jednoznacznie określał ich skład ilościowy i jakościowy, jest bardzo trudne. Przyjęto, że orientacyjnym wskaźnikiem zanieczyszczenia roztworów wodnych substancjami ropopochodnymi jest wartość ekstraktu eterowego [6].

Pomimo wieloletnich badań, problem oczyszczania wody z zanieczyszczeń ropopochodnych jest wciąż aktualny. Najbardziej proste metody mechaniczne oparte są na segregacji grawitacyjnej. Przy starannie przeprowadzonym mechanicznym usunięciu warstwy produktów naftowych ich stężenie wynosi zazwyczaj  $40\text{-}100 \text{ g/m}^3$ . Substancje niedające się oddzielić grawitacyjnie trzeba usuwać metodami chemicznymi lub fizykochemicznymi. Rozpowszechnionym sposobem jest koagulacja za pomocą tradycyjnych koagulantów lub nowoczesnych flokulantów organicznych. Inne znane i skuteczne metody to filtracja, koalescencja oraz ultrafiltracja [9].

Jednym z wysoko sprawnych, a zarazem prostym pod względem aparaturowym procesem usuwania substancji ropopochodnych jest adsorpcja. Powszechnie znanymi i stosowanymi adsorbentami są węgle aktywne. Znaczny koszt tych materiałów oraz duże trudności związane z ich regeneracją powodują, że poszukuje się innych, tańszych oraz porównywalnie skutecznych adsorbentów. Dobrymi adsorbentami okazały się materiały mineralno-węglowe, tworzywa adsorbujące (pianki uretanowo-mocznikowe), karbonizaty i półkoksiki, adsorbenty zeolitowo-węglowe, diatomity i klinoptylolity [5], a także bentonity [10].

## 2. Materiały i metody

Do badań wybrano próbki iłupków klinoptylolitowo-montmorylonitowych pochodzące z pogórza dynowskiego, różniące się zawartością procentową klinoptylolitu. Wszystkie próbki wyprażano w temperaturze  $500^\circ\text{C}$ . Niektóre z nich przed wyprażaniem poddawano aktywacji za pomocą węgla sodu, 20% kwasu siarkowego lub 20% kwasu solnego. Wszystkie badane próbki posiadały uziarnienie  $0,315\text{-}1,4 \text{ mm}$ . Szczegółową charakterystykę badanych próbek przedstawiono w tab. 1.

Na podstawie rozeznania literaturowego i wcześniej przeprowadzonych badań [4] założono, że podczas usuwania substancji ropopochodnych na dostar-

czonych próbkach dominującym procesem będzie proces adsorpcji. W dalszej części opracowania zastosowano nomenklaturę typową dla tego procesu. Substancję adsorbującą nazwano *adsorbentem*, substancję adsorbowaną znajdującą się w roztworze oczyszczanym – *adsorptywem*, a substancję po przejściu w stan zaadsorbowany – *adsorbatem*.

Tabela 1. Ogólna charakterystyka badanych próbek minerałów

Numer próbki	Zawartość klinoptylolitu [%]	Zawartość montmorylonitu [%]	Rodzaj aktywacji
I	0	75	naturalny
II	0	75	aktywacja węglanem sodu
III	7	65	naturalny
IV	7	65	aktywacja węglanem sodu
V	7	65	aktywacja kwasem solnym
VI	7	65	aktywacja kwasem siarkowym

Ze względu na trudności w metodyce oznaczania bardziej lotnych składników ropy naftowej do badań wybrano najbardziej popularny związek ropopochodny – olej napędowy. Roztwór modelowy *substancji ropopochodnych* (roztwór *adsorptywu*) stanowiła emulsja oleju napędowego. Sporządzono ją przez miksowanie określonej porcji oleju napędowego w wodzie destylowanej. W charakterze emulgatora zastosowano środek powierzchniowo czynny, w ilości kilku kropeł na 10 dm<sup>3</sup> emulsji. Była to drobnodispersyjna emulsja typu O/W, w której cząsteczki oleju tworzyły fazę zdyspergowaną w ośrodku wodnym. Średnie stężenie oleju napędowego w emulsji (Co) wyrażone za pomocą ekstraktu eterowego (wykonanego zgodnie z polskimi normami) utrzymywane było w granicach 100 mg/dm<sup>3</sup>. Jest to wartość, jaka pozostaje często po typowym mechanicznym oczyszczaniu ścieków oraz jest notowana w zanieczyszczonych substancjami ropopochodnymi wodach. Odczyn sporządzonej emulsji oscylował wokół wartości 7,0 pH.

Uznaną i powszechnie stosowaną formą opisu procesu adsorpcji jest przedstawienie ilości zaadsorbowanej substancji przez jednostkę masy adsorbentu w funkcji stężenia równowagowego C w stałej temperaturze – są to izotermy adsorpcji. Najbardziej przydatne do matematycznego opisu adsorpcji z rozcieńczonych roztworów wodnych są izotermy Freundlicha, Langmuira i BET (Brunauer–Emmett–Teller).

Aby wyznaczyć izotermy adsorpcji, do 8 kolbek ze szlifem dodawano po 200 cm<sup>3</sup> roztworu modelowego oraz wzrastające dawki (od 1 do 30 g/dm<sup>3</sup>) odpowiedniego adsorbentu. W próbkach ustalano temperaturę na poziomie 15°C, osłaniano je materiałem izolacyjnym i wytrząsano przez 30 min. Po wytrząsaniu próbki pozostawiano na 30 min, a następnie w zdekantowanym roztworze ozna-

czano ekstrakt eterowy (PN-86/C-04573.01) i odczyn pH (PN-90/C-04540.01). W ten sposób przebadano 6 dostarczonych próbek.

### 3. Wyniki badań i ich omówienie

Po przeprowadzeniu procesu adsorpcji i ustaleniu równowagi adsorpcyjnej zmienił się odczyn pH w poszczególnych próbkach – adsorbenty I i III nie zmieniły praktycznie odczynu, po zastosowaniu adsorbentów II i IV nastąpił wzrost odczynu spowodowany jonami sodu, które przeszły z próbek do roztworu. Natomiast adsorbenty V i VI aktywowane kwasami znacznie obniżyły pH (tab. 2.).

Tabela 2. Zmiany odczynu pH po procesie adsorpcji substancji ropopochodnych (pH roztworu modelowego 7,0)

Rodzaj adsorbentu	Odczyn pH
I	6,90
II	8,02
III	7,10
IV	8,35
V	4,87
VI	4,96

Na skuteczność procesu adsorpcji oleju napędowego z emulsji znaczący wpływ miały dawki adsorbentów. Efektywność procesu wzrastała wraz ze zwiększaniem liczby dawek adsorbentów (tab. 3.).

Tabela 3. Wpływ dawek adsorbentów na usuwanie substancji ropopochodnych z emulsji modelowej

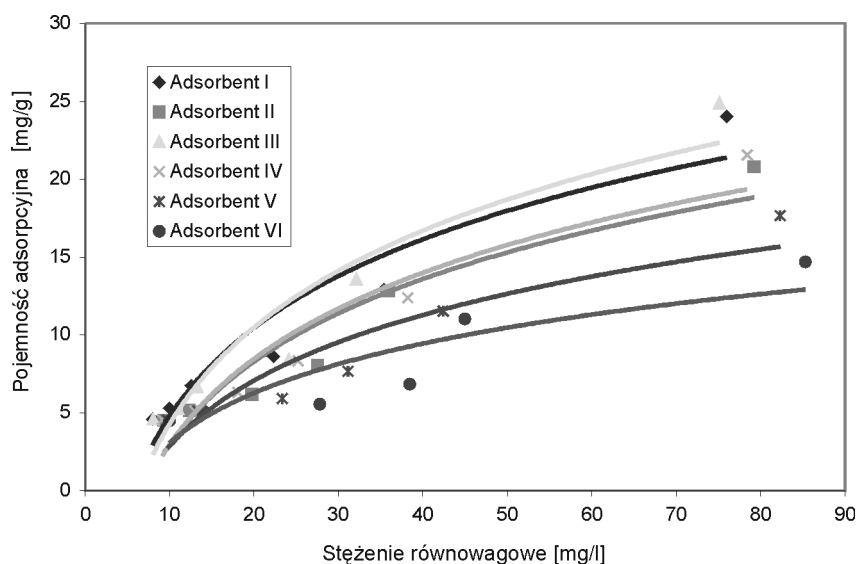
Dawka adsorbentu [g/dm <sup>3</sup> ]	Ekstrakt eterowy (stężenie równowagowe C) po procesie adsorpcji [mg/dm <sup>3</sup> ]					
	adsorbent I	adsorbent II	adsorbent III	adsorbent IV	adsorbent V	adsorbent VI
1	75,98	79,22	75,11	78,44	82,33	85,31
5	35,42	35,96	32,12	38,22	42,42	44,97
9	22,32	27,56	24,15	25,22	31,12	38,43
13	12,53	19,77	13,22	18,12	23,31	27,76
17	10,02	12,33	10,99	12,98	13,34	14,12
20	7,97	9,32	8,02	9,12	9,76	9,98
25	7,76	8,99	8,11	8,96	9,33	10,1
30	7,02	9,10	7,85	9,00	9,25	9,27

Uzyskane wyniki opisano równaniami podstawowych izoterm: Freundlicha, Langmuira i BET. Do sporządzania izoterm uwzględniono dawki adsorbentów

zmieniające się od 1 do 20 g/dm<sup>3</sup>. Po zastosowaniu większych dawek adsorbentów zaobserwowano znikome przyrosty usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych, a w niektórych przypadkach wzrost wartości ekstraktu eterowego. Izotermy Langmuira i BET nie opisywały w sposób zadowalający danych eksperymentalnych, współczynnik dopasowania danych eksperymentalnych do modelu (współczynnik korelacji  $R^2$ ) wahał się w granicy 0,50-0,62. Zachodzące procesy adsorpcji najlepiej opisywały izotermy Freundlicha, współczynniki korelacji  $R^2$  wahały się od 0,86 do 0,99 (tab. 4.).

Tabela 4. Stałe izoterm Freundlicha

Rodzaj adsorbentu	Równanie izotermy Freundlicha	Stała izotermy $n$	Stała izotermy $K$	Współczynnik korelacji $R^2$
I	$Y = 0,7272x + 0,0003$	1,3751	1,0007	0,9921
II	$Y = 0,7457x - 0,1082$	1,3410	0,7795	0,9557
III	$Y = 0,7678x - 0,0587$	1,3024	0,8736	0,9804
IV	$Y = 0,7516x - 0,1089$	1,3305	0,7782	0,9847
V	$Y = 0,6447x - 0,0267$	1,5511	0,9404	0,8616
VI	$Y = 0,5627x + 0,0361$	1,7771	1,0867	0,9390



Rys. 1. Izotermy adsorpcji substancji ropopochodnych w formie wykładniczej

Równanie Freundlicha wyraża się wzorem:

$$X/m = K \cdot C^{1/n} \quad (1)$$

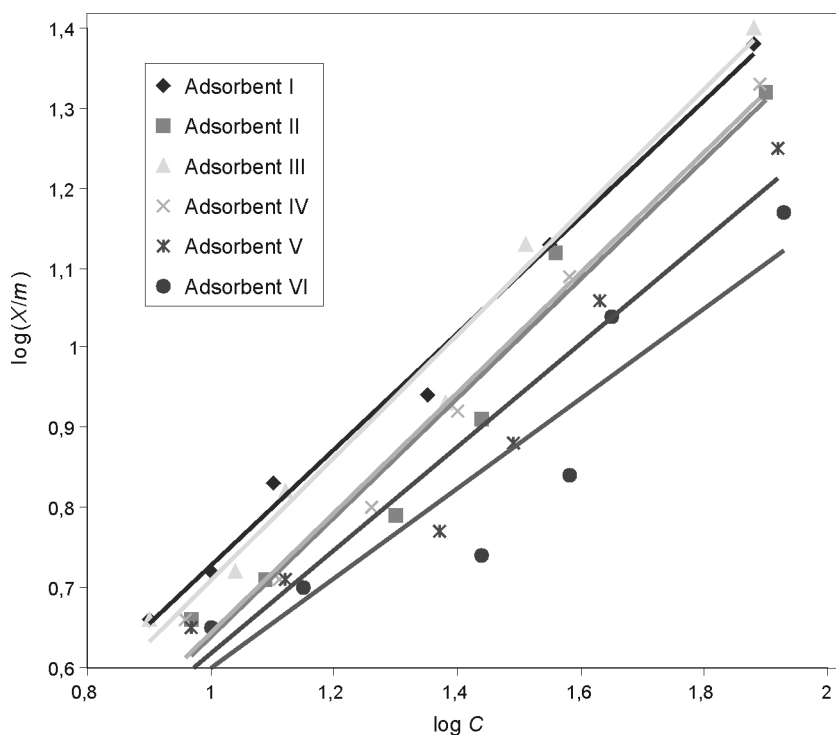
gdzie:  $X = C_0 - C$ ,  
 $C_0$  – stężenie początkowe [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],  
 $C$  – stężenie równowagowe [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],  
 $K, n$  – stałe izotermy.

Izotermy Freundlicha w formie wykładniczej przedstawia rys. 1.

Równanie Freundlicha po zlogarytmowaniu przyjmuje postać liniową:

$$\log(X/m) = 1/n \cdot \log C + \log K \quad (2)$$

Wyznaczone izotermy Freundlicha w formie liniowej aproksymowano metodą najmniejszych kwadratów, opisano równaniami matematycznymi i na ich podstawie wyznaczono stałe izoterm  $K$  i  $n$  (rys. 2.).



Rys. 2. Izotermy Freundlicha w formie liniowej

Pojemności adsorpcyjne testowanych adsorbentów ( $Pa$ ) wyliczono z wykładniczej formy izotermy Freundlicha (tab. 5.):

$$Pa = K \cdot C^{1/n} \quad (3)$$

Tabela 5. Pojemności adsorpcyjne, stężenie początkowe  $C_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$ , stężenie równowagowe  $C = 10 \text{ mg/dm}^3$ 

Rodzaj adsorbentu	Pojemność adsorpcyjna $P_a$ [mg/g]
I	5,3395
II	4,3403
III	5,1181
IV	4,3923
V	4,1497
VI	3,9702

Wyznaczone w przeprowadzonych testach technologicznych pojemności adsorpcyjne dostarczonych próbek kształtowały się na podobnym poziomie (od 3,9 do 5,3 mg/g) i były porównywalne z wartościami uzyskanymi dla klinoptylolitu słowackiego z okolic Koszyc (zawartość czystego minerału wynosiła ok. 65%) [5]. Potwierdza to fakt, że mechanizm usuwania substancji ropopochodnych oparty był głównie na procesie adsorpcji. Klinoptylolity charakteryzują się występowaniem porowatości pierwotnej i wtórnej. Porowatość pierwotna, tzw. mikroporowatość o wymiarach porów mniejszych od 2 nm, jest uwarunkowana specyficzną budową krystaliczną cząstki klinoptylolitu. Między cząstkami zeolitu znajdują się różne domieszki warunkujące porowatość wtórną – obecność porów przejściowych o wymiarach 2-200 nm i makroporów o wymiarach powyżej 200 nm. Pory wtórne pochłaniają duże cząstki, jakimi są zanieczyszczenia ropopochodne [3].

Nie zauważono różnic w adsorbowaniu substancji ropopochodnych pomiędzy próbkami I (0% klinoptylolitu) i III (ok. 7% klinoptylolitu), co świadczy, że zawartość klinoptylolitu nie miała wpływu na proces adsorpcji. Dobrym sorbentem substancji ropopochodnych okazał się również bentonit, którego głównym składnikiem jest montmorylonit.

Próbki modyfikowane węglanem sodu posiadały mniejszą pojemność adsorpcyjną, co było prawdopodobnie spowodowane podwyższeniem odczynu pH. Można to wytłumaczyć tym, że lekko alkaliczny roztwór poprawia zwilżalność cząstek adsorbenta przez fazę wodną i odrywanie się kropeł oleju od powierzchni ziaren. Najmniejsze wartości pojemności adsorpcyjnych uzyskano dla próbek modyfikowanych kwasami.

#### 4. Podsumowanie

Pojemności sorpcyjne wyznaczone w warunkach nieprzepływowych (statycznych) w stosunku do zanieczyszczeń ropopochodnych były porównywalne dla wszystkich testowanych próbek. Modyfikacja wyprażonych w temperaturze 500°C próbek w tym przypadku okazała się niecelowa. Ponieważ każda modyfikacja związana jest z pewnymi kosztami, próbki nr I i III można uznać za opty-

malne do usuwania tych zanieczyszczeń. Niecelowa ze względów technologicznych, ekonomicznych i ochrony środowiska okazała się modyfikacja kwasem siarkowym i solnym.

Zużyte adsorbenty zanieczyszczeń ropopochodnych można skutecznie regenerować poprzez wyprażanie w temperaturze 500°C. Po przeprowadzeniu dwóch regeneracji zużytych klinoptylolitów nie zanotowano zmniejszenia ich zdolności adsorpcyjnych [4]. Należałoby więc przeprowadzić dalsze badania określające warunki regeneracji maksymalizujące rezultaty procesu adsorpcji. Przeprowadzone w warunkach nieprzepływowych (tzw. statycznych) testy technologiczne dają tylko orientacyjny pogląd na właściwości sorpcyjne testowanych próbek.

W technologii wody i ścieków zastosowanie aplikacyjne znajdzie filtracja kolumnowa. W dalszych badaniach należałoby przeprowadzić próby technologiczne w warunkach przepływowych (dynamicznych). Ustalenie wysokości złoża filtracyjnego, prędkości filtracji i czasu kontaktu oraz wyznaczenie pojemności adsorpcyjnych to główne cele tych badań.

### Literatura

1. Gierak A.: Zagrożenia środowiska produktami ropopochodnymi, *Ochrona Środowiska*, nr 2(57), 1995, s. 31-34.
2. Gurgul H., Stochal W.: Dyspergowanie cząsteczek substancji ropopochodnych w morzu, *Gospodarka Wodna*, nr 9, 1991, s. 212-213.
3. Kaleta J.: Application of modified clinoptilolite for purification of underground waters, VII International Conference „Water supply and water quality”, t. I, Poznań – Zakopane 2006, s. 517-527.
4. Kaleta J.: Application of natural zeolites from removal of oil pollutants from water solutions, Międzynarodowa Konferencja „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, t. 3, Wydaw. PZiTS O/Wielkopolski, Poznań 1998, t. 3, s. 105-114.
5. Kaleta J., Puskarewicz A.: Evaluation of usability clinoptilolite and diatomite for sorption of oil contaminants from water solutions, *Archives of Environmental Protection*, t. 31, nr 1, 2005, s. 107-113.
6. Kułakowski P., Maciejewski M.: Nadzwyczajne zanieczyszczenia wód powierzchniowych płynących produktami ropopochodnymi – wykrywanie, osłona ujęć, *Mat. Międzynarodowej Konferencji „Municipal and rural water supply and water quality”* t. III, Poznań 1996, s. 21-28.
7. Steininger M., Grabas K.: Oczyszczanie wód i ścieków z produktów ropopochodnych metodami sorpcyjnymi, *Mat. Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowego „Związki ropopochodne – kryteria i metodyka skażeń”*, Wydaw. Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy, Karwice 1994, s. 44-51.
8. Stelmaszczuk W., Linowska E.: Wpływ produktów ropopochodnych na organizmy wodne, *Mat. Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowego „Związki ropopochodne – kryteria i metodyka skażeń”*, Wydaw. Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy, Karwice 1994, s. 195-196.



9. Walczyk W.: Badania skuteczności adsorpcji ropopochodnych z powierzchni wody przy pomocy adsorbentów syntetycznych i naturalnych, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, nr 10, 1994, s. 310-313.
10. Wyszomirski P., Lewicka E.: Bentonity jako uniwersalny surowiec wielu dziedzin przemysłu, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, t. 21, z. 3, s. 5-19.

#### **ASSESSMENT OF USABILITY OF CLINOPTYLOLITE-MONTRMORILLONITE CLAYS FOR REMOVING PETROLEUM SUBSTANCES FROM WATER SOLUTIONS**

##### **A b s t r a c t**

The paper presents the results of laboratory testing of potential utilization of natural and modified clinoptylolite-montmorillonite clays for removing petroleum substances from water solutions. The objective was to formulate quantitatively the relevant adsorption process. The diesel-oil emulsion of concentration of  $100\text{g/m}^3$ , prepared on the basis of distilled water, was applied as adsorptive. The adsorption processes, carried out in batch-wise manner (in static conditions) were best described by Freundlich isotherms. Adsorption capacities of tested minerals were calculated from thus defined isotherms. They were comparable for all tested samples. Modification of samples with sodium carbonate, hydrochloric and sulfuric acids appeared of no avail for both technological and economic reasons.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*

Jadwiga KALETA  
Dorota PAPCIAK  
Alicja PUSZKAREWICZ  
Politechnika Rzeszowska

## USUWANIE METALI Z ROZTWORÓW WODNYCH Z ZASTOSOWANIEM IŁOŁUPKÓW KLINOPTYLOLITOWO-MONTMORYLONITOWYCH

W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych dotyczących możliwości wykorzystania iłołupków klinoptylolitowo-montmorylonitowych pochodzących z pogórza dynowskiego do usuwania wapnia, magnezu, żelaza, manganu, miedzi i kadmu z modelowych roztworów wodnych. Stosowano iłołupki naturalne oraz modyfikowane węglanem sodu, kwasem solnym i kwasem siarkowym. Wyznaczono zdolności jonowymiennie testowanych minerałów. Najlepsze właściwości posiadały próbki modyfikowane węglanem sodu. Modyfikacja próbek za pomocą kwasu solnego i siarkowego okazała się niecelowa, zarówno ze względów technologicznych, jak i ekonomicznych.

### 1. Wprowadzenie

Pierwiastki metaliczne w reakcjach chemicznych wykazują tendencję do oddawania elektronów, tworząc proste kationy. W stanach stałym i ciekłym charakteryzują się dobrą przewodnością cieplną i elektryczną, posiadają połysk i są nieprzezroczyste. Mają wysoką temperaturę topnienia i wrzenia. Są kowalne i ciągliwe, a ich pary najczęściej jednoatomowe [10]. Wykazują właściwości redukujące. Wśród metali występują zarówno pierwiastki niezbędne dla organizmów żywych (wapń, magnez, miedź, cynk, nikiel, chrom), jak i pierwiastki uważane za toksyczne (kadm, rtęć, ołów, arsen itp.).

Metale pełniące funkcje makro- i mikroelementów w organizmach żywych występują zazwyczaj w ilościach ściśle określonych dla danego gatunku. Ich niedobór, jak i nadmiar wpływają szkodliwie na organizmy żywe. Metale uważane za toksyczne są zaś powszechnymi zanieczyszczeniami ekosystemu. Najbardziej silniejsze właściwości toksyczne mają nieorganiczne związki metali, łatwo rozpuszczalne i silnie dysocjujące, gdyż łatwo przenikają przez błony komórkowe i dostają się do narządów wewnętrznych. Metale te gromadzą się głównie

w nerkach, nadnerczu, wątrobie, płucach, a nawet we włosach i skórze. Mogą one powodować nadciśnienie, zmiany nowotworowe, uszkodzenie nerek, wątroby, mózgu, w niektórych przypadkach mogą też doprowadzić do zaburzeń psychicznych i porażenia mózgu. Ich obieg i migracja w naturalnym środowisku przyrodniczym związane są głównie z takimi procesami, jak: wietrzenie skał, erupcja wulkanów, parowanie oceanów, pożary lasów, procesy glebotwórcze. Jednak różnorodna działalność człowieka sprzyja jeszcze większemu narażeniu środowiska na (toksyczne) metale śladowe. Źródłami antropogenicznego skażenia środowiska metalami ciężkimi są różne gałęzie przemysłu, energetyka, komunikacja, gospodarka komunalna, wysypiska odpadów, nawozy i odpady stosowane do nawożenia. Metale ciężkie pochodzące z tych źródeł ulegają rozprószeniu w środowisku i zanieczyszczają gleby, wody, powietrze oraz bezpośrednio lub poprzez rośliny dostają się do organizmu zwierząt i człowieka [7].

Usuwanie metali ciężkich z wód i ścieków staje się coraz częstszym problemem, a jednym ze sposobów ich unieszkodliwiania jest proces wymiany jonowej i sorpcji z zastosowaniem syntetycznych żywic jonowymiennych. W ostatnich latach coraz większe znaczenie zyskują tańsze, łatwiej dostępne i bezpieczne ekologicznie sorbenty naturalne [12].

Badania prowadzone nad zeolitami naturalnymi wskazują na możliwość wiązania i unieruchamiania przez te minerały metali ciężkich [1, 6]. Badania te sugerują, że w wypadku występowania lub wprowadzania do gleb zeolitów naturalnych problem ich skażenia metalami ciężkimi zostałby zminimalizowany. Nie wiadomo jednak jak długo zeolity naturalne mogą utrzymywać wbudowane w swoją strukturę metale ciężkie. Należy sądzić, że w warunkach silnego zakwaszenia gleb zeolity stają się mało stabilne i ulegają rozpadowi, a w związku z tym metale ciężkie mogą z powrotem przechodzić w formę rozpuszczalną [6]. Podobne badania przeprowadzili naukowcy rosyjscy [3, 5]. Na podstawie badań zawartości ołowiu w korzeniach roślin udowodnili, że tuf zawierający klinoptylolit adsorbuje ołów z gleby i tym samym sprzyja obniżeniu jego poziomu w roślinach. Japońscy badacze wykazali, że przez wprowadzenie klinoptylolitu do gleby, zawierającej pierwiastek promieniotwórczy  $Sr^{90}$ , można zmniejszyć ilość tego pierwiastka w roślinach [3, 15].

Badania prowadzone na terenie Ukrainy wykazały, że zarówno klinoptylolit naturalny, jak i modyfikowany roztworem  $NH_4Cl$  posiadał dobre właściwości do usuwania metali ciężkich. Oszacowano, że 1 kg naturalnego klinoptylolitu usuwał w ciągu 2 godzin jony  $Hg(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cr(III)$  ze ścieków o objętości  $100-200\text{ dm}^3$  i stężeniu tych metali  $0,5-10\text{ g/m}^3$  [5]. Z podobnym skutkiem klinoptylolit pochłaniał takie metale ciężkie, jak:  $Cd$ ,  $Pd$ ,  $Zn$ ,  $Cu$  [3, 13].

Metale są sorbowane również przez inne naturalne minerały. Bentonity, których głównym składnikiem jest montmorylonit, okazały się skuteczne do usuwania kationów ołowiu, miedzi, kadmu i cynku ze ścieków przemysłowych i wód opadowych [9]. Bentonit wzbogacony sodem sorbował ze ścieków z

przemysłu metalurgicznego miedź w 99%, natomiast kadm i cynk w 88%. Nieco gorsze wyniki w odniesieniu do kadmu uzyskano dla bentonitu naturalnego (redukcja 78%) [14].

## 2. Przedmiot i metodyka badań

Badania prowadzono na trzech grupach metali.

Do **pierwszej grupy** zaliczono **wapń** i **magnez** – pierwiastki, których obecność w wodzie do picia jest pożądana. Z tego powodu limituje się dolną pożądaną granicę twardości (suma wapnia i magnezu) na poziomie 1,2 mval (60 mg  $\text{CaCO}_3/\text{dm}^3$ ). Jednak obecność w wodzie większych ilości soli wapnia i magnezu sprawia, że woda taka nie nadaje się do celów gospodarstwa domowego (jak mycie, pranie, gotowanie). Dopuszczalna górna granica twardości wynosi 500 mg  $\text{CaCO}_3/\text{dm}^3$  (10 mval/ $\text{dm}^3$ ) [11]. Wapń i magnez nie są pożądane w wodach przemysłowych, zwłaszcza do zasilania kotłów parowych, gdyż powodują tworzenie się kamienia kotłowego.

Do **drugiej grupy metali** zaliczono **żelazo** i **mangan**, pospolite domieszki wód naturalnych, zwłaszcza podziemnych. Żelazo jest wprawdzie potrzebne organizmowi ludzkiemu jako składnik krwiotwórczy, ale jego obecność wpływa na pogorszenie właściwości organoleptycznych wody oraz stwarza sprzyjające warunki do rozwoju bakterii żelazowych, które mogą doprowadzić do zarastania przewodów wodociągowych. Z powodów tych dopuszczalne stężenie żelaza w wodzie przeznaczonej do picia wynosi 0,2 mg/ $\text{dm}^3$  [11]. W wodach naturalnych mangan występuje zazwyczaj razem z żelazem i podobnie jak żelazo przyczynia się do rozwoju bakterii manganowych, co w rezultacie zmienia posmak i zapach wody albo prowadzi do zatykania przewodów wodociągowych. Stężenie manganu w wodach wodociągowych nie powinno przekraczać 0,05 mg/ $\text{dm}^3$ . Usuwanie żelaza i manganu z wody polega na utlenieniu tych pierwiastków, a następnie filtracji przez złożę z piasku kwarcowego lub złoża chemicznie aktywne (katalityczne). Obiecujące wyniki usuwania żelaza i manganu z wody uzyskano z użyciem modyfikowanego nadmanganianem potasu klinoptylolitu naturalnego [2, 8].

Do **trzeciej grupy metali** zaliczono m.in. **miedź** i **kadm**. Miedź występuje w wielu związkach organicznych niezbędnych do życia, np. w hemoglobinie. W wodach naturalnych jej obecność uwarunkowana jest głównie rozpuszczalnością  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  w środowisku kwaśnym i  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  w zasadowym [4]. W małych ilościach pierwiastek ten jest niezbędnym składnikiem wzrostu roślin, natomiast większe dawki miedzi są toksyczne. Pierwiastek ten hamuje wzrost roślin wodnych przy stężeniach wyższych od 100 mg/ $\text{dm}^3$ . Związki miedzi są

bardzo toksyczne dla ryb. Obecność substancji kompleksujących zmniejsza toksyczność miedzi [7].

Miedź jest uważana za pierwiastek potrzebny organizmowi człowieka, jednak nadmierne jego dawki mogą powodować objawy chorobowe. Nie ma informacji o rakotwórczym i mutagennym działaniu miedzi, dla człowieka jest ona mało toksyczna. Przy stężeniach powyżej  $0,01 \text{ mg/dm}^3$  miedź nadaje wodzie gorzki smak [7]. Dopuszczalne stężenie tego pierwiastka w wodzie do picia w Polsce wynosi  $0,05 \text{ mg/dm}^3$  [11].

Kadm w wodach powierzchniowych rzadko występuje w ilościach znaczących. Jest pierwiastkiem silnie toksycznym. Jego szkodliwe działanie związane jest z kumulowaniem się w organizmach żywych. Istnieją jednak poglądy, że w stężeniach śladowych może być potrzebnym składnikiem pokarmowym dla organizmów zwierzęcych. Zarejestrowano wiele przypadków zatrucia ludzi kadmem, głównie w wyniku spożycia zanieczyszczonych ryb i wody. Rozpuszcza się on w słabych, rozcieńczonych kwasach [7].

Kadm gromadzony w organizmie człowieka ma okres półtrwania 10-30 lat. Dlatego też ustalono, że mięso ryb nie powinno zawierać więcej niż  $0,5 \text{ mg/kg}$  żywej wagi. Pierwiastek ten w stężeniach  $3-20 \text{ mg/dm}^3$  jest toksyczny dla ryb i hamuje proces samooczyszczania przy  $0,1 \text{ mg/dm}^3$ . Dopuszczalne stężenie kadmu w wodach do picia wynosi  $0,005 \text{ mg/dm}^3$  [11].

Do badań wybrano próbki ilołupków klinoptylolito-montmorylonitowych pochodzące z pogórza dynowskiego, różniące się zawartością procentową klinoptylolitu. Wszystkie próbki wyprażano w temperaturze  $500^\circ\text{C}$ . Niektóre z nich przed wyprażaniem poddawano aktywacji za pomocą węgla sodu, 20% kwasu siarkowego lub 20% kwasu solnego. Wszystkie badane próbki posiadały uziarnienie  $0,315-1,4 \text{ mm}$ . Szczegółową charakterystykę badanych próbek zastawiono w tab. 1.

Tabela 1. Ogólna charakterystyka badanych próbek minerałów

Numer próbki	Zawartość klinoptylolitu [%]	Zawartość montmorylonitu [%]	Rodzaj aktywacji
1	0	75	naturalny
2	0	75	aktywacja węglanem sodu
3	7	65	naturalny
4	7	65	aktywacja węglanem sodu
5	7	65	aktywacja kwasem solnym
6	7	65	aktywacja kwasem siarkowym

Roztwory modelowe (robocze) wapnia, magnezu, żelaza, manganu, miedzi i kadmu sporządzano na bazie wody destylowanej poprzez wprowadzenie odpowiedniej ilości roztworów wzorcowych poszczególnych metali. Stężenia roz-

tworów roboczych wynosiły 1 mval/dm<sup>3</sup>. W przypadku wapnia i magnezu, ze względu na ich większe stężenia w wodach, dodatkowo przetestowano roztwory o stężeniu 5 mval/dm<sup>3</sup>. Naważki odpowiedniej próbki iłolupków w ilości 5 g umieszczano w kolbkach stożkowych i wlewano do nich po 200 cm<sup>3</sup> roztworów modelowych. Próbki wytrząsano przez 30 min, pozostawiano do odstania na 30 min, a następnie w zdekantowanych i przesączonych roztworach oznaczano zawartość metali. W ten sposób przebadano 6 próbek. Przeprowadzono 8 serii takich badań. Oznaczenia testowanych metali wykonywano zgodnie z polskimi normami.

### 3. Wyniki badań i ich omówienie

Wyniki uzyskane w 8 seriach badań (różne stężenia roztworów wyjściowych i różne metale) zestawiono w tab. 2-9.

Zdolności jonowymienne  $Z_w$  obliczono ze wzoru:

$$Z_w = \frac{(C_0 - C_k) \cdot V}{G} \quad (1)$$

gdzie:  $C_0$  – początkowe stężenie roztworu roboczego [mval (mg)/dm<sup>3</sup>],

$C_k$  – końcowe stężenie roztworu roboczego [mval (mg)/dm<sup>3</sup>],

$G$  – masa próbki użytej do badań [g],

$V$  – objętość roztworu roboczego [dm<sup>3</sup>].

Procentową efektywność zmniejszenia stężenia  $E$  [%] obliczono według wzoru:

$$E = \frac{C_0 - C_k}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Tabela 2. Usuwanie jonów wapniowych (stężenie roztworu roboczego  $C_0 = 5,00$  mval Ca/dm<sup>3</sup>, pH = 6,74)

Numer próbki	pH	$C_k$ [mval Ca/dm <sup>3</sup> ]	$C_0 - C_k$ [mval Ca/dm <sup>3</sup> ]	% zmniejszenia	Zdolność wymienna [mval Ca/g]	Zdolność wymienna [mg Ca/g]
1	5,5	4,80	0,20	4,0	0,008	0,160
2	6,55	4,00	1,0	20,0	0,040	0,800
3	5,95	4,68	0,32	6,4	0,013	0,256
4	6,67	4,48	0,52	10,4	0,021	0,420
5	4,31	4,61	0,39	7,8	0,016	0,312
6	4,46	4,72	0,28	5,6	0,011	0,224

Tabela 3. Usuwanie jonów wapniowych (stężenie roztworu roboczego  $C_0 = 1 \text{ mval Ca/dm}^3$ ,  $\text{pH} = 6,74$ )

Numer próbki	pH	$C_k$ [mval Ca/dm <sup>3</sup> ]	$C_0 - C_k$ [mval Ca/dm <sup>3</sup> ]	% zmniejszenia	Zdolność wymienna [mval Ca/g]	Zdolność wymienna [mg Ca/g]
1	5,5	0,72	0,28	28,0	0,011	0,224
2	6,55	0,36	0,64	64,0	0,026	0,520
3	5,95	0,72	0,28	28,0	0,011	0,224
4	6,67	0,36	0,64	64,0	0,026	0,520
5	4,31	0,48	0,52	52,0	0,021	0,416
6	4,46	0,60	0,40	40,0	0,016	0,320

Tabela 4. Usuwanie jonów magnezowych (stężenie roztworu roboczego  $C_0 = 5,00 \text{ mval Mg/dm}^3$ ,  $\text{pH} = 6,39$ )

Numer próbki	pH	$C_k$ [mval /dm <sup>3</sup> ]	$C_0 - C_k$ [mval /dm <sup>3</sup> ]	% zmniejszenia	Zdolność wymienna [mval /g]	Zdolność wymienna [mg /g]
1	5,3	4,48	0,52	10,4	0,021	0,252
2	6,45	3,76	1,24	24,8	0,050	0,595
3	5,1	4,8	0,2	4,0	0,008	0,096
4	6,35	4,2	0,8	16,0	0,032	0,384
5	4,39	4,28	0,72	14,4	0,029	0,346
6	4,15	4,44	0,56	11,2	0,022	0,269

Tabela 5. Usuwanie jonów magnezowych (stężenie roztworu roboczego  $C_0 = 1,00 \text{ mval Mg/dm}^3$ ,  $\text{pH} = 6,39$ )

Numer próbki	pH	$C_k$ [mval/dm <sup>3</sup> ]	$C_0 - C_k$ [mval/dm <sup>3</sup> ]	% zmniejszenia	Zdolność wymienna [mval/g]	Zdolność wymienna [mg/g]
1	5,3	0,84	0,16	16,0	0,006	0,077
2	6,45	0,64	0,36	36,0	0,014	0,173
3	5,1	0,68	0,32	32,0	0,013	0,154
4	6,35	0,52	0,48	48,0	0,019	0,230
5	4,39	0,72	0,28	28,0	0,011	0,134
6	4,15	0,92	0,08	8,0	0,003	0,038

Tabela 6. Usuwanie jonów żelaza (stężenie roztworu roboczego  $C_0 = 1,00 \text{ mval Fe/dm}^3$ ,  $28,00 \text{ mgFe/dm}^3$ ,  $\text{pH} = 2,72$ )

Numer próbki	pH	$C_k$ [mg Fe/dm <sup>3</sup> ]	$C_0 - C_k$ [mg Fe /dm <sup>3</sup> ]	% zmniejszenia	Zdolność wymienna [mval Fe/g]	Zdolność wymienna [mg Fe/g]
.1	2,82	19,8	8,2	29,3	0,012	0,328
2	2,96	15,2	12,8	45,7	0,018	0,512
3	2,75	20,6	7,4	26,4	0,011	0,296
4	2,88	17,2	10,8	38,6	0,015	0,432
5	2,73	20,2	7,8	27,9	0,011	0,312
6	2,73	21,1	6,9	24,6	0,010	0,276

Tabela 7. Usuwanie jonów manganowych (stężenie roztworu roboczego  $C_0 = 1,00$  mval Mn/dm<sup>3</sup>, 27,50 mg Mn/dm<sup>3</sup>, pH = 6,36)

Numer próbki	pH	$C_k$ [mg Mn/dm <sup>3</sup> ]	$C_0 - C_k$ [mg Mn/dm <sup>3</sup> ]	% zmniejszenia	Zdolność wymienna [mval Mn/g]	Zdolność wymienna [mg Mn/g]
1	6,19	12,5	15,0	54,5	0,022	0,600
2	6,68	3,5	24,0	87,3	0,035	0,960
3	6,29	10,0	15,5	63,6	0,025	0,700
4	6,82	6,5	21,0	76,4	0,031	0,840
5	4,65	15,5	12,0	43,6	0,017	0,480
6	4,52	16,0	11,5	41,8	0,016	0,460

Tabela 8. Usuwanie jonów miedzi (stężenie roztworu roboczego  $C_0 = 1,00$  mval Cu/dm<sup>3</sup>, 31,25 mg Cu/dm<sup>3</sup>, pH = 5,61)

Numer próbki	pH	$C_k$ [mg Cu/dm <sup>3</sup> ]	$C_0 - C_k$ [mg Cu/dm <sup>3</sup> ]	% zmniejszenia	Zdolność wymienna [mval Cu/g]	Zdolność wymienna [mg Cu/g]
1	5,42	16,6	14,65	46,9	0,019	0,586
2	5,92	6,0	25,25	80,8	0,032	1,010
3	5,52	17,8	13,45	43,0	0,017	9,538
4	6,00	5,8	25,45	81,4	0,033	1,018
5	4,65	18,6	12,65	40,5	0,016	0,506
6	4,55	18,0	13,25	42,4	0,017	0,530

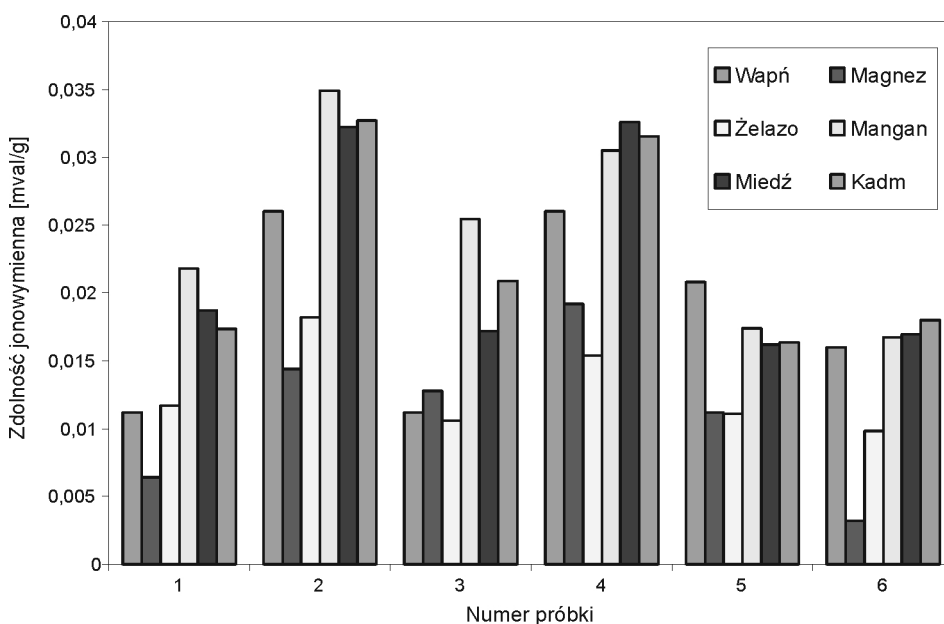
Tabela 9. Usuwanie jonów kadmu (stężenie roztworu roboczego  $C_0 = 1,00$  mval Cd/dm<sup>3</sup>, 56,2 mg Cd/dm<sup>3</sup>, pH = 6,00)

Numer próbki	pH	$C_k$ [mg Cd/dm <sup>3</sup> ]	$C_0 - C_k$ [mg Cd/dm <sup>3</sup> ]	% zmniejszenia	Zdolność wymienna [mval Cd/g]	Zdolność wymienna [mg Cd/g]
1	6,12	31,8	24,4	43,4	0,017	0,976
2	6,67	10,2	46,0	81,9	0,033	1,840
3	5,55	26,8	29,4	52,3	0,021	1,176
4	6,75	11,9	44,3	78,8	0,031	1,772
5	4,30	33,2	23,0	40,9	0,016	0,920
6	4,29	30,9	25,3	45,0	0,018	1,012

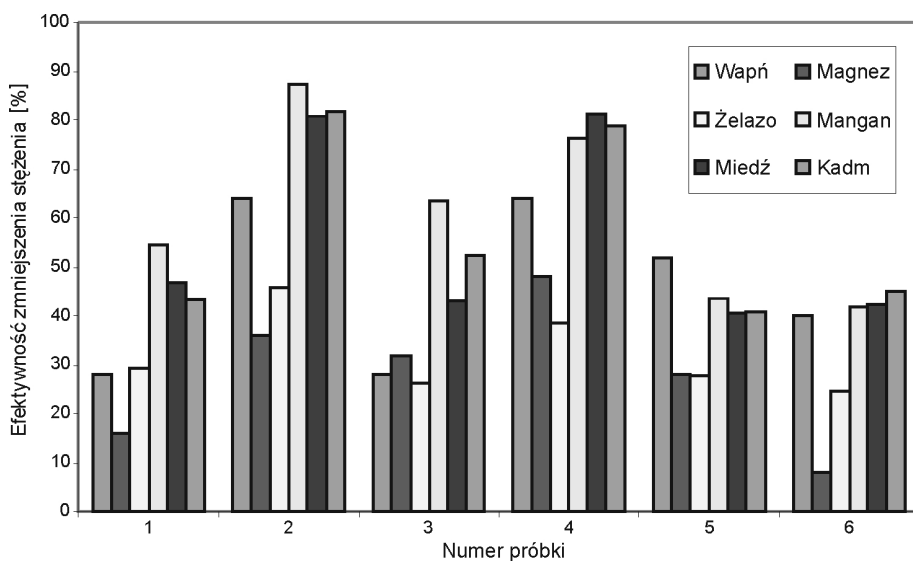
Wyznaczone zdolności jonowymienne próbek w odniesieniu do wapnia i magnezu były porównywalne przy większych i mniejszych stężeniach roztworu roboczego. Efektywność usuwania żelaza, manganu, miedzi i kadmu nie była zadowalająca, gdyż nie uzyskano stężeń końcowych dopuszczalnych dla wody do picia. Związane to było z dużymi, nienotowanymi w wodach naturalnych stężeniami początkowymi roztworów roboczych. Mimo tego, wyznaczone przy stężeniach równowagowych (1,00 mval/dm<sup>3</sup>) zdolności jonowymienne poszczególnych próbek pozwalają na ich porównanie i wytypowanie najlepszej.



Porównanie zdolności jonowymiennych badanych próbek w stosunku do poszczególnych metali, przy ich stężeniach początkowych  $1 \text{ mval/dm}^3$ , przedstawia rys. 1. Sprawność usuwania metali zobrazowano na rys. 2.



Rys. 1. Zdolności jonowymiennie testowanych próbek w odniesieniu do poszczególnych metali



Rys. 2. Efektywność zmniejszenia stężenia poszczególnych metali z zastosowaniem testowanych próbek

Biorąc pod uwagę wyznaczone zdolności jonowymienne i efektywność zmniejszenia stężenia, badane metale można uszeregować w następujący sposób:

- próbka nr 1 – Mg < Ca < Fe < Cd < Cu < Mn,
- próbka nr 2 – Mg < Fe < Ca < Cu < Cd < Mn,
- próbka nr 3 – Fe < Ca < Mg < Cu < Cd < Mn,
- próbka nr 4 – Fe < Mg < Ca < Mn < Cd < Cu,
- próbka nr 5 – Fe < Mg < Cu < Cd < Mn < Ca,
- próbka nr 6 – Mg < Fe < Ca < Mn < Cu < Cd.

Zdecydowanie największe zdolności jonowymienne w odniesieniu do wszystkich metali posiadały próbki nr 2 i 4, które były modyfikowane węglanem sodu. W próbkach tych wpływ na zwiększenie zdolności jonowymiennych miały wprowadzone w trakcie aktywacji jony sodu. Miedź, kadm i mangan znajdują się w czołówce metali, które były dobrze usuwane. Ma to ogromne znaczenie ze względów aplikacyjnych – dwa pierwsze metale są szkodliwe dla zdrowia, natomiast w wielu stacjach uzdatniania wody pojawiają się trudności związane z usuwaniem manganu.

#### 4. Podsumowanie

Najlepszymi zdolnościami jonowymiennymi w odniesieniu do wybranych metali charakteryzowały się próbki nr 2 (iłołupek zawierający 0% klinoptylolitu aktywowany węglanem sodu) i 4 (iłołupek zawierający 7% klinoptylolitu aktywowany węglanem sodu). Wapń był usuwany w porównywalnym stopniu przez obie próbki. Próbka nr 2 najlepiej usuwała mangan, kadm i miedź, natomiast próbka nr 4 – miedź, kadm i mangan. W tej sytuacji trudno jednoznacznie stwierdzić, w jaki sposób skład iłołupku wpływał na jego właściwości jonowymienne.

Niecelowa, zarówno ze względów technologicznych, ekonomicznych, jak i ochrony środowiska, okazała się modyfikacja próbek kwasem siarkowym oraz solnym. Ma to szczególnie duże znaczenie przy wykorzystaniu badanych iłołupków na dużą skalę. Przeprowadzone w warunkach nieprzepływowych (tzw. statycznych) testy technologiczne dają tylko orientacyjny pogląd na właściwości jonowymienne i sorpcyjne próbek.

Zastosowanie aplikacyjne w technologii wody i ścieków będzie miała filtracja kolumnowa. W dalszych badaniach należałoby przeprowadzić próby technologiczne w warunkach przepływowych (dynamicznych). Ustalenie wysokości złoża filtracyjnego, prędkości filtracji i czasu kontaktu oraz wyznaczenie pojemności adsorpcyjnych to główne cele tych badań.

**Literatura**

1. Brogowski Z., Dobrzański B., Kocoń J., Zaniewska-Chlipalska E.: Badania nad dystrybucją metali ciężkich w układach gleba antropogeniczna-zeolit, *Mat. Zjazdu Naukowego PTChem.*, Katowice 1983.
2. Cichosz G.W.: Adsorption and catalytic properties of some Soviet natural zeolites. *Natural zeolites-occurrence, properties, use.*, Pergamon Press, 1976, s. 458-462.
3. Cichosz G.W. i in.: *Zeolity naturalne*, Wydaw. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1990.
4. Dojlido J.: *Chemia wód powierzchniowych*, Wydaw. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
5. Gomonaj V.I., Golub N.P., Szekeresh K.Y., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J.: Badania nad przydatnością zakarpackiego klinoptylolitu do adsorpcji jonów Hg(II), Cr(III) i Ni(II) z roztworów wodnych, *Ochrona Środowiska*, nr 4(71), 1998, s. 3-7.
6. Gwarek B., Drogowski Z., Borowiak M.: Zastosowanie zeolitów do oczyszczania osadów ściekowych z metali ciężkich. *Archiwum Ochrony Środowiska*, Warszawa 1992, s.193-199.
7. Kabata-Pendias A., Pendias H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa 1993.
8. Kaleta J.: Application of modified clinoptylolite for purification of underground waters, VII International Conference „Water supply and water quality”, Poznań –Zakopane, t. I, 2006, s. 517-527.
9. Legutko M., Piątkowska M., Stelman M.: Zastosowanie aktywowanego bentonitu do usuwania metali ciężkich ze ścieków i wód opadowych, *Chemik*, vol. 60, nr 10, 2007, s. 491-495.
10. Pigoń K., Ruziewicz Z.: *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1981.
11. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. Nr 61/2007, poz. 417).
12. Semmens M.J., Martin W.P.: Influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions, *Water Research*, vol. 22, no 5, 1988, s. 537-542.
13. Warchoń J.: Usuwanie jonów metali ciężkich z zastosowaniem zeolitów naturalnych, 6<sup>th</sup> International Scientific Conference „Current Issues of civil environmental engineering”, Ukraine, Lviv 2001, s. 90-95.
14. Willner J., Pacholewska M.: Zastosowanie naturalnych minerałów – bentonitów do sorpcji metali ciężkich ze ścieków przemysłowych, *Rudy i Metale Nieżelazne*, R 51, nr 4, 2006, s. 186-191.
15. Zamzow M.J., Murphy J.E.: Removal of metal cations from water using zeolites, *Separation Science and Technology*, vol. 27, no 14, 1992, s. 1969-1983.

**REMOVING OF METALS FROM AQUEOUS SOLUTIONS  
USING CLINOPTYLOLITE-MONTRMORILLONITE CLAYS****S u m m a r y**

The paper presents the results of laboratory testing of potential utilization of natural clinoptylolite-montmorillonite clays from Dynowskie Foothills for removing of calcium, magnesium, iron, manganese, copper and cadmium from model water solutions. Both natural clays and those modified with sodium carbonate, as well as hydrochloric and sulfuric acids were applied. Ion-exchange capacities of tested minerals were determined. Samples modified with sodium carbonate exhibited best properties. Modification of samples with hydrochloric and sulfuric acids appeared of no avail for both technological and economic reasons.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*

Maciej KOSTECKI  
Witold NOCOŃ  
Katarzyna NOCOŃ  
Polska Akademia Nauk

## MOŻLIWOŚĆ USUWANIA METALI CIĘŻKICH Z EKOSYSTEMU LIMNICZNEGO POPRAZ USUNIĘCIE BIOMASY PLANKTONU NA PRZYKŁADZIE RYBNICKIEGO ZBIORNIKA ZAPOROWEGO

W artykule przedstawiono wyniki badań nad rolą biomasy planktonu jako biosorbentu w procesie transportu metali ciężkich, w skażonym termicznie, antropomikrotycznym zbiorniku zaporowym Rybnik. W procesie koagulacji siarczanem żelaza (PIX), stosowanym w stacji uzdatniania wody, powstaje masa planktonowa zawierająca metale ciężkie. W 2008 roku koagulacji poddano 13 mln m<sup>3</sup> wody, uzyskując 350 ton biomasy. W 2009 roku na SPW koagulacji poddano 9,2 mln m<sup>3</sup> wody, z czego uzyskano 177,5 ton biomasy o średniej wilgotności 87%. Wraz z biomasą planktonu w 2009 r. usunięto następujące ilości metali ciężkich: Mn – 236 kg, Cu – 29 kg, Zn – 26 kg, Pb – 1,9 kg, Ni – 1,52 kg, Cr – 1,25 kg, Co – 0,71 kg, Cd – 0,15 kg. Stacja przygotowania wody wpływa korzystnie na poprawę stanu ekologicznego zbiornika – usuwając biomasę planktonu, poprawia bilans tlenowy, co znacznie zmniejsza ładunek substancji organicznej wymagającej utlenienia. Powoduje to, że ze zbiornika usuwane są ładunki azotu i fosforu oraz ładunki metali ciężkich. Stacja Przygotowania Wody wprowadza w zbiorniku zaporowym Rybnik nowy, stały mechanizm ochronny dla jakości wody.

### 1. Wprowadzenie

Nadmierne ładunki związków azotu i fosforu wprowadzane do ekosystemów wodnych powodują ich użyźnianie, w skrajnym przypadku stan hipertrofii. W stanie tym obserwuje się w sezonie wiosenno-letnim masowy rozwój organizmów fitoplanktonowych [1, 5, 17, 22].

Metale ciężkie są doprowadzane do ekosystemu limnicznego ze zlewni oraz z opadem atmosferycznym [1, 10, 11, 14, 19, 24]. Wielokrotnie zwracano uwagę na kumulowanie się metali ciężkich w roślinności naczyniowej oraz w organizmach bentosowych [4, 7, 8, 13, 18, 24, 26]. Badano także proces odkładania metali w osadach oraz wpływ zanieczyszczenia osadów na organizmy bentoso-

we [2, 13, 15,-18, 21, 26, 27]. W wielu publikacjach podkreśla się toksyczne oddziaływanie metali na elementy biotyczne ekosystemu [1, 3, 12, 19, 23, 25].

Fito- i zooplankton wchodzące w skład zawiesiny, podobnie jak substancje rozpuszczone, ulegają w wodzie określonym przemianom i transformacjom [1, 5, 8, 9, 12]. W wyniku przemian zmieniają się ich właściwości fizyczne i chemiczne, a co za tym idzie również zdolności do przyłączania i transportowania zanieczyszczeń. Gromadząc na powierzchni czynnej oraz wewnątrz tkanek metale ciężkie, organizmy planktonowe stają się elementem ich transportu [18, 20, 28].

Zdobycie wiedzy o mechanizmach transportu zanieczyszczeń oraz roli fito- i zooplanktonu w bioakumulacji i przemieszczaniu metali ciężkich stanowi podstawę do podjęcia działań zabezpieczających jakość zasobów wodnych. Obciążane ładunkami zanieczyszczeń zbiorniki wodne nie są w stanie utrzymać akceptowalnego stanu ekologicznego oraz jakości wody, jeżeli nie zostanie uruchomiony system ich ochrony i rekultywacji [14, 29]. W warunkach silnej antropopresji konieczna staje się permanentna ochrona ekosystemów limnicznych, kumulujących zanieczyszczenia w osadach dennych.

Zbiornik „Rybnik” powstał na początku lat 70. jako obiekt towarzyszący Elektrowni „Rybnik”. W elektrowni zastosowano dwa systemy chłodzenia. Cztery bloki energetyczne chłodzone są w obiegu zamkniętym z chłodniami kominowymi, natomiast do chłodzenia czterech pozostałych bloków wykorzystany jest zbiornik wody chłodzącej. Dodatkowo woda pobierana ze zbiornika służy do uzupełniania strat w obiegu zamkniętym.

Ze względu na wysoki stopień trofii oraz podwyższoną temperaturę wody w zbiorniku tym występują intensywne zakwity fitoplanktonu. Biomasa ta jest deponowana na dnie. W jeziorze lub zbiorniku zaporowym o normalnych warunkach termicznych biomasa planktonu przemieszcza się wewnątrz ekosystemu bardzo powoli. W zbiorniku wykorzystywanym do schładzania powierzchniowego wód zrzutowych elektrowni woda jest zawracana i wielokrotnie przechodzi przez urządzenia chłodnicze. Wraz z wodą zawracana jest biomasa, która w ten sposób wielokrotnie przemieszcza się przez zbiornik. Jako biosorbent biomasa ta ma wielokrotnie większy kontakt z zanieczyszczeniami niż w jeziorze naturalnym. W warunkach zbiornika zaporowego Rybnik można zatem określić możliwości sorpcyjne organizmów fito- i zooplanktonowych (w warunkach podwyższonej temperatury wody oraz silnej dynamiki ruchu transferowego wody).

Duża ilość biomasy utrudnia wykorzystywanie wody do celów chłodniczych. Na podstawie wyników badań Zakładu NW IPIŚ PAN w Zabrze uruchomiono (styczeń 2008 r.) stację przygotowania wody (SUW) dla celów technologicznych. W stacji tej rozpoczęto usuwanie z wody zbiornika rybnickiego zawiesin metodą koagulacji solami żelaza (PIX). Skoagulowana pulpa biomasy, wydzielona w osadnikach, kierowana była na ciśnieniową prasę odwadniającą. W ten sposób uzyskano materiał, który poddawano analizie.

## 2. Cel badań

Celem niniejszej pracy było zbadanie roli biomasy planktonu jako biosorbentu akumulującego metale ciężkie oraz wpływu procesu kondycjonowania wody na poprawę stanu ekosystemu limnicznego poprzez permanentne usuwanie metali ciężkich, w skażonym termicznie, antropomiktycznym zbiorniku zaporowym Rybnik.

## 3. Metodyka badań

W pracy wykorzystano wyniki uzyskane podczas badań biomasy występującej w zbiorniku zaporowym Rybnik, prowadzonych od marca do września 2009 r. Próby biomasy ze stacji przygotowania wody pobierano w odstępach miesięcznych.

W biomacie oznaczono następujące metale: żelazo (Fe), cynk (Zn), miedź (Cu), mangan (Mn), chrom (Cr), ołów (Pb), nikiel (Ni), kadm (Cd). Stężenia metali ciężkich określono metodą ASA. Mineralizację próbek do oznaczenia metali ciężkich wykonano metodą zamkniętą w mineralizatorze mikrofalowym Ertec mod. Magnum II. Przed mineralizacją próbkę suszono oraz przesiewano przez sito o wielkości oczek 0,2 mm. Mineralizację wykonano roztworem stężonego kwasu azotowego w ilości 3 ml na 0,5 g powietrznie suchej próbki. Zawartość materii organicznej oznaczono metodą wagową po wyprażeniu prób w temperaturze 450°C. Zawartość azotu ogólnego w biomacie oznaczano według normy PN-ISO-1126:2002 (zmodyfikowana metoda Kieldahla), a zawartość fosforu ogólnego – według EN 14672:2005.

## 4. Wyniki

Od marca do września 2009 r. koagulacji poddano ogółem 9,293 mln m<sup>3</sup> wody (tab. 1.). Różnica między poszczególnymi miesiącami w ilości wody poddawanej koagulacji była niewielka. Najmniejszą objętość poddano obróbce w marcu – 1,155 mln m<sup>3</sup>, a największą w lipcu – 1,458 mln m<sup>3</sup>. W wyniku koagulacji powstała pulpa glonowa, która najpierw była oddzielana od wody w osadnikach, a następnie kierowana na mechaniczną prasę – prasowanie i odwadnianie w stopniu maksymalnym.

Miesięczne ładunki biomasy usuwanej z wody wynosiły od 12,8 Mg/m-c w lipcu do 32,4 Mg/m-c w maju. Łączna ilość biomasy usunięta z wody od marca do września 2009 r. wyniosła 177,5 Mg, przeciętna zaś wilgotność pulpy wychodzącej z prasy – 88,8%. Zakres zmian wilgotności w poszczególnych miesiącach mieścił się w przedziale od 85% w sierpniu do 90,5% w maju. W tab. 2. przedstawiono stężenia metali ciężkich w biomacie usuwanej z wody w procesie koagulacji.

Tabela 1. Ilość wody poddanej koagulacji w 2009 r.

Okres – 2009 r.	Ilość wody [m <sup>3</sup> /m-c]	Ilość biomasy usuniętej z wody [Mg/m-c]	Wilgotność [%]
31.03.	1 154 875	28,8	89,4
30.04.	1 190 285	32,3	90,2
31.05.	1 349 277	32,4	90,5
30.06.	1 305 689	20,9	89,5
31.07.	1 458 835	12,8	89,9
31.08.	1 407 380	19,2	85
30.09.	1 426 750	31,1	87,2
RAZEM	9 293 091,00	177,5	89,4

Stężenie manganu w biomacie zmieniało się od 6650 do 10300 mg/kg s.m. Średnio w okresie 7 miesięcy stężenie to wynosiło 7727 mg/kg. Wyższą zawartość manganu wykazywały próbki pobrane w okresie letnich zakwitów. Zawartość miedzi zmieniała się od 620 do 1330 mg/kg, natomiast wartość średnia wynosiła 930 mg/kg s.m. Nie zanotowano dla tego pierwiastka zmian sezonowych. Zawartość cynku w biomacie zmieniała się od 420 do 1280 mg/kg, przy czym niższą zawartość obserwowano od czerwca do sierpnia. W przypadku ołowiu stężenie zmieniało się w granicy 38-84 mg/kg s.m, przy czym obserwowano 2-krotnie wyższe stężenie tego pierwiastka w okresie wiosennym. Zawartość niklu była stała – znajdowała się w zakresie 44-54 mg/kg s.m. Współczynnik zmienności wynoszący 8% nie jest większy od błędu pomiaru.

Zawartość chromu i kobaltu również była względnie stała i niska – odpowiednio 30-50 mg/kg s.m. dla chromu i 18-26 mg/kg s.m. dla kobaltu (współczynniki zmienności wynosiły 19 i 14%). Zawartość kadmu zmieniała się od 3,2 do 4,8 mg/kg s.m. Wysokie stężenia żelaza w odwodnionej pulpie wynikają ze stosowania soli żelaza do koagulacji, dlatego też omawianie tych wyników nie jest celowe z punktu widzenia ochrony zbiornika. W tabeli 3. przedstawiono ładunki poszczególnych metali zawartych w pulpie glonowej, uzyskanej na prasie odwadniającej po procesie koagulacji. Mimo że żelazo nie było usuwane w procesie przygotowania wody, w tab. 3. podano jego stężenia w biomacie.

Miesięcznie usuwano ok. 20 kg manganu (z wyjątkiem lipca, kiedy to usunięto 10,5 kg tego pierwiastka). Od marca do sierpnia 2009 r. usunięto 118 kg manganu. W tym okresie wraz z biomasą usunięto również blisko 14,5 kg miedzi, 13 kg cynku, 0,95 kg ołowiu, 0,76 kg niklu, 0,62 kg chromu, 0,35 kg kobaltu oraz 70 g kadmu. Najwięcej miedzi (4,09 kg) usunięto w marcu, najmniej (0,76 kg) w lipcu.



Tabela 2. Stężenie metali ciężkich w biomase planktonu [mg/kg s.m.] w zbiorniku zaporowym Rybnik w 2009 r.

Miesiąc	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	Co	Cd
Marzec	26800	6650	1330	1280	72	46	50	22	4,8
Kwiecień	18500	7010	620	570	84	54	32	22	4,6
Maj	28400	6900	1160	1180	72	44	44	24	7
Czerwiec	16000	10300	850	560	38	48	38	26	4
Lipiec	15200	8000	1009	990	38	48	30	27	3,6
Sierpień	14800	7500	730	420	40	52	40	18	3,2
Średnia	19950	7727	950	833	57	49	39	23	5
Mediana	17250	7255	929,5	780	56	48	39	23	4,3
SD	6085	1349	268	363	21	4	7	3	1
RSD	30%	17%	28%	44%	37%	8%	19%	14%	27%

Jak już wspomniano, wodorotlenek żelaza jest dodawany do wody jako koagulant, dlatego też nie można obliczonego ładunku traktować jako ładunku usuniętego ze zbiornika. W przypadku pozostałych metali nastąpiła sorpcja metali rozpuszczonych w wodzie na powierzchni komórek organizmów planktonowych, a zatem można uważać, że te ładunki metali zostały wraz ze skoagulowaną biomasą usunięte ze zbiornika.

Głównymi składnikami biomasy organizmów planktonowych powstającej w zbiorniku są azot i fosfor. W tabeli 4. przedstawiono ładunki azotu (N) i fosforu (P) zawarte w pulpie glonowej. Wraz z usuniętą pulpą glonową ze zbiornika w ciągu roku usunięto ok. 1,5 tony N oraz około 332 kg P (tab. 4.). Usunięcie ładunku azotu i fosforu stanowi niewątpliwie ważny czynnik w zwalczaniu eutrofizacji zbiornika.

Tabela 3. Ładunki metali ciężkich [kg/m-c] usuwane z wody zbiornika zaporowego Rybnik w 2009 r.

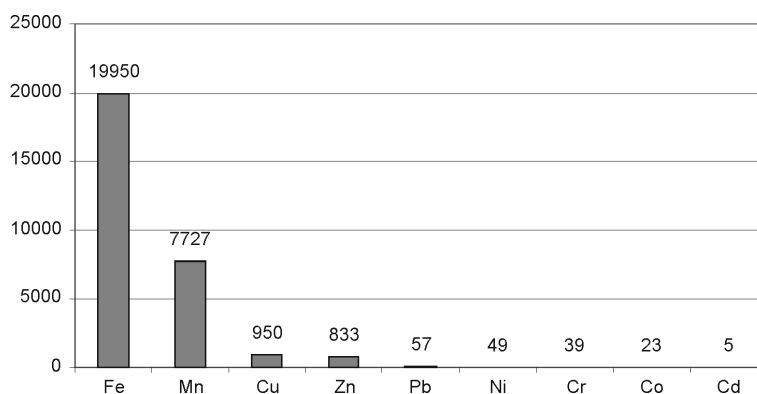
Miesiąc	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	Co	Cd
Marzec	82,38	20,44	4,088	3,935	0,221	0,141	0,154	0,068	0,015
Kwiecień	58,02	21,98	2,127	1,788	0,263	0,169	0,100	0,069	0,014
Maj	86,34	20,98	3,526	3,587	0,219	0,134	0,134	0,073	0,021
Czerwiec	35,28	22,71	1,874	1,235	0,084	0,106	0,084	0,057	0,009
Lipiec	19,96	10,50	0,762	1,300	0,050	0,063	0,039	0,035	0,005
Sierpień	42,18	21,38	2,0805	1,197	0,114	0,1482	0,114	0,0513	0,00912
Średnia	54,03	19,67	2,410	2,174	0,159	0,127	0,104	0,059	0,012
Mediana	50,10	21,18	2,104	1,544	0,167	0,138	0,107	0,063	0,012
SD	26,52	4,56	1,204	1,253	0,087	0,037	0,040	0,014	0,006
RSD	49%	23%	50%	58%	55%	29%	39%	24%	46%
Razem [kg/6 m-cy]	324,15	117,99	14,46	13,04	0,95	0,76	0,62	0,35	0,07
Razem [kg/rok]	628	236	29	26	1,9	1,52	1,2	0,7	0,14

Tabela 4. Ładunki azotu (N) i fosforu (P) zawarte w pulpie glonowej

Miesiąc	N [g/kg]	P [g/kg]	N [kg/m-c]	P [kg/m-c]
Marzec	44,4	9,56	136,485	29,38
Kwiecień	42	7,24	131,46	22,66
Maj	41,7	11	126,76	33,44
Czerwiec	30,8	9,9	67,9	21,89
Lipiec	28,6	6,23	66,15	14,41
Sierpień	29	6	82,65	17,1
Wrzesień	33,9	6,8	135,6	27,2
Razem [kg/6 m-cy]	–	–	747,0	166,1
Razem [kg/rok]	–	–	1500	332

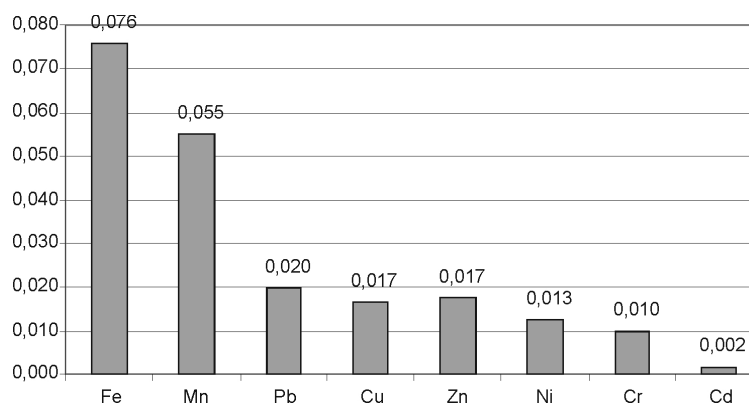
## 5. Podsumowanie

Obecność metali ciężkich w środowisku ekosystemu limnicznego stanowi zagrożenie dla jego stanu ekologicznego. Przeprowadzone badania potwierdziły, że proces magnifikacji stężeń jest niezwykle ważny z punktu widzenia wzrostu tego zagrożenia. Na rysunku 1. przedstawiono średnie stężenia metali ciężkich w pulpie glonowej. Pod względem zawartości metali w pulpie powstającej na prasie odwadniającej – od najwyższego do najniższego stężenia – poszczególne metale tworzą szereg: Fe-Mn-Cu-Zn-Pb-Ni-Cr-Co-Cd.

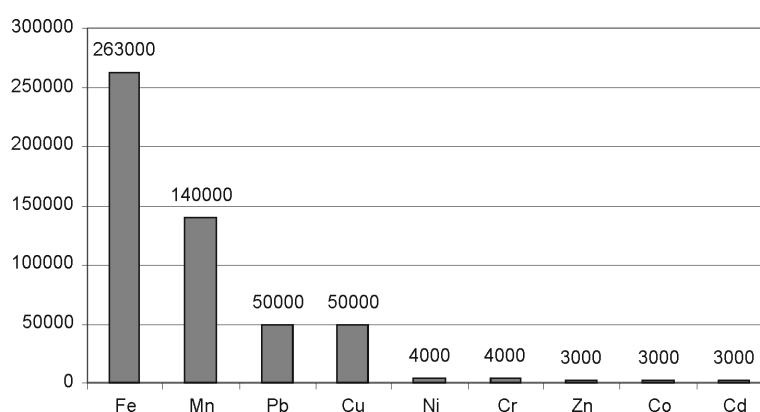


Rys. 1. Średnie stężenia metali ciężkich w biomacie glonów w zbiorniku zaporowym Rybnik w 2009 r.

Średnie stężenie metali ciężkich w wodzie zbiornika przedstawiono na rys. 2. W tym przypadku szereg metali pod względem ich stężenia w wodzie układał się następująco: Fe-Mn-Pb-Cu-Zn-Ni-Cr-Co-Cd. Miedź (Cu) w szeregu utworzonym dla biomasy glonów, w porównaniu z szeregiem dla stężenia metali w wodzie, zajęła miejsce ołowiu, który przesunął się na miejsce piąte, za miedzią i cynkiem. Dla oznaczonych metali ciężkich obliczono współczynnik magnifikacji, który przedstawiono na rys. 3.



Rys. 2. Średnie stężenie metali ciężkich w wodzie Zbiornika Rybnickiego



Rys. 3. Współczynnik magnifikacji stężeń metali ciężkich w biomacie glonów w Zbiorniku Rybnickim

Na rysunku 3. widoczny jest podział pierwiastków na 4 grupy, wydzielone na podstawie magnifikacji współczynnika. Pierwszą grupę tworzy żelazo (Fe) i mangan (Mn), przy czym – ze względu na stosowanie wodorotlenku żelaza jako koagulanta – uzyskany wynik należy rozumieć jako chemiczne wprowadzenie żelaza do próbek biomasy. Wysoki współczynnik wzbogacenia obliczony dla manganu (Mn) wynoszący 140 tys. wskazuje na intensywne pobieranie tego metalu przez organizmy planktonowe jako mikroelementu. Drugą grupę tworzą ołów (Pb) i miedź (Cu), dla których współczynnik wzbogacenia wynosi ok. 50 tys. Trzecią grupę tworzy nikiel (Ni) i chrom (Cr), dla których współczynnik wzbogacenia wynosi ok. 4 tys., a ostatnią – czwartą zaś cynk (Zn), kobalt (Co) i kadm (Cd) o wartości współczynnika ok. 3000.

Stacja przygotowania wody (SPW) uruchomiona przez Elektrownię „Rybnick” S.A. miała usuwać zawiesiny utrudniające wykorzystanie wody do celów

technologicznych. Zastosowane w procesie koagulacji sole żelaza jako niekseenobiotyki wpływają na zmniejszenie intensywności rozwoju glonów wyłącznie poprzez fizyczne zmniejszanie biomasy. Wraz z usunięciem biomasy uzyskano dodatkowy efekt ekologiczny w postaci usunięcia ze zbiornika ładunków metali ciężkich. Jednocześnie wraz z uruchomieniem urządzenia technologicznego, jakim jest stacja przygotowania wody, powstał stały element ochrony zbiornika.

## 6. Wnioski

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Organizmy zespołu planktonowego stanowią biosorbent kumulujący znaczne ilości metali ciężkich.
2. Stężenia metali ciężkich w biomacie wielokrotnie przekraczają stężenia metali rozpuszczonych w wodzie.
3. W wyniku usuwania biomasy z ekosystemu limnicznego następuje usuwanie metali ciężkich, co poprawia jego stan ekologiczny.
4. Stosowane w procesie przygotowania wody sole żelaza wpływają na zmniejszenie intensywności rozwoju glonów wyłącznie poprzez fizyczne zmniejszanie biomasy, a zatem nie wywierają niekorzystnego wpływu na zbiornik.
5. Uruchomiona na zbiorniku zaporowym Rybnik stacja przygotowania wody wprowadziła, poprzez usuwanie z wody metali ciężkich, stały mechanizm ochrony zbiornika.

## Literatura

1. Allan J.D.: *Ekologia wód płynących*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa 1998.
2. Barus V., Tora F., Kracmar S., Prokes M.: Cadmium and lead concentrations in *Contraceum Rudolphii* (Nematoda) and its host, the cormorant *Phalacrocorax Carbo* (Aves), *Folia Parasitologica*, no 48, 2001, s. 77-78.
3. Bouche M.L., Habets F., Biaganti-Risbbourg S., Vernet G.: Toxic effect and bioaccumulation of cadmium in the aquatic oligochaete *tubifex tubifex*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, no 46, 2000, s. 246-251.
4. Briand F., Trucco R., Ramamoorthy S.: Correlation between specific algae and heavy metal binding in lakes, *Fisch Res. Board Journ.*, no 35, 1978, s. 1482-1485.
5. Chmielewska E., Medved J.: Bioaccumulation of heavy metals by green alga *Cladophora glomerata* in a Refinery Sdewage Lagoon, *Croatia Chemica Acta*, no 74(1), 2001, s. 135-145.
6. Da Costa A.C.A., Pereira Duta F.P.: Bioaccumulation of copper, zinc, cadmium and lead by *Bacillus* sp., *Bacillus cereus*, *Bacillus sphaericus* and *Bacillus subtilis*, *Brazilian Journal of Microbiology*, vol. 32 1, 2001, s. 18-27.
7. Fiałkowski W., Fiałkowska E.: BD Smith & PS Rainbow – Biomonitoring survey of trace metal pollution in streams of a catchment draining a zinc and lead mining

- area of Upper Silesia, Poland using the amphipod *Gammarus fossarum*, International Review of Hydrobiology, no 88(2), 2003, s. 187-200.
8. Fiałkowski W., Kłonowska-Olejnik M.: BD Smith & PS Rainbow – Mayfly larvae (*Baetis rhodani* and *B. vernus*) as biomonitors of trace metal pollution in streams of a catchment draining a zinc and lead mining area of Upper Silesia, Environmental Pollution, vol. 121, no 2, 2003, s. 253-267.
  9. Galun M., Galun E., Siegel B.Z., Keller P., Lehr H., Siegel S.M.: Removal of metal ions from aqueous solutions by *Penicillium* biomass: kinetic and uptake parameters, Water, Air and Soil Pollution, no 33, 1987, s. 359-371.
  10. Hakanson L.: An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach, Water Research, vol. 14, 1980, s. 975-1001.
  11. Hanbin X., Sigg L., Gachter R.: Transport of Cu, Zn and Cd in a small agricultural catchment, Water Research, vol. 34, no 9, 2000, s. 2558-2568.
  12. Jakubowski M., Pawlik B., Skowroński T.: Akumulacja metali ciężkich występujących w wodzie jez. Piaseczno przez wybrane gatunki glonów planktonowych, mat. Zjazdu Hydrobiologów Polskich, Olsztyn 18-22 listopada 1988.
  13. Jop K., Wojtan K.: Concentrations of cadmium and lead in the body of some macrobenthos species from five streams of Southern Poland, Acta Hydrobiol., vol. 24, no 3, 1982, s. 197-210.
  14. Kajak Z.: Hydrobiologia–limnologia, ekosystemy wód śródlądowych, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa 1998.
  15. Kalfakakou V., Akrida-Demertzi K.: Transfer factors of heavy metals in aquatic organism of different trophic levels, University of Patras, 1-7, 1982.
  16. Klavins A., Briede A., Parele E., Rodinov V., Klavina I.: Metal accumulation in sediments and benthic invertebrates in lakes of Latvia, Chemosphere, vol. 36, no 15, 1998, s. 3043-3053.
  17. Korcz M., Strzyszczyński Z.: Zanieczyszczenie metalami ciężkimi osadów dennych wybranych zbiorników antropogenicznych województwa katowickiego, mat. XVI Krajowego Sympozjum PK IAWQ, „Problemy ochrony, zagospodarowania i rekultywacji antropogenicznych zbiorników wodnych”, Zabrze 1995.
  18. Kostecki M.: Specyfika warunków termicznych zbiornika Rybnickiego jako efekt zrzutu wód podgrzanych, Problemy Ekologii, no 3, 2005.
  19. Kostecki M.: Zawartość metali ciężkich w mięsie i wątrobie niektórych gatunków ryb z antropogenicznego zbiornika wodnego Dzierżno Duże, Archiwum Ochrony Środowiska, vol. 26, nr 4, 2000, s. 109-125.
  20. Kostecki M., Kowalski E.: Alokacja metali ciężkich w osadach dennych Zbiornika Rybnickiego, Archiwum Ochrony Środowiska, no 4, 2004, s. 53-64.
  21. Kostecki M., Tuszyński M.: The concentration of radioisotopes in selected fishes and zooplankton biomass of Dzierżno Duże Dam-reservoir, Archives of Environmental Protection (Archiwum Ochrony Środowiska), vol. 31, no 1, 2005, s. 3-12.
  22. Kostecki M., Leśniak M., Stenzel M.: Metale ciężkie w opadach atmosferycznych na terenie wyrobiska popiaskowego KPP „Szcakowa” oraz zbiornika retencyjnego „Dzieńkowice”, Archiwum Ochrony Środowiska, nr 1-2, 1993, s. 93-103.
  23. Lakatos G., Kiss M., Meszaros I.: Heavy metal content of common reed (*Phragmites australis/Cav./Trin. ex steudel*) and its periphyton in Hungarian shallow standing waters, Hydrobiology, no 415, 1999, s. 47-53.

24. Leśniok M.: Zanieczyszczenie powietrza i opadów atmosferycznych na Wyżynie Śląsko-Krakowskiej w latach 1986-1998, [w:] Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce, pod red. J. Burcharda, Uniwersytet Łódzki – Komisja Hydrologiczna Polskiego Towarzystwa Geograficznego, Łódź 2000, s. 17-38.
25. Lucan-Bouche M.L., Biaganti-Risbourg S., Arsac F., Vernet G.: L'autotomie comme moyen de decontamination utilise par l'oligochetes Tubifex tubifex, Bull. Soc. Zool. Fr., no 124(4), 1999, s. 383-387.
26. Martinez-Tabche L., Gutierrez Cabrera I., Gomez Olivian L., Galar Martinez M., German Faz C.: Toxic effects of zinc from trout farm sediments on ATP, protein, and hemoglobin concentrations of *Limnodrilus hoffmeisteri*, Journal of Toxicology and Environmental Health, part A, no 59, 2000, s. 575-583.
27. Mazon A.M.A., O.M.M. El Maghraby: Accumulation of cadmium, lead and strontium, and a role of calcium oxalate in water hyacinth tolerance, Biologia Plantarum, no 40(3), 1998, s. 411-417.
28. Olguin E.J., Hernandez E.: Use of aquatic plants for recovery of nutrients and heavy metals from wastewater, CEIA-ACIE, Roundtable of Municipal Water, Vancouver, Canada March 15-17 1998, s. 25-30.
29. Różycka T.: Dynamika rozwoju fito-organizmów w silnie zanieczyszczonym zbiorniku retencyjnym Dzierżno Duże, Archiwum Ochrony Środowiska, nr 3-4, 1980, s. 95-100.

#### **POSSIBILITY OF HEAVY METALS ELIMINATION FROM LIMNIC ECOSYSTEM THROUGH PLANKTON BIOMASS REMOVAL ON EXAMPLE OF THE RYBNIK DAM-RESERVOIR**

##### **Abstract**

The role of plankton biomass as a sorbent and its role in the transport of heavy metals in the thermal contaminated Rybnik dam-reservoir limnic ecosystem were presented. During the coagulation by iron sulfate (PIX) in the Water Treatment Plant there is generated plankton biomass which contains heavy metals. In 2008 13 mln m<sup>3</sup> of water was coagulated and it gave 350 tones of biomass. In 2009 it was about 9.5 mln m<sup>3</sup> of water and 177.5 tones of biomass. The average humidity of biomass was 87%. Together with biomass in 2009 from the Rybnik dam-reservoir were removed 236 kg of Mn, 29 kg of Cu, 26 kg of Zn, 1.9 kg of Pb, 1.52 kg of Ni, 1.25 kg of Cr, 0.71 kg of Co and 0.15 kg of Cd.

Results of research affects the positive influence of Water Treatment Plant on the ecological improvement of the Rybnik dam-reservoir because elimination of biomass improves oxygen balance by decreasing of organic matter which needs oxidation. Together with the phosphorus and the nitrogen from the dam-reservoir heavy metals are removed as well. Water Treatment Plant introduces in the Rybnik dam-reservoir constant water quality preservation.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*

Piotr KOSZELNIK  
Lilianna BARTOSZEK  
Politechnika Rzeszowska

## SPŁYWY POWIERZCHNIOWE ZWIĄZKÓW BIOGENNYCH ZE ZLEWNI DWÓCH DOPLÝWÓW ZBIORNIKA SOLINA O RÓŻNYM STOPNIU ZAGOSPODAROWANIA ZLEWNI

W pracy przeprowadzono analizę strat azotu, fosforu, krzemu i węgla organicznego ze zlewni dwóch potoków – dopływów zbiornika Solina. Antropogeniczny wpływ na dopływający ładunek fosforu zidentyfikowano w zlewni potoku Daszówka. Wody te wносиły także do odbiornika więcej krzemu rozpuszczonego. Z naturalnej zlewni potoku Paniszczówka spływały większe ładunki azotu, głównie azotanowego. Ładunki ogólnego węgla organicznego były w obydwu przypadkach zbliżone.

### 1. Wprowadzenie

Związki biogenne mogą spływać do wód powierzchniowych z dwóch rodzajów źródeł: punktowych i obszarowych. W związku z ulepszaniem technologii oczyszczania ścieków oraz powszechną budową systemów kanalizacyjnych udział źródeł punktowych ulega zmniejszeniu. Obecnie ze ścieków pochodzi 40% azotu i 50% fosforu spływających do wód powierzchniowych. W bilansie biogenów znaczenia nabierają źródła obszarowe, a wśród nich straty wynikające z rolniczego wykorzystania zlewni [1, 2, 8, 11].

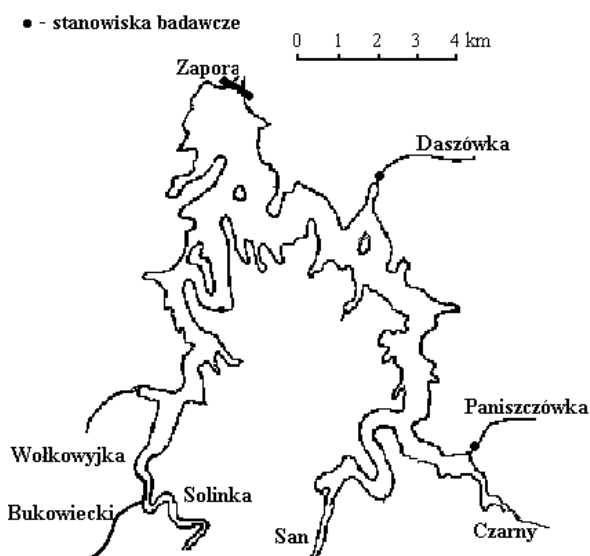
Naturalne pochodzenie zanieczyszczeń biogenicznych związane jest z procesami wietrzenia skał, erozją i wymywaniem rozpuszczalnych składników z gleb. Ze źródeł tych pochodzi większość krzemu rozpuszczonego ( $RSi$ ) oraz znaczna część fosforu ogólnego ( $P_{og}$ ). Dodatkowo w postaci biomasy do wód mogą spływać znaczące ładunki azotu ogólnego ( $N_{og}$ ) i węgla organicznego (OWO) [1, 3, 13]. Źródła antropogeniczne związane są głównie ze spływem ścieków komunalnych i z gospodarstw rolnych oraz ze stratami wynikającymi ze stosowania mineralnych i organicznych nawozów. Dotyczy to głównie niektórych związków azotu, fosforu oraz węgla organicznego, których straty mogą dochodzić do 50% stosowanych nawozów.

Krzem jest pierwiastkiem biogenicznym, którego przedostawanie się do wód jest w małym stopniu związane z działalnością człowieka – w odróżnieniu od  $N_{og}$ ,  $P_{og}$  czy OWO. Stąd też – w momencie notowanych w niektórych ekosystemach deficytów tego pierwiastka – może on limitować rozwój okrzemek, kierując produkcję biologiczną w stronę niekorzystnych dla środowiska sinic i zielenic [3].

Celem pracy była analiza wielkości ładunków C, N, P i Si spływających do zbiornika Solina ze zlewni dwóch niewielkich dopływów Daszówka i Paniszczówka, które różnią się stopniem zagospodarowania zlewni.

## 2. Teren i metodyka badań

Obydwa badane potoki stanowią prawobrzeżne dopływy zbiornika Solina na Sanie (rys. 1.). Zbiornik ten klasyfikowany jest jako mezotroficzny, jednakże sezonowo obserwowane są zakwity glonów, głównie w przyujściowych zatokach mniejszych dopływów [9]. Potoki Paniszczówka i Daszówka mają charakter górski, o dużych spadkach. Cechują je, podobnie jak wszystkie ciekę górskie, nagłe wezbrania po opadach deszczu. Zachodzi wówczas wypłukiwanie wszelkich zanieczyszczeń i materiału glebowego ze zlewni. Dopływy różnią się nieznacznie pod względem długości, powierzchni zlewni oraz średnich przepływów (tab. 1.). Różnią się one jednak pod względem zagospodarowania powierzchni zlewni. Zlewnia Paniszczówki jest całkowicie niezamieszkała, pokryta głów-



Rys. 1. Lokalizacja przekrojów pomiarowych



nie łąkami, lasami i nieużytkami. Zlewnia Daszówki jest zamieszkała i ok. 20% jej powierzchni stanowią grunty orne (tab. 1.). Zabudowa jest skoncentrowana w dolinie potoku. Na obszarze tym nie ma kanalizacji.

Tabela 1. Parametry morfologiczne badanych potoków

Parametr	Dopływ	
	Paniszczówka	Daszówka
Długość ciek [km]	6,5	8,3
Spadek zlewni [%]	16,96	21,2
Przepływ średni wieloletni [ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	0,37	0,53
Powierzchnia zlewni [ $\text{km}^2$ ]	16,7	24,5
Wysokość [m n.p.m.]	528	538
Zaludnienie [ $\text{os.km}^{-2}$ ]	0	29
Grunty orne [%]	2,1	19,6
Łąki i pastwiska [%]	31,5	22,5
Lasy [%]	31,7	53,9
Nieużytki [%]	34,2	2,8

Bilansu masowego azotu, fosforu, krzemu rozpuszczonego i ogólnego węgla organicznego dokonano w okresie od stycznia 2004 do grudnia 2006 r. Próbkę wód pobrano 19-krotnie w przyujściowych przekrojach potoków. Jednorazowo pobierano ok.  $1 \text{ dm}^3$  wody. Terminy pobrań uwarunkowane były czynnikami meteorologicznymi i hydrologicznymi. W wodach niesączonych oznaczano zawartość azotu Kjeldahla ( $N_{Kj}$ ), fosforu ogólnego ( $P_{og}$ ), ogólnego węgla organicznego (OWO). W przesączu mierzono zawartość azotu azotanowego(V) ( $N\text{-NO}_3^-$ ) azotu azotanowego(III) ( $N\text{-NO}_2^-$ ), fosforu fosforanowego ( $P\text{-PO}_4^{3-}$ ) oraz krzemu rozpuszczonego (RSi). Sumę obydwu form azotanowych oraz  $N_{Kj}$  stanowi azot ogólny ( $N_{og}$ ). Stosowano standardowe metody kolorymetryczne (Spektrofotometr PhotoLab S12, WTW GmbH). OWO oznaczono metodą spektrometrii IR (Shimadzu TOC-V<sub>CPN</sub>).

Ładunki pierwiastków dla poszczególnych przekrojów obliczono z równania:

$$L_i = C_i \cdot Q$$

gdzie:  $L_i$  – ładunek  $i$ -tego pierwiastka,  
 $C_i$  – stężenie  $i$ -tego pierwiastka,  
 $Q$  – wartość przepływu wody w przekroju.

Przepływ  $Q$  obliczano w dniach pobrań próbek wody na podstawie wskazań zainstalowanych łąk wodowskazowych. Wartości pomiędzy tymi punktami przybliżano metodą najmniejszych kwadratów [9].

### 3. Wyniki

Analiza statystyczna przedstawiona w tab. 2. wskazuje, że większe ilości azotu ogólnego spływały ze zlewni potoku Paniszczówka średnio  $2303 \text{ kg} \cdot \text{rok}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ , podczas gdy ze zlewni Daszówki –  $1806 \text{ kg} \cdot \text{rok}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ . Ładunek azotu organicznego w Paniszczówce stanowił zaledwie 20% całości, w Daszówce zaś nieznacznie ponad 40%. Fosfor fosforanowy to ok. 40% całości pierwiastka spływającego wraz z wodami Daszówki, 50% zaś z wodami Paniszczówki. W przypadku fosforu ogólnego oraz krzemu rozpuszczonego wyraźnie większe ładunki odnotowano dla Daszówki (tab. 2.). Straty ogólnego węgla organicznego w obydwu zlewniach były podobne. Z wodami Daszówki do zbiornika wpłynęło  $1804 \text{ kg} \cdot \text{rok}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ , natomiast Paniszczówki –  $1931 \text{ kg} \cdot \text{rok}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ .

Tabela 2. Analiza statystyczna ładunków analizowanych pierwiastków spływających ze zlewni potoków Daszówka i Paniszczówka

Ładunek [ $\text{kg} \cdot \text{rok}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ ]	Azot		Fosfor		Krzem		Węgiel	
	Daszówka	Paniszczówka	Daszówka	Paniszczówka	Daszówka	Paniszczówka	Daszówka	Paniszczówka
Średni	1806	2303	121	81	2482	2066	1804	1931
Maksymalny	5951	6583	327	216	5894	4812	4250	4293
Minimalny	232	215	16	14	392	477	386	379
Odchylenie standardowe	1343	1715	79	55	1577	1271	1066	1043

Zakres obserwowanych ładunków oraz wartości odchyłeń standardowych wskazują na znaczne sezonowe zróżnicowanie ładunków, zwłaszcza azotu, i mniejsze zróżnicowanie pozostałych pierwiastków. Potwierdzają to analizy średnich wartości ładunków wyliczonych dla poszczególnych kwartałów. W przypadku azotu ogólnego najniższe ładunki na poziomie poniżej  $1000 \text{ kg} \cdot \text{rok}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$  i bez różnic dla obu analizowanych przekrojów notowano w ostatnim kwartale każdego roku i pierwszym kwartale pierwszego roku badań (rys. 2a). W pozostałych kwartałach ładunek ten osiągał wartości większe od  $2000 \text{ kg} \cdot \text{rok}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ , przy czym w 2005 r. więcej azotu do wód zbiornika Solina wносиły wody Paniszczówki. W każdym z analizowanych lat najwyższy ładunek fosforu ogólnego (rys. 2b), krzemu rozpuszczonego (rys. 2c) i ogólnego węgla organicznego (rys. 2d) obserwowano w pierwszych miesiącach roku, naj-

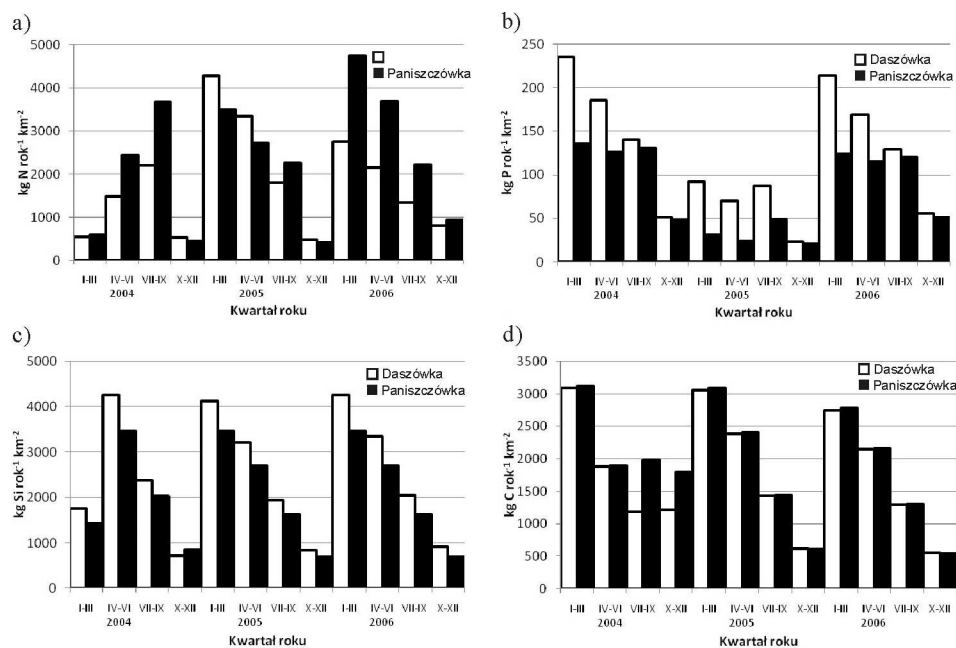
niższy – w ostatnich miesiącach. Potok Daszówka dostarczał do zbiornika każdorazowo istotnie więcej fosforu niż Paniszczówka. Podobne, choć w mniejszej skali, zróżnicowanie notowano dla krzemu rozpuszczonego. W przypadku OWO obydwie potoki wnoszą do zbiornika Solina każdorazowo podobne ilości tego pierwiastka (w zależności od sezonu) w granicach  $600\text{--}3000 \text{ kg} \cdot \text{rok}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ . Dla żadnego z analizowanych pierwiastków nie zidentyfikowano statystycznie istotnego wpływu natężenia przepływu wód na wartość stężenia.

#### 4. Dyskusja wyników

Średnie ładunki  $P_{og}$  i  $N_{og}$  w obu potokach (tab. 2.) są zbliżone do wartości ładunków podawanych w literaturze jako charakterystyczne dla nieprzemysłowych terenów, wykorzystywanych w celach rolnych z przewagą pastwisk [1, 2, 5]. Opis ten nie jest w pełni zgodny z naturą zlewni, która charakteryzuje się znaczącą przewagą lasów. W literaturze dostępne są dane, na podstawie których stwierdzono, że ładunki z terenów leśnych bywają istotnie niższe i wynoszą zazwyczaj  $<20 \text{ kg P} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$  oraz  $<500 \text{ kg N} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$  [1, 5, 12]. W przypadku Paniszczówki formy azotanowe stanowiły 80% ładunku  $N_{og}$ , dla Daszówki było to tylko 60%. Wartości wyższe niż 40-50% w literaturze określone są jako charakterystyczne dla spływów obszarowych z terenów rolnych [5, 6, 12]. Wyznaczone wartości oraz relacje pomiędzy formami azotu wskazują na ich antropogeniczne pochodzenie. Podobnie relacja pomiędzy udziałem  $\text{P-PO}_4^{3-}$  a  $P_{og}$  informuje o niewielkim, lecz wyraźnym wpływie źródeł punktowych, głównie ścieków [11].

W odróżnieniu od azotu i fosforu głównym źródłem krzemu spływającego do wód powierzchniowych są naturalne procesy erozji i ługowania gleb [1, 3]. Wartość ładunku obliczona dla Daszówki i Paniszczówki (ok.  $2000\text{--}2500 \text{ kg Si} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ ) zbliżona jest do wartości podawanych jako właściwe dla umiarkowanie rolniczych zlewni [1]. Spływy ogólnego węgla organicznego notowane na poziomie  $1900 \text{ kg C} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$  są zbliżone do podawanych w literaturze dla zlewni o zróżnicowanym zagospodarowaniu, jednak z przewagą lasów [4,13].

Notowana sezonowość wartości ładunków pierwiastków nie wynika jednoznacznie z wpływu opadów atmosferycznych i zmian natężenia przepływu. W związku z brakiem statystycznie istotnych korelacji pomiędzy wartościami stężeń a wartościami przepływu należy przypuszczać, że na zaobserwowaną zmienność ładunków (rys. 2.) wpływ ma kilka czynników. Niska zdolność retencjonowania wód opadowych związana z charakterem geologicznym zlewni [10] jest czynnikiem dominującym, który jednak może być łagodzony lub wypuklany przez sezonowość erozji gleb zlewni o dużym nachyleniu. Erozja gleby w okresach braku szaty roślinnej oraz pokrywy śniegowej może być przyczyną wyższych niż spodziewane ładunków fosforu i węgla w okresie zimowym.



Rys. 2. Sezonowe zmiany ładunków azotu ogólnego (a), fosforu ogólnego (b), krzemu rozpuszczonego (c) oraz ogólnego węgla organicznego (d) wnoszone do zbiornika Solina w wodach potoków Daszówka i Paniszczówka

Porównanie wielkości strat pierwiastków biogenicznych w obydwu analizowanych zlewniach sugeruje, że analiza ich pochodzenia jedynie na podstawie wartości odliczonych ładunków, w odniesieniu do wartości wzorcowych (literaturowych), nie zawsze daje dobre wyniki. Intensywność i złożoność naturalnych procesów uwalniania biogenów w zlewni może powodować częściowe zafałszowanie interpretacji, zwłaszcza gdy nie jest możliwy dostęp do pełnych danych dotyczących zagospodarowania terenu. Dlatego też prawidłowy bilans związków biogenicznych w zlewniach powinien zawierać dodatkowe studia umożliwiające pełniejsze rozpoznanie zjawisk zachodzących na badanym obszarze [7].

## 5. Wnioski

1. Ponieważ próbki wód do badań pobierano w obydwu analizowanych przekrojach w podobnych warunkach atmosferycznych, przyczyną zaobserwowanych różnic w ładunkach jest zróżnicowanie zagospodarowania obu zlewni.
2. Spośród czterech analizowanych pierwiastków jedynie ładunki azotu i fosforu wykazują różnice, które można interpretować jako wynikające z przyczyn

- antropogenicznych. Ładunki krzemu i węgla wnoszone do zbiornika Solina w wodach obydwu analizowanych potoków są zbliżone i odpowiadają wartościom podawanym w literaturze dla zlewni o podobnym zagospodarowaniu.
3. Wyraźnie wyższe wartości ładunków fosforu zidentyfikowane w wodach Daszówki wynikają prawdopodobnie z oddziaływań antropogenicznych. Z kolei znaczący udział azotanów w ładunku azotu w wodach Paniszczówki informuje o udziale źródeł powierzchniowych.
  4. Pomimo statystycznie niskiej aktywności gospodarczej, zidentyfikowane ładunki na terenach obydwu pozostają na poziomie charakterystycznym dla terenów wykorzystywanych rolniczo. W przypadku zlewni Daszówki przyczyną tego jest prawdopodobnie koncentracja zabudowań i gospodarstw w przyúsciowym rejonie potoku. W przypadku Paniszczówki zidentyfikowane ładunki wynikają natomiast z natury zlewni bądź okresowego wpływu antropogenicznego związanego z wypasem bydła i erozją.

### Literatura

1. Billen G., Lancelot C., Meybeck M.: N, P and Si Retention along the aquatic continuum from land to ocean, [in:] Ocean margin processes in global change, R.F.C. Mantoura, J.M. Martin and R. Wollast (ed.), John Wiley & Sons, Chicester 1991, s. 19-44.
2. Cao W., Hong H., Zhang Y., Yue S.: Nitrogen sources and export in agricultural catchments, A nested catchment comparison, *Aquatic Ecosystem Health and Management*, no 9(1), 2006, s. 9-13.
3. Conley D.J., Stålnacke P., Pitkänen H., Wilander A.: The transport and retention of dissolved silicate by rivers in Sweden and Finland, *Limnology and Oceanography*, no 45, 2000, s. 1850-1853.
4. Harris G.: A nutrient dynamics model for Australian waterways, Land use, catchment biogeochemistry and water quality in Australian rivers, lakes and estuaries. Australia State of the Environment Second Technical Paper Series (Inland Waters), Department of the Environment and Heritage, Canberra 2001, <http://www.ea.gov.au/soe/techpapers/index.html> (08.10.2007).
5. Kajak Z.: *Hydrobiologia–limnologia. Ekosystemy wód powierzchniowych*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa 1998, s.1-355.
6. Koszelnik P., Tomaszek J.A.: Origin and seasonal variability of nutrient loads from an agricultural catchment area into a shallow man-made lake, *Polish Journal of Environmental Studies*, no 16(2A), 2007, s. 248-251.
7. Koszelnik P., Tomaszek J.A., Gruca-Rokosz R.: Skład izotopowy jako wskaźnik pochodzenia azotanów w zbiorniku zaporowym Solina, *Przemysł Chemiczny*, no 87(5), 2008, s. 494-496.
8. Mioduszewski W., Zdanowicz A., Dannowski R., Seidl J., Deumlich D., Radczuk R., Kajewski L.: Ocena ładunku azotu i fosforu ze źródeł rolniczych wnoszonego do rzek w zlewni Odry, *Gospodarka Wodna*, nr 11, 2000, s. 417-421.
9. Mukhopadhyay B., Smith E.H.: Comparison of statistical methods for estimation of nutrient load to surface reservoirs for sparse data set: application with modified model for phosphorus availability, *Water Research*, no 34(12), 2000, s. 3258-3268.

10. Płużański A.: Nutrients load in small mountain watersheds of Solina reservoir, *Ekologia Polska/Polish Journal of Ecology*, no 38, 1990, s. 274-285.
11. Taboada-Castro M.M., Diéguez-Villar A., Taboada-Casro M.T.: Temporal variation of nitrogen and phosphorus content in surface waters from a small agricultural catchment in NW Spain, [in:] C.A. Brebbia, D. Almorza and D. Sales, *Water pollution VII, Modelling, Measuring and prediction*, Witt Press, Southampton 2003, s. 499-508.
12. Vink S., Ford P.W., Bormans M., Kelly C., Turley C.: Contrasting nutrient export from a forested and an agricultural catchment in south-eastern Australia, *Biogeochemistry*, no 84, 2007, s. 247-264.
13. Warnken K.W., Santschi P.H.: Biogeochemical behavior of organic carbon in the Trinity River downstream of a large reservoir lake in Texas, USA, *Science of the Total Environment*, no 329, 2004, s. 131-144.

### **SURFACE RUNOFF OF NUTRIENTS FROM THE CATCHMENT OF TWO SOLINA RESERVOIR WITH DIFFERENT CATCHMENT LAND USE**

#### **Abstract**

The paper presents an analysis of surface runoffs of nitrogen, phosphorus, dissolved silica and organic carbon from the catchment area of two streams, tributaries of the Solina reservoir. Anthropogenic impact on phosphorus load flowing in the basin of the stream was identified in case of the Daszówka stream, moreover these waters supplied more loads of dissolved silica. The Paniszcówka stream has more natural catchment area and larger loads of nitrogen, mainly nitrate were noted for this case. Loads of total organic carbon were similar in both streams.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*

Piotr KOSZELNIK  
Politechnika Rzeszowska  
Justyna FILIPEK  
Studentka Politechniki Rzeszowskiej

## WSTĘPNE BADANIA WPLYWU ODCIEKÓW ZE SKŁADOWISKA ODPADÓW W JAROSŁAWIU NA JAKOŚĆ WÓD RZEKI SAN

Praca stanowi analizę wpływu nieczynnego składowiska odpadów w Jarosławiu na jakość wód pobliskiej rzeki San. Zidentyfikowano wyższe stężenia azotu amonowego oraz wartości  $\text{ChZT}_{\text{Mn}}$ ,  $\text{BZT}_5$  i przewodności w wodach rzeki poniżej składowiska, co może sugerować dopływ odcieków. Nie stwierdzono jednak istotnego pogorszenia się jakości wód rzeki. Na podstawie pozostałych badanych wskaźników wpływu takiego nie stwierdzono.

### 1. Wprowadzenie

Tworzenie się odcieków jest zjawiskiem nieuniknionym, towarzyszącym wszystkim składowiskom odpadów komunalnych. Ich ilość i jakość są podstawowymi parametrami koniecznymi do oceny zagrożenia przez nie środowiska naturalnego. Znajomość ilości odcieków jest też niezbędna do opracowania metod ich zagospodarowania lub unieszkodliwiania [8, 9]. Na zanieczyszczenie odciekami szczególnie narażone są wody podziemne, jednakże w przypadku lokalizacji składowiska w rejonie oddziaływania wód podziemnych z powierzchniowymi także te drugie mogą ulec zanieczyszczeniu [3]. Składowisko o podłożu niezabezpieczonym przed infiltracją, usytuowane w niewielkiej odległości od cieku, może wpływać niekorzystnie na jakość jego wód. Dzieje się tak, ponieważ zwierciadło wody podziemnej pozostaje w ścisłym kontakcie hydraulicznym z wodami rzeki i ulega wahaniom, w zależności od natężenia opadów.

Składowiska odpadów są reaktorami, w obrębie których zachodzą liczne, początkowo tlenowe, a następnie beztlenowe, procesy rozkładu substancji organicznych stanowiących składniki odpadów. Procesy te mają charakter mikrobiologiczny i przyczyniają się do uwalniania substancji niebezpiecznych, które w odciekach mogą migrować poza składowisko. Skład odcieków zależy od wieku składowiska. Obiekty „młode”, kilkuletnie charakteryzują się stężeniami  $\text{ChZT}$  i  $\text{BZT}_5$  na poziomie nawet kilkudziesięciu tysięcy  $\text{mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ , natomiast

azotu amonowego – kilku tysięcy  $\text{mg N} \cdot \text{dm}^{-3}$ . W odciekach ze składowisk „starych” stężenia te są znacznie niższe, jednak ciągle wyższe niż np. w ściekach surowych [3, 6]. Szczególny problem stanowią zamknięte lub ciągle pracujące składowiska, wybudowane przed wielu laty na terenach o dużej przepuszczalności, w zagłębieniach, starorzeczach, bez izolacji podłoża [4].

Celem niniejszej pracy jest próba oceny wpływu zamkniętego w 2008 r. składowiska odpadów komunalnych w Jarosławiu (województwo podkarpackie) na jakość wód pobliskiej rzeki San.

## 2. Charakterystyka składowiska

Składowisko odpadów komunalnych (SOK) znajduje się poniżej miasta Jarosław, w zakolu starorzecza Sanu w odległości ok. 1 km od rzeki, orograficznie na jej lewym brzegu (rys. 1.). Składowisko otoczono wałem ziemnym wznoszącym się 5-6,5 m nad powierzchnię istniejącego terenu. Bezpośrednie podłoże składowiska stanowią utwory czwartorzędowe wykształcone w postaci zwięzłych namulów, podścielone piaskami rzecznyymi. Podłożem utworów czwartorzędowych są iłolupki. Najbliższe zabudowania znajdują się w odległości ok. 250 m w kierunku zachodnim i ok. 300 m w kierunku północnym. W pobliżu składowiska terasa akumulacyjna wyniesiona jest ok. 6 m ponad zwierciadło wody w rzece. W płaską powierzchnię terasy wcięte są stare meandry rzeczne, młodsze z nich wypełnione są wodą, a starsze – suche lub podmokłe – zagłębione ok. 1,0-1,5 m w powierzchnię terasy. Jedno z tych zakoli wykorzystano do



Rys. 1. Lokalizacja składowiska odpadów komunalnych (SOK) w Jarosławiu



stworzenia badanego składowiska. Łączna powierzchnia zajęta przez składowisko wynosi 7 ha. Składowisko funkcjonowało w latach 1986-2007. W ostatnich latach deponowano tam rocznie ok. 90 tys. m<sup>3</sup> odpadów. Zakładając gęstość masy odpadów na poziomie 158,9 kg · m<sup>-3</sup>, otrzymuje się łączną depozycję wielkości 250 tys. ton. W 2007 roku składowisko zostało zamknięte i przeznaczone do rekultywacji [5].

Na składowisku nie zastosowano uszczelnienia dna kwater. Aby odprowadzić wody opadowe na zewnątrz składowiska u podnóża skarpy, wykonano sieć suchych studni zbiorczych. Każda ze studni odbiera wody spływające z dwóch rowów opaskowych (rys. 2.). Długość poszczególnych rowów nie przekracza 70 m, biegną one ze spadkiem 1% w kierunku studni. Średnica betonowych studni wynosi 1500 mm. Dna rowów wzmocnione są elementami betonowymi. Studnie są co pewien czas opróżniane [5].



Rys. 2. Betonowa studnia zbiorcza na SOK odbierająca wody spływowe z dwóch rowów opaskowych (fot. własna)



Rys. 3. Studnie odgazujące na SOK w Jarosławiu (fot. własna)

Odgazowanie składowiska odbywa się za pomocą studni wierconych na powierzchni składowiska, a następnie podciąganych do góry, w miarę podnoszenia poziomu składowania (rys. 3.). Są one rozmieszczone co 30 m. Wyloty studni znajdują się ponad warstwą rekultywacyjną. Studnie te służą również do zbierania odcieków, ponieważ nie ma możliwości ich grawitacyjnego odprowadzania. Odcieki są z nich regularnie odpompowywane [5].

### 3. Metodyka badań

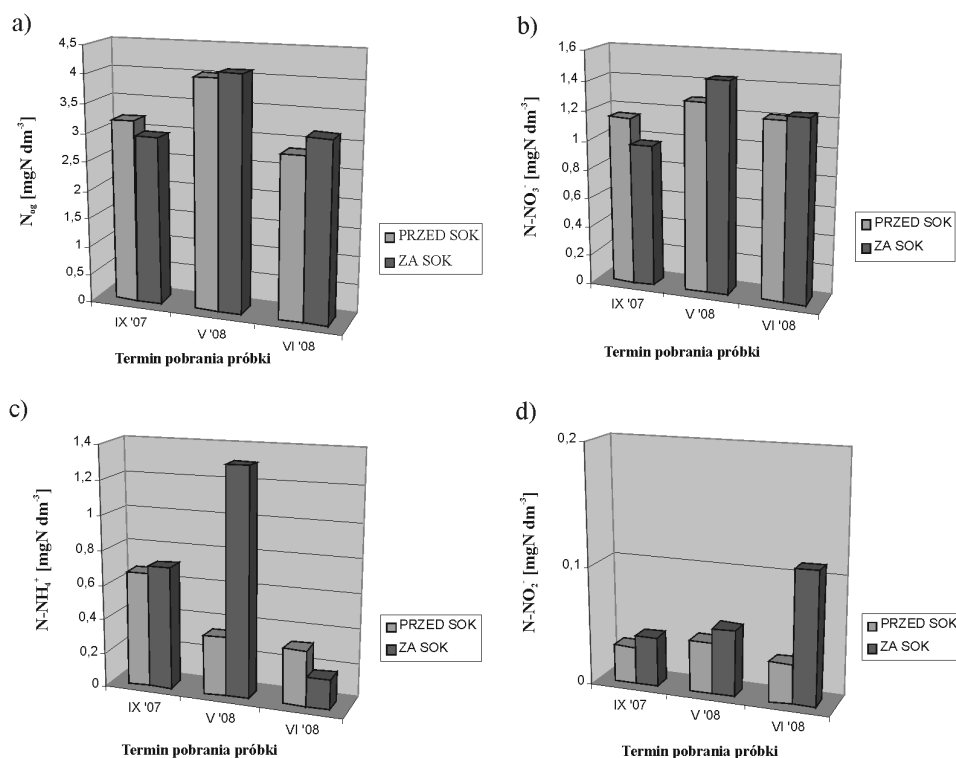
W pracy analizowano dane uzyskane w trakcie badań laboratoryjnych wód pobranych z dwóch punktów pomiarowych. Próbkę pobrano z rzeki San w odległości 1 km powyżej oraz 2 km poniżej składowiska odpadów w Jarosławiu. Badania zostały przeprowadzone w trzech seriach. Pierwszą przeprowadzono we wrześniu 2007 r., a dwie kolejne w maju i czerwcu 2008. Pobór próbek w maju 2008 r. przeprowadzono w okresie intensywnych opadów deszczu, które jednakże nie wpłynęły na podniesienie się stanu wód Sanu, co spowodowałoby rozcieńczenie zanieczyszczeń, a także naniesienie ich dużej ilości z góry zlewni wraz z wodami wezbraniowymi. Każdorazowo pobierano ok. 2 dm<sup>3</sup> wody powierzchniowej. Próbka była mieszaniną 6 próbek cząstkowych pobranych wzdłuż przekroju pomiarowego za pomocą czerpaka brzegowego. W próbkach po przesączeniu przez bibułę filtracyjną zbadano stężenia azotu azotanowego, azotu azotynowego oraz azotu amonowego. Azot ogólny, BZT<sub>5</sub>, ChZT<sub>Mn</sub>, pH oraz przewodnictwo analizowano w niesączonej próbce. Analizy przeprowadzono według standardowych metodyk analitycznych.

### 4. Wyniki

Odczyn badanych wód jest lekko zasadowy. Nie zaobserwowano znacznych różnic pomiędzy stanowiskami. W dwóch pierwszych seriach pH zmieniało się w granicach 7,21-7,32. W ostatniej wskaźnik ten wzrósł powyżej 8. Przewodność badanych wód była za każdym razem wyższa poniżej składowiska (tab. 1.).

Tabela 1. Wartość przewodności oraz pH wód pobranych w pobliżu składowiska odpadów komunalnych w Jarosławiu

Wskaźnik	IX 2007		V 2008		VI 2008	
	powyżej składowiska	poniżej składowiska	powyżej składowiska	poniżej składowiska	powyżej składowiska	poniżej składowiska
Przewodność [μS · cm <sup>-1</sup> ]	910	1130	810	1230	1230	1410
pH	7,31	7,24	7,21	7,32	8,17	8,31



Rys. 4. Stężenia form azotu w wodach rzeki San w punktach zlokalizowanych przed i za ściekowiskiem odpadów komunalnych w Jarosławiu: a) azot ogólny, b) azot azotanowy, c) azot amonowy, d) azot azotynowy

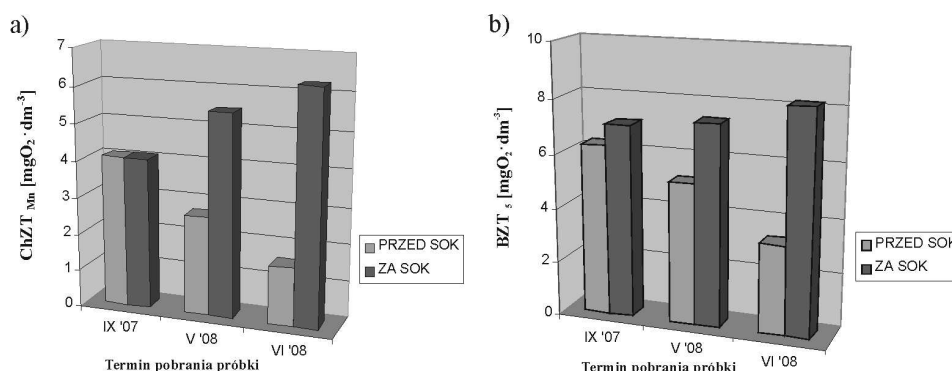
Zawartość azotu ogólnego we wszystkich zbadanych próbkach wody nie wykraczała poza 2,7-4,2 mg N · dm<sup>-3</sup>. Nie odnotowano wyraźnej różnicy pomiędzy wartościami stężeń poniżej i powyżej ściekowiska. Stężenie we wrześniu 2007 r. było minimalnie większe powyżej ściekowiska, w kolejnych zaś dwóch seriach relacja ta się odwróciła. Najwyższą wartość stężenia  $N_{og}$  (4,11 mg N · dm<sup>-3</sup>) zaobserwowano w maju 2008 r. w punkcie poboru zlokalizowanym poniżej ściekowiska (rys. 4a).

Pomimo że stężenia azotu azotanowego w wodach są zazwyczaj niewielkie, ze względu na warunki beztlenowe panujące wewnątrz ściekowisk [6, 9], to jednak w trakcie migracji zanieczyszczeń w glebie istnieje prawdopodobieństwo nityfikacji dużych ilości azotu amonowego, znaczącego składnika odcieków. W analizowanym przypadku nie stwierdzono jednak wpływu ściekowiska na stężenie  $N-NO_3^-$  w badanych wodach. Każdorazowo stężenie azotu azotanowego mieściło się w zakresie 0,97-1,44 mg N · dm<sup>-3</sup>. Najniższą wartość  $N-NO_3^-$  odnotowano poniżej ściekowiska we wrześniu 2007 r., najwyższą zaś powyżej ściekowiska w maju 2008 (rys. 4b).

Warunki panujące wewnątrz składowiska odpadów preferują fermentacyjną drogę rozkładu białek zawierających azot, dlatego też azot amonowy znacznie zanieczyszcza odcieki ze składowisk. Stwierdzono, że w trakcie I serii badawczej, zarówno powyżej, jak i poniżej składowiska, stężenia  $\text{N-NH}_4^+$  były zbliżone i wynosiły ok.  $0,6 \text{ mgN dm}^{-3}$ . Jednakże w kolejnej serii powyżej SOK odnotowano  $0,34 \text{ mgN dm}^{-3}$ , poniżej zaś kilkakrotnie więcej –  $1,44 \text{ mgN dm}^{-3}$ . Może to oznaczać wymywanie tej formy azotu ze składowiska w okresie intensywnych opadów. W kolejnej serii w obu punktach pomiarowych wyznaczono niewielkie stężenia  $\text{N-NH}_4^+$  w zakresie  $0,15\text{-}0,25 \text{ mgN dm}^{-3}$  (rys. 4c).

Stężenia azotu azotanowego (III) każdorazowo osiągały wartości wyższe niż  $0,03 \text{ mgN dm}^{-3}$  i zawsze były większe poniżej składowiska. W trakcie III serii budowlanej odnotowano bardzo wysokie stężenie tej formy azotu ( $0,11 \text{ mgN dm}^{-3}$ ; rys. 4d).

W przypadku  $\text{BZT}_5$ , jak i  $\text{ChZT}_{\text{Mn}}$  dla każdej serii pomiarowej ilość utlenialnej materii organicznej była większa poniżej składowiska (rys. 5a). Szczególne dysproporcje zaobserwowano w 2008 r. –  $\text{ChZT}_{\text{Mn}}$  powyżej SOK zmieniło się w granicach  $1,5\text{-}4,1 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ , a  $\text{ChZT}_{\text{M}}$  poniżej SOK –  $4,2\text{-}6,3 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ . Powyżej SOK wartość  $\text{BZT}_5$  zmniejszała się w kolejnych seriach z  $6,3$  do  $2,4 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ , poniżej zaś SOK rosła z  $7,1$  do  $8,2 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  (rys. 5b).



Rys. 5. Zmiany  $\text{ChZT}_{\text{Mn}}$  oraz  $\text{BZT}_5$  w wodach rzeki San w punktach zlokalizowanych przed i za składowiskiem odpadów komunalnych w Jarosławiu

## 5. Dyskusja wyników

Analizując uzyskane wyniki, stwierdzono, że jakość wód poniżej składowiska jest gorsza od tych znajdujących się powyżej – w odniesieniu do większości wskaźników. Odczyn odcieków ze składowisk innych niż niebezpieczne i obo-

jętne jest zazwyczaj lekko kwaśny ze względu na obecność w nich kwasów organicznych – produktów przejściowych fermentacji metanowej [6, 9]. W analizowanym przypadku poziom i zmienność przestrzenna pH badanych wód nie potwierdzają wpływu odcieków na jakość wód Sanu. Analiza wartości przewodności sugeruje jednak, że pomiędzy punktami pomiarowymi na przestrzeni ok. 3 km wody rzeki wzbogaciły się w substancję mineralną, wskaźnik wzrósł bowiem o 200–400  $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Przyczyną takiej zmiany może być wpływ odcieków bogatych zazwyczaj w chlorki [1].

Odcieki ze składowisk odpadów zawierają różne związki organiczne, azot amonowy i organiczny oraz wiele soli mineralnych. Obecność innych form azotu może być jedynie następstwem przemian  $\text{N-NH}_4^+$  [6]. Zróżnicowanie stężeń  $\text{N}_{\text{og}}$  i  $\text{N-NO}_3^-$  w wodach Sanu nie sugeruje wpływu wód odciekowych, jednak zaobserwowane stężenia pozostałych form azotu mogą wynikać z wpływu składowiska. Badane wody w trakcie II serii pomiarowej były bogate w azot amonowy. Różnica pomiędzy przekrojem „przed” i „po” wynosiła 1 mg  $\text{N-NH}_4^+$ . W związku z brakiem istotnych źródeł azotu amonowego pomiędzy przekrojami pomiarowymi istnieje duże prawdopodobieństwo, że podczas intensywnych opadów nastąpiło przemieszczenie się jonów amonowych wraz z odciekami. Azot azotanowy(III) jest produktem przejściowym w procesach nityfikacji czy denityfikacji. W wodach naturalnych występuje zazwyczaj w niewielkich stężeniach. Jego obecność w wodach świadczy o niekorzystnych warunkach tlenowych. Stężenia  $\text{N-NO}_2^-$  zidentyfikowane w trakcie I i II serii pomiarowej są nieznacznie podwyższone. W trzeciej serii poniżej składowiska stężenie azotynów było znacznie większe niż powyżej SOK oraz poprzednio. Może to świadczyć o tym, że część jonu amonowego wypłukana ze składowiska w trakcie opadów miesiąc wcześniej (II seria) zatrzymana została w obrębie gleby, gdzie uległa tylko częściowej nityfikacji. Możliwość wypływu zanieczyszczonych wód poza SOK sugerują także wartości  $\text{BZT}_5$  i  $\text{ChZT}_{\text{Mn}}$ . Poniżej składowiska notowano wzrost obu wskaźników o 2–5  $\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$ .

Zidentyfikowany poziom zanieczyszczeń wód, które uznano za mające kontakt z odciekami, nie spowodował radykalnego pogorszenia się jakości wody rzeki San. W sytuacjach poważnych wycieków ze składowisk stężenia  $\text{BZT}_5$  w rzekach mogą wzrosnąć nawet powyżej 1000  $\text{mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ , a  $\text{N-NH}_4^+$  powyżej 100  $\text{mg N} \cdot \text{dm}^{-3}$  [4]. Badane SOK jest niewielkie i ewentualne zanieczyszczenia ulegają rozcieńczeniu w wodach rzeki San. W odniesieniu do obowiązującego prawa (tj. zgodnie z [7]) poniżej składowiska jedynie przewodność w próbce pobranej w trakcie III serii pomiarowej przekroczyła granicę I klasy jakości wód rzek. Jednak poniżej SOK każdy pomiar przewodności i  $\text{BZT}_5$  oraz pojedynczy  $\text{ChZT}_{\text{Mn}}$  i  $\text{N-NH}_4^+$  determinują klasyfikację badanych wód w II klasie jakości.

## 6. Podsumowanie i wnioski

Analizowane składowisko odpadów posadowiono na nieprzepuszczalnych glinach twaroplastycznych, rezygnując z dodatkowych uszczelnień technicznych. Dodatkowym zabezpieczeniem jest tylko wał opaskowy, który ma uniemożliwić odpływ wód opadowych. Niestety ten sposób zabezpieczenia składowiska umożliwia migracje zanieczyszczeń. Badania przeprowadzone w założonym zakresie nie mogą jednoznacznie potwierdzić lub zanegować wpływu składowiska na wody Sanu, jednak ich wyniki są przyczynkiem do dalszych studiów i decyzji. Wiele informacji mogłyby uzupełnić dodatkowe badania mikrobiologiczne [2]. Z niniejszej pracy wynikają następujące wnioski:

1. Więcej azotu amonowego oraz utleniających substancji organicznych oraz wyższa wartość przewodnictwa poniżej składowiska sugerują wypływ zanieczyszczeń z tego kierunku, zwłaszcza że między punktami pomiarowymi brak innych źródeł zanieczyszczenia.
2. W przypadku pozostałych analizowanych wskaźników nie zanotowano istotnych zmian stężenia, co może potwierdzać sugestię szybkiego wymywania surowych zanieczyszczeń. To z kolei uniemożliwia ich przekształcenie, a tym samym samooczyszczanie odcieku w obrębie gleby.
3. Wyznaczone różnice pomiędzy stężeniami niektórych wskaźników powyżej i poniżej składowiska, które mogą wynikać z jego wpływu, nie pogarszają znacznie jakości wód Sanu.

### Literatura

1. Bogacki A.: Badanie wpływu wysypiska odpadów na środowisko, *Ekoproblemy*, nr 23, 1993, s. 14-16.
2. Grabińska-Łoniewska A., Kulig A., Pajor E., Skalmowski A., Rzemek W., Szyłak-Szydłowski M.: Charakterystyka fizykochemiczna i mikrobiologiczna odcieków z różnych składowisk odpadów innych niż obojętne i niebezpieczne, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2005, s. 433-442.
3. Karwaczyńska U., Rosik-Dulewska C., Ciesielczuk T.: Wpływ odcieków z nieuszczelnionego składowiska odpadów komunalnych na jakość wód powierzchniowych i podziemnych, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, nr 33, 2005, s. 509-518.
4. Kozak E., Dzał E., Kucharski B., Podgórski L., Sterb M., Suchy M., Synoś A.: Fizykochemiczne i mikrobiologiczne zagrożenia środowiska przez odpady, *Biblioteka Monitoringu Środowiska, PIOŚ, Warszawa 1995*.
5. Łyjak Ł.: Przegląd ekologiczny w oddziaływaniu na środowisko istniejącego składowiska odpadów komunalnych w Jarosławiu przy ulicy Kamiennej, *Opinia*, 2002 (materiały niepublikowane).
6. Oleszkiewicz J.: Eksploatacja składowiska odpadów. *Poradnik decydenta*, Wydaw. LEM PROJEKT, Kraków 1999, s. 217-221.

7. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, Dz.U. Nr 162, poz. 1008.
8. Tałałaj J.A.: Możliwość prognozowania ilości odcieków na wybranym składowisku odpadów komunalnych, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, nr 33, 2005, s. 767-776.
9. Żygadło M.: Gospodarka odpadami komunalnymi, Wydaw. Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2002.

#### **EFFECTS OF LEACHATE FROM LANDFILL IN JAROSŁAW ON WATER QUALITY OF THE SAN RIVER – PRELIMINARY STUDY**

##### **A b s t r a c t**

The paper contains an analysis of the impact of the inactive landfill in Jarosław on water quality nearby river San. Identified that higher concentrations of ammonia nitrogen and the value of  $COD_{Mn}$ ,  $BOD_5$  and conductivity in the river below the landfill, which may suggest flow of leachate. However, significant deterioration in the quality of river water was not observed. On the basis of other indicators examined such an effect was not found.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*

Paweł KOWALIK  
Jeremi NAUMCZYK  
Politechnika Warszawska

## USUWANIE FORMALDEHYDU ZE ŚCIEKÓW METODAMI CHEMICZNYMI

Badano skuteczność utleniania formaldehydu za pomocą procesów chemicznego utleniania: Fentona, ozonowania w środowisku alkalicznym i ozonowania dodatkiem nadtlenu wodoru. Zbadano wpływ parametrów, takich jak stężenia reagentów  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}$  i czasu reakcji. Badania prowadzono na roztworze wodnym FA, którego stężenie wynosiło 500 mg/l, i na ściekach przemysłowych, których ChZT i stężenie FA wynosiły odpowiednio 1372 mg/l  $O_2$  i 192 mg/l. Proces Fentona był prowadzony przy pH 3. Otrzymane wyniki wskazywały, że proces ten jest najskuteczniejszy w rozkładzie formaldehydu zarówno w przypadku roztworu wodnego, jak i ścieków przemysłowych. Optymalne dawki  $H_2O_2/Fe^{2+}$  wynosiły: 2000/1000 mg/l dla roztworu wodnego i 1000/250 mg/l dla ścieków. ChZT i stężenie FA zmniejszyły się odpowiednio o 59,6 i 79,5% w przypadku roztworu wodnego oraz o 30,5 i 89,6% w przypadku ścieków przemysłowych. W związku z tym proces Fentona ma duże szanse znaleźć zastosowanie w podczyszczaniu ścieków formaldehydowych.

### 1. Wprowadzenie

Formaldehyd (FA) jest jedną z toksycznych substancji występujących najczęściej w ściekach przemysłowych. Stosuje się go powszechnie, m.in. do produkcji żywic fenolowo-, mocznikowo-, melaminowo- i poliacylowo-formaldehydowych. Są one wykorzystywane jako kleje i spoiwa przy wytwarzaniu płyt paździerzowych, wiórowych i pilśniowych oraz sklejek.

FA jest także ważnym produktem w syntezie organicznej, głównie w syntezie pochodnych acetylenowych. Używany jest np. do produkcji tarnoformu, czyli kopolimeru acetalowego, otrzymywanego w procesie polimeryzacji trioksanu (trimer FA). Znajduje on też zastosowanie w produkcji klejów, barwników, farb i lakierów. Jest także składnikiem kąpieli stosowanych w przemyśle włókienniczym. Bywa stosowany w przemyśle papierniczym, fotograficznym, garbarskim, gumowym, rafineryjnym, odlewniczym i w budownictwie. W medycynie i biologii FA jest stosowany w postaci formaliny lub paraformaldehydu (trimeru uwalniającego monomer FA po rozpuszczeniu w wodzie) do dezynfekcji oraz jako środek konserwujący i utrwalający preparaty medyczne i biologiczne.



Służy również do dezynfekcji gleby i zaprawiania ziarna. Niekiedy FA dodawany jest do żywności i kosmetyków w celu ich konserwacji.

Związek ten oddziałuje toksycznie na organizmy żywe, hamując fizjologiczną działalność komórek przez tworzenie trwałych połączeń z grupami aminowymi białek. FA powoduje też uszkodzenie DNA, mutacje u mikroorganizmów i w komórkach ssaków, a więc stwarza ryzyko nowotworowe. FA wykazuje działanie toksyczne na organizm ludzki, powodując uszkodzenie ośrodkowego układu nerwowego, układu pokarmowego, krwionośnego oraz skóry.

Ze względu na niekorzystne oddziaływanie FA na wody naturalne (pogorszenie właściwości organoleptycznych wody oraz zahamowanie procesów samoczyszczania) należy go usunąć ze ścieków. W tym celu można stosować metody biologiczne lub chemiczne. Metody biologiczne są skuteczne przy stężeniach formaldehydu w ściekach do 300 mg/l [9]. Przy wyższych stężeniach oczyszczanie biologiczne staje się nieefektywne ze względu na toksyczny wpływ formaldehydu na mikroorganizmy.

Możliwe jest zaadaptowanie mikroorganizmów do wysokich stężeń HCHO w ściekach. Jest to jednak proces długotrwały, a po zaadaptowaniu mikroorganizmów proces oczyszczania zachodzi wolno i wymaga długiego czasu zatrzymania ścieków w bioreaktorze.

Eiroa i in. przeprowadzili badania biologicznego oczyszczania ścieków zawierających wysokie stężenia FA [5]. Stwierdzili, że możliwe jest biologiczne oczyszczanie takich ścieków o stężeniu FA do 3000 mg/l. Proces ten wymaga jednak długiego czasu zatrzymania ścieków w bioreaktorze (ponad 2 doby), co powoduje konieczność budowy bioreaktorów o bardzo dużych rozmiarach. Stężenie FA w niektórych ściekach przemysłowych może wynosić nawet od 3 do 10 g/l [1, 6, 14], co przekracza zdolności ich oczyszczania przez mikroorganizmy w jakimkolwiek procesie biologicznym.

Metoda łącząca proces chemiczny i biologiczny polega na dodaniu do stężonych ścieków formaldehydowych siarczanu(IV) sodu. Tworzy on z formaldehydem związek zespolony, który jest dobrze biodegradowalny.

H.R. Lotfy i I.G. Rashed [9] badali rozkład biologiczny FA w ściekach bez dodawania do nich  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  oraz z dodatkiem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . W pierwszym przypadku proces zachodził słabo i po jego zakończeniu (po 30 dniach) stężenie FA spadło nieznacznie, a wartość BZT była bardzo niska. Gdy do ścieków dodano  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  rozkład biologiczny FA zachodził bardzo dobrze. Stężenie FA po zakończeniu procesu znacznie spadło. Nastąpił też bardzo duży wzrost BZT.

Stosowanie utleniania chemicznego prowadzi zazwyczaj do zmniejszenia stężenia FA i podczyszczenia ścieków umożliwiające ich dalsze oczyszczanie biologiczne. Najczęściej stosowane są tzw. Wysokoefektywne Procesy Utleniania (AOPs). Procesy te polegają na wytworzeniu w wyniku różnych reakcji chemicznych rodników hydroksylowych. Są one bardzo silnymi utleniaczami i są w stanie utlenić większość związków organicznych. Rodniki  $\text{OH}\cdot$  są nieselektywne, tzn. reagują ze wszystkimi związkami organicznymi znajdującymi się

w ściekach oraz z niektórymi nieorganicznymi. Do najważniejszych AOPs można zaliczyć procesy: Fentona, foto-Fentona, elektro-Fentona,  $O_3/OH^-$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/H_2O_2/UV$  oraz ozonowanie katalityczne (katalizatory mogą być homogeniczne, np. jony  $Mn^{2+}$ , lub heterogeniczne, np.  $TiO_2$ ), ozonowanie katalityczne z UV i utlenianie fotokatalityczne.

Przeprowadzone badania dotyczyły usunięcia FA występującego w ściekach przemysłowych za pomocą wymienionych procesów. Badania te były prowadzone głównie na roztworach wodnych FA sporządzonych z formaliny, która zawierała 37% HCHO i 10%  $CH_3OH$ . Wyniki tych badań świadczą, że FA jest dość „oporny” na utlenianie chemiczne.

Parisheva i inni [15, 16] badali utlenianie ozonem FA w roztworze wodnym. Przy pH 3,5 uzyskali oni maksymalnie 58% spadek stężenia FA, a przy pH 10 tylko 34% spadek. Badano roztwór o stężeniu FA 100 mg/l. Ci sami autorzy uzyskali znacznie lepsze wyniki, gdy ten sam roztwór poddali procesowi ozonowania katalitycznego. Jako katalizatory stosowano mieszaninę  $MnO_2$  i  $MoO_3$  oraz sam  $MnO_2$ . W pierwszym badanym przypadku ( $MnO_2$ :  $MoO_3$  w stosunku 5:1) przy pH 10 stężenie FA spadło o 88%. W drugim przypadku w tych samych warunkach uzyskano wynik niewiele gorszy – 85% [16].

Parisheva i inni [16] badali także proces utleniania FA za pomocą połączonego działania ozonu i nadtlenu wodoru ( $O_3/H_2O_2$ ). Osiągnięty wynik był lepszy niż w przypadku ozonowania katalitycznego. Przy stężeniu FA 100 mg/l,  $H_2O_2$  – 3400 mg/l, pH 3,5 i czasie reakcji 40 min osiągnięto 99% spadek stężenia tego zanieczyszczenia. Podwyższenie wartości pH do 10 obniżyło stopień redukcji stężenia FA do 89%. Obniżenie stężenia  $H_2O_2$  do 340 mg/l przy pH 3,5 pozwoliło na usunięcie tylko do 90% FA.

Christoskova i Stoyanova [2] badały utlenianie FA w procesie katalizy heterogenicznej. Katalizatorem był tlenek niklu w formie zawiesiny o stężeniu do 2g/l, a utleniaczem gazowy tlen dostarczany w sposób ciągły. Po 150 minutach reakcji 90% FA uległo utlenieniu do  $CO_2$  i  $H_2O$ .

Moussavi i inni [11] badali utlenianie FA w procesie ozonowania katalitycznego z  $H_2O_2$ . Jako katalizator stosowany był MgO. Badaniu poddano roztwór FA o stężeniu 7000 mg/l. Przy pH 8, dawce MgO 5 g/l, 3060 mg/l  $H_2O_2$  i ozonu 0,153 g/l/min uzyskano 79% spadek stężenia FA i 65,6% spadek ChZT po 120 min procesu. Gdy tak oczyszczone ścieki poddano procesowi oczyszczania biologicznego w reaktorze SBR, po 22 h uzyskano całkowite usunięcie FA i spadek ChZT o 98% (<60 mg  $O_2$ /l).

Najwięcej badań przeprowadzono nad utlenianiem FA z zastosowaniem procesu Fentona i procesów podobnych. Kajitvichyanukul i inni [8] badali proces oczyszczania ścieków zawierających FA i metanol w stężeniach odpowiednio 0,333 M i 0,0079 M. Przy stężeniu 0,667 M  $H_2O_2$  i 0,0667 M Fe(II), w czasie reakcji 80 min osiągnęli 90% spadek stężenia FA i 72% spadek stężenia metanolu. Należy przy tym zaznaczyć, że metanol utleniał się do FA. Przy tych

samych stężeniach reagentów po procesie foto-Fentona stężenie FA spadło o 94%, a metanolu o 79%. Mniejsze stężenia reagentów dały gorszy rezultat obu procesów.

Murphy i inni [12] do reakcji stosowali różne sole Fe(II) i Fe(III). Utleniając FA przy jego stężeniu 800 mg/l i przy stosunku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: FA 6:1, po 90 min osiągnęli 95% spadek jego stężenia. Zwiększenie dawki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do 10g/l pozwoliło na pełną eliminację FA, niezależnie od stosowanej soli żelaza.

Podobny efekt utleniania FA osiągnięto w procesie elektro-Fentona [3, 4]. Kajitvichyanukul i inni [8] badali również utlenianie FA i metanolu w procesie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Przy czasie reakcji oraz stężeniach utlenianych zanieczyszczeń i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, takich samych, jak w procesie Fentona, uzyskali nieco gorszy wynik – 78,8% spadek stężenia FA i 48,6% spadek stężenia metanolu. Przy mniejszych stężeniach H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> rezultat utleniania był gorszy.

Przedstawione wyniki badań wskazują, że można niemal całkowicie utlenić FA w ściekach przemysłowych. Wiąże się to jednak z dużym zużyciem utleniacza, a więc i z dużymi kosztami takiego procesu. W ściekach przemysłowych oprócz FA występują również inne związki wykorzystujące utleniacz, przez co jego zużycie będzie jeszcze większe. W ten sposób utlenieniu uległyby też substancje, które się łatwo utleniają w procesach biochemicznych. W większości ścieków formaldehydowych występują jednak inne substancje toksyczne i odporne na biodegradację, co czyni zastosowanie AOPs uzasadnionym. Jeżeli utlenianie chemiczne miałoby służyć tylko do podczyszczania ścieków, po którym nastąpiłoby ich dalsze oczyszczanie biologiczne, to zużycie utleniacza byłoby wtedy dużo mniejsze. W takim przypadku najlepszy wydaje się być proces Fentona.

W artykule przedstawiono wyniki pracy, której celem była m.in. ocena możliwości zastosowania utleniania chemicznego do podczyszczania ścieków zawierających znaczne ilości FA. Przeprowadzono badania na roztworze wodnym FA. W pracy przedstawiono też opublikowane wcześniej wyniki, dotyczące oczyszczania ścieków z produkcji tarnoformu [13]. Uzyskane wyniki zestawiono z rezultatami wcześniejszych badań ścieków pochodzących z produkcji tarnoformu. Ma to na celu porównanie ze sobą wyników otrzymanych dla roztworu FA z wynikami uzyskanymi dla ścieków rzeczywistych. Badano następujące procesy: działanie nadtlenkiem wodoru, ozonowanie w środowisku alkalicznym przy pH 12,0 i 12,5 (O<sub>3</sub>/OH<sup>-</sup>) (niestosowane dotychczas w badaniach nad oczyszczaniem ścieków formaldehydowych) oraz proces Fentona.

## 2. Metodyka badawcza

Badania były prowadzone na roztworze wodnym FA (37% FA i 10% CH<sub>3</sub>OH) oraz próbce rzeczywistych ścieków przemysłowych z produkcji tarnoformu: FA 192 mg/l, ChZT 1372 mg/l O<sub>2</sub>. Utlenianie nadtlenkiem wodoru oraz

proces Fentona prowadzono w zlewce o pojemności 1,5 l. Próbkę o objętości 1 l cały czas wolno mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego. Ozonowanie prowadzono w reaktorze cylindrycznym o średnicy 80 mm i objętości próbki 1 l. Stosowano ozonator laboratoryjny firmy Sander o wydajności 250 mg/h. Pozostały po reakcji ozon był absorbowany w dwóch płuczkach z roztworem KJ.

Wolny FA oznaczano w pierwszej serii badań metodą spektrofotometryczną z chlorowodorkiem fenylohydrazyny [7]. W metodzie tej nie przeszkadzał metanol. W dalszych badaniach stosowano metodę miareczkową z siarczanem (IV) sodu [10], gdzie FA oznaczano zarówno jako wolny, jak i spolimeryzowany. ChZT oznaczano zgodnie z PN-ISO 6060 i PN-ISO 15705 (metoda zminiaturowana). Oznaczenia te wykonywano po usunięciu pozostałego nadtlenu wodoru za pomocą katalazy.

Roztwór katalazy przygotowano przez rozcieńczenie roztworu handlowego katalazy (Sigma-Aldrich) o objętości 2,941 ml (23000 U/mg białka, 34 mg białka/ml) wodą redestylowaną do objętości 50 ml. W ten sposób otrzymano roztwór o stężeniu 45997,24 U/ml. Wiedząc, że 1 U katalazy w temperaturze 20°C rozkłada 1  $\mu\text{mol}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  w czasie 1 min, obliczono objętość rozcieńczonego roztworu katalazy potrzebną do rozłożenia pozostałego  $\text{H}_2\text{O}_2$ . W praktyce zastosowano dwu-, trzykrotny nadmiar katalazy ze względu na niekorzystne warunki środowiska. Całkowite usunięcie  $\text{H}_2\text{O}_2$  potwierdzano jodometrycznie. Pozostałe po reakcji  $\text{H}_2\text{O}_2$  i ozon opuszczający środowisko reakcji oznaczano metodą jodometryczną.

### 3. Przebieg badań i uzyskane wyniki

#### Utlenianie nadtleniem wodoru

W badaniach przeprowadzonych z roztworem FA początkowe stężenie tego związku wynosiło 896 mg/l. Zastosowano  $\text{H}_2\text{O}_2$  w dawkach 2000 i 3000 mg/l. Po czasach reakcji 30 i 60 min uzyskano spadek stężenia FA do wartości odpowiednio: 830 i 812 oraz 790 i 778 mg/l. Zastosowanie 3000 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  dało więc wynik niewiele lepszy niż 2000 mg/l, a znaczna część  $\text{H}_2\text{O}_2$  nie uległa reakcji (2770 mg/l pozostało w roztworze po reakcji).

Otrzymane wyniki świadczą, że utlenianie nadtleniem wodoru jest mało skuteczne. Uzyskany spadek stężenia FA jest mały, nieznacznie mniejszy niż podany w literaturze [15, 16], a ilość  $\text{H}_2\text{O}_2$ , którą trzeba usunąć po procesie, jest zbyt duża.

#### Ozonowanie w środowisku alkalicznym

Proces ten przeprowadzono z zastosowaniem roztworu FA o stężeniu 540 mg/l przy dwóch wartościach pH. W pierwszym przypadku pH doprowa-

dzano do wartości 12,0 za pomocą roztworu NaOH. Po czasach reakcji 60, 90 i 120 min stężenie FA zmalało do wartości odpowiednio: 420, 372 i 330 mg/l, czyli nie więcej niż o 39%. Wartość pH systematycznie malała odpowiednio do: 10,7, 9,5 i 9,0. Było to wynikiem powstawania HCOOH, tj. bezpośredniego produktu utleniania FA.

Przy pH 12,5 po tych samych czasach reakcji stężenie FA spadło do wartości odpowiednio: 420, 378 i 335 mg/l (maksymalnie o 38%). Uzyskano więc wynik praktycznie taki sam, jak dla pH 12. Spadek wartości pH był dużo mniejszy – do wartości 12,3 po 120 min, co było spowodowane znacznie większą ilością dodanego NaOH.

Uzyskane wyniki porównano z rzeczywistymi parametrami uzyskanymi dla ścieków rzeczywistych o stężeniu początkowym FA 261 mg/l i wartości ChZT 1372 mg/l O<sub>2</sub>, przedstawionymi w pracy [13]. Wyniki badań zestawiono w tab. 1. Spadek stężenia FA po 8 h wyniósł ok. 22%, a spadek wartości ChZT o 29%. Nastąpił także spadek wartości pH z 12,0 do 10,7. Ilość nieprzereagowanego ozonu opuszczająca środowisko reakcji po 8 h była znaczna i wynosiła ponad 80%.

Tabela 1. Wyniki ozonowania ścieków przy początkowym pH 12, na podstawie [13]

Czas [h]	FA [mg/l]	ChZT [mg/l O <sub>2</sub> ]
0	261	1372
1	246	1284
4	210	1197
8	203	989

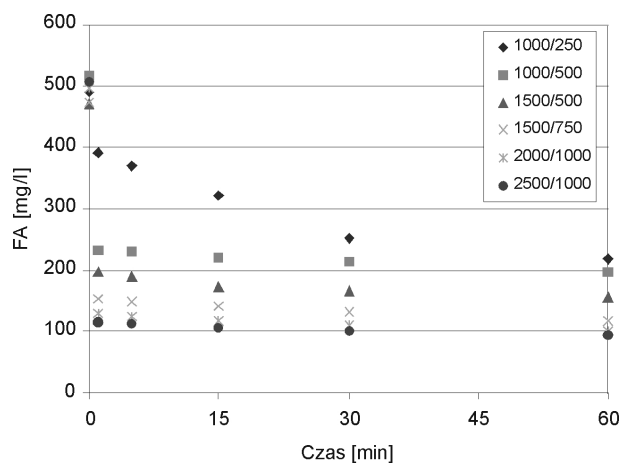
### Proces Fentona

Przeprowadzono obszerne badania na roztworze wodnym o stężeniu FA od 468 do 540 mg/l i ChZT od 657 do 756 mg/l O<sub>2</sub>. W badaniach tych zastosowano następujące dawki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>: 1000/250, 1000/500, 1500/500, 1500/750, 2000/1000 i 2500/1000 mg/l. Dla każdej z badanych dawek przeprowadzono dwie serie badań, a otrzymane wyniki uśredniono.

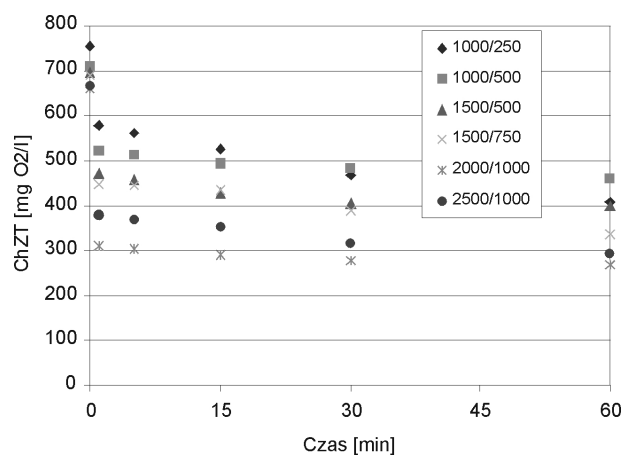
Badania nad oczyszczaniem ścieków, opisane także we wcześniejszej pracy [13], przeprowadzono z próbką o stężeniu FA 192 mg/l i ChZT 1372 mg/l O<sub>2</sub>. Zastosowano następujące dawki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>: 1000/250, 500/100 i 300/100 mg/l. Wszystkie badania prowadzono przy pH 3,0.

Wstępne próby wykazały, że proces utlenienia FA następuje szybko po dodaniu reagentów. W związku z tym pierwszy pomiar wykonano już po 1 min, licząc od momentu dodania wszystkich reagentów (trwało to ok. 20 s). Aby sprawdzić, czy powodem tak szybkiego zaniku FA nie jest jego trimeryzacja,

zachodząca przy pH 3,0 lub pod wpływem jonów  $\text{Fe}^{2+}$ , po 1 min przeanalizowano efekt procesu bez dodania  $\text{H}_2\text{O}_2$  oraz efekt utleniania za pomocą  $\text{H}_2\text{O}_2$  przy pH 3,0 i następnego neutralizacji. W obydwu przypadkach stężenie FA nie uległo zmianie. Wyniki badań nad rezultatem procesu Fentona przedstawiono na rys. 1-4.



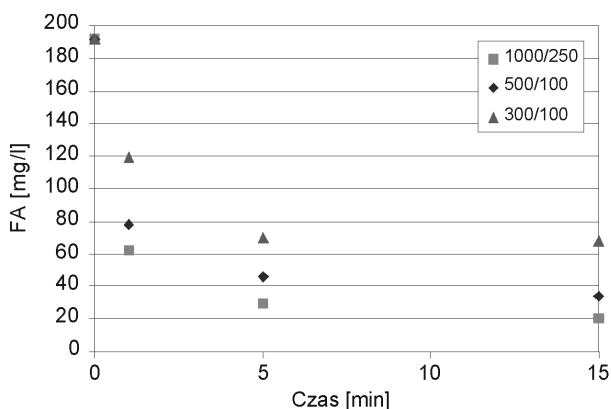
Rys. 1. Usuwanie FA z roztworu w procesie Fentona – zmiana stężenia FA w czasie dla różnych dawek  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  [mg/l]



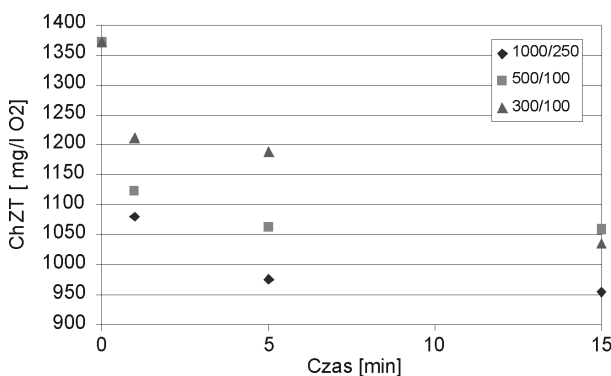
Rys. 2. Usuwanie FA z roztworu w procesie Fentona – zmiana wartości ChZT w czasie dla różnych dawek  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  [mg/l]

Wspomniany szybki spadek stężenia formaldehydu w czasie 1 min był bardzo zróżnicowany. W przypadku roztworu FA wyniósł on 20-76%, zależnie od

dawki reagentów, natomiast w przypadku ścieków od 16 do 68%. Początkowe stężenia FA w ściekach były jednak mniejsze niż w badanym roztworze. Znacznemu spadkowi stężenia FA w roztworze i ściekach w bardzo krótkim czasie towarzyszył mniejszy, ale wyraźny spadek wartości ChZT. Po tym bardzo krótkim czasie procesu dalszy spadek stężenia FA następował znacznie wolniej, szczególnie w przypadku roztworu tego związku. Po 15 minutach procesu stężenie FA spadło o 64-78%, a po 60 min o 74-82% w zależności od dawki reagentów. W przypadku badanej próbki ścieków spadek stężenia FA po 15 min wyniósł od 65 do 90%. Spadek wartości ChZT ścieków był mniejszy i po 15 min procesu wyniósł maksymalnie 30%. Ze względu na uzyskany wysoki spadek stężenia FA po 15 min i dalszy bardzo wolny spadek proces zakończono.



Rys. 3. Usuwanie FA ze ścieków w procesie Fentona – zmiana stężenia FA w czasie dla różnych dawek  $H_2O_2/Fe^{2+}$  [mg/l]



Rys. 4. Usuwanie FA ze ścieków w procesie Fentona – zmiana wartości ChZT w czasie dla różnych dawek  $H_2O_2/Fe^{2+}$  [mg/l], na podstawie [13]

W przypadku roztworu FA o stężeniu od 468 do 540 mg/l przy zastosowaniu dawek  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ : 1500/750, 2000/1000 i 2500/1000 mg/l otrzymano podobne wyniki, przy czym dawka 2500/1000 dawała najlepsze rezultaty. Różnica otrzymanych wyników była jednak niewielka, zwłaszcza przy zastosowaniu dawek 2000/1000 i 2500/1000. Pozostałe badane dawki dawały gorsze wyniki. W przypadku ścieków najlepsze rezultaty otrzymano przy 1000/250 mg/l. Przeprowadzono też badania przy wykorzystaniu dawki 1250/250, ale nie uzyskano lepszych wyników niż dla 1000/250 mg/l. Stężenie pozostałego nadtlenu wodoru po zakończeniu procesu Fentona i następującej potem koagulacji/neutralizacji wynosiło dla badanych ścieków odpowiednio: 240, 104 i 18 mg/l dla dawek  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ : 1000/250, 500/100 i 300/100 mg/l. Część nadtlenu wodoru została także zużyta na utlenienie pozostałego  $\text{Fe}^{2+}$  do  $\text{Fe}^{3+}$ .

#### 4. Dyskusja wyników i wnioski

Przedstawione wyniki wskazują, że najbardziej efektywnym spośród badanych procesów był proces Fentona. Charakter zmian stężenia FA jest tu jednak nieco inny niż w przypadku analogicznych badań przeprowadzonych przez innych autorów. W badaniach z roztworem formaldehydu, jak i ze ściekami zaobserwowano duży spadek stężenia FA w czasie 1 min. Powodem tej pozornej niezgodności wyników badań własnych z wynikami innych autorów jest prawdopodobnie to, że nie zbadali oni zmian stężenia FA i ChZT po tak krótkim czasie [8, 12]. Uzyskany w niniejszych badaniach końcowy rezultat usuwania FA jest nieznacznie gorszy od uzyskanego przez innych autorów [8, 12]. Może to być spowodowane tym, że autorzy ci prowadzili badania na roztworze wodnym FA, którego stężenie było 20-krotnie wyższe niż w niniejszych badaniach [8]. Wspomniani autorzy jako jedyni badali również wpływ dodatku metanolu, co uwzględniono w ogólnym efekcie procesu rozkładu FA. Metanol utlenia się do FA, a więc faktyczny spadek stężenia FA jest wyższy. W innych pracach nie badano zmian stężenia metanolu, co mogło także wpłynąć na pewną różnicę otrzymanych wyników.

Wyniki, jakie uzyskano dla roztworu wodnego FA i ścieków świadczą, że proces Fentona początkowo zachodzi bardzo szybko, po czym jego szybkość znacznie spada. Przyczyną tego może być powstający w wyniku utleniania FA kwas mrówkowy, który jest kwasem karboksylowym. Gdy nie ma kwasów karboksylowych, wówczas zachodzi reprodukcja jonów  $\text{Fe}^{2+}$  według reakcji:





Powstający HCOOH tworzy związek kompleksowy z żelazem(III) –  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO})_6]^{3+}$ , co utrudnia redukcję Fe(III) do Fe(II) i reprodukcję jonów  $\text{Fe}^{2+}$ . W wyniku tego w roztworze powstaje mniej rodników  $\text{OH}\cdot$ . Czynniki te prawdopodobnie przyczyniają się do coraz mniejszej szybkości procesu. Z tego względu badania na roztworze wodnym FA prowadzono tylko przez 60 min, gdyż po dłuższych czasach reakcji skuteczność procesu była tylko o kilka procent wyższa bez względu na dawkę  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ .

Aby określić, jak utlenia się formaldehyd w roztworze wodnym i ściekach, przeprowadzono obliczenia spadku ChZT wynikającego z utlenienia FA do HCOOH zgodnie z reakcją:



Z reakcji (3) wynika, że do utlenienia 2 mmoli HCHO potrzeba 1 mmola  $\text{O}_2$ , a więc do utlenienia 60 mg HCHO potrzeba 32 mg tlenu. Z tej zależności obliczono spadek ChZT odpowiadający utlenieniu HCHO do HCOOH oraz procentowy udział tego spadku w całkowitym spadku ChZT. Wyniki obliczeń przedstawiono w tab. 2. (dla roztworu) i tab. 3. (dla ścieków).

Tabela 2. Spadek ChZT odpowiadający utlenieniu HCHO do HCOOH oraz rzeczywisty spadek ChZT dla roztworu wodnego w procesie Fentona; dawka  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$  2500/1000 mg/l

czas [min]	FA [mg/l]	ChZT [mg/l $\text{O}_2$ ]	$\Delta\text{ChZT}$	$\Delta\text{ChZT(FA)}$	Różnica	%ChZT (FA)
0	506	667	–	–	–	–
1	116	379	288	208	80	72
5	114	370	297	209	88	70
15	106	352	315	213	102	68
30	100	318	349	217	132	62
60	94	295	372	220	152	59

Wyniki te wskazują, że w przypadku roztworu wodnego FA utlenia się przede wszystkim do kwasu mrówkowego, spadek ChZT – odpowiadający utlenieniu HCHO do HCOOH po 60 min procesu Fentona – stanowi bowiem ponad połowę całkowitego spadku ChZT (54-69% zależnie od dawki reagentów, z wyjątkiem dawki 1000/250 mg/l, gdzie wyniósł on 42%). Jest to szczególnie widoczne dla pierwszych 5 min procesu. Pozostała część spadku ChZT jest najprawdopodobniej związana z utlenieniem metanolu (składnika formaliny, z której sporządzono badany roztwór) do FA oraz z utlenieniem części powstałego HCOOH do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Im dłuższy jest czas reakcji, tym bardziej widoczny jest drugi z wspomnianych procesów.

Tabela 3. Spadek ChZT odpowiadający utlenieniu HCHO do HCOOH oraz rzeczywisty spadek ChZT dla ścieków w procesie Fentona; dawka H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) 1000/250

Czas [min]	FA [mg/l]	ChZT [mg/l O <sub>2</sub> ]	ΔChZT	ΔChZT(FA)	Różnica	%ChZT (FA)
0	192	1372	–	–	–	–
1	62	1080	292	69	223	24
5	29	976	396	87	309	22
15	20	954	418	92	326	22

ΔChZT – rzeczywisty spadek ChZT

ΔChZT(FA) – spadek ChZT odpowiadający utlenieniu HCHO do HCOOH

różnica – różnica między ΔChZT a ΔChZT(FA)

%ChZT(FA) – stosunek ΔChZT(FA) do ΔChZT

W ściekach najprawdopodobniej następuje także utlenianie FA głównie do HCOOH. W tym przypadku spadek ChZT po 15 min wynosi znacznie mniej niż 50% całkowitego spadku ChZT (20-27% w zależności od dawki reagentów). Jest to związane z tym, że w ściekach oprócz FA występuje wiele innych organicznych substancji, które również ulegają utlenieniu. Odpowiada temu różnica między całkowitym spadkiem ChZT a tym związanym z utlenieniem FA do HCOOH, która stanowi 73-80% całkowitego spadku ChZT. Przyjmując, że zależność między stężeniem FA a ChZT w przypadku ścieków jest taka sama, jak dla roztworu wodnego, można obliczyć, że FA stanowi około 22% ładunku zanieczyszczeń w ściekach.

Porównanie spadku stężenia FA w procesie Fentona ze spadkiem wartości ChZT w ściekach pozwala sądzić, że w przypadku ścieków FA utlenia się znacznie lepiej niż inne substancje organiczne.

Efekt uzyskany w procesie Fentona można uznać za dobry i może on znaleźć zastosowanie w podczyszczaniu ścieków formaldehydowych przed ich dalszym oczyszczaniem biologicznym. Należy jednak pamiętać o usunięciu nadmiaru nadtlenu wodoru pozostałym po reakcji, gdyż jest on toksyczny dla bakterii. Można to uzyskać np. poprzez zmieszanie ścieków po procesie Fentona ze ściekami bytowo-gospodarczymi, które zawierają łatwo utlenialne substancje organiczne, lub dodanie Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> do ścieków po procesie Fentona (ilość stechiometryczną lub niewielki nadmiar, który tworzy z FA kompleks łatwo podatny na rozkład biochemiczny [9]).

Pozostałe dwa badane procesy nie są efektywne w podczyszczaniu ścieków formaldehydowych. W procesie O<sub>3</sub>/OH<sup>-</sup> uzyskano znacznie lepszy wynik w porównaniu z nadtlakiem wodoru, jednak nadal niezadowalający. Prawdopodobną tego przyczyną jest tworzenie się w środowisku alkalicznym trudno utleniających się polimerów FA [17].

**Literatura**

1. Campos J.I., Sanchez M., Mosquera-Corral A., Mendez R., Lema J.M.: Coupled BAS and anoxic USB system to remove urea and formaldehyde from wastewater, *Water Research*, no 37, 2003, s. 3445-3451.
2. Christoskova T., Stoyanova M.: Catalytic degradation of formaldehyde and benzyl alcohol in wastewaters, *Water Research*, no 36, 2002, s. 2297-2303.
3. Do J-S., Chen C-P.: In situ oxidative degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide, *J. Electrochem. Soc.*, no 140, 1993, s. 1632-1637.
4. Do J-S., Chen C-P.: In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites, *J. Appl. Electrochem.*, no 24, 1994, s. 936-942.
5. Eiroa M., Kennes C., Veiga M.C.: Simultaneous nitrification and formaldehyde biodegradation in an activated sludge unit, *Biores. Tech.*, no 96, 2005, s. 1914-1918.
6. Epa U.S.: Environmental Protection Agency. Code of federal regulations, 40 CFR 268.42, 1986.
7. Hermanowicz W. i in.: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków, Wydaw. Arkady, Warszawa 1999.
8. Kajitvichyanukul R., Lu M-C., Liao C-H., Wirojanagud W., Koottatep T.: Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.*, no 135, 2006, s. 337-343.
9. Lotfy H.R., Rashed I.G.: A method for treating wastewater containing formaldehyde, *Water Research*, no 36, 2002, s. 633-637.
10. Metoda miareczkowa oznaczania formaldehydu – metodyka wg laboratorium ZA Tarnów Mościce.
11. Moussavi G., Yazdanbakhsh A., Heidarizad M.: The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using  $O_3/MgO/H_2O_2$  process integrated with the biological treatment, *J. Hazard. Mater.*, no 171, 2009, s. 907-913.
12. Murphy A.P., Boegli W.J., Price M.K., Moody C.D.: A Fenton-like reaction to neutralise formaldehyde waste solutions, *ES& T.*, no 23, 1989, s. 166-169.
13. Naumczyk J., Kucharska M., Krzysztoszek A., Kowalik P.: Usuwanie formaldehydu ze ścieków metodami utleniania chemicznego, *GWITS*, nr 5, 2010, s. 29-33.
14. Oliveira S.V.W.B., Moraes E.M., Adorno M.A.T., Varesche M.B.A., Foresti E., Zaiat M.: Formaldehyde biodegradation in anaerobic packed-bed bioreactor, *Water Research*, no 38, 2004, s. 1685-1694.
15. Parisheva Z., Nusheva L., Danova N.: Advanced oxidation of solutions containing formaldehyde, *Environ. Protect. Eng.*, no 29, 2003, s. 5-14.
16. Parisheva Z., Nusheva L., Licheva P.: Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozonation on formaldehyde removal from aqueous model solutions, *Environ. Protect. Eng.*, no 30, 2004, s. 5-10.
17. Shirley D.A.: *Chemia organiczna*, WNT, Warszawa 1964.

## THE REMOVAL OF FORMALDEHYDE FROM WASTEWATER USING CHEMICAL METHODS

### Abstract

Chemical oxidation processes: Fenton process, ozonation at high pH and oxidation with hydrogen peroxide were investigated for effectiveness of formaldehyde (FA) oxidation. The influence of operational variables –  $O_3$ ,  $H_2O_2$  and  $Fe^{2+}$  concentrations, pH and reaction time were investigated. Researches were carried out on aqueous solution of FA, which concentration was 500 mg/l, and on industrial wastewater, which COD and FA concentration were 1372 mg/l  $O_2$  and 192 mg/l, respectively. Fenton process was investigated at pH 3. Results revealed that Fenton process was the most effective in FA degradation in case of water solution and industrial wastewater as well. The optimal  $H_2O_2/Fe^{2+}$  dosages were: 2000/1000 mg/l for aqueous solution and 1000/250 mg/l for wastewater. COD and FA concentrations were reduced by 59,6% and 79,5% for aqueous solution and 30,5% and 89,6% for industrial wastewater. Therefore, Fenton process can be promising technology for FA wastewater pretreatment.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*

Ewa LIANA

Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Państwowy Instytut Badawczy  
Oddział we Wrocławiu

## CHEMIZM OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH NA OBSZARZE WOJEWÓDZTWA PODKARPACKIEGO

W pracy omówiono związki kwasotwórcze i biogenne wnoszone wraz z opadem atmosferycznym mokrym na obszar województwa podkarpackiego w latach 1999-2008. Wykorzystano dane IOŚ uzyskane w badaniach monitoringu chemizmu opadów atmosferycznych i oceny depozycji zanieczyszczeń do podłoża, prowadzonych w ramach PMŚ przez Wrocławski Oddział IMGW i finansowanych z dotacji NFOŚiGW. W ostatnich kilkunastu latach w Polsce, jak i w Europie, wyraźnie zmalała emisja związków kwasotwórczych. Znacząco zmniejszyła się też kwasowość opadów. W pracy przedstawiono i omówiono charakterystyczne wielkości związków kwasotwórczych i biogennych oraz ich zróżnicowanie w zależności od kierunku napływu mas powietrza. Podano charakterystyczne wielkości ładunków rocznych wprowadzanych wraz z opadem atmosferycznym na 4 stacjach monitoringowych położonych na obszarze województwa podkarpackiego oraz w jego bliskim sąsiedztwie. Porównano wielkości ładunków omawianych związków wnoszonych wraz z opadem atmosferycznym w poszczególnych latach oraz w okresach chłodnym i ciepłym roku. W wieloleciu zaobserwowano tendencję spadkową koncentracji i zmniejszenie depozycji związków kwasotwórczych oraz fosforu ogólnego.

### 1. Wprowadzenie

W ramach Państwowego Monitoringu Środowiska (PMŚ) od 1999 r. Wrocławski Oddział Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej, przy współpracy z Wojewódzkimi Inspektoratami Ochrony Środowiska, prowadzi monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i oceny depozycji zanieczyszczeń do podłoża. Badania są koordynowane przez Departament Monitoringu i Informacji o Środowisku oraz finansowane ze środków NFOŚiGW. Celem monitoringu jest określenie w skali kraju rozkładu ładunków zanieczyszczeń wprowadzanych z mokrym opadem do podłoża w ujęciu czasowym i przestrzennym. Systematyczne badania składu fizyczno-chemicznego opadów oraz równoległe obserwacje i pomiary parametrów meteorologicznych dostarczają informacji o obciążeniu obszarów leśnych, gleb i wód powierzchniowych substancjami deponowa-

nymi z powietrza – związkami zakwaszającymi, biogennymi i metalami ciężkimi, tworząc podstawy do analizy istniejącego stanu [1, 2].

W ostatnich kilkunastu latach w Polsce, jak i w Europie wyraźnie zmalała emisja związków kwasotwórczych. Znacząco zmniejszyła się też kwasowość opadów. Mimo tych pozytywnych zjawisk, kwaśne deszcze występujące na obszarze Polski nadal stanowią wysoki procent opadów atmosferycznych. Występowanie kwaśnych opadów atmosferycznych na obszarze Polski ulega ciągłym zmianom zarówno ilościowym, jak i jakościowym, z dużym zróżnicowaniem w zależności od regionu Polski.

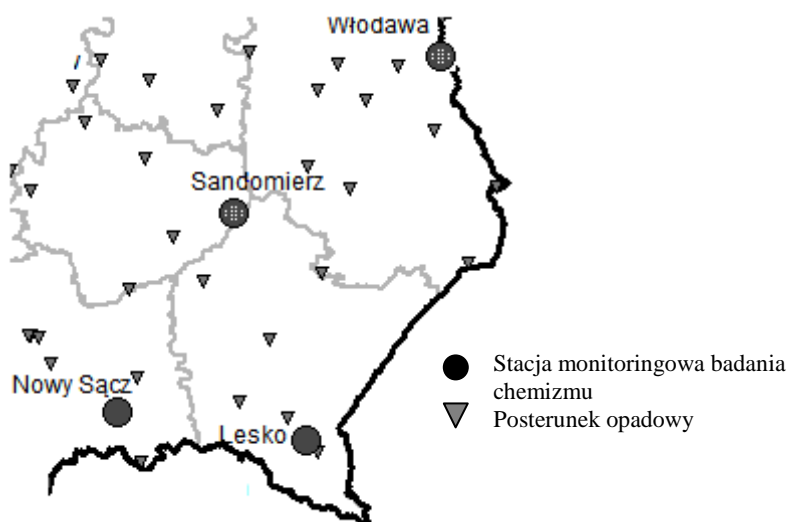
Kwaśne deszcze to nie tylko deszcz, ale też inne kwaśne hydrometeory: śnieg, grad, mżawka czy też mgła. Powstają one w wyniku zanieczyszczenia powietrza emitowanymi do atmosfery kwasotwórczymi związkami, przede wszystkim związkami siarki i azotu. Emitowane w wyniku różnych procesów, zarówno naturalnych, jak i antropogenicznych, dwutlenek siarki, tlenki azotu, amoniak ulegają w atmosferze reakcjom chemicznym z wodą, przekształcając się odpowiednio w kwasy: siarkowy i azotowy, które agresywnie oddziałują na poszczególne elementy środowiska [1, 3].

Miarą kwasowości jest stężenie jonów wodorowych ( $H^+$ ), co się zazwyczaj określa pomiarem odczynu pH. Naturalną kwasowość wód opadowych oznacza odczyn 5,6 pH, co odpowiada stężeniu jonów wodorowych równemu 0,0025 mg/l. Obniżenie pH wód opadowych poniżej tej wartości jest powodowane obecnością mocnych kwasów. Kwaśnymi deszczami są wody opadowe charakteryzujące się odczynem mniejszym niż 5,6 pH (stężenie jonów  $H^+ > 0,0025$  mg/l). Wody opadowe charakteryzują się bardzo małym zasoleniem. Niska buforowość i bardzo mała mineralizacja wody opadowej powodują, że nawet minimalna ilość związków kwasogennych istotnie zwiększa kwasowość opadów, które deponowane na powierzchni ziemi wywołują negatywne zmiany w strukturze ekosystemów lądowych i wodnych oraz w ich funkcjonowaniu.

## 2. Metodyka badań

Wodę opadową do badań pobrano na 4 stacjach badawczych (w tym jedna na terenie województwa podkarpackiego w Lesku) Krajowego Monitoringu Chemizmu Opadów Atmosferycznych i Oceny Depozycji Zanieczyszczeń do Podłoża (rys. 1.). Na każdej stacji zainstalowano, na wysokości 1 m od poziomu gruntu, kolektor automatyczny do zbierania opadu mokrego. Każdorazowo po opadzie wodę zlewano do wykonanych z polietylenu pojemników i schładzano. Miesięczne (uśrednione) próbki opadów analizowane są w zakresie następujących wskaźników: wartości pH, przewodności elektrycznej właściwej, chlorków, siarczanów, azotynów i azotanów, azotu amonowego, azotu ogólnego, fosforu ogólnego, potasu, sodu, wapnia, magnezu, cynku, miedzi, żelaza, ołowiu, kadmu, niklu, chromu i manganu. Kwasowość opadów atmosferycznych

określano pomiarem wartości pH próbek opadów i przeliczano na stężenia jonów wodorowych. Ładunki zanieczyszczeń wprowadzane wraz z opadami do podłoża na daną powierzchnię terenu obliczano jako iloczyny stężeń poszczególnych substancji zawartych w opadach i wielkości opadów. Dane o rozkładzie przestrzennym depozycji zanieczyszczeń dla obszaru Polski uzyskano metodą IDW, wykorzystując dane opadowe ze 162 posterunków opadowych charakteryzujących średnie pole opadowe dla obszaru kraju i 25 stacji monitoringowych badania chemizmu opadów. Do określenia trendu zmian wielkości zanieczyszczeń deponowanych z opadem atmosferycznym zastosowano funkcję liniową. Wysokość opadów mierzono przy użyciu deszczomierza Hellmana – standardowego urządzenia pomiarowego stosowanego w sieci stacji IMGW.



Rys. 1. Lokalizacja stacji monitoringowych badania chemizmu opadów atmosferycznych w województwie podkarpackim i w jego otoczeniu

### 3. Wyniki badań

Atmosfera, kumulując zanieczyszczenia naturalne i antropogenne, staje się podstawowym źródłem obszarowym zanieczyszczeń w skali kontynentalnej. Jednym z elementów meteorologicznych gromadzącym i przenoszącym zanieczyszczenia jest opad atmosferyczny. Zróżnicowanie w czasie i przestrzeni wielkości opadów atmosferycznych, a przez to zmiennej ilości i jakości chemicznej opadającej na powierzchnię ziemi wody, wynika przede wszystkim z różnego źródłowo obszaru gromadzenia się zasobów wodnych i zanieczyszczeń w atmosferze, zmiennej wysokości występowania kondensacji pary wod-

nej, czasu trwania i natężenia występującego opadu oraz kierunku napływu mas powietrza mierzonego na wysokości powstawania opadu (1300-1800 m npm) [4-6]. Z powodu dużej zmienności warunków meteorologicznych w skali miesięcy, sezonów i roku, w zależności od miejsca i czasu, ilości wnoszonych przez opady zanieczyszczeń są bardzo zróżnicowane.

W latach 1999-2008 zebrano i analizowano wody opadowe przed kontaktem z podłożem, wykonując pomiary fizyczno-chemiczne w Laboratoriach WIOŚ dla próbek opadów ze stacji pomiarowych w Lesku, Włodawie (na północny wschód od granicy województwa), Sandomierzu (na północno-zachodniej granicy województwa) i Nowym Sączu (położonym na zachód od granicy województwa). Lokalizację tych stacji przedstawił na rys. 1.

Charakterystyczne (minimalne, maksymalne i średnie roczne ważone) wielkości składu fizyczno-chemicznego miesięcznych próbek opadów i wielkości miesięczne sum opadów w latach 1999-2008 ze stacji monitoringowej w Lesku i trzech w otoczeniu województwa podkarpackiego, w zestawieniu z sektorami napływu mas powietrza w czasie występowania opadu [%] (tab. 1.), wskazują na wyższe koncentracje zanieczyszczeń z zachodniego i północno-zachodniego sektora napływu mas powietrza. Na każdej z czterech stacji monitoringowych w badanych latach, w czasie występowania opadu, przeważającym sektorem napływu mas powietrza był sektor zachodni (ok. 50%). Największe koncentracje związków kwasotwórczych i biogennych oraz metali alkalicznych zaobserwowano we dwóch stacjach zlokalizowanych na zachodzie i północnym zachodzie (Nowy Sącz, Sandomierz) w stosunku do położenia województwa podkarpackiego i stacji monitoringowej w Lesku.

Na podstawie charakterystycznych (minimalnych, maksymalnych i średnich rocznych ważonych) wielkości stężeń związków kwasotwórczych i biogennych oraz jonów wodorowych w miesięcznych próbkach opadów na stacji w Lesku, z podziałem na okresy ciepły i chłodny oraz rok w latach 1999-2008, w porównaniu z sektorami napływu mas powietrza w czasie występowania opadu, i wielkości miesięcznych sum opadów zaobserwowano wyższe wielkości stężeń związków kwasotwórczych i jonów wodorowych w opadach atmosferycznych mokrych w okresie chłodnym oraz wyższe wielkości stężeń związków biogennych i 70% sum rocznych opadów w okresie ciepłym. Z kierunku sektora zachodniego w badanych okresach wystąpiły procentowo najwyższe sumy opadów atmosferycznych, średnio 44% opadów w okresie ciepłym i 57% w okresie chłodnym roku (tab. 2.).

W latach 1999-2008, aby dokonać oceny stopnia zakwaszenia wód opadowych na stacji monitoringowej w województwie podkarpackim, wykonano łącznie 944 pomiarów wartości pH dobowych próbek opadów. Wartości pH w tym okresie mieściły się w zakresie od 3,20 do 8,50, a średnia roczna ważona pH 5,19. W 2008 roku wykonano 117 pomiarów wartości pH dobowych próbek opadów. W przypadku 41% próbek stwierdzono „kwaśne deszcze” – opady





o wartości pH poniżej 5,6, oznaczającej naturalny stopień zakwaszenia wód opadowych, wskazując na zawartość w nich mocnych kwasów mineralnych. W latach 2001-2008 stwierdzono spadek ilości kwaśnych deszczy o 31%, a w porównaniu z rokiem ubiegłym ich procent nie uległ zmianie. Porównując średnie roczne ważone odczyny pH na 4 stacjach, najwyższe wartości średnich ważonych odczynów stwierdzono w Lesku, przy czym wszystkie miały wartość niższą niż pH = 5,6 (naturalny stopień zakwaszenia wód opadowych, rys. 2.).

Tabela 2. Średnie ważone charakterystyczne (minimalne, maksymalne i średnie roczne) wielkości stężeń (waga–wysokość opadu) średniomiesięcznych próbek opadów atmosferycznych (wet-only) w okresach ciepłym, chłodnym oraz roku w latach 1999-2008 ze stacji monitoringowej w Lesku oraz miesięczne sumy opadów w tych okresach z poszczególnych sektorów napływu mas powietrza (średnich [% udział])

Wskaźnik	Jednostka	Okres ciepły			Okres chłodny			Rok		
		min	max	średnia ważona	min	max	średnia ważona	min	max	średnia ważona
Chlorki	[mg Cl <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup> ]	0,38	0,81	0,61	0,87	1,75	1,26	0,56	1,08	0,81
Siarczany	[mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup> ]	1,81	3,33	2,32	1,95	3,79	2,58	1,86	3,18	2,39
Azotyny + azotany	[mg N/dm <sup>3</sup> ]	0,28	0,57	0,40	0,57	0,71	0,62	0,38	0,57	0,46
Azot amonowy	[mg N/dm <sup>3</sup> ]	0,53	0,88	0,61	0,42	0,63	0,54	0,52	0,76	0,59
Azot ogólny	[mg N/dm <sup>3</sup> ]	1,05	3,24	1,51	1,29	1,72	1,47	1,17	2,62	1,49
Fosfor ogólny	[mg P/dm <sup>3</sup> ]	0,014	0,064	0,029	0,015	0,054	0,028	0,016	0,060	0,028
Jon wodorowy	[mg H <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	0,0022	0,0182	0,0107	0,0081	0,0265	0,0180	0,0049	0,0203	0,0128
Miesięczna suma opadów	[mm]	394,0	756,3	616,9	238,5	325,3	268,3	659,7	1051,0	885,2
Sektor napływu w okresie występowania opadu	N	8,9	33,6	23,5	4,8	29,9	19,0	14,1	30,8	22,5
	E	2,0	23,1	12,5	2,7	15,8	9,4	2,2	18,7	11,5
	S	3,0	33,1	11,7	6,0	18,6	10,4	4,2	23,7	11,1
	W	25,7	67,0	44,0	37,1	70,1	56,6	37,2	67,8	47,7
	Z	0,9	21,7	8,3	0,1	16,3	4,6	0,7	17,4	7,3

Wielkość depozycji wprowadzana na określony obszar zależy od koncentracji danej substancji w opadzie atmosferycznym i ilości wody opadowej. Charakterystyczne maksymalne wielkości miesięcznych ładunków badanych substancji, wnoszonych wraz z opadami na teren reprezentowany przez stację monitoringową w Lesku w latach 1999-2008 – w przypadku związków kwasotwórczych (z wyjątkiem azotu pochodzącego z azotynów i azotanów), biogennych oraz metali alkalicznych – są niższe od maksymalnych zakresów wielkości miesięcznych ładunków wnoszonych na obszary reprezentowane przez stacje we Włodawie, Sandomierzu i Nowym Sączu (tab. 3.).

Rys. 2. Średnie roczne ważone wartości odczynów próbek dobowych (waga-wysokość opadów) zmierzone w czterech stacjach monitoringowych w Lesku, Włodawie, Sandomierzu i Nowym Sączu w latach 2001-2008

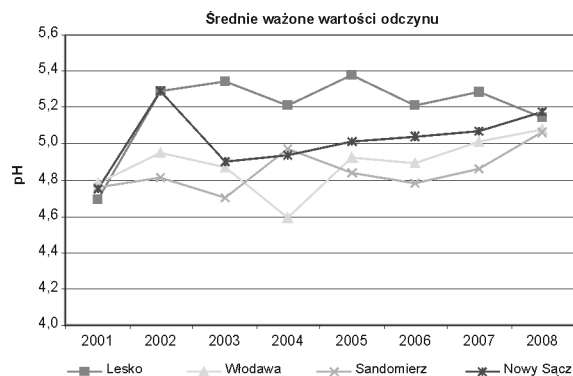


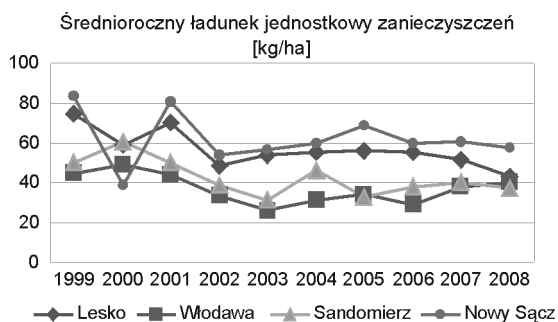
Tabela 3. Charakterystyczne (minimalne i maksymalne) wielkości miesięcznych ładunków badanych substancji wnoszonych wraz z opadami na teren reprezentowany przez stację monitoringową w Lesku i na obszary stacji we Włodawie, Sandomierzu i Nowym Sączu

Wskaźnik	Jednostka	Lesko		Włodawa, Sandomierz, Nowy Sącz	
		min	max	min	max
Chlorki	[kg Cl/ha]	0,04	2,33	0,01	6,25
Siarczany	[kg SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> /ha]	0,32	5,52	0,01	9,07
Azotyny + azotany	[kg N/ha]	0,02	1,42	0,005	1,16
Azot amonowy	[kg N/ha]	0,04	1,32	0,003	1,68
Sód	[kg Na/ha]	0,03	1,52	0,005	1,67
Potas	[kg K/ha]	0,02	0,58	0,004	1,71
Wapń	[kg Ca/ha]	0,07	2,06	0,004	4,75
Magnez	[kg Mg/ha]	0,02	0,73	0,004	1,72
Cynk	[kg Zn/ha]	0,003	0,291	0,001	0,365
Miedź	[kg Cu/ha]	0,0003	0,0362	0,00002	0,0113
Żelazo	[kg Fe/ha]	0,001	0,075	0,0001	0,111
Ołów	[kg Pb/ha]	0,0001	0,0202	0,00002	0,0132
Kadm	[kg Cd/ha]	0,00003	0,00155	0,000001	0,00191
Nikiel	[kg Ni/ha]	0,0001	0,0173	0,00001	0,0042
Chrom og.	[kg Cr/ha]	0,00003	0,0081	0,000003	0,0018
Mangan	[kg Mn/ha]	0,0004	0,0235	0,00004	0,0154
Azot ogólny	[kg N/ha]	0,12	8,62	0,02	5,02
Fosfor ogólny	[kg P/ha]	0,002	0,173	0,001	0,254
Jon wodorowy	[kg H <sup>+</sup> /ha]	0,0001	0,0550	0,00000	0,0564

Źródło: Dane Inspekcji Ochrony Środowiska uzyskane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska przez IMGW Oddział we Wrocławiu

Porównanie średnich rocznych ładunków wszystkich badanych substancji zawartych w opadach w latach 1999-2008 zmierzonych w czterech wymienionych stacjach monitoringowych wskazuje na wyższe wielkości tych ładunków w stacji w Nowym Sączu (średnio 61,96 kg/ha · rok), zlokalizowanej w pobliżu zachodniej granicy województwa i na zachód od stacji monitoringowej w Lesku

(średnio 56,68 kg/ha · rok). Porównanie tych wartości przedstawiono na rys. 3. W zachodnim sektorze napływu mas powietrza stwierdzono również najwyższy udział procentowy wszystkich występujących opadów. Niższe wielkości ładunków wprowadzono na tereny reprezentowane przez stację we Włodawie (średnio 37,18 kg/ha · rok) i położoną na zachód od Włodawy stację w Sandomierzu (średnio 42,57 kg/ha · rok).

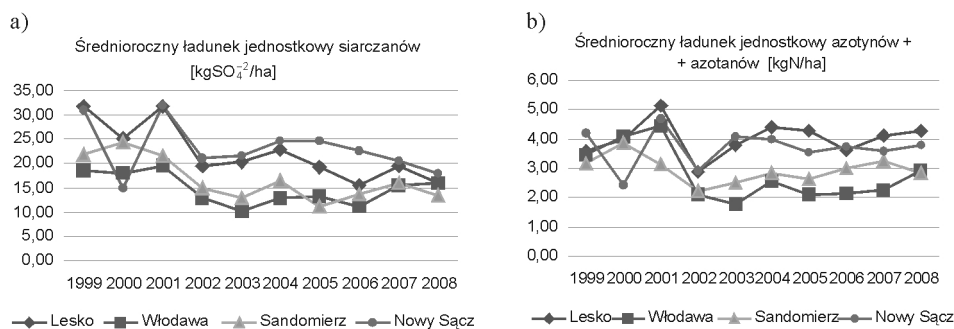


Rys. 3. Średnioroczny ładunek jednostkowy zanieczyszczeń wprowadzany wraz z opadem atmosferycznym na tereny reprezentowane przez cztery stacje monitoringowe w Lesku, Włodawie, Sandomierzu i Nowym Sączu

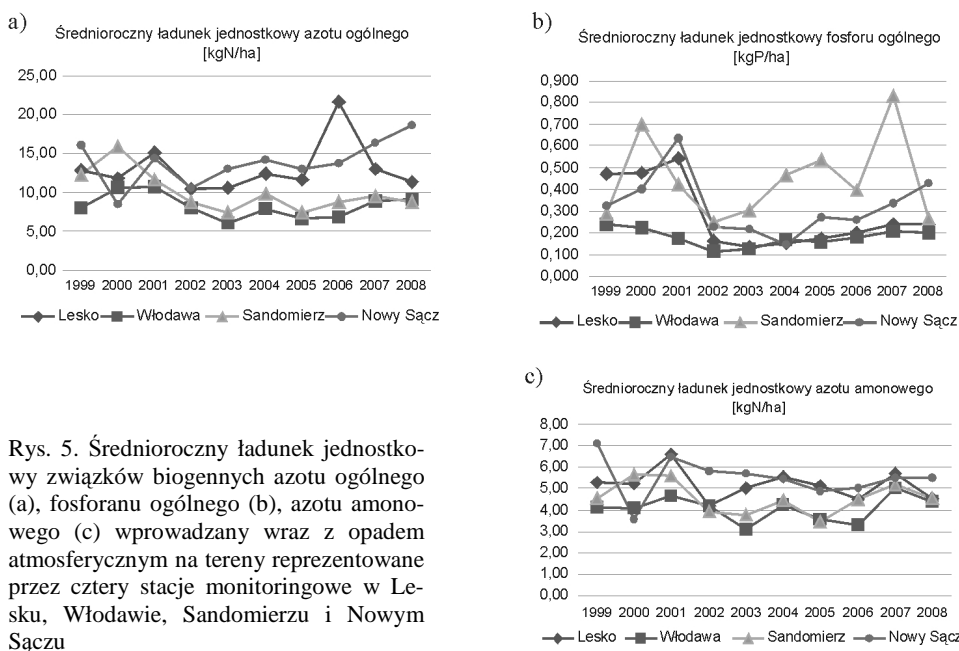
Największy, decydujący udział ilościowy miała depozycja siarczanów. W latach 1999-2008 opad atmosferyczny wprowadził na tereny reprezentowane przez stację w Nowym Sączu największe ładunki siarczanów – średnio 23,08 kg  $\text{SO}_4^{2-}$ /ha, azotynów + azotanów – 3,69 kg N/ha i jonów wodorowych – 0,0623 kg  $\text{H}^+$ /ha. Na tereny reprezentowane przez stację w Lesku opad atmosferyczny wprowadził ładunki siarczanów średnio w ilości 22,16 kg  $\text{SO}_4^{2-}$ /ha oraz największe ładunki azotynów + azotanów – 4,00 kg N/ha i jonów wodorowych – 0,1111 kg  $\text{H}^+$ /ha. W pozostałych dwu stacjach stwierdzono niższe średnie wielkości wprowadzonych ładunków tych substancji (rys. 4.).

Po depozycji siarczanów największy, decydujący udział ilościowy miała depozycja azotu ogólnego. W okresie 1999-2008 opad atmosferyczny wprowadził największe ładunki azotu ogólnego na tereny reprezentowane przez stację w Nowym Sączu – średnio w ilości 13,87 kg N/ha, a fosforu ogólnego – 0,325 kg P/ha. W Sandomierzu najwyższa średnia depozycja fosforu ogólnego wynosiła 0,445 kg P/ha, a w Nowym Sączu średni ładunek azotu amonowego – 5,49 kg N/ha. Na tereny reprezentowane przez stację w Lesku opad atmosferyczny wprowadził ładunki azotu ogólnego średnio w ilości 13,09 kg N/ha, ładunki fosforu ogólnego – 0,280 kg P/ha i azotu amonowego – 5,16 kg N/ha. Najniższe średnie wielkości wprowadzonych ładunków tych substancji stwierdzono we Włodawie (rys. 5.).

Depozycja związków kwasotwórczych i biogennych w latach 1999-2008 została wprowadzona z opadem atmosferycznym na obszary reprezentowane przez stację w Lesku, w znacznie większej ilości w okresie ciepłym (ok. 65%)



Rys. 4. Średnioroczny ładunek jednostkowy siarczanów (a), azotynów + azotanów (b) oraz jonów wodorowych (c) wprowadzany wraz z opadem atmosferycznym na tereny reprezentowane przez cztery stacje monitoringowe w Lesku, Włodawie, Sandomierzu i Nowym Sączu



Rys. 5. Średnioroczny ładunek jednostkowy związków biogennych azotu ogólnego (a), fosforu ogólnego (b), azotu amonowego (c) wprowadzany wraz z opadem atmosferycznym na tereny reprezentowane przez cztery stacje monitoringowe w Lesku, Włodawie, Sandomierzu i Nowym Sączu

średnich rocznych ładunków, przy wyższych sumach opadów atmosferycznych w okresie ciepłym stanowiących ok. 70% rocznej sumy opadów.

Na podstawie wyników pomiarów ilości wody opadowej zarejestrowanych na 162 punktach pomiaru wysokości opadu reprezentujących średnie pole opadowe dla obszaru Polski (w tym sześciu na obszarze województwa podkarpackiego) oraz wyników analiz składu opadów z 25 stacji monitoringowych, za pomocą komputerowego systemu informacji przestrzennej (GIS), oszacowano wielkości ładunków jednostkowych i całkowitych obciążających województwo podkarpackie, tj. jego poszczególne powiaty. Porównania wielkości mokrej depozycji związków kwasotwórczych i biogennych oraz jonów wodorowych w latach 1999-2008 występujących na obszarze województwa podkarpackiego, przedstawione na diagramach na tle średniorocznych sum opadów, pozwalają stwierdzić spadek depozycji siarczanów, jonów wodorowych i fosforu ogólnego. Depozycja azotu ogólnego nieznacznie wzrosła, natomiast prawie na tym samym poziomie, z bardzo słabym spadkiem, utrzymuje się depozycja azotynów i azotanów oraz azotu amonowego (tab. 4., rys. 6.).

Tabela 4. Wielkości ładunków jednostkowych związków kwasotwórczych i biogennych wprowadzonych z opadem atmosferycznym na obszary reprezentowane przez stację w Lesku w okresach ciepłym, chłodnym i roku w latach 1999-2008

Wskaźnik	Jednostka	Okres ciepły	Okres chłodny	Rok
Chlorki	[kg Cl <sup>-</sup> /ha]	3,59	3,23	6,82
Siarczany	[kg SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> /ha]	14,70	7,46	22,16
Azotyny + azotany	[kg N/ha]	2,34	1,65	4,00
Azot amonowy	[kg N/ha]	3,61	1,56	5,16
Azot ogólny	[kg N/ha]	9,06	4,03	13,09
Fosfor ogólny	[kg P/ha]	0,185	0,094	0,280
Jon wodorowy	[kg H <sup>+</sup> /ha]	0,0648	0,0462	0,1111

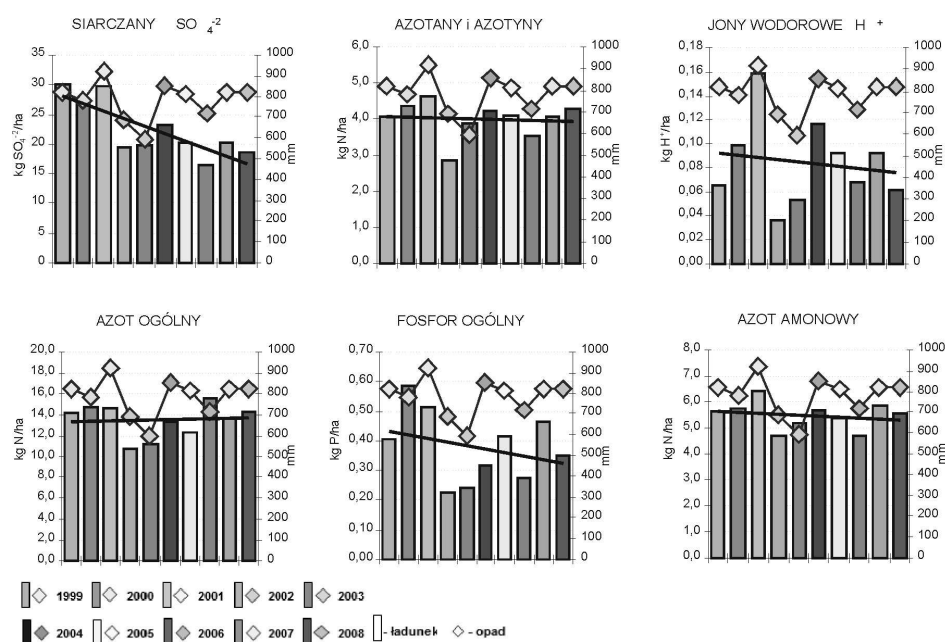
W 2008 roku wody opadowe wniosły na obszar województwa podkarpackiego (tab. 5.):

- 33 524 ton siarczanów (18,72 kg SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>/ha),
- 12 016 ton chlorków (6,71 kg Cl<sup>-</sup>/ha),
- 7 665 ton (N) azotynów i azotanów (4,28 kg N/ha),
- 10 011 ton azotu amonowego (5,59 kg N/ha),
- 25 591 ton azotu ogólnego (14,29 kg N/ha),
- 623,2 ton fosforu ogólnego (0,348 kg P/ha),
- 108,16 ton wolnych jonów wodorowych (0,0604 kg H<sup>+</sup>/ha).

Tabela 5. Roczne obciążenie powierzchniowe obszaru województwa podkarpackiego zanieczyszczeniami wniesionymi przez opady atmosferyczne w latach 1999-2008 – ładunki jednostkowe [kg/ha · rok] oraz średnioroczne sumy opadów [mm]

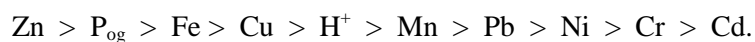
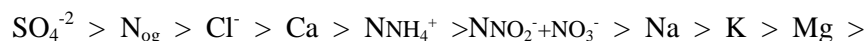
Wskaźnik zanieczyszczenia	Ładunki jednostkowe [kg/ha]									
	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Siarczany [SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ]	30,00	26,69	29,87	19,49	19,79	23,25	20,14	16,50	20,30	18,72
Chlorki [Cl <sup>-</sup> ]	6,80	5,94	6,59	5,65	6,57	7,89	10,15	7,06	7,36	6,71
Azotyny + azotany [N <sub>NO<sub>2</sub><sup>-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]</sub>	4,05	4,37	4,64	2,84	3,89	4,22	4,11	3,50	4,04	4,28
Azot amonowy [N <sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]</sub>	5,64	5,73	6,46	4,70	5,16	5,71	5,40	4,69	5,85	5,59
Azot ogólny [N <sub>og.</sub> ]	14,11	14,77	14,51	10,66	11,20	13,26	12,31	15,57	13,61	14,29
Fosfor ogólny [P <sub>og.</sub> ]	0,405	0,586	0,512	0,224	0,238	0,315	0,413	0,271	0,465	0,348
Jon wodorowy [H <sup>+</sup> ]	0,0645	0,0987	0,1584	0,0366	0,0531	0,1159	0,0919	0,0681	0,0925	0,0604
Wysokości opadów [mm]	820,9	783,1	920,8	688,4	597,3	853,6	814,5	714,9	822,3	821,3

Źródło: Dane Inspekcji Ochrony Środowiska uzyskane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska przez IMGW Oddział we Wrocławiu.



Rys. 6. Depozycja substancji wprowadzanych z opadem atmosferycznym (wet-only) na obszar województwa podkarpackiego w poszczególnych latach

Wielkości wprowadzonych substancji maleją zgodnie z szeregiem:



Roczny sumaryczny ładunek jednostkowy badanych substancji zdeponowany na obszarze województwa podkarpackiego wyniósł 53,9 kg/ha i kształtował się na poziomie średnim dla całego obszaru Polski. W porównaniu z rokiem ubiegłym nie stwierdzono wyraźnej zmiany rocznego obciążenia i średniorocznej sumy wysokości opadów.

Największym ładunkiem badanych substancji w województwie podkarpackim został obciążony powiat jasielski (66,5 kg/ha) z najwyższymi, w porównaniu z obciążeniem pozostałych powiatów, ładunkami siarczanów, azotynów i azotanów, azotu ogólnego, azotu amonowego, azotu i fosforu ogólnego.

Najmniejsze obciążenie powierzchniowe wystąpiło w powiatach przemyskim (48,7 kg/ha) i tarnobrzeskim (48,7 kg/ha). Odnotowano najniższe, w odniesieniu do pozostałych powiatów, obciążenie ładunkami siarczanów, azotynów i azotanów, azotu ogólnego, sodu i jonów wodorowych – w przypadku powiatu tarnobrzeskiego, oraz azotu amonowego i fosforu ogólnego – w przypadku powiatu przemyskiego.

#### 4. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie analizy wyników z dziesięcioletniego okresu badań (1999-2008) sformułowano następujące wnioski:

1. Wszystkie wielkości średnich ważonych wartości odczynu (waga-wysokość opadów) w analizowanych latach 1999-2008 znajdowały się w przedziale odczynu poniżej naturalnej kwasowości wód opadowych, tj. 5,6 pH i powyżej 4,6 pH.
2. Największa koncentracja siarczanów – średnia ważona roczna (również chlorków) w opadach atmosferycznych wystąpiła w rejonie Nowego Sącza, który reprezentuje zachodnie pogranicze województwa, oraz niewiele niższa w rejonie Sandomierza, reprezentującego północno-zachodnią granicę województwa. Największy ładunek siarczanów został wprowadzony wraz z opadami w rejonie Nowego Sącza, a w drugiej kolejności w rejonie Leska.
3. Największa koncentracja (średnia ważona roczna) azotynów + azotanów w opadach atmosferycznych wystąpiła w rejonie Sandomierza (północno-zachodnia granica województwa), a jonów wodorowych w rejonie Leska. Największy ładunek azotynów + azotanów i jonów wodorowych został wprowadzony wraz z opadami w rejonie Leska.



4. Badania wykazują wyraźną tendencję malejącą obciążenia powierzchniowe obszaru województwa podkarpackiego depozytem jonów wodorowych, siarczanów, których znaczenie ilościowe jest decydujące, oraz słabiej zaznaczoną azotynów + azotanów. Depozyt chlorków ma zaś tendencję rosnącą.
5. Największa koncentracja azotu ogólnego (średnia ważona roczna) w opadach atmosferycznych wystąpiła w rejonie Nowego Sącza, który reprezentuje zachodnie pogranicze województwa, natomiast azotu amonowego i fosforu ogólnego w rejonie Sandomierza, reprezentującego północno-zachodnią granicę województwa. Największy ładunek azotu ogólnego i amonowego został wprowadzony wraz z opadami w rejonie Nowego Sącza, a w drugiej kolejności w rejonie Leska. Największy ładunek fosforu ogólnego został wprowadzony wraz z opadami w rejonie Sandomierza.
6. Większe ładunki związków kwasotwórczych i biogenych zostały zdeponowane w okresach ciepłych lat badań. Podobnie sumy miesięczne opadów w okresach ciepłych były wyższe (ok. 70% sum rocznych opadów).

Kwaśne opady atmosferyczne występujące na obszarze Polski, pomimo malejącej emisji kwasotwórczych związków do atmosfery, stanowią nadal wysoki procent opadów, agresywnie oddziałując na poszczególne elementy środowiska. Ocena wyników dziesięcioletnich badań monitoringowych chemizmu opadów atmosferycznych i depozycji zanieczyszczeń do podłoża, prowadzonych w sposób ciągły w latach 1999-2008, wykazała, że depozycja roczna analizowanych substancji wprowadzonych wraz z opadami na obszar województwa podkarpackiego w 2008 r. (w stosunku do średniej z 1999-2007) dla większości składników była mniejsza. Natomiast całkowite roczne obciążenie powierzchniowe obszaru województwa ładunkiem badanych substancji pochodzących z atmosfery z opadu mokrego zmalało – w porównaniu ze średnim przyjętym w poprzednich latach badań – o 8,6%, przy wyższej średniorocznej sumie wysokości opadów 5,4%.

Wniesiony wraz z opadami w 2008 r. ładunek siarczanów – w porównaniu ze średnim przyjętym w latach 1999-2007 – zmalał o 18,2%, ładunek chlorków o 5,6%, fosforu ogólnego o 8,7%, i jonów wodorowych o 30,3%. Ładunki azotu amonowego oraz azotynów i azotanów kształtowały się na poziomie wartości średniej, nastąpił zaś wzrost depozycji azotu ogólnego o 7,2%.

Badania monitoringowe chemizmu opadów atmosferycznych i depozycji zanieczyszczeń do podłoża prowadzone w sposób ciągły od 1999 r. dostarczają niezbędnych danych o stanie jakości wód opadowych i rzeczywistych wielkościach wprowadzanych ładunków w danym miejscu i czasie oraz o przyczynach tego stanu. Badania te umożliwiają również określenie tendencji zmian mokrej depozycji, która stanowi znaczące źródło zanieczyszczeń oddziałujących na stan środowiska naturalnego województwa podkarpackiego.

## Literatura

1. Degórska A., Przybylska G., Twarowski R., Dygas-Ciołkowska L.: Zakwaszenie. Raport „Stan środowiska w Polsce w latach 1996-2001”, IOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 2003, s. 69-77.
2. Dygas-Ciołkowska L., Twarowski R., Błachuta J., Brodowska M., Sienkiewicz R., Wyrodek S., Liana E., Gendolla T., Wostek K.: Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i depozycji zanieczyszczeń do podłoża – jedno z zadań PMŚ, [w:] Zintegrowany monitoring środowiska przyrodniczego. Funkcjonowanie geosystemów Polski w warunkach zmian klimatu i różnokierunkowej antropopresji, pod red. A. Kostrzewskiego i R. Kolandera, IOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Poznań 2005, 25-38.
3. Kulisz I.: Kwaśne opady i ich wpływ na środowisko, IOŚ, Wydaw. Geologiczne, Warszawa 1988, s. 40-50.
4. Twarowski R., Karska L., Bogucka M., Gendolla T., Liana E., Wostek-Zagrabka K.: Geneza powstawania opadów atmosferycznych i kierunki napływu mas powietrza na wysokości występowania opadów na obszarze Polski, Zanieczyszczenie powietrza w Polsce w latach 2005-2006, IOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Poznań 2007, s. 40-45.
5. Twarowski R. i in.: Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i depozycji zanieczyszczeń do podłoża w latach 2000-2001. Raport z realizacji badań monitoringowych w I kwartale 2001 r. w zależności od cyrkulacji mas powietrza, IMGW, Wrocław 2001.
6. Zwoździak J., Zwoździak A., Szczurek A.: Meteorologia w ochronie atmosfery, Wydaw. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1998, s. 85-94.

## CHEMISTRY OF PRECIPITATION THE REGION OF THE PODKARPACKIE PROVINCE

### Abstract

On the basis of data obtained in the years 1999-2008 within the Monitoring of chemism of atmospheric precipitation conducted by Wrocław Branch of the Institute of Meteorology and Water Management, degree of contamination of atmospheric precipitation in following years as well as loads of pollution carried by precipitation have been characterized.

This publication discusses the acidifying and biogenic compounds with the wet atmospheric precipitation in the area of the Podkarpackie Province in 1999-2008. The data used in the IOŚ, obtained in studies of precipitation chemistry monitoring and evaluation of the deposition of pollutants to the ground, funded by grants NFOŚiGW. The study was conducted the four monitoring stations located in the region and in its immediate vicinity.

The acidity of precipitation dropped significantly. In spite of the diminishing tendency of precipitations' acidity between 1999-2008, „acid rains” on area southeastern of Poland still constitutes a significant percentage of the precipitation. The acid rains has a negative impact on the maintance of the ecological balance In this region. Compounds of sulphur, nitrogen and biogenic compounds, deposited from the atmosphere with precipitation, have a major impact on it.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*

Tabela 1. Średnie charakterystyczne (minimalne, maksymalne i średnie ważone roczne) wielkości stężeń (waga – wysokość opadu) średniomiesięcznych próbek opadów atmosferycznych (wet-only) w latach 1999-2008 ze stacji monitoringowej w Lesku i trzech stacji w otoczeniu województwa podkarpackiego oraz miesięczne sumy opadów w tych stacjach z poszczególnych sektorów napływu mas powietrza [% udział]

Wskaźnik	Jednostka	Lesko			Włodawa			Sandomierz			Nowy Sącz		
		min	max	średnia ważona	min	max	średnia ważona	min	max	średnia ważona	min	max	średnia ważona
Odczyn	[pH]	4,19	6,60	-	4,08	7,60	-	4,21	7,52	-	4,18	7,80	-
Przewodność	[μS/cm]	10,00	48,00	-	9,90	45,20	-	12,0	79,0	-	6,00	74,20	-
Chlorki	[mg Cl <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup> ]	0,22	4,44	0,81	0,16	2,25	0,83	0,2	4,36	0,92	0,21	11,10	1,10
Siarczany	[mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup> ]	0,91	6,86	2,39	0,91	7,44	2,64	1,57	7,75	3,15	0,49	9,87	3,25
Azotyny + azotany	[mg N/dm <sup>3v</sup> ]	0,20	1,51	0,46	0,11	1,73	0,51	0,22	2,91	0,57	0,17	1,80	0,53
Azot amonowy	[mg N/dm <sup>3</sup> ]	0,06	1,56	0,59	0,10	2,04	0,74	0,31	2,84	0,87	0,10	2,71	0,79
Sód	[mg Na/dm <sup>3</sup> ]	0,07	1,80	0,41	0,10	1,67	0,36	0,09	4,46	0,49	0,08	2,96	0,41
Potas	[mg K/dm <sup>3</sup> ]	0,06	1,37	0,17	0,07	1,33	0,21	0,12	2,19	0,39	0,06	2,55	0,38
Wapń	[mg Ca/dm <sup>3</sup> ]	0,19	2,86	0,72	0,13	5,56	0,92	0,25	7,02	0,92	0,16	8,80	1,27
Magnez	[mg Mg/dm <sup>3</sup> ]	0,05	0,85	0,16	0,01	0,83	0,13	0,04	1,80	0,15	0,04	1,20	0,19
Cynk	[mg Zn/dm <sup>3</sup> ]	0,019	0,274	0,057	0,004	0,189	0,049	0,016	0,442	0,052	0,005	0,433	0,052
Miedź	[mg Cu/dm <sup>3</sup> ]	0,0019	0,0597	0,0120	0,0005	0,0238	0,0054	0,0019	0,0427	0,0101	0,0005	0,0490	0,0051
Żelazo	[mg Fe/dm <sup>3</sup> ]	0,005	0,111	0,020	0,001	0,101	0,010	0,006	0,122	0,022	0,002	0,208	0,027
Ołów	[mg Pb/dm <sup>3</sup> ]	0,0005	0,0240	0,0040	0,0004	0,0085	0,0013	0,0003	0,0178	0,0028	0,0001	0,0129	0,0020
Kadm	[mg Cd/dm <sup>3</sup> ]	0,00010	0,00140	0,00028	0,00001	0,00200	0,00017	0,00009	0,00364	0,00037	0,00003	0,00300	0,00025
Nikiel	[mg Ni/dm <sup>3</sup> ]	0,0005	0,0210	0,0019	0,0001	0,0057	0,0008	0,0002	0,0143	0,0018	0,0003	0,0042	0,0008
Chrom og.	[mg Cr/dm <sup>3</sup> ]	0,0002	0,0018	0,0004	0,0001	0,0010	0,0003	0,0001	0,0017	0,0004	0,0001	0,0039	0,0004
Mangan	[mg Mn/dm <sup>3</sup> ]	0,0005	0,0332	0,0040	0,0001	0,0190	0,0035	0,0011	0,0247	0,0072	0,0004	0,0506	0,0064
Azot ogólny	[mg N/dm <sup>3</sup> ]	0,58	5,67	1,49	0,58	3,84	1,52	0,91	7,96	1,91	0,67	5,70	1,98
Fosfor ogólny	[mg P/dm <sup>3</sup> ]	0,005	0,197	0,028	0,009	0,120	0,032	0,01	0,394	0,086	0,005	0,356	0,049
Jon wodorowy	[mg H <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	0,0003	0,0646	0,0128	0,0000	0,0832	0,0088	0,0000	0,0617	0,0080	0,0000	0,0661	0,0082
Miesięczna suma opadów	[mm]	6,5	240,9	73,8	4,8	273,8	47,6	8,7	201,1	43,7	6,7	317,0	61,8
Sektor napływu w czasie opadu	N	0,0	81,5	23,4	0,0	89,6	15,7	0,0	76,5	13,3	0,0	86,8	18,4
	E	0,0	61,3	9,4	0,0	57,3	8,2	0,0	75,7	10,9	0,0	78,2	11,3
	S	0,0	76,2	11,0	0,0	92,7	15,4	0,0	99,2	14,3	0,0	70,1	13,6
	W	0,0	100,0	51,2	0,0	100,0	56,4	0,0	100,0	45,1	0,0	100,0	40,7
	Z	0,0	70,4	6,7	0,0	98,2	6,4	0,0	100,0	8,5	0,0	84,8	7,8

Źródło: Dane Inspekcji Ochrony Środowiska uzyskane w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska przez IMGW Oddział we Wrocławiu.



Ewa LIWARSKA-BIZUKOJĆ  
Izabela DONIEC  
Politechnika Łódzka

## PORÓWNANIE OSADÓW CZYNNYCH Z TRZECH RÓŻNYCH OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW WOJEWÓDZTWA ŁÓDZKIEGO

W pracy porównano zdolności sedymentacyjne, aktywność biochemiczną, morfologię i skład mikrobiologiczny trzech osadów czynnych pochodzących z różnych oczyszczalni ścieków komunalnych województwa łódzkiego. Skoncentrowano się głównie na sprawdzeniu, czy istnieją zależności między morfologią kłaczków osadu a właściwościami sedymentacyjnymi badanych osadów czynnych. Osad czynny pobierano z części aerobowej ciągu biologicznego oczyszczalni ścieków. Do oceny morfologii kłaczków osadu czynnego wykorzystano cyfrową analizę obrazu, a aktywność biochemiczną oceniono na podstawie aktywności dehydrogenaz. Przeprowadzone badania potwierdziły brak związku między aktywnością biochemiczną osadów a zdolnościami sedymentacyjnymi. Istnieje natomiast zależność między wielkością kłaczków a zdolnościami sedymentacyjnymi osadu czynnego, jak również między liczbą bakterii nitkowych a zdolnościami sedymentacyjnymi osadu czynnego. Silne rozdrobnienie kłaczków i dominacja kłaczków o średnicy poniżej 100  $\mu\text{m}$  przyczyniają się do pogorszenia zdolności sedymentacyjnych osadu czynnego. Przedstawione w pracy wyniki badań, jak również wcześniejsze prace badawcze wskazują, że liczba obiektów na obrazie może być uzupełniającym, w stosunku do średnicy kłaczków, wskaźnikiem zdolności sedymentacyjnych osadu czynnego.

### 1. Wprowadzenie

Osad czynny to najczęściej stosowana technologia biologicznego oczyszczania ścieków. Pomimo że jej początki sięgają drugiego dziesięciolecia XX w., jest ona wciąż przedmiotem badań wielu naukowców. Badania te mogą dotyczyć zagadnień mikrobiologicznych (np. składu osadu czynnego), biochemicznych (np. aktywności metabolicznej), matematycznych (np. kinetyki wzrostu biomasy osadu) czy wreszcie inżyniersko-technologicznych (np. zdolności sedymentacyjnej osadu).

Pod względem mikrobiologicznym osad czynny składa się głównie z bakterii i pierwotniaków. Szczególną uwagę należy zwrócić na duże zróżnicowanie gatunkowe mikroorganizmów osadu czynnego. W identyfikacji wybranych ga-

tunków bakterii niezwykle przydatne są metody biologii molekularnej [2, 22]. Pozwalają one stwierdzić, czy np. w osadzie obecne są niezbędne do utleniania azotu amonowego bakterie nityfikujące *Nitrosomonas sp.* czy *Nitrospira sp.* [3]. Oprócz identyfikacji gatunkowej ważna jest też morfologia kłaczek osadu czynnego. Dotychczas najbardziej przydatne były pomiary wielkości kłaczek, a zwłaszcza ich średnicy [1]. Kłaczki ze względu na średnicę dzieli się na małe ( $d < 100 \mu\text{m}$ ), średnie ( $100 < d < 500 \mu\text{m}$ ) i duże ( $d > 500 \mu\text{m}$ ). Współczesne techniki cyfrowej analizy obrazu umożliwiają ocenę kształtu kłaczek, oszacowanie liczby bakterii nitkowych oraz określenie udziału bakterii zdolnych do akumulacji fosforanów (PAO) na podstawie zgromadzonego wewnątrzkomórkowo poli- $\beta$ -hydroksymaślanu (PHB) [19].

W ocenie ogólnego stanu aktywności biochemicznej osadu najczęściej stosuje się oznaczenie aktywności oddechowej poprzez pomiar szybkości zużycia tlenu przez osad oraz oznaczenie aktywności dehydrogenaz. Dehydrogenazy to enzymy z klasy oksydoreduktaz katalizujące początkowe odwodowanie substratu. Zasada oznaczania aktywności dehydrogenaz oparta jest na redukcji biologicznie czynnych substancji soli tetrazoliowych do trójfenyloformazanu. Sole tetrazoliowe pełnią rolę biocydu wodoru podczas procesów oksydoredukcyjnych i z substancji bezbarwnych przechodzą w barwny trójfenyloformazan. Do oznaczenia aktywności dehydrogenaz stosowanych jest kilka różnych soli tetrazoliowych. Historycznie najstarszym związkiem tetrazoliowym jest chlorek 2, 3, 5 trójfenylo-tetrazoliowy (TTC). Następnie stosowano chlorek 2-(p-jodofenylo)-3-(p-nitrofenylo)-5-fenylo-tetrazoliowy (INT) oraz chlorek 5-cyano-2,3-ditolilolo-tetrazoliowy (CTC) [15, 17]. Ten ostatni charakteryzuje się (podobną do INT) strukturą molekularną, jednakże podczas chemicznej lub biologicznej redukcji powstaje formazan o właściwościach fluorescencyjnych. Dlatego też CTC ma częstsze zastosowanie niż TTC i INT, np. do określania liczby aktywnych komórek za pomocą mikroskopu epifluorescencyjnego [21].

Spośród matematycznych opracowań na temat osadu czynnego warto wymienić modele opisujące usuwanie ze ścieków związków węgla, azotu i fosforu. Obecnie do najczęściej stosowanych należą modele osadu czynnego (ASM), opracowane przez grupę zadaniową International Water Association (IWA). Na rozwiązanie równań zawartych w tych modelach, a tym samym na ich zdolność predykcyjną, mają wpływ przyjęte postacie równań kinetycznych oraz oszacowane wartości parametrów kinetycznych i współczynników stechiometrycznych związanych ze wzrostem różnych frakcji biomasy osadu czynnego [10].

W codziennej eksploatacji oczyszczalni ścieków kluczowe znaczenie mają właściwości sedimentacyjne osadu. Można wyróżnić kilka niekorzystnych zjawisk, których wystąpienie pogarsza zdolności sedimentacyjne osadu, utrudniając bądź nawet uniemożliwiając separację biomasy osadu czynnego od oczyszczonych ścieków. Są to [2]:

- wystąpienie kłaczków typu *pin-point*, czyli kłaczków o małej średnicy,
- wzrost dyspersyjny bakterii wolno pływających,
- puchnięcie osadu wywołane dużą ilością bakterii nitkowych,
- pienienie osadu wywołane na ogół obecnością trudno degradowalnych surfaktantów lub nadmiernym przyrostem niektórych bakterii nitkowych, np. *Microthrix parvicella*,
- pojawienie się kożucha osadowego.

Wystąpienie tych zjawisk zależy od składu mikrobiologicznego osadu, morfologii kłaczków osadu czynnego, a także od parametrów technologicznych i warunków panujących w komorach osadu czynnego. Wiele źródeł literaturowych podaje, że osad czynny o dobrych zdolnościach sedymentacyjnych charakteryzuje się indeksem objętościowym Mohlmana w przedziale od 50 do 150  $\text{ml} \cdot \text{g } Z_{\text{og}}^{-1}$  lub poniżej 150  $\text{ml} \cdot \text{g } Z_{\text{og}}^{-1}$  [9, 10, 16]. Należy jednak wspomnieć, że nie tylko indeks objętościowy Mohlmana bądź inne tego typu indeksy, m.in. indeks Donaldsona, indeks DSVI (ang. *diluted sludge volume index*), mogą być wskaźnikami właściwości sedymentacyjnych osadu. W najbliższej przyszłości bardzo przydatne mogą okazać się niektóre parametry morfologiczne kłaczków oraz/lub obliczona obiektywnie, za pomocą programu komputerowego do cyfrowej analizy obrazu, liczba bakterii nitkowych.

W pracy porównano zdolności sedymentacyjne, aktywność biochemiczną, morfologię i skład mikrobiologiczny trzech osadów czynnych pochodzących z różnych oczyszczalni ścieków komunalnych województwa łódzkiego. Głównym celem pracy jest sprawdzenie zależności między właściwościami sedymentacyjnymi a morfologią i składem mikrobiologicznym badanych osadów czynnych.

## 2. Materiały i metody

### Badane osady czynne

Osady pobierano z trzech różnych mechaniczno-biologicznych oczyszczalni ścieków położonych na terenie województwa łódzkiego. W każdym przypadku ciąg biologiczny, choć zrealizowany według różnych technologii, umożliwił usuwanie ze ścieków związków węgla, azotu i fosforu. Oczyszczalnie różnią się między sobą przepustowością: oczyszczalnia A oczyszcza średnio 195 000  $\text{m}^3/\text{d}$  ścieków, oczyszczalnia B – 11 500  $\text{m}^3/\text{d}$ , oczyszczalnia C – 5 000  $\text{m}^3/\text{d}$ . Osad czynny pobierano z części aerobowej ciągu biologicznego w ilości 3 l. Pobór osadu z każdej oczyszczalni ścieków był przeprowadzony kilkakrotnie w okresie od października do grudnia 2009 r. W tabeli 1. porównano układy i parametry technologiczne w trzech badanych oczyszczalniach ścieków.

Tabela 1. Układy i parametry technologiczne w trzech badanych oczyszczalniach ścieków

Parametr	Oczyszczalnia A	Oczyszczalnia B	Oczyszczalnia C
Układ technologiczny części biologicznej	zmodyfikowany UCT (3-stopniowy)	Phoredox (3-stopniowy)	Bardenpho (5-stopniowy)
Średni przepływ dobowy [ $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ ]	195 000	11 500	5 000
Średnie obciążenie osadu ładunkiem BZT <sub>5</sub> [ $\text{g BZT}_5 \text{ g s.m.}^{-1}$ ]	0,07	0,11	0,12
Wiek osadu [d]	8-10	19-22	10-12
s.m. [ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	3,5-5,7	3,8-4,5	3,2-5,4
s.m.o. [ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	2,1-4,2	2,4-3,1	1,9-3,8
$Z_{org}$ [ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	2,9-4,7	3,2-3,9	2,4-4,0
$Z_{org}$ [ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	1,9-3,8	2,1-2,8	1,9-3,4
$I_O$ [ $\text{ml} \cdot \text{gZ}_{og}^{-1}$ ]	134-190	41-49	115-130 + kozuch

### Oznaczenia i pomiary

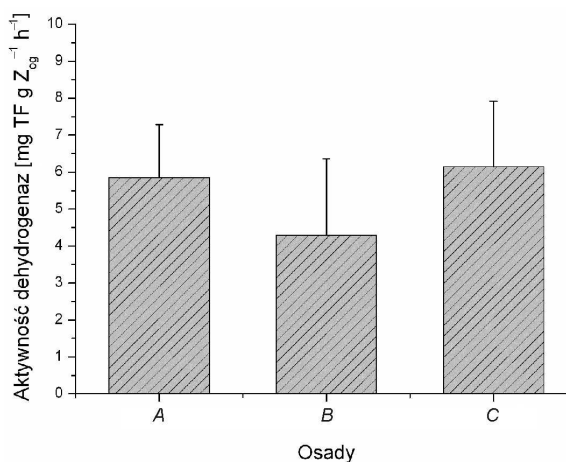
Oznaczenia i pomiary przeprowadzono, bądź przynajmniej rozpoczęto ich wykonywanie, w ciągu pierwszych dwóch godzin po pobraniu osadu. Każdorazowo wykonywano oznaczenia wagowe: suchej masy (s.m.), suchej masy organicznej (s.m.o.), zawiesiny ogólnej ( $Z_{og}$ ), zawiesiny organicznej ( $Z_{org}$ ), oraz indeksu objętościowego Mohlmana według standardowej metodyki [11]. Ponadto oznaczano aktywność dehydrogenaz osadu czynnego, zgodnie z metodyką podaną przez Mikscha [17].

Pomiary parametrów morfologicznych kłaczek osadu czynnego przeprowadzono z zastosowaniem technik cyfrowej analizy obrazu. Pierwszym etapem było przygotowanie przyżyciowych (mokrych), niebarwionych preparatów ze świeżej próby osadu czynnego. Przygotowano trzy niezależne preparaty mikroskopowe. Obserwacje mikroskopowe prowadzono za pomocą mikroskopu świetlnego Olympus BX40 w jasnym polu z niebieskim filtrem przy użyciu apochromatycznego obiektywu 10x. Z każdej próby osadu wykonano co najmniej 40 obrazów kolorowych w modelu RGB (Red, Green, Blue). Zapisane obrazy poddano cyfrowej obróbce w programie Micro Image 4.0 (Media Cybernetics dla Olymposa). Mierzono następujące parametry morfologiczne kłaczek osadu czynnego: średnie pole powierzchni rzutu kłaczka ( $A$ ), średnica ( $d$ ), obwód ( $P$ ), obwód wypukły kłaczka ( $P_w$ ) oraz indeks kolistości ( $C_X$ ) [18]. Szczegółowy opis analizy obrazu kłaczek osadu czynnego oraz definicje mierzonych parametrów morfologicznych można znaleźć w pracach [13, 14]. Skład mikrobiologiczny oceniono zgodnie z metodyką podaną przez Eikelbooma i van Buijsena [7].



### 3. Wyniki badań i dyskusja

Przeprowadzone badania wykazały, że wszystkie osady czynne były aktywne pod względem biochemicznym według testu aktywności dehydrogenaz. Co więcej aktywność ta kształtowała się na podobnym poziomie. Dla osadów *A* i *C* wynosiła średnio od 5,8 do 6,15 mg TF g  $Z_{og}$  h<sup>-1</sup>. Natomiast osad *B* był mniej aktywny od pozostałych dwóch. Aktywność dehydrogenaz dla tego osadu wynosiła średnio ok. 4,3 mg TF g  $Z_{og}$  h<sup>-1</sup>. Warto zwrócić uwagę na duże przedziały ufności wyznaczone dla poszczególnych osadów, co dobrze ilustruje rys. 1. Świadczą one o dużej zmienności aktywności dehydrogenaz osadu czynnego, a wynikają z tego, że pomiar aktywności dehydrogenaz jest testem enzymatycznym. Aktywność enzymów podlega zwykle dużym fluktuacjom [17].



Rys. 1. Porównanie aktywności dehydrogenaz badanych osadów czynnych

W tabeli 2. zebrano średnie, minimalne i maksymalne wartości mierzonych parametrów morfologicznych. Parametry opisujące wielkość kłaczków jednoznacznie wskazują, że w osadzie *C* dominowały kłaczkiki małe. Średnia średnica kłaczków osadu *C* znajdowała się znacznie poniżej granicy podanej w literaturze dla kłaczków małych, czyli poniżej 100  $\mu$ m [7]. Wynosiła ona 59  $\mu$ m. Kłaczkiki osadu *A* i *B* należy zakwalifikować, na podstawie wartości średnich średnic, do kłaczków o średniej wielkości (tab. 2.).

Podstawowym i najbardziej obiektywnym parametrem opisującym wielkość kłaczków jest pole powierzchni rzutu kłaczków. Wadą tego parametru jest to, że trudniej posługiwać się nim w praktyce i trudniej porównywać jego wartości. Są to przecież liczby rzędu tysięcy mikrometrów kwadratowych. Najprawdopodobniej dlatego też dotychczas nie określono podziału wielkości kłaczków na podstawie pola powierzchni rzutu, choć od ok. 15 lat można je obiektywnie zmierzyć za pomocą cyfrowej analizy obrazu [4-6, 8]. Nadal obowiązuje, istniejący już od kilkadziesiąt lat, podział wielkości kłaczków na podstawie ich

średnic. Podział ten wprowadzono, gdy średnice kłaczków były mierzone jeszcze za pomocą mikrometru. Porównując wartości średnich pól powierzchni rzutu kłaczków trzech badanych osadów, obserwuje się jeszcze bardziej widoczną różnicę między wielkością kłaczków z osadów *A* i *B* a tymi z osadu *C*, niż w przypadku średnic. Średnie pole powierzchni rzutu wynosiło 23375  $\mu\text{m}^2$  dla kłaczków z osadu *A*, 20410  $\mu\text{m}^2$  dla kłaczków z osadu *B* i zaledwie 4880  $\mu\text{m}^2$  dla kłaczków z osadu *C*. Osad *C* charakteryzował się 4- i 5-krotnie mniejszymi kłaczkami niż pozostałe dwa badane osady.

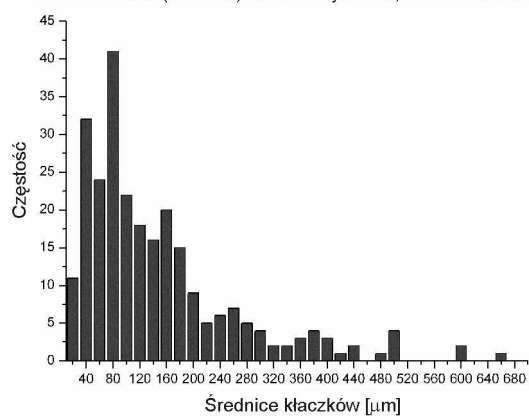
Tabela 2. Zestawienie parametrów morfologicznych dla trzech badanych osadów

Parametr	Osad A	Osad B	Osad C
Średnie pole powierzchni rzutu [ $\mu\text{m}^2$ ]	23375	20410	4880
Min-max pole powierzchni rzutu	227-256 723	221-289 438	219-172 455
Średnia średnica [ $\mu\text{m}$ ]	138	131	59
Min-max średnica [ $\mu\text{m}$ ]	17-657	16-636	15-485
Średni obwód [ $\mu\text{m}$ ]	824	662	374
Min-max obwód [ $\mu\text{m}$ ]	87-5117	63-4570	61-3644
Średni obwód wypukły [ $\mu\text{m}$ ]	567	505	247
Min-max obwód wypukły [ $\mu\text{m}$ ]	65-3172	56-2840	56-1896
Średni indeks kolistości [-]	3,77	2,91	4,16
Min-max indeks kolistości [-]	1,05-13,51	1,22-11,41	1,17-14,43

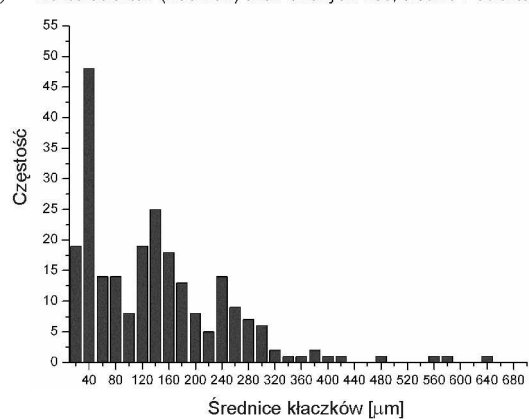
Analizując parametry związane z kształtem kłaczków, czyli indeks kolistości i wypukłość, można stwierdzić, że kłaczki nie są obiektami zbliżonymi do koła. Średnie wartości indeksu kolistości są w przypadku wszystkich trzech osadów znacznie wyższe od granicznej wartości podawanej w literaturze dla obiektów kolistych, a mianowicie od 1,2 [20]. We wszystkich trzech osadach dominowały kłaczki nieregularne, a średnie wartości indeksu kolistości wynosiły 3,77, 2,91 i 4,16, odpowiednio dla osadów *A*, *B* i *C*. Na podstawie tych wartości oraz prowadzonych obserwacji mikroskopowych można stwierdzić, że kłaczki osadu *B* są nieco zaokrąglone, w porównaniu z kłaczkami osadu *A* i *C*. Wypukłość jest to stosunek obwodu wypukłego do obwodu rzeczywistego mierzonego obiektu [13, 20]. Parametr ten służy do oceny gładkości linii brzegowej kłaczków. Im wypukłość jest mniejsza od jedności, tym więcej nierówności ma linia brzegowa kłaczków. Okazało się, że najbardziej gładka jest linia brzegowa osadu *B* (tab. 2.).

Dużo informacji na temat zróżnicowania wielkości kłaczków dostarczają rozkłady ich wielkości, opracowane na podstawie średnic kłaczków mierzonych w każdej z serii pomiarowych, czyli dla każdego, pojedynczego poboru osadu z danej oczyszczalni ścieków. Przykładowe rozkłady wielkości kłaczków dla każdego z badanych osadów przedstawiono na rys. 2a-c.

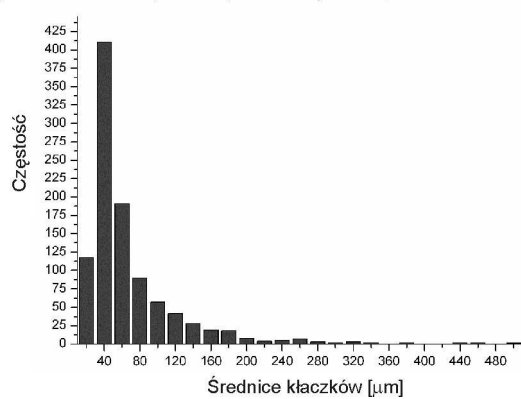
a) Liczba obiektów (kłaczków) analizowanych: 260; średnio 8 obiektów na obraz



b) Liczba obiektów (kłaczków) analizowanych: 239; średnio 7 obiektów na obraz



c) Liczba obiektów (kłaczków) analizowanych: 1014; średnio 27 obiektów na obraz



Rys. 2. Rozkład średnic kłaczków dla osadu czynnego A (a), B (b) i C (c)

Porównując rozkłady wielkości kłaczków z trzech badanych oczyszczalni, nasuwają się dwa zasadnicze spostrzeżenia. Po pierwsze kłaczkosy osadu *A* i *B* są znacznie bardziej zróżnicowane pod względem wielkości niż kłaczkosy osadu *C*. W osadzie *A* obecne są kłaczkosy o średnicach poniżej 20  $\mu\text{m}$ , ale jest też dużo kłaczków o średnicy 200-300  $\mu\text{m}$ , a nawet obecne są kłaczkosy o średnicy 500  $\mu\text{m}$ . Podobnie sytuacja przedstawia się dla osadu *B*. W przypadku zaś osadu *C* najczęściej występującą grupą są kłaczkosy o średnicach od 20 do 40  $\mu\text{m}$ , które stanowią 40% wszystkich analizowanych kłaczków. Kłaczkosy o średnicach powyżej 500  $\mu\text{m}$  nie były w ogóle obecne w osadzie *C*. Górne granice średnic zmierzonych dla kłaczków osadu *A* i *B* wynosiły odpowiednio 660 i 640  $\mu\text{m}$ .

Drugie spostrzeżenie wynikające z porównania rozkładów wielkości kłaczków dotyczy liczby analizowanych obiektów. We wszystkich seriach pomiarowych przeprowadzonych dla osadów *A* i *B* liczba analizowanych obiektów w pojedynczej serii wynosiła między 200 a 300. Natomiast w przypadku osadu *C* było zawsze powyżej 1000 obiektów. Należy dodać, że w każdej serii pomiarowej wykonywano tyle samo obrazów. Duża liczba obiektów na obrazie świadczy o rozdrobnieniu kłaczków. W przypadku dwóch osadów (*A* i *B*) liczba analizowanych obiektów na obrazie wynosiła między 6 a 8, a dla osadu czynnego *C* było to średnio 27 obiektów na obraz. Wydaje się, że liczba obiektów na obrazie może być pomocniczym wskaźnikiem do oceny wielkości kłaczków. Nie zastąpi ona oczywiście średnicy i pola powierzchni rzutu kłaczków, ale ze względu na swoją prostotę może być uwzględniana w ocenie morfologii tych kłaczków. Na podstawie zebranych w pracy danych oraz doświadczeń zdobytych we wcześniejszych badaniach (w latach 2003-2007) można stwierdzić, że graniczna liczba kłaczków na obrazie, powyżej której obserwuje się nadmierne rozdrobnienie kłaczków, wynosi między 14 a 16 obiektów na obraz.

W tabeli 3. porównano skład mikrobiologiczny badanych osadów czynnych. Wszystkie trzy osady charakteryzowały się dużą różnorodnością mikrobiologiczną. Obecne były w nich licznie różne gatunki pierwotniaków, w tym orzęski osiadłe. Obecność tych ostatnich świadczy o właściwym, nie za wysokim obciążeniu osadu ładunkiem zanieczyszczeń i prawidłowym przebiegu biologicznego oczyszczania ścieków [12].

W osadzie *C* zaobserwowano, że – pomimo obecności orzęskosy osiadłych i wrotkosy – liczba bakterii wolno pływających była nieznacznie większa niż w osadach *A* i *B* (tab. 3.). W osadach *A* i *C* było więcej bakterii nitkosy niż w osadzie *B*, w którym występowały sporadycznie. Osad *B* odpowiadał kategorii 0, a pozostałe dwa osady kategorii 2., według klasyfikacji podanej przez Eikelboom i van Buijsena [7]. Znalazło to odzwierciedlenie w wartościach indeksu objętościowego poszczególnych osadów. Osad *B* charakteryzował się niskim indeksem objętościowym w przedziale od 41 do 49  $\text{ml} \cdot \text{g} \text{Z}_{\text{og}}^{-1}$ , podczas gdy indeksy objętościowe dwóch pozostałych osadów wynosiły powyżej 115  $\text{ml} \cdot \text{g} \text{Z}_{\text{og}}^{-1}$ . Dodatkowo w czasie sedymentacji osadu *C* na powierzchni tworzył

się kożuch. Osad C charakteryzował się zatem najgorszymi właściwościami sedymentacyjnymi spośród trzech badanych osadów. Świadczy o tym nie tylko flotujący kożuch osadu pojawiający się podczas jego sedymentacji, ale także duża liczba bakterii nitkowych i duże rozdrobnienie kłaczków osadu czynnego. Jedynie aktywność dehydrogenaz osadu C była duża i nie odbiegała od aktywności pozostałych dwóch badanych osadów.

Tabela 3. Zestawienie ważniejszych obserwacji mikroskopowych dla trzech badanych osadów

Cecha	Osad A	Osad B	Osad C
Kształt i wygląd kłaczków	mocne, nieregularne	mocne, nieco zaokrąglone	słabe, nieregularne
Struktura	zwarta	zwarta	luźna, często brak wyraźnej linii brzegowej
Różnorodność mikrobiologiczna	duża; obecne orzęski osiadłe z rodzaju <i>Vorticella</i> , <i>Opercularia</i> , pojedyncze ameby	bardzo duża; do najczęściej występujących pierwotniaków należały orzęski osiadłe z rodzaju <i>Vorticella</i> , <i>Carchesium</i> , <i>Epistylis</i> oraz orzęski pełzające z rodzaju <i>Aspidisca</i> ; pojedyncze ameby i nicienie	bardzo duża, obecne orzęski osiadłe, ameby, a nawet wrotki
Mikroorganizmy nitkowe	osad odpowiada kategorii 2*	osad odpowiada kategorii 0*	osad odpowiada kategorii 2*
Wolno pływające bakterie	przeciętnie kilkanaście w polu widzenia	przeciętnie kilkanaście w polu widzenia	przeciętnie od kilkunastu do kilkudziesięciu w polu widzenia
<i>Zooglea</i>	sporadycznie	sporadycznie	sporadycznie
<i>Spirochetae</i>	przeciętnie od kilku do kilkunastu w polu widzenia	przeciętnie od kilku do kilkunastu w polu widzenia	przeciętnie od kilku do kilkunastu w polu widzenia
<i>Spirillae</i>	sporadycznie	brak	sporadycznie
Włókna organiczne	sporadycznie	sporadycznie	sporadycznie

\*według pracy [7]

Na podstawie dostępnych podstawowych parametrów technologicznych (tab. 1.) nie sposób jednoznacznie podać przyczyn złego stanu osadu czynnego C. Można jedynie zauważyć, że osad ten poddawany jest stosunkowo dużym obciążeniom ładunku zanieczyszczeń, być może zbyt wysokim, biorąc pod uwagę wiek osadu (10-12 d). Inną przyczyną mogą być warunki tlenowe i/lub wysokie naprężenia ścinające panujące w komorach osadu czynnego oczyszczalni C.

#### 4. Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że charakterystyka osadu czynnego nie może być oparta jedynie na jednym czy dwóch mierzonych parametrach. Przygotowanie wiarygodnej i pełnej charakterystyki osadu wymaga interdyscyplinarnych badań. Nie wszystkie z nich są niezbędne w codziennej eksploatacji oczyszczalni ścieków, ale z pewnością wielu z nich trzeba użyć do zdiagnozowania zakłóceń w pracy biologicznego ciągu oczyszczalni ścieków. W wyniku przeprowadzonych badań można sformułować kilka wniosków szczegółowych.

1. Istnieje zależność między wielkością kłaczków a zdolnościami sedymentacyjnymi osadu czynnego. Osady *A* i *B*, w których dominowały kłaczki średniej wielkości, charakteryzowały się dobrymi właściwościami sedymentacyjnymi. Osad *C*, w którym przeważały kłaczki małe o średniej średnicy 59  $\mu\text{m}$ , sedymentował gorzej. Rozkład wielkości kłaczków osadu *C* wykazał, że aż 40% kłaczków tego osadu mieściło się w zakresie średnic od 20 do 40  $\mu\text{m}$ . Drobne kłaczki o małej gęstości flotowały na powierzchni, tworząc kożuch, który trudno było oddzielić od ścieków oczyszczonych.
2. Uzupełniającym w stosunku do średnicy kłaczków wskaźnikiem zdolności sedymentacyjnych osadu czynnego może być liczba obiektów na analizowanych obrazach. Duża liczba obiektów (powyżej 15) na obrazie świadczy o rozdrobnieniu kłaczków.
3. Większa liczba bakterii nitkowych na obrazie mikroskopowym przekłada się na wzrost wartości indeksu objętościowego osadu, choć nie stwierdzono tu jednoznacznej ilościowej zależności.

#### Literatura

1. Barbusiński K., Kościelniak H.: Influence of substrate loading intensity on flocs size in activated sludge process, *Wat. Res.*, no 29(7), 1995, s. 1703-1710.
2. Bitton G.: *Wastewater microbiology*, 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey 2005.
3. Błaszczuk M.K.: *Mikroorganizmy w ochronie środowiska*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa 2007.
4. Contreras E.M., Gianuzzi L., Zaritzky N.E.: Use of image analysis in the study of competition between filamentous and non-filamentous bacteria, *Wat. Res.*, no 38, 2004, s. 2621-2630.
5. Da Motta N., Pons M.N., Roche N., Vivier H.: Characterisation of activated sludge by automated image analysis, *Biochem. Eng. J.*, no 9, 2001, s. 165-173.
6. Drzewicki A.: Znaczenie morfologii kłaczków w procesie oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, nr 9, 2005, s. 26-27.
7. Eikelboom D.H., Van Buijsen H.J.J.: *Podręcznik mikroskopowego badania osadu czynnego*, Wydaw. „Seidel-Przywecki”, Szczecin 1999.
8. Grijspeerd K., Verstraete W.: Image analysis to estimate the settleability and concentration of activated sludge, *Wat. Res.*, no 31, 1997, s. 1126-1134.

9. Heidrich Z., Witkowski A.: Urządzenia do oczyszczania ścieków. Projektowanie. Przykłady obliczeń, Wydaw. „Seidel-Przywecki”, Warszawa 2005.
10. Henze M., Harremoës P., Jansen J., Arvin E.: Wastewater treatment. Biological and chemical processes, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2002.
11. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J.: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków, wyd. 2, Arkady, Warszawa 1999.
12. Klimiuk E., Łebkowska M.: Biotechnologia w ochronie środowiska. Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa 2003.
13. Liwarska-Bizukojć E.: Application of image analysis techniques in activated sludge wastewater treatment processes, *Biotechnol. Lett.*, no 27, 2005, s. 1427-1433.
14. Liwarska-Bizukojć E., Bizukojć M.: Effect of selected anionic surfactants on activated sludge flocs, *Enz. Microb. Technol.*, no 39, 2006, s. 660-668.
15. Lopez J.M., Koopman B., Bitton G.: INT- Dehydrogenase test for activated sludge process control, *Biotech. Bioeng.*, no 28, 1986, s. 1080-1085.
16. Łomotowski J., Szpindor A.: Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków, Arkady, Warszawa 1999.
17. Miksch K.: Auswahl einer Optimalen Methodik für die Aktivitätsbestimmung des Belebtschlammes mit Hilfe des TTC-Testes, *Vom Wasser*, nr 64, 1985, s. 187-198.
18. Olympus MicroImage Reference Guide, Version 4.0 for Windows, 1999.
19. Pandolfi D., Pons M.N., Da Motta M.: Characterization of PHB storage in activated sludge extended filamentous bacteria by automated colour image analysis, *Biotechnol Lett.*, no 29, 2007, s. 1263-1269.
20. Russ J.C.: Computer assisted microscopy: the measurement and analysis of images, Plenum Press, New York 1990.
21. Smith J.J., Mcfeters G.A.: Mechanism of INT and CTC reduction in *Escherichia coli* K-12, *J. Microbiol. Meth.*, no 29, 1997, s. 161-175.
22. Wilderer P.A., Bungartz H.J., Lemmer H., Wagner M., Keller J, Wuertz S.: Modern scientific methods and their potential in wastewater science and technology, *Wat. Res.*, no 36, 2002, s. 370-393.

### **COMPARISON OF THREE ACTIVATED SLUDGES FROM VARIOUS WASTEWATER TREATMENT PLANTS OF LODZ VOIVODSHIP**

#### **Abstract**

In this work biochemical activity, morphology, microbiological composition and sedimentary properties of three activated sludges taken from various wastewater treatment plants (WWTPs) located in Lodz voivodship were compared. The work focused on seeking for the correlation between morphology of activated sludge flocs and their sedimentary properties.

Activated sludge was taken from the aeration chamber of WWTP. Digital image analysis was applied in order to measure the morphological parameters of activated sludge flocs. Biochemical activity was estimated on the basis of dehydrogenase activity of sludge microorganisms.

The obtained results confirmed that there was no dependence between dehydrogenase activity and sedimentary properties of activated sludge. At the same time the correlations between the size of sludge flocs and sedimentary properties as well as between the number of filamentous

bacteria and sedimentary properties exist. The significant disintegration of flocs and domination of flocs, whose diameter do not exceed 100  $\mu\text{m}$  contribute to the deterioration of sedimentary properties of sludge. The results of this work and previously obtained data indicate that the number of objects per image can be a supplementary indicator of sedimentary properties apart from flocs diameter.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*



Joanna ŁUCZYSZYN  
Janusz A. TOMASZEK  
Politechnika Rzeszowska

## **ANALIZA PRACY OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW W POLAŃCZYKU W ASPEKTCIE OCHRONY ZBIORNIKA SOLIŃSKIEGO**

Przedmiotem opracowania jest analiza i ocena funkcjonowania oczyszczalni ścieków w Polańczyku w aspekcie ochrony Zbiornika Solińskiego. W pracy przedstawiono również problem związany z wykorzystaniem powstających w procesie technologicznym osadów ściekowych oraz możliwości wystąpienia zagrożeń ekologicznych przy nieodpowiedniej eksploatacji obiektu.

### **1. Wprowadzenie**

Badania prowadzone dla wód zbiornika zaporowego Solina od początku jego istnienia wykazują na postępujące, negatywne zmiany ekologicznej jakości tego ekosystemu, m.in. wzbogacanie wód zbiornika w pierwiastki biogenne. Na stan jakości wód analizowanego zbiornika wpływ mają m.in. dopływy rzeczne, spływy powierzchniowe oraz punktowe zrzuty zanieczyszczeń w ściekach. Jednym z obiektów, który odprowadza oczyszczone ścieki do Zbiornika Solińskiego jest oczyszczalnia ścieków w Polańczyku. Przyjęta technologia oczyszczania ścieków w tym obiekcie ma na celu pełną ich utylizację, do stanu zabezpieczającego odbiornik przed szkodliwym ich działaniem.

W pracy przedstawiono analizę i ocenę funkcjonowania mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków w Polańczyku w aspekcie ochrony Zbiornika Solińskiego. W opracowaniu ujęto również problem związany z wykorzystaniem powstających w procesie technologicznym osadów ściekowych oraz uwzględniono możliwość wystąpienia zagrożeń ekologicznych przy nieodpowiedniej eksploatacji obiektu.

### **2. Charakterystyka Zbiornika Solińskiego**

Zbiornik Soliński powstał w 1968 r. w wyniku usytuowania betonowej zaporę typu ciężkiego w 325,4 km biegu Sanu. Jest to największy pod względem

objętości zbiornik zaporowy w Polsce, który przy maksymalnym piętrzeniu gromadzi 503,97 mln m<sup>3</sup> wody. Pojemność nominalna Zbiornika Solińskiego wynosi 474 mln m<sup>3</sup>, z czego 63% stanowi pojemność użyteczną. Powierzchnia akwenu to 21,05 km<sup>2</sup>. Całkowita powierzchnia zlewni Zbiornika Solińskiego wynosi 1174,5 km<sup>2</sup>, z czego 50% przypada na zlewnię rzeki San, a ponad 25% na zlewnię Solinki. Zbiornik Solina współdziała z położonym poniżej niego zbiornikiem Myczkowce, tworząc zespół zbiorników Solina–Myczkowce, który jest jednym z najważniejszych obiektów gospodarki wodnej w dorzeczu Sanu i górnej Wisły [2, 6, 8].

Analizowany zbiornik gromadzi wody do celów energetycznych i przeciwpowodziowych, wyrównuje poziom wody w Sanie poniżej zbiornika oraz jest źródłem zaopatrzenia w wodę pitną mieszkańców okolicznych miejscowości. Obiekt ten jest również odbiornikiem oczyszczonych ścieków, które odprowadzane są z kilku oczyszczalni ścieków, m.in. gminnej w Polańczyku oraz zlokalizowanych przy niektórych ośrodkach wypoczynkowych [2, 3]. Na rysunku 1. przedstawiono lokalizację kilku jednostek gospodarczych na obrzeżach zbiornika Solina (ujęcia wód i oczyszczalnie ścieków, które odprowadzają oczyszczone ścieki bezpośrednio do wód zbiornika).



Rys. 1. Przykładowe jednostki gospodarcze na obrzeżach Zbiornika Solińskiego, na podstawie [12]

Jakość wód zbiornika zależy m.in. od sposobu zagospodarowania i użytkowania przyległych do niego terenów. Obiekty gospodarki komunalnej oraz spływy powierzchniowe ze zlewni bezpośredniej zbiornika stanowią potencjalne zagrożenie dla stanu czystości wód. Na terenie zlewni bezpośredniej zbiornika brak jest zakładów przemysłowych. Zlokalizowane są tu przedsiębiorstwa budowlane, zakłady gospodarcze, rolnicze i spożywcze. Geograficzne położenie

analizowanego zbiornika wskazuje na niewielkie rolnicze wykorzystanie terenu zlewni, gdyż znaczną część tego obszaru pokrywają lasy. Jednak prowadzone uprawy rolne, jak również leśne wymagają stosowania środków ochrony roślin oraz chemicznych środków nawożenia. Obszar zlewni jest słabo zaludniony. Jednak w sezonie letnim znacznie wzrasta liczba turystów i wczasowiczów, czego rezultatem jest duża ilość powstających ścieków [2, 12].

Badania prowadzone od początku istnienia zbiornika Solina wykazują na postępujące, negatywne zmiany ekologicznej jakości tego ekosystemu, m.in. wzbogacanie wód zbiornika w pierwiastki biogenne oraz akumulację materii w osadzie dennym. Następstwem tych zmian jest wypływanie, jak również zalądowanie zbiornika, co ostatecznie prowadzi do zmniejszenia pojemności użytkowej zbiornika [5].

### 3. Charakterystyka oczyszczalni ścieków w Polańczyku

Oczyszczalnia ścieków w Polańczyku została wybudowana w latach 70. Zlokalizowana jest w północno-wschodniej części kompleksu wczasowo-sanatoryjnego w Polańczyku (obecnie Polańczyk Zdrój), w bezpośrednim sąsiedztwie Zbiornika Solińskiego. Do 1999 roku technologia oczyszczania ścieków tego obiektu oparta była na złożach biologicznych i nie zapewniała odpowiedniego usuwania związków biogenych. Obowiązujący porządek prawny [13] określający po 2000 r. szczególnie niskie stężenie dla fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych (poniżej  $1,0 \text{ mg/dm}^3$ ) spowodował pilną konieczność ochrony wód stojących Zbiornika Solińskiego. Konsekwentnie z programem porządkowania gospodarki ściekowej w gminie Solina w latach 2000-2001 przystąpiono do modernizacji oczyszczalni ścieków. Budowę prowadzono zgodnie z projektem technicznym opracowanym przez B.P. „Biprowod” w Warszawie [11]. Sporządzony bilans ilościowy określał ilość ścieków  $Q_{\text{śrd}}$  na  $523 \text{ m}^3/\text{d}$  i  $Q_{\text{maxd}}$  na  $572 \text{ m}^3/\text{d}$ , docelowo zaś  $Q_{\text{śrd}}$  na  $900 \text{ m}^3/\text{d}$ . Przyjęta docelowa ilość ścieków była identyczna jak dla oczyszczalni sprzed modernizacji. Przepustowość oczyszczalni odpowiada 5800 RLM.

Nowa oczyszczalnia oparta na trójfazowym systemie Bardenpho składa się w części biologicznej z reaktora z dwoma ciągami komór defosfatacji (KDF), denitryfikacji (KD) i nityfikacji (KN). Część mechaniczną stanowią: komora krat, piaskownik pionowy i osadnik wstępny (istniejący, radialny osadnik Imhoffa). Na terenie oczyszczalni przewidziano punkt zlewny. Z komory nityfikacji ścieki odprowadzane są do osadnika wtórnego (poziomy, podłużny). Przewidziano recyrkulację zewnętrzną osadu z osadnika wtórnego w ilości 100% doprowadzanych ścieków oraz recyrkulację wewnętrzną ścieków z komór napowietrzania do komór denitryfikacji w ilości ok. 200% doprowadzanych ścieków. W komorach KDF i KDN zastosowano mieszadła zatapialne. Stężenie



tlenu w komorach nityfikacji w granicach 1,5-2,5 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> zapewniają dwie dmuchawy współpracujące z falownikiem. Osady z osadnika wstępnego oraz osad nadmierny z osadnika wtórnego doprowadzane są do dwóch zbiorników osadowych (pozostałych ze starej oczyszczalni osadników Imhoffa o czasie przetrzymania ok. 12 dób). W obiektach tych zaplanowano proces fermentacji osadów. Końcowy etap utylizacji osadów ściekowych przewidywał mechaniczne odwadnianie na prasie taśmowej (wspomaganie procesu polielektrolitem) oraz odprowadzenie osadów na poletka osadowe. Schemat technologiczny oczyszczalni przedstawiono na rys. 2. Pomiar ilości ścieków za pomocą zwężki pomiarowej dokonywany jest w kanale zbiorczym po osadniku wtórnym. Ścieki oczyszczone odprowadzane są do Zbiornika Solińskiego rurociągami na głębokość ok. 6 m w odległości ok. 30 m od brzegu.

W 2003 roku dokonano dalszej modernizacji oczyszczalni w części dotyczącej gospodarki osadowej. Wykonano zadaszenie polettek ociekowych oraz wprowadzono tlenową stabilizację osadu w jednym ze zbiorników osadów. Osady ściekowe po procesach stabilizacji i odwodnienia kierowano na składowisko odpadów.

#### 4. Analiza pracy oczyszczalni ścieków

Analizę pracy oczyszczalni ścieków w Polańczyku przeprowadzono na podstawie kryterium najwyższych dopuszczalnych wartości wskaźników zanieczyszczeń: BZT<sub>5</sub>, ChZT, stężenia zawiesiny ogólnej, azotu i fosforu ogólnego. W opracowaniu wykorzystano wyniki badań własnych z okresu od stycznia 2001 r. do lutego 2002 r. oraz dane udostępnione przez administratora obiektu od czerwca 2008 r. do kwietnia 2010 r. Szczególną uwagę zwrócono na ilości azotu i fosforu odprowadzane w oczyszczonych ściekach do wód Zbiornika Solińskiego, gdyż wpływają one na ogólny bilans masowy pierwiastków biogennych w wodach analizowanego obiektu. Ze względu na brak wyników analiz jakości ścieków dopływających do oczyszczalni niemożliwe było przedstawienie w niniejszym opracowaniu efektywności usuwania zanieczyszczeń ze ścieków.

Podczas eksploatacji analizowanego obiektu stężenia zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych nie powinny przekraczać dopuszczalnych wartości określonych pozwoleniem wodnoprawnym [10]. Wymagania, jakie zostały postawione w pozwoleniu wydanym przez wojewodę podkarpackiego odpowiadają warunkom określonym w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. (Dz.U. Nr 137, poz. 984) wraz ze zmianami z dnia 28 stycznia 2009 r. (Dz.U. Nr 27, poz. 169) dla oczyszczalni ścieków o wielkości RLM = 2000-9999 (tab. 1.) [14].

Tabela 1. Dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych

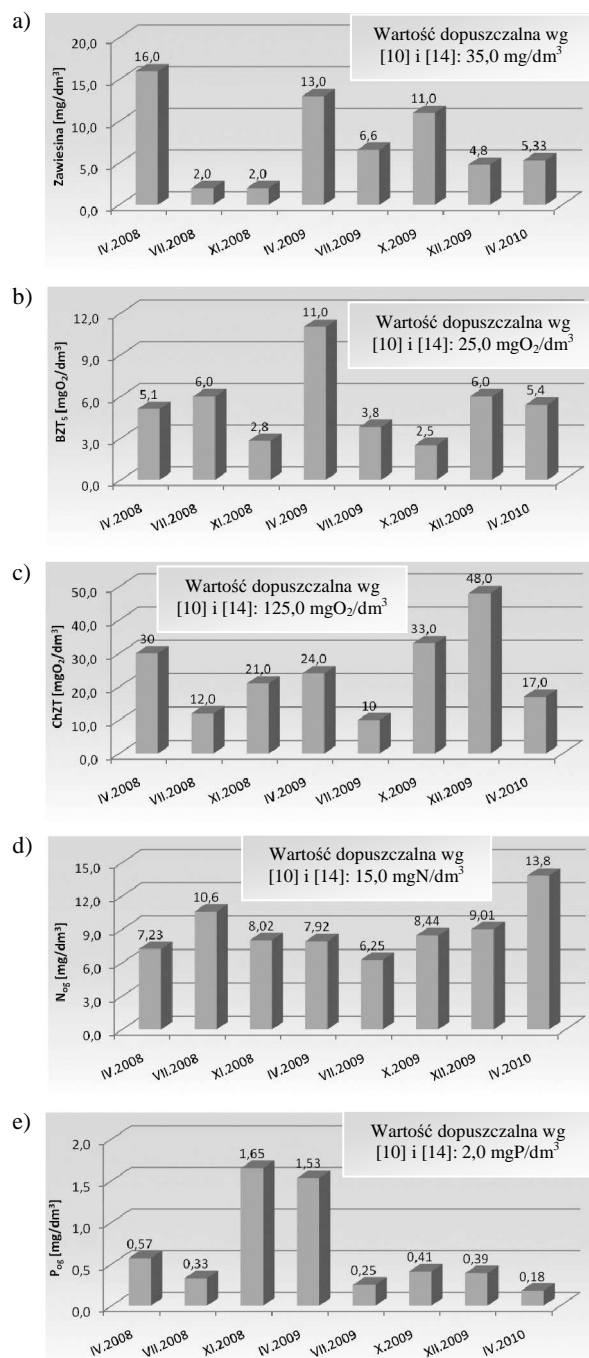
Wskaźnik zanieczyszczeń	Jednostka	Najwyższe dopuszczalne wartości zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych	
		wg pozwolenia wodnoprawnego [10]	wg rozporządzenia [14] [% redukcji zanieczyszczeń]
Zawiesiny	[mg/dm <sup>3</sup> ]	35,0	35,0 (90%)
BZT <sub>5</sub>	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	25,0	25,0 (70-90%)
ChZT	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	125,0	125,0 (75%)
N <sub>og</sub>	[mg N/dm <sup>3</sup> ]	15,0	15,0
P <sub>og</sub>	[mg P/dm <sup>3</sup> ]	2,0	2,0

Stężenia zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych w analizowanym czasie nie przekraczały dopuszczalnych wartości określonych pozwoleniem wodnoprawnym. Pozyskane wyniki zestawiono w tab. 2. oraz zilustrowano na rys. 3. Zgodnie z obowiązującym Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. (Dz.U. Nr 27, poz. 169) liczba średnich dobowych próbek ścieków odpływających z oczyszczalni o RLM od 2 000 do 14 999 nie może być mniejsza niż 12 próbek w ciągu roku, a jeżeli zostanie wykazane, że ścieki spełniają wymagane warunki, muszą być pobrane 4 próbki w następnych latach. Na tej podstawie analizy próbek odbywały się kwartalnie.

Tabela 2. Stężenia zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych w latach 2008-2010

Wskaźnik zanieczyszczeń	Jednostka	Czas poboru próbki							
		IV 2008	VII 2008	XI 2008	IV 2009	VII 2009	X 2009	XII 2009	IV 2010
Zawiesiny	[mg/dm <sup>3</sup> ]	16,0	< 2,0	< 2,0	13,0	6,6	11,0	4,8	5,33
BZT <sub>5</sub>	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	5,1	6,0	2,8	11,0	3,8	2,5	6,0	5,4
ChZT	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	30	12,0	21,0	24,0	< 10	33,0	48,0	17,0
N <sub>og</sub>	[mg N/dm <sup>3</sup> ]	7,23	10,6	8,02	7,92	6,25	8,44	9,01	13,8
P <sub>og</sub>	[mg P/dm <sup>3</sup> ]	0,57	0,33	1,65	1,53	0,25	0,41	0,39	0,18

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono dobrą skuteczność oczyszczania ścieków. Stężenie zanieczyszczeń w stosunku do dopuszczalnych wartości określonych w pozwoleniu wodnoprawnym dla zawiesiny ogólnej, BZT<sub>5</sub> oraz ChZT było ponaddwukrotnie niższe. W przypadku azotu ogólnego oraz fosforu ogólnego zaobserwowano okresy, w których ta różnica była znikoma, jednak nie przekraczała dopuszczalnych wartości stężeń. Lokalizacja oczyszczalni w terenie o nasilonej turystyce (szczególnie w sezonie letnim) powoduje, że obiekt pracuje w zmiennych warunkach obciążenia hydraulicznego i substratowego. Mimo to, w rozpatrywanym czasie stężenia zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych nie przekraczały wartości określonych pozwoleniem



Rys. 3. Wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych: a) zawiesiny, b) BZT<sub>5</sub>, c) ChZT, d) N<sub>og</sub>, e) P<sub>og</sub>

wodnoprawnym. Nie zaobserwowano sezonowej zmienności jakości ścieków oczyszczonych. Maksymalne wartości wskaźników zanieczyszczeń były zróżnicowane w ciągu roku. Najwyższą wartość zawiesiny ogólnej ( $16,0 \text{ mg/dm}^3$ ),  $\text{BZT}_5$  ( $11,0 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ ) oraz  $\text{N}_{og}$  ( $13,8 \text{ mg N/dm}^3$ ) zanotowano w okresie wiosennym,  $\text{P}_{og}$  ( $1,65 \text{ mg P/dm}^3$ ) w okresie jesiennym,  $\text{ChZT}$  ( $48,0 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ ) w okresie zimowym. Nie stwierdzono pogorszenia się sprawności oczyszczalni w sezonie zimowym.

Ilość ścieków przepływających rocznie przez oczyszczalnię w Polańczyku wykazuje tendencję wzrostową. Od maja 2005 r. do maja 2006 średni dobowy przepływ ścieków wynosił  $207,91 \text{ m}^3/\text{d}$ , natomiast już w ostatnim roku (maj 2009-maj 2010) był on ponaddwukrotnie większy (tab. 3.). Przyczyną takiego stanu może być większe zużycie wody przez mieszkańców, od których ścieki przyjmuje oczyszczalnia, ale przede wszystkim rozwój regionu.

Tabela 3. Przepływ ścieków przez oczyszczalnię od 2005 r.

Przepływ	Jednostka	Analizowany czas				
		2005-2006	2006-2007	2007-2008	2008-2009	2009-2010
Roczny	$[\text{m}^3/\text{rok}]$	75887,0	102654,0	104728,0	ok. 145000	185797,0
Dobowy	$[\text{m}^3/\text{d}]$	207,91	281,24	286,93	ok. 397,26	509,03

Znając przepływ ścieków przez oczyszczalnię i stężenia związków biogenych, podjęto próbę określenia, jaką część bilansu masowego fosforu ogólnego i azotu ogólnego w wodach zbiornika Solina w analizowanym okresie stanowią związki odprowadzane z oczyszczalni. Bilans masowy fosforu ogólnego oraz azotu ogólnego w przypadku zbiornika Solina w latach 2005-2006 przedstawiono w tab. 4 [1, 5].

Tabela 4. Bilans masowy azotu i fosforu ogólnego dla zbiornika zaporowego Solina, na podstawie [1, 5]

Związki biogenne	Jednostka	Zbiornik zaporowy Solina			
		rok	dopływ	odpływ	retencja
Azot ogólny	$[\text{t}/\text{rok}]$	2005	1750	1313	437
		2006	2419	2509	-
Fosfor ogólny	$[\text{t}/\text{rok}]$	2005	72	43	29
		2006	84	67	17

Najwyższy przepływ ścieków przez oczyszczalnię zanotowano od maja 2009 r. do maja 2010 i wynosił on ok. 186 tys.  $\text{m}^3/\text{rok}$ , natomiast średnie stężenie związków biogenych w tym okresie w ściekach oczyszczonych wynosiło:  $\text{N}_{og} = 9,38 \text{ mg N/dm}^3$  i  $\text{P}_{og} = 0,31 \text{ mg P/dm}^3$ . Na tej podstawie określono ładunek



zanieczyszczeń, jaki wprowadzany był z oczyszczonymi ściekami do odbiornika. Wynosił on 1,74 t/rok (1742 kg/rok) dla azotu i 0,058 t/rok (58 kg/rok) dla fosforu. Wobec tego można stwierdzić, że udział związków azotu i fosforu wprowadzanych do wód Zbiornika Solińskiego w ściekach odprowadzanych z oczyszczalni stanowi znikomą część ogólnego bilansu masowego.

Pomimo wykazanej tendencji wzrostowej ilości ścieków surowych, ładunek związków biogenych odprowadzany do zbiornika w badanym okresie nie wzrastał ze względu na zmniejszone stężenia analizowanych wskaźników. Jest to zjawisko pozytywne, każde bowiem zmniejszenie ładunku związków biogenych doprowadzającego do Zbiornika Solińskiego ze źródeł komunalnych minimalizuje jego wtórne zanieczyszczenie. Należy pamiętać, że 1 mg P przyczynia się do powstania 100 mg s.m. biomasy glonów, natomiast 1 mg N – do 15 mg s.m. biomasy glonów [4]. Związki azotu i fosforu mogą mieć pozytywny i negatywny wpływ na ekosystemy – zarówno ich niedobór, jak i nadmiar może powodować poważne zaburzenia w organizmach żywych i ekosystemach. Są to główne związki biogenne odpowiadające za proces eutrofizacji (intensywność tego procesu zależy przede wszystkim od ilości fosforu), który jest najczęstszym i najbardziej brzemionym w skutki antropogenicznym zaburzeniem funkcjonowania ekosystemów wodnych [7, 16].

Analiza dostępnych materiałów wykazała, że technologia oczyszczania ścieków przyjęta w oczyszczalni w Polańczyku pozwala na oczyszczanie ścieków w stopniu zadowalającym, zgodnie z warunkami określonymi w pozwoleniu wodnoprawnym. Jeszcze w latach 2001 i 2002 (już po modernizacji obiektu) wartości BZT<sub>5</sub>, ChZT, N<sub>og</sub> i P<sub>og</sub> w ściekach oczyszczonych były nieco wyższe niż są obecnie. Analiza wyników z lat 2001-2010 pozwoliła zaobserwować niewielką tendencję wzrostową jedynie dla zawiesiny ogólnej w ściekach oczyszczonych (tab. 5.).

Tabela 5. Średnie wartości stężeń zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych

Wskaźnik zanieczyszczeń	Jednostka	Wartość średnia w roku				
		2001	2002	2008	2009	2010
Zawiesiny	[mg/dm <sup>3</sup> ]	3,0	3,0*	6,7	8,9	5,3*
BZT <sub>5</sub>	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	12,2	8,2*	4,6	5,8	5,4*
ChZT	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	21,9	14,9*	21,0	28,8	17,0*
N <sub>og</sub>	[mg N/dm <sup>3</sup> ]	11,3	12,8*	8,6	7,9	13,8*
P <sub>og</sub>	[mg P/dm <sup>3</sup> ]	1,9	4,8*	0,85	0,65	0,18*

\* dla lat 2002 i 2010 dostępne są wyniki jednej analizy laboratoryjnej

W latach 2001 i 2002 w przypadku fosforu ogólnego stężenie w ściekach oczyszczonych wahało się w granicach 0,19-4,80 mg P/dm<sup>3</sup>, obiekt więc nie spełniał wymogów pozwolenia wodnoprawnego (wartość P<sub>og</sub> wynosiła wówczas

1,0 mg P/dm<sup>3</sup>). Przyczyną takiego stanu mogło być wtórne wydzielanie się fosforu z osadu w osadniku wtórnym. W ostatnich trzech latach stężenie fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych nie zostało przekroczone. Na wzrost zawiesiny w ściekach oczyszczonych w ostatnich latach najprawdopodobniej wpływa praca komór napowietrzania. Za małe ilości tlenu mogą przyczynić się do rozwoju bakterii nitkowatych, które pogarszają właściwości sedymentacyjne osadu (tj. jego puchnięcie). Również zbyt intensywne napowietrzanie w komorze nityfikacji może rozbijać kłaczkę osadu, a tym samym wpływać negatywnie na proces sedymentacji w osadniku. Zmniejszenie ilości zawiesiny odpływającej do odbiornika ze ściekami oczyszczonymi można osiągnąć poprzez kontrolę pracy komory napowietrzania lub poprzez zastosowanie w osadniku wtórnym środków wspomagających sedymentację.

W pracy podjęto również próbę oceny procesu utylizacji osadów ściekowych wytwarzanych w oczyszczalni. Według pozyskanych danych od administratora obiektu ich ilość to ok. 100 Mg/rok. Zaniechanie mechanicznego odwadniania osadów spowodowało, że są one jedynie odwadniane na poletku osadowym, a następnie okresowo wywożone na składowisko odpadów. Ze względu na planowany w Polsce od 2013 r. całkowity zakaz przyjmowania osadów ściekowych na składowiska odpadów należy pilnie szukać właściwych rozwiązań. Wskazaniem kierunkiem zagospodarowania ustabilizowanego osadu z oczyszczalni ścieków w Polańczyku byłoby wykorzystanie go w rolnictwie, przy spełnieniu warunków wykorzystania osadów określonych Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych [15]. W pracy podjęto analizę takiego rozwiązania.

Osady powstające w oczyszczalni poddano analizie, wykorzystując próbki osadu pobrane z poletka osadowego. W lutym 2010 r. analizę osadów ściekowych przeprowadziło Laboratorium Akredytowane SGS EKO-Projekt w Pszczynie, na zlecenie osób zarządzających oczyszczalnią. Dodatkowo w marcu 2010 r. badania dwóch uśrednionych próbek osadów przeprowadzono w laboratoriach Katedry Inżynierii i Chemii Środowiska oraz Zakładu Oczyszczania i Ochrony Wód Politechniki Rzeszowskiej. Otrzymane wyniki zestawiono w tab. 6. i odniesiono do wymagań, jakie stawia obowiązujące rozporządzenie (tab. 7.).

W analizowanych próbkach osadów ściekowych zawartość metali ciężkich jest znacznie niższa od wartości progowej podanej w rozporządzeniu i gdyby tylko to „kryterium” decydowało o wykorzystaniu osadów w rolnictwie, to z pewnością można by je tak zagospodarować. Jednak badania mikrobiologiczne i parazytologiczne osadu składowanego na poletku osadowym, przeprowadzone w lutym 2010 r. w laboratorium akredytowanym, wykazały obecność bakterii *Salmonella spp.*, co niestety nie pozwala na wykorzystanie osadów w rolnictwie i do rekultywacji gruntów do celów nierolnych. Badania osadu również z poletka osadowego przeprowadzone w marcu 2010 r. w laboratorium PRz nie wyka-

Tabela 6. Wyniki analiz osadów ściekowych

Parametr badany	Jednostka	Wartość analizowanego parametru		
		laboratorium akredytowane	laboratorium KLiChŚ + ZOiOW	
			próbka 1.	próbka 2.
Odczyn	pH	7,60	8,10	7,55
Sucha masa	[%]	20,5	11,6	14,1
Substancja organiczna	[% s.m.]	47,3	53,7	68,2
N <sub>org</sub>	[% s.m.]	2,70	19,2	21,4
P <sub>org</sub>	[% s.m.]	0,87	0,14	0,15
Zawartość metali ciężkich	ołów	[mg/kg s.m.]	44,0	-
	kadm	[mg/kg s.m.]	2,17	1,6
	rtęć	[mg/kg s.m.]	0,48	-
	nikiel	[mg/kg s.m.]	21,2	16,0
	cynk	[mg/kg s.m.]	855	709
	miedź	[mg/kg s.m.]	85,7	150,9
	chrom	[mg/kg s.m.]	30,3	-
Obecność bakterii chorobotwórczych z rodzaju <i>Salmonella spp.</i>	[liczba/kg s.m.]	obecne	nie wyizolowano	nie wyizolowano
Liczba żywych jaj pasożytów jelitowych	[liczba/kg s.m.]	nie wyizolowano	252	218

Tabela 7. Warunki określające wykorzystanie komunalnych osadów ściekowych w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne i nierolne, zgodnie z rozporządzeniem [15]

Parametr badany	Jednostka	Wartości dopuszczalne przy zastosowaniu komunalnych osadów ściekowych		
		w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne	do rekultywacji gruntów na cele nierolne	
Zawartość metali ciężkich	ołów	[mg/kg s.m.]	750	1000
	kadm	[mg/kg s.m.]	20	25
	rtęć	[mg/kg s.m.]	16	20
	nikiel	[mg/kg s.m.]	300	400
	cynk	[mg/kg s.m.]	2500	3500
	miedź	[mg/kg s.m.]	1000	1200
	chrom	[mg/kg s.m.]	500	1000
Bakterie z rodzaju <i>Salmonella spp.</i> w 100 g osadów przeznaczonych do badań	[liczba/kg s.m.]	nie wyizolowano	nie wyizolowano	
Liczba żywych jaj pasożytów jelitowych w 1 kg suchej masy	[liczba/kg s.m.]	0	<300	

zały obecności tych bakterii. W analizowanej próbie obecne były jednak żywe jaja pasożytów jelitowych, co również dyskwalifikuje osady do wykorzystania w rolnictwie, ale pozwala na rekultywację terenów do celów nierolnych.

Zasadność wykorzystania osadów ściekowych wynika z dużej ilości N i P. Przykładowo osad wstępny z komunalnej oczyszczalni ścieków zawiera 2-7% s.m. azotu i 0,4-3,0% s.m. fosforu, a nawóz naturalny (jakim jest np. obornik bydłocy) odpowiednio 0,45% s.m i 0,087% s.m [9]. Wynik dla azotu ogólnego próbki analizowanej w laboratorium akredytowanym był znacznie niższy, w porównaniu z próbkami analizowanymi w laboratorium KliChŚ. W przypadku zaś fosforu ogólnego wartość ta była ponad 5-krotnie wyższa. Na takie właściwości nawozowe osadów wpływ mógł mieć proces stabilizacji osadów w analizowanym okresie.

## **5. Ocena pracy obiektów oczyszczalni oraz rozwiązań modernizacyjnych**

Jak wcześniej wspomniano, w 2003 r. – zaledwie dwa lata po zamianie złóż biologicznych na osad czynny – dokonano kolejnej modernizacji oczyszczalni. Głównym tego powodem było niewłaściwe rozwiązanie gospodarki osadowej, w tym trudności z mechanicznym odwadnianiem osadów na prasie taśmowej, który to proces całkowicie zaniechano. Wprowadzone zmiany modernizacyjne odwadniania osadów na poletkach oraz zastosowanie napowietrzania w jednej z komór osadowych (przeróbka na komorę stabilizacji tlenowej) nie przyniosły spodziewanych rezultatów. Pozostawione ze „starej” oczyszczalni osadniki Imhoffa nie są obiektami w pełni przystosowanymi do projektowanych tam procesów fermentacji i stabilizacji tlenowej. Spełniają one jedynie funkcję komór czasowego przetrzymywania osadów. Zaniechanie eksploatacji mechanicznego odwadniania osadów i trudności z odwadnianiem na poletkach powodują stały wzrost ich ilości. Ze względu na niepełną stabilizację oraz niedostateczne odwodnienie nie znajdują one odbiorcy (jedynie część trafia na składowisko).

Niewłaściwie prowadzona gospodarka osadowa wpływa negatywnie na pracę nitki technologicznej oczyszczania ścieków. Brak możliwości usuwania osadów z osadnika wstępnego spowodował całkowite wypełnienie obiektu osadami. Poważna część zanieczyszczeń nieoddzielonych od ścieków w mechanicznej części oczyszczalni powoduje ich osadzanie się w KDF. Do tych trudności eksploatacyjnych należy dodać nefunkcjonowanie piaskownika pionowego oraz niewybudowanie planowanego w projekcie punktu zlewnego. Wozy asenizacyjne opróżniane wprost do ostatniej studzienki na kanale wlotowym powodują poważne chwilowe obciążanie oczyszczalni nadmiernym ładunkiem zanieczyszczeń.

## 6. Wnioski

1. Technologia przyjęta w oczyszczalni w Polańczyku zapewnia dobrą skuteczność oczyszczania ścieków z zachowaniem właściwej pracy urządzeń. Ścieki oczyszczane spełniają warunki określone w pozwoleniu wodnoprawnym.
2. Udział związków azotu i fosforu wprowadzanych do wód zbiornika zaporowego Solina w ściekach odprowadzanych z oczyszczalni stanowi znikomy procent ogólnego bilansu masowego związków biogennych.
3. Należy prowadzić działania mające na celu zmniejszenie ładunków związków biogennych doprowadzanych do Zbiornika Solińskiego ze źródeł komunalnych (również z oczyszczalni w Polańczyku), aby uchronić zbiornik przed postępującą degradacją.
4. Należy wykonać ekspertyzę w celu określenia przyczyn niedziałania piaskownika pionowego oraz prasy taśmowej do mechanicznego odwadniania osadów.
5. Należy wybudować punkt zlewny wraz ze zbiornikiem retencyjnym dla ścieków z opróżnianych wozów asenizacyjnych.
6. Uporządkowanie gospodarki osadami ściekowymi jest najpilniejszym zadaniem, którego niewykonanie spowoduje w najbliższym czasie poważne zakłócenia w procesie technologicznym oczyszczania ścieków.
7. Zaleca się przeprowadzenie kolejnych analiz próbek osadów ściekowych składowanych na poletku osadowym. Jeśli kolejne badania wykażą obecność bakterii *Salmonella spp.* oraz żywych jaj pasożytów, należy zastanowić się nad dopracowaniem technologii stabilizacji osadów, np. wydłużeniem czasu tlenowej stabilizacji lub fermentacji beztlenowej. Pełna stabilizacja pozwoli na wykorzystanie osadów w rolnictwie.

## Literatura

1. Bartoszek L., Koszelnik P., Tomaszek J.A.: Obciążenie zewnętrzne i retencja fosforu w zbiornikach zaporowych Solina – Myczkowce, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej: Budownictwo i Inżynieria Środowiska, nr 268, 2009, s. 5-15.
2. Chudy Ł.: Zespół zbiorników Solina – Myczkowce na Sanie, Gazeta Obserwatora IMGW, nr 4/2004, s. 16-20.
3. Gruca-Rokosz R., Bartoszek L., Tomaszek J.A.: Koncentracja metali ciężkich w osadach dennych Zbiornika Solińskiego, III Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna „Postęp w inżynierii środowiska”, Rzeszów–Polańczyk 2003, s. 311-319.
4. Kajak Z.: Eutrofizacja nizinnych zbiorników zaporowych. Procesy biologiczne w ochronie i rekultywacji nizinnych zbiorników zaporowych, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Łódź 1995, s. 33-41.
5. Koszelnik P.: Źródła i dystrybucja pierwiastków biogennych na przykładzie zespołu zbiorników zaporowych Solina – Myczkowce, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2009.

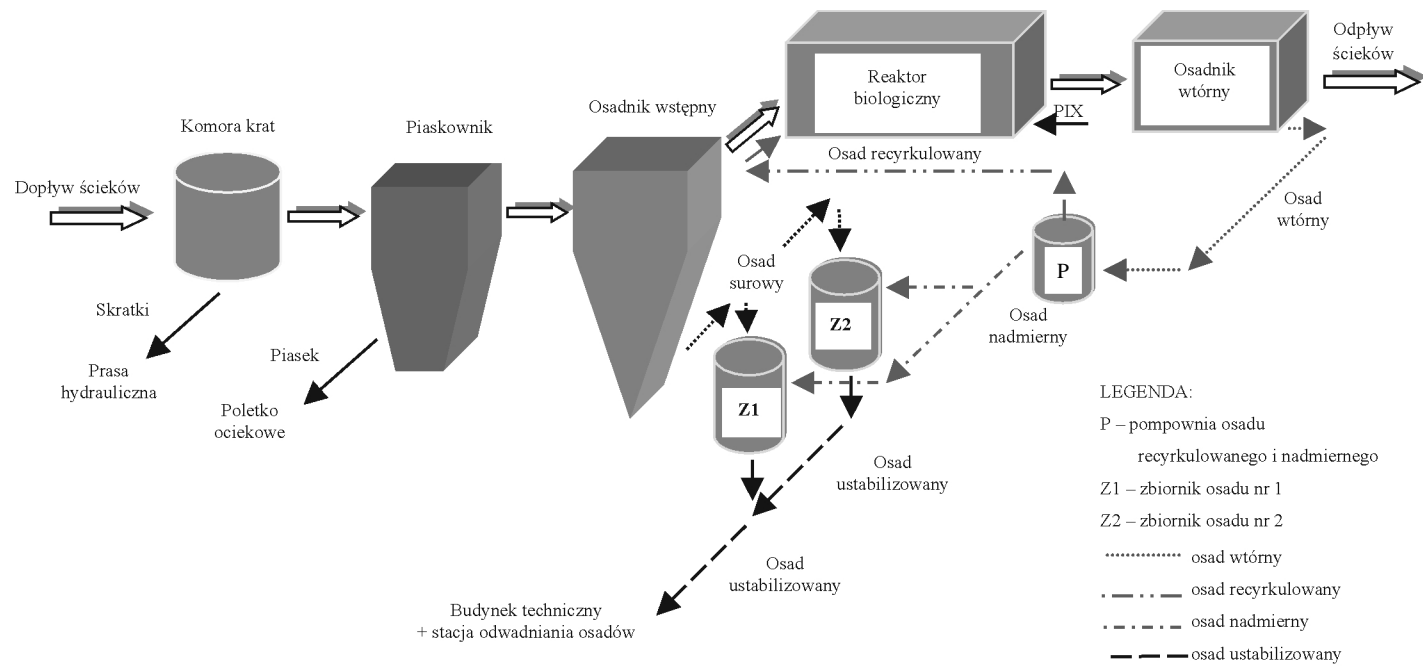
6. Koszelnik P., Płużański A.: Spływ związków azotu i fosforu ze zlewni Zbiornika Solińskiego, I Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna „Postęp w inżynierii środowiska”, Rzeszów–Polańczyk 1999, s. 237-244.
7. Lampert W., Sommer U.: Ekologia wód śródlądowych, Wydaw. PWN, Warszawa 2001.
8. Płużański A., Półtorak T., Tomaszek J., Granops M., Żurek R., Dumnicka E.: Charakterystyka limnologiczna zbiorników kaskady górnego Sanu. Funkcjonowanie ekosystemów wodnych, ich ochrona i rekultywacja. Ekologia zbiorników zaporowych i rzek, mat. CPBP 04.10, SGGW, AR, Warszawa 1990, s. 264-281.
9. Podedworna J., Umiejewska K.: Technologia osadów ściekowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008.
10. Pozwolenie wodnoprawne Wojewody Podkarpackiego z dnia 26 października 2004 r. na pobór wody dla potrzeb m. Polańczyk z Zalewu Solińskiego i odprowadzenie ścieków komunalnych z m. Polańczyk.
11. Projekt PT, część technologiczna: Modernizacja oczyszczalni ścieków w Polańczyku, Biuro Projektów „Biprowod” Warszawa, Warszawa 1997.
12. Raport Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Rzeszowie, Stan środowiska w województwie podkarpackim, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Rzeszów 1999.
13. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód i do ziemi, Dz.U. RP z 1991 r. Nr 116, poz. 503.
14. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, Dz.U. Nr 27, poz. 169.
15. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, Dz.U. Nr 137, poz. 924.
16. Smoroń S.: Obieg fosforu w rolnictwie i zagrożenie jakości wody, Zeszyty Edukacyjne IMUZ, nr 1/1996, s. 87-104.

#### **ANALYSIS OPERATION OF THE WASTEWATER TREATMENT PLANT IN THE POLAŃCZYK IN ASPECT OF THE SOLINA RESERVOIR PROTECTION**

##### **Abstract**

The subject of this study is to analysis and evaluate the operation of Polańczyk WWTP in aspect of the Solina reservoir protection. The paper also presents a problem with the use of emerging from the process of sewage sludge and the potential ecological risks arising out of improper operation of the object.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*



Rys. 2. Schemat technologiczny oczyszczalni ścieków w Polańczyku

Joanna ŁUCZYSZYN  
Adam MASŁOŃ  
Janusz A. TOMASZEK  
Politechnika Rzeszowska

## ANAEROBOWE OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW

W pracy przedstawiono zagadnienia anaerobowego oczyszczania ścieków oraz klasyfikację anaerobowych reaktorów wykorzystywanych do oczyszczania ścieków. Dokonano przeglądu piśmiennictwa na temat stanu badań nad oczyszczaniem ścieków w warunkach anaerobowych.

### 1. Wprowadzenie

Działanie oczyszczalni ścieków, które powstawały na początku XX w., oparte było na procesach beztlenowych. Prace nad unowocześnianiem technologii oczyszczania ścieków pozwoliły na wprowadzenie metod opartych na procesach tlenowych, które w dużym stopniu wyparły z zastosowania układy anaerobowe.

W ostatnich latach beztlenowe oczyszczanie ścieków stało się coraz powszechniej stosowaną technologią, która znajduje zastosowanie w oczyszczaniu wysoko obciążonych ścieków, m.in. z zakładów przemysłowych. Zainteresowanie metodami anaerobowego oczyszczania ścieków wynika głównie ze względów ekonomicznych. Technologie oparte na procesach anaerobowych, w porównaniu z rozwiązaniami tlenowymi, charakteryzuje znacznie mniejsza ilość powstających osadów ściekowych, jak również oszczędność energii.

Technologie anaerobowego oczyszczania ścieków wykorzystują proces fermentacji metanowej ścieków, będący wielostopniowym procesem realizowanym przez specyficzną grupę organizmów, w wyniku którego substancja organiczna bez dostępu tlenu przekształcana jest m.in. w metan, dwutlenek węgla oraz inne produkty gazowe [31, 46]. Kinetykę reakcji beztlenowych oraz mechanizm rozkładu związków organicznych przedstawili w swoich pracach m.in. Błaszczuk [10], Henze i in. [28], Klimiuk i Łebkowska [36] oraz Sadecka [57].

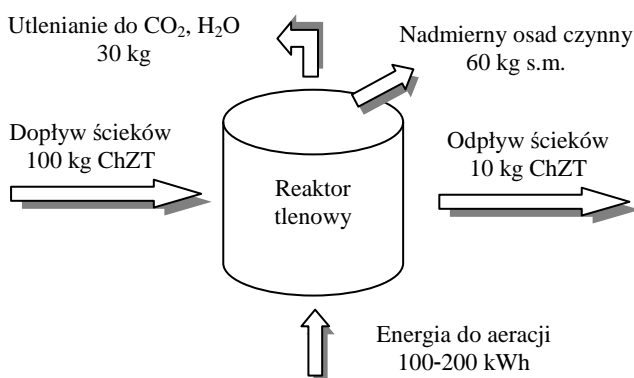
Celem pracy jest przedstawienie zagadnienia anaerobowego oczyszczania ścieków. Zaprezentowano klasyfikację anaerobowych reaktorów do oczyszczania



nia ścieków, a także dokonano przeglądu piśmiennictwa na temat stanu badań nad oczyszczaniem ścieków w warunkach anaerobowych.

## 2. Porównanie beztlenowej technologii oczyszczania ścieków z metodami tlenowymi

Anaerobowe oczyszczanie ścieków w niektórych przypadkach jest rozwiązaniem konkurencyjnym w stosunku do technologii tlenowych (tab. 1.). Oczyszczanie ścieków w warunkach tlenowych pozwala na przekształcanie związków organicznych, oznaczanych jako ChZT, równorzędnie w 50% w osad, który należy poddać procesom unieszkodliwiania, oraz w energię cieplną, przy czym to nie znajduje praktycznego wykorzystania. Oczyszczanie ścieków w warunkach aerobowych wymaga doprowadzenia energii 100-200 kWh do procesu napowietrzania ścieków. Bilans energetyczny wykazuje zatem straty energetyczne 1,1-2,2 kWh/kg usuniętego ChZT (rys. 1.) [5, 46].

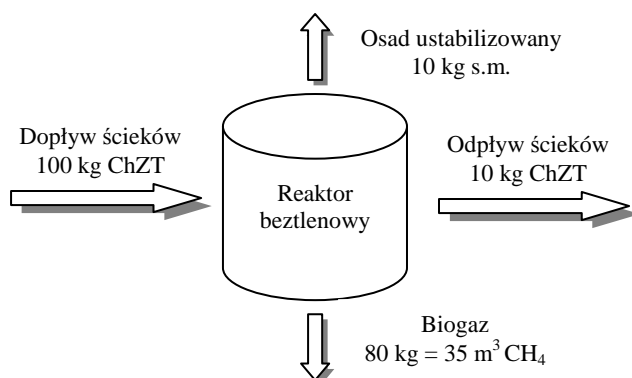


Rys. 1. Bilans masowy aerobowego oczyszczania ścieków, na podstawie [46]

W procesie anaerobowego oczyszczania ścieków ok. 10% związków organicznych oznaczanych jako ChZT przekształcana jest w biomasę, a pozostałe 90% w metan, który można wykorzystać do wytworzenia ciepła użytkowego oraz energii elektrycznej. Oczyszczanie ścieków w warunkach beztlenowych daje zysk energii w ilości 3,4 kWh/kg usuniętego ChZT (1 kg usuniętego ChZT dostarcza 0,35 m<sup>3</sup> metanu, natomiast 1 m<sup>3</sup> metanu pozwala na uzyskanie 9,7 kWh energii elektrycznej, rys. 2.). Ilość wydzielonego biogazu i zawarta w nim ilość metanu uzależnione są od składu ścieków oczyszczanych (tab. 2.) [5, 46].

Tabela 1. Porównanie tlenowych i beztlenowych metod oczyszczania ścieków, na podstawie [5, 28, 31]

Cecha	Proces oczyszczania tlenowego	Proces oczyszczania beztlenowego
Mineralizacja modelowego substratu	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$
Czas generacji mikroorganizmów	zbliżony (kilkanaście – kilkadziesiąt minut) – pozwala na szybki rozruch układu	zróżnicowany, następstwem czego jest długi okres rozruchu układu
Przebieg procesu	duże zapotrzebowanie na związki biogenne, $\text{BZT}_5:\text{N}:\text{P} = 100:5:1$	niewielkie zapotrzebowanie na związki biogenne, $\text{BZT}_5:\text{N}:\text{P} = 100:2,5:0,5$
	oczyszczanie ścieków o niskim stężeniu zanieczyszczeń	oczyszczanie ścieków o średnim i wysokim stężeniu zanieczyszczeń ( $\text{ChZT} > 1500 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ )
	wymagana duża pojemność urządzeń	stosunkowo niewielka pojemność reaktorów
	usuwanie związków biogenych może być realizowane w ciągu technologicznym	brak możliwości efektywnego usuwania pierwiastków biogenych, konieczne jest doczyszczanie ścieków
	znaczna produkcja osadu nadmiernego ( $400\text{-}600 \text{ kg}/\text{t}_{\text{us. ChZT}}$ )	mała produkcja osadów nadmiernych ( $2\text{-}150 \text{ kg}/\text{t}_{\text{us. ChZT}}$ )
	możliwość oczyszczania ścieków o niskiej temperaturze	ścieki oczyszczane powinny mieć temperaturę $>22^\circ\text{C}$
	możliwość usuwania substancji toksycznych	substancje toksyczne inhibitują proces oczyszczania
	urządzenia układu technologicznego wymagają dużych powierzchni zabudowy	mała powierzchnia pod budowę układu technologicznego
Bilans energii	50-60% energii magazynowane jest w nowej biomase, 40-50% tracone jest w postaci ciepła	90% jest zatrzymywane jako biogaz, 3-5% tracone w postaci ciepła, 5-7% bierze udział w produkcji nowej biomasy
Bilans węgla organicznego	50-60% $\text{C}_{\text{org}}$ przekształcane jest w $\text{CO}_2$ , 40-50% jest wbudowywane w nową biomasę	90-95% przekształcone zostaje w biogaz, 5-10% zostaje wbudowane w masę bakteryjną
Koszty	inwestycyjne – małe, eksploatacyjne – duże, związane m.in. z napowietrzaniem, utrzymaniem instalacji, dawkowaniem substancji pożywkowych	inwestycyjne – średnie, eksploatacyjne – małe, związane m.in. z niskim zużyciem energii oraz brakiem konieczności dawkowania substancji pożywkowych



Rys. 2. Bilans masowy anaerobowego oczyszczania ścieków, na podstawie [46]

Tabela 2. Wpływ składników ścieków na ilość biogazu, na podstawie [46]

Składnik	Jednostkowa ilość biogazu [m <sup>3</sup> /kg]	Zawartość CH <sub>4</sub> w biogazie [%]
Tłuszcze	1,125-1,515	62-77
Węglowodany	0,790-0,875	50
Białka	0,500-0,750	71-84

Nakłady energetyczne na oczyszczalniach opartych na procesach tlenowych związane są głównie z dostarczeniem tlenu, którego zapotrzebowanie jest wprost proporcjonalne do ładunku zanieczyszczeń wprowadzanego do oczyszczalni. Natomiast w przypadku oczyszczalni beztlenowych nakłady energetyczne wynikają z zapewnienia odpowiedniej temperatury procesu. Zapotrzebowanie na energię cieplną jest proporcjonalne do ilości ścieków. Pozyskana z układów beztlenowych energia cieplna może w zupełności wystarczyć na pokrycie zapotrzebowania na energię komór fermentacyjnych, natomiast energia elektryczna może być wykorzystana do napędzania urządzeń, np. pomp, dmuchaw, zgarniaczy, mieszadeł [46, 54].

### 3. Zastosowanie metod anaerobowego oczyszczania ścieków

Procesy beztlenowego oczyszczania ścieków najczęściej znajdują zastosowanie w oczyszczaniu wysoko stężonych ścieków. Przyjmuje się, że dolna wartość BZT<sub>5</sub> dla anaerobowego oczyszczania ścieków kształtuje się na poziomie 1000-1500 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> [27]. Technologie beztlenowe znajdują zastosowanie w usuwaniu wysokich ładunków organicznych, redukcji siarczanów, usuwaniu lub odzysku metali ciężkich i siarki, biodegradacji i biotransformacji zanieczyszczeń toksycznych [5]. Początkowo zastosowanie metod beztlenowych

ograniczone było do sektora produkcji żywności. Obecnie metody te wykorzystuje się również do oczyszczania ścieków poprodukcyjnych z zakładów papierniczych, farmaceutycznych, chemicznych, odcieków ze składowisk odpadów komunalnych, a nawet w ostatnim czasie ze ścieków komunalnych (tab. 3., 4., 6.) [5, 45].

Tabela 3. Jakość ścieków oczyszczonych w procesach beztlenowych, na podstawie [55]

Wskaźnik	Jednostka	Rodzaj ścieków			
		rzeźniane	mleczarskie	gorzelniane	komunalne
pH	[-]	6,6-7,8	5,6-8,0	3,8-6,5	6,5-7,5
ChZT	[mg/dm <sup>3</sup> ]	5200-11400	11000-75000	70000-98000	200-600
N <sub>og</sub>	[mg N/dm <sup>3</sup> ]	120-150	do 160	143-4650	25-140
P <sub>og</sub>	[mg P/dm <sup>3</sup> ]	7-28	0,9-1,3	13-63	5-19
Zawiesiny	[mg/dm <sup>3</sup> ]	600-1700	28-1900	500-7000	15-350
Składniki specyficzne	[-]	tłuszcze, krew, patogeny	kazeina, białka, laktoza	związki humusowe	detergenty

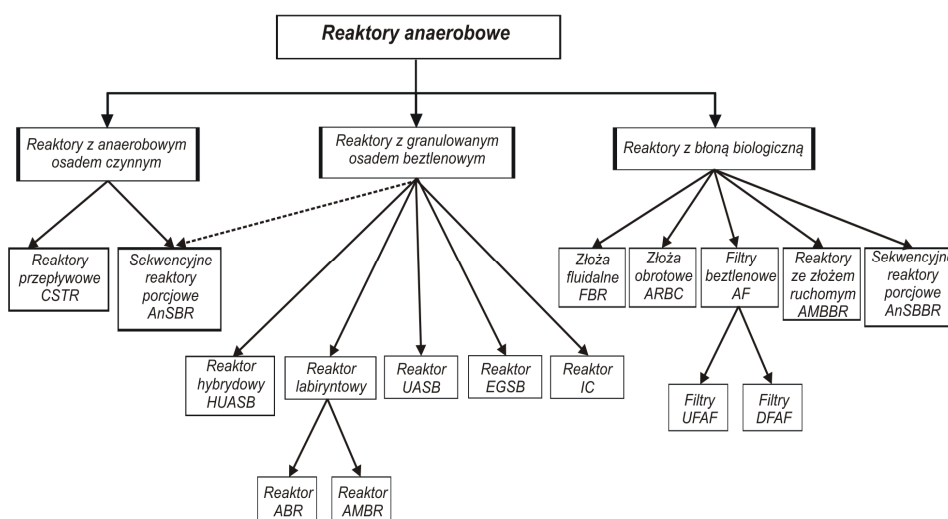
Tabela 4. Rodzaje ścieków oczyszczanych metodami beztlenowymi, na podstawie [5]

Rodzaj przemysłu	% usunięcie ChZT	% usunięcie BZT <sub>5</sub>
Browary, gorzelnie	70-90	>90
Odzysk papieru	65-80	80-90
Przeróbka ziemniaków	80-90	80-95
Przetwory mleczarskie	80-90	>90
Produkcja skrobi	70-85	80-95
Produkcja chemiczna	60-90	>90
Produkcja farmaceutyczna	50-80	>90
Drożdźownie	55-75	>90
Cukrownie	80-90	>90
Ocieki ze składowisk odpadów	70-90	>90

Ścieki poddawane procesowi fermentacji metanowej mogą wykazywać zróżnicowane właściwości fizykochemiczne oraz zawierać szerokie spektrum różnych domieszek, co bezpośrednio decyduje o wyborze układu technologicznego [31]. Efektywność oczyszczania ścieków z wykorzystaniem procesu fermentacji metanowej uzależniona jest od składu oczyszczanych ścieków oraz rodzaju reaktora i parametrów jego pracy, które to powinny być indywidualnie dostosowane do danego rodzaju oczyszczanych ścieków. Prawidłowo skonfigurowany układ technologiczny determinuje skrócenie czasu oczyszczania ścieków wraz ze wzrostem jego efektywności, prowadząc do znacznego zmniejszenia kosztów eksploatacyjnych [5, 7].

#### 4. Przegląd stanu badań nad oczyszczaniem ścieków w warunkach anaerobowych

Anaerobowe oczyszczanie ścieków może być realizowane w różnych systemach technologicznych, zarówno w układach jedno-, jak i dwustopniowych. Reaktory do fermentacji metanowej mogą być zasilane ściekami w sposób ciągły albo okresowy, z pełnym wymieszanym lub przepływem tłokowym. Charakterystykę reaktorów stosowanych w procesach anaerobowych przedstawiono m.in. w pracach [5, 31, 46]. Reaktory wykorzystywane w procesach beztlenowych można sklasyfikować, uwzględniając rodzaj stosowanej biomasy oraz konfiguracji procesowej (rys. 3.).

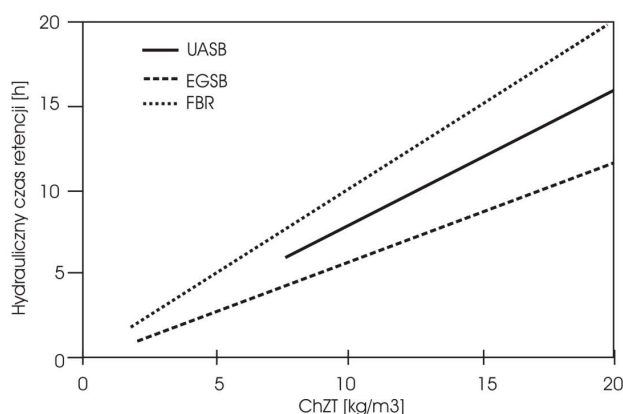


Rys. 3. Klasyfikacja anaerobowych reaktorów

Wśród anaerobowych układów oczyszczania ścieków wyodrębnia się grupę reaktorów wykorzystujących beztlenowy osad czynny w postaci kłaczków i granul oraz reaktory z błoną biologiczną. Do klasycznych rozwiązań anaerobowych reaktorów należą: przepływowe reaktory pełnego wymieszania CSTR (*Continuously Stirred Tank Reactor*) [51], reaktory labiryntowe (w tym reaktory ABR, *Anaerobic Baffled Reactor* [21] i AMBR, *Anaerobic Migrating Blanket Reactor* [2]), reaktory UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) [3], EGSB (*Expanded Granular Sludge Bed*) [38] oraz IC (*Internal Circulation*) [20], złoża fluidalne FBR (*Fluidized Bed Reactor*) [26] oraz filtry beztlenowe AF (*Anaerobic Filter*) z dolnym i górnym dopływem ścieków *Upflow-* i *Downflow Anaerobic Filter* (UFAF, DFAF). Rzadziej stosowanymi rozwiązaniami są anaerobowe

złoża obrotowe ARBC (*Anaerobic Rotating Biological Contact Reactor*) [53] i anaerobowe reaktory ze złożem ruchomym AMBBR (*Anaerobic Moving Bed Biofilm Reactor*) [30]. Niekonwencjonalne rozwiązania stanowią np. układy hybrydowe HUASB (*Hybrid Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) [4] oraz anaerobowe sekwencyjne reaktory porcjowe AnSBR (*Anaerobic Sequencing Batch Reactor*) [42, 69]. W anaerobowych reaktorach AnSBR możliwe jest wykorzystanie zarówno klasycznego osadu czynnego w postaci kłaczkowatej [22, 43], jak również beztlenowego osadu granulowanego [47]. Wśród innowacyjnych beztlenowych reaktorów można wyróżnić układy porcjowe: sekwencyjne anaerobowe reaktory porcjowe oraz sekwencyjne anaerobowe AnSBBR (*Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactor*) [14, 15]. Oprócz przedstawionych układów technologicznych na rynku istnieje wiele komercyjnych rozwiązań systemów do anaerobowego oczyszczania ścieków. Przykładem mogą być reaktory Anubix-B, Flotamet, AnaeroMem, Methavor, BioPaQ-IC, BIOTIM, które są innowacyjne ze względu na konstrukcję oraz zróżnicowane parametry technologiczne.

Wiele opracowanych układów do oczyszczania ścieków w warunkach beztlenowych pozwala na optymalny ich wybór w zależności od rodzaju ścieków oraz oczekiwanych efektów (np. zmniejszenie ChZT, produkcja biogazu). Wybór anaerobowego systemu oczyszczania ścieków warunkuje przede wszystkim obciążenie substratowe oraz hydrauliczny czas zatrzymania, HRT (rys. 4., tab. 5.).



Rys. 4. Zakres pracy anaerobowych reaktorów w zależności od czasu zatrzymania i stężenia związków organicznych w ściekach dopływających, na podstawie [13]

Badania laboratoryjne wykazały, że reaktory anaerobowe pozwalają na usunięcie w dużym stopniu związków organicznych, przy czym sprawność anaerobowego oczyszczania ścieków wyrażona zmniejszeniem ChZT zależy od obciążenia substratowego oraz przyjętego czasu zatrzymania HRT (tab. 6.).

Tabela 5. Charakterystyka technologiczna systemów anaerobowego oczyszczania ścieków

Parametr	CSTR	UASB	EGSB	ABR	FBR	AF
Struktura biomasy	kłaczk	granule	granule	granule	biofilm	biofilm
Stężenie biomasy [kg/m <sup>3</sup> ]	5-20	60-100	60-100	4-18	30-50	10-20
Powierzchnia właściwa wypełnienia [m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]	-	-	-	-	2000-3000	100-300
Obciążenie substratowe [kg/m <sup>3</sup> d]	0,25-8	5-30	≤40	0,4-30	20-70	0,25-20
HRT [d]	0,5-12	0,5-7	0,12-2,5	0,7-15	0,25-5	0,5-20
Stopień usunięcia ChZT [%]	50-90	>70	>80	>70	>70	70-90

Zastosowanie jednostopniowych anaerobowych metod do oczyszczania ścieków zostało dosyć dobrze przebadane w skali laboratoryjnej w odniesieniu do filtrów anaerobowych, reaktorów UASB, ASBR oraz reaktorów hybrydowych [17]. Systemy anaerobowe, w których fazy kwaśna i metanowa zachodzą w jednym reaktorze, mogą być podatne na różne negatywne czynniki i w efekcie nie realizować procesu oczyszczania w sposób optymalny. Z powodu tych trudności bardziej stabilną pracę i efekty oczyszczania można uzyskać, stosując beztlenowe systemy dwustopniowe w różnych kompilacjach technologicznych, np. CSTR + UFAF, CSTR + UASB, UFAF + UASB, UASB + UASB. Obecnie coraz częściej stosuje się dwustopniowe układy anaerobowe, w których fazy kwaśna i metanowa realizowane są w oddzielnych reaktorach, zwłaszcza w przypadku gdy ścieki są słabo zakwaszone [16]. Uważa się także, że oddzielna fermentacja kwaśna jest podstawowym warunkiem efektywnej fermentacji metanowej. Prawidłowe sterowanie procesem w reaktorze wstępnego zakwaszania ma bezpośredni wpływ na efektywność pracy reaktora, w którym zachodzi faza metanogenna [6]. Potwierdzeniem możliwości stosowania anaerobowego oczyszczania ścieków są instalacje techniczne pracujące na całym świecie (tab. 7.) [44].

Reaktory anaerobowe mogą być także stosowane w kombinowanych układach beztlenowo-tlenowych, dzięki czemu uzyskuje się większą stabilność oczyszczania ścieków w odniesieniu do wahań ładunku ChZT oraz wysoko efektywne usunięcie związków biogenych. Jako tlenowe reaktory doczyszczające można zastosować komory osadu czynnego, pracujące zarówno w systemie przepływowym, jak i porcjowym (reaktory SBR). Przykładem mogą być układy technologiczne AF-SBR [23], IC-SBR [18], UASB-SBR [50, 60], AnSBR-SBR [8].

Tabela 6. Anaerobowe oczyszczanie ścieków w różnych układach technologicznych

Układ	Rodzaj ścieków	Obciążenie substratowe [kgChZT/m <sup>3</sup> d]	HRT	Stopień usunięcia ChZT [%]	Publikacja
CSTR	cukrownicze	18,0	8,0 h	45	[71]
	farmaceutyczne	6,0	2,5 d	92	[51]
UFAF	mleczarskie	6,0	-	> 85	[33]
	mleczarskie	5,0-6,0	-	>90	[49]
DFAF	hodowlane	8,5-9,7	72,0 h	55,0	[64]
	rzeźniane	20,82	1,5 d	93,4	[12]
UASB	mleczarskie	7,5	-	85-90	[24]
	mleczarskie	1,0-28,5	2,3-11,6 d	95-99	[32]
	mleczarskie	31,0	17,0 h	90,0	[25]
	komunalne	0,78-3,12	6-72,0 h	70,9	[62]
	komunalne	0,62	12,0 h	48,0	[11]
	komunalne	1,81	24,0 h	94,0	[56]
	ścieki z produkcji tworzyw sztucznych	22,5	8,0 h	97,0	[39]
syntetyczne	0,2-6,8	2,6-29,0 h	30-99	[35]	
HUASB	komunalne	-	110,0 d	76-85	[4]
EGSB	browarniane	10,0	18,0 h	85,0	[38]
	rzeźniane	15,0	5,0 h	67,0	[48]
	fenolowe	5,0	-	91,2	[70]
	komunalne	1,4	4,0 h	48,0	[35]
IC	browarniane	4-36,0	8,0-24,0 h	70-90	[20]
FBR	tekstylne	13,0	4,0 h	98,0	[26]
AMBBR	gorzelniane	29,6	1,55 d	89,2	[59]
AnSBR	mleczarskie	0,78	-	98,0	[22]
	mleczarskie	0,6-4,8	-	90,0	[47]
	ścieki z rafinacji oliwy	5,3	3,0 d	83,0	[1]
	rzeźniane	4,93	2,0	93,0	[43]
	papiernicze	-	12,0 d	62-75	[65]
AnSBBR	ścieki z produkcji kosmetyków	9,4	-	91,0	[15]
CSTR + UFAF	mleczarskie	5,0	48,0 h	90,0	[29]
UFAF + UASB	papiernicze	11,0	21, h	90,0	[68]
CSTR + UASB	produkcja kawy	16,0	12,0 h	77,0	[19]
UASB + UASB	komunalne	1,70-6,20	4-8 h	74-82	[58]
UASB + UFAF	z żywności	1,27-2,76	13,0 d	96-99	[37]
ASBR + UASB	mleczarskie	19,2	-	80,0	[34]



Tabela 7. Wybrane beztlenowe oczyszczalnie ścieków przemysłowych

Zakład produkcyjny	Miasto	Charakterystyka układu	Uwagi
Browar	Szczecin	IC, $Q = 3000 \text{ m}^3/\text{d}$	BioPaQ-IC Veolia Water Systems
	Tychy	IC	BioPaQ-IC Veolia Water Systems
Przetwórstwo owocowe	Olsztynek	IC	BioPaQ-IC Veolia Water Systems
Przetwórstwo owocowo-warzywne	Tymbark	IC	BioPaQ-IC Veolia Water Systems
Przetwórstwo owocowe	Ostrołęka	IC-SBR, $Q = 600 \text{ m}^3/\text{d}$	Veolia Water Systems
Produkcja kwasu tereftalowego PTA	Włocławek	IC-MBBR	Veolia Water Systems
Browar	Leça do Balio, Portugalia	EGSB, $Q = 6000 \text{ m}^3/\text{d}$	Biobed Veolia Water Systems
Produkcja drożdży	Saloniki, Grecja	UASB, $Q = 90000 \text{ m}^3/\text{rok}$	Entec Biogas GmbH
Zakład celulozowo-papierniczy	Enso-Gutzeit, Finlandia	UASB, $Q = 40000 \text{ m}^3/\text{d}$	–
Papiernia	Sturgeon Falls, Kanada	UASB, $Q = 6300 \text{ m}^3/\text{d}$	–

Aby wyeliminować mankamenty układów anaerobowych, w ostatnim czasie zintensyfikowano badania nad wykorzystaniem granulowanego osadu czynnego w warunkach tlenowych [41, 67]. Badania nad tlenową granulacją skoncentrowano głównie w sekwencyjnych reaktorach porcjowych tzw. GSBR (*Granular Sequencing Batch Reactor*), a ich rozwój determinuje odpowiednia geometria reaktora, wysoka siła ścinająca, zapewnienie burzliwego przepływu cieczy w reaktorze, cykliczne zasilanie ściekami, głodzenie granul osadu, krótki czas sedymentacji oraz utrzymanie wysokiego obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń organicznych [9, 52, 61, 63, 66]. Porównanie najważniejszych parametrów technologii beztlenowego i tlenowego osadu granulowanego przedstawiono w tab. 8.

Tabela 8. Charakterystyka technologii beztlenowych i tlenowych granul, na podstawie [40]

Parametr	Beztlenowe granule UASB	Tlenowe granule GSBR
Czas wpracowania układu	3 miesiące	kilka dni
Stężenie osadu czynnego [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ]	15-25	8
Wielkość obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń [ $\text{g ChZT}/\text{dm}^3 \cdot \text{d}$ ]	10	4
Stężenie ChZT na odpływie [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	>100	<30
Przyrost biomasy [ $\text{mg s.m.o.}/\text{mg ChZT}$ ]	0,04-0,10	0,20

Dotychczasowe badania wykazały, że granule uzyskiwane w reaktorach porcjowych z biomasą granulowaną GSBP posiadają zróżnicowaną strukturę, w której rozwijają się mikroorganizmy heterotroficzne (w warstwie wewnętrznej) oraz autotroficzne (w warstwie środkowej i zewnętrznej). Umożliwia to usuwanie ze ścieków związków azotu w procesach nityfikacji i denityfikacji, symultanicznej nityfikacji i denityfikacji, deamonifikacji i procesu *Anammox* oraz związków fosforu, zarówno w procesie biologicznej defosfatacji, jak również denityfikacji defosfatacyjnej. Wskazane są więc dalsze badania nad optymalizacją systemów GSBP w aspekcie usuwania związków biogenych ze ścieków komunalnych i przemysłowych [41].

## 5. Podsumowanie

W ostatnich latach technologie anaerobowe stają się coraz powszechniejszą metodą oczyszczania wysoko obciążonych ścieków przemysłowych oraz odcieków ze składowisk odpadów. Coraz lepsza znajomość mikrobiologicznych, biochemicznych i termodynamicznych podstaw fermentacji metanowej owocuje zwiększeniem wydajności procesu anaerobowego oczyszczania oraz znacznym poszerzeniem rodzajów wykorzystywanych substratów organicznych. Obok tradycyjnych substratów (ścieki przemysłu spożywczego, papierniczego) coraz częściej prowadzi się beztlenową biodegradację fenoli, substancji powierzchniowo czynnych, a nawet produktów petrochemicznych. Tylko nienasycone węglowodory, eter, lignina i niektóre tworzywa sztuczne ulegają bardzo powoli lub w ogóle biodegradacji w warunkach anaerobowych [44]. Pojawiają się również publikacje na temat zastosowania metod anaerobowych do oczyszczania ścieków komunalnych. Przegląd literatury donosi również o zastosowaniu jedno- i dwustopniowych układów anaerobowego oczyszczania celem intensyfikacji rozkładu związków organicznych i zwiększenia produkcji biogazu. Do usunięcia ze ścieków związków biogenych, które nie ulegają usunięciu w klasycznym anaerobowym systemie, zasadne jest zastosowanie układów kombinowanych, np. połączenie anaerobowego reaktora UASB i tlenowego sekwencyjnego reaktora porcjowego SBR.

Systemy anaerobowego oczyszczania ścieków charakteryzują się wysoką efektywnością usunięcia związków organicznych, możliwością odzysku energii w postaci metanu, niskimi kosztami eksploatacyjnymi itp. Opłacalność zastosowania anaerobowego oczyszczania ścieków determinuje przede wszystkim stężenie zanieczyszczeń organicznych w ściekach. Progiem opłacalności zastosowania systemów anaerobowych w oczyszczaniu ścieków jest wartość  $ChZT = 2000 \text{ g O}_2/\text{m}^3$ . Dla niższych stężeń uzasadnione jest oczyszczanie ścieków w procesach tlenowych, z kolei dla wyższych stężeń niższymi kosztami eksploatacyjnymi charakteryzuje się oczyszczanie beztlenowe [54]. W zakresie prostoty obsługi, energochłonności i kosztów eksploatacyjnych reaktory stoso-

wane w anaerobowym oczyszczaniu ścieków można uszeregować w sposób przedstawiony w tab. 9.

Tabela 9. Uszeregowanie reaktorów anaerobowych w zależności od prostoty obsługi, energochłonności i kosztów eksploatacji

<b>Prostota obsługi</b>	AF < UASB < ARBC < FBR
<b>Energochłonność</b>	UASB < AF < EGSB < FBR < RBC
<b>Koszty</b>	ARBC < AF < UASB < EGSB < FBR

Anaerobowe oczyszczanie ścieków jest technologią nadal się rozwijającą. Dla wielu rodzajów ścieków przemysłowych (mleczarskich, rzeźnianych, brownianych, gorzelnianych, winiarskich, papierniczych, hodowlanych) jest technologią stosowaną w pełnej skali technicznej, lecz dla bardziej specyficznych wymaga nadal prowadzenia badań pilotowych.

### Wykaz skrótów i oznaczeń

ABR	( <i>Anaerobic Baffled Reactor</i> ) – reaktor labiryntowy,
AF	( <i>Anaerobic Filter</i> ) – filtr beztlenowy,
AMBBR	( <i>Anaerobic Moving Bed Biofilm Reactor</i> ) – anaerobowy reaktor z ruchomym złożem biologicznym,
AMBR	( <i>Anaerobic Migrating Blanket Reactor</i> ) – reaktor labiryntowy z mieszadłem,
AnSBBR	( <i>Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactor</i> ) – anaerobowy sekwencyjny reaktor porcjowy z błoną biologiczną,
AnSBR	( <i>Anaerobic Sequencing Batch Reactor</i> ) – anaerobowy sekwencyjny reaktor porcjowy,
ARBC	( <i>Anaerobic Rotating Biological Contact Reactor</i> ) – anaerobowe złoża obrotowe,
CSTR	( <i>Continuously Stirred Tank Reactor</i> ) – beztlenowa przepływowa komora osadu czynnego,
DFAF	( <i>Down-flow Anaerobic Filter</i> ) – filtr beztlenowy z dolnym dopływem ścieków,
EGSB	( <i>Expanded Granular Sludge Bed</i> ) – reaktor z granulowanym wypełnieniem ekspandowanym,
FBR	( <i>Fluidized Bed Reactor</i> ) – złoża fluidalne,
GSBR	( <i>Granular Sequencing Batch Reactor</i> ) – sekwencyjny reaktor porcjowy z tlenowym osadem granulowanym,
HRT	( <i>Hydraulic Retention Time</i> ) – hydrauliczny czas zatrzymania,
HUASB	( <i>Hybrid Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i> ) – hybrydowy reaktor z warstwą zawieszzonego anaerobowego osadu,

IC	( <i>Internal Circulation</i> ) – reaktor z wewnętrzną cyrkulacją,
SBR	( <i>Sequencing Batch Reactor</i> ) – sekwencyjny reaktor porcjowy,
UASB	( <i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i> ) – reaktor z warstwą zawieszono- go anaerobowego osadu,
UFAF	( <i>Upflow Anaerobic Filter</i> ) – filtr beztlenowy z górnym dopływem ścieków.

### Literatura

1. Ammary B.Y.: Treatment of olive mill wastewater using an anaerobic sequencing batch reactor, *Desalination*, no 177, 2005, s. 157-165.
2. Angenent L.T., Sung S.: Development of Anaerobic Migrating Blanket Reactor (AMBR), a novel anaerobic treatment system, *Water Research*, no 35(7), 2001, s. 1739-1747.
3. Bal A.S., Dhagat N.N.: Upflow anaerobic sludge blanket reactor – a review, *Indian J. Environ. Health.*, no 43(2), 2001, s. 1-82.
4. Banu J.R., Kaliappan S., Yeom I.T.: Treatment of domestic wastewater using up-flow anaerobic sludge blanket reactor, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, no 4 (3), 2007, s. 363-370.
5. Barbusiński K.: Beztlenowe metody oczyszczania ścieków, cz. 2: Rodzaje oczyszczanych ścieków, efektywność i zalety procesu, BMP, *Ochrona Środowiska*, nr 4, 2009, s. 28-31.
6. Barbusiński K.: Beztlenowe metody oczyszczania ścieków, cz. 3: Reaktory beztlenowe, BMP – *Agro Przemysł*, nr 4, 2009, s. 35-39.
7. Barbusiński K.: Beztlenowe oczyszczanie ścieków z wykorzystaniem granulowanego osadu czynnego, IV Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Przedsiębiorstwa wodociągowo-kanalizacyjne w dobie współczesnych problemów”, Bielsko-Biała – Szczyrk 14-16 października 2009.
8. Bernet N., Delgenes N., Akunna J.C., Delgenes J.P., Moletta R.: Combined anaerobic-aerobic SBR for the treatment of piggery wastewater, *Water Research*, no 34(2), 2000, s. 611-619.
9. Beun J.J., Hendriks A., van Loosdrecht M.C.M., Morgenroth E., Wilderer P.A., Heijnen J.J.: Aerobic granulation in a sequencing batch reactor, *Water Research*, vol. 33, no 10, 1999, s. 2283-2290.
10. Błaszczuk M.K.: *Mikroorganizmy w ochronie środowiska*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa 2009.
11. Bodik I., Herdova B., Drtil M.: Anaerobic treatment of the municipal wastewater under psychrophilic conditions, *Bioprocess Engineering*, no 22, 2000, s. 385-390.
12. Borja R., Banks C.J., Wang Z., Mancha A.: Anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater using a combination sludge blanket and filter arrangement in a single reactor, *Bioresource Tech.*, no 65, 1998, s. 125-133.
13. Cervantes F.J., Pavlostathis S.G., van Haandel A.C.: *Advanced biological treatment processes for industrial wastewaters. Principles and application*, IWA Publishing, London 2006.
14. Damasceno L.H., Rodrigues J.A., Ratusznei S.M., Zaiat M., Foresti E.: Effects of feeding time and organic loading in an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR) treating diluted whey, *J. Environ. Manage.*, no 85(4), 2007, s. 927-935.

15. De Oliveira D.S., Prinholato A.C., Ratusznei S.M., Rodrigues J.A.D., Zaiat M., Foresti E.: AnSBBR applied to the treatment of wastewater from a personal care industry: Effect of organic load and fill time, *Journal of Environmental Management*, no 90, 2009, s. 3070-3081.
16. Demirel B., Yenigün O.: Two-phase anaerobic digestion processes: a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, no 77, 2002, s. 743-755.
17. Demirel B., Yenigün O., Onay T.T.: Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochemistry*, no 40, 2005, s. 2583-2595.
18. Deng L.W., Zheng P., Chen Z.A.: Anaerobic digestion and post-treatment of swine wastewater using IC-SBR process with bypass of raw wastewater, *Process Biochemistry*, no 41, 2006, s. 965-969.
19. Dinsdale R.M., Hawkes F.R., Hawks D.L.: Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with thermophilic preacidification of instant-coffee-production wastewater, *Water Research*, no 31, 1997, s. 1931-1938.
20. Driessen W., Yspeert P.: Anaerobic treatment of low, medium and high strength effluent in the agro-industry, *Wat. Sci. Tech.*, no 40(8), 1999, s. 221-228.
21. Foxon K.M., Pillay S., Lalbahadur T., Rodda N., Holder F., Buckley C.A.: The anaerobic baffled reactor (ABR): An appropriate technology for on-site sanitation, *Water SA*, no 30(5), 2005, s. 44-50.
22. Frigon J.-C., Breton J., Bruneau T., Moletta R., Guiot S.R.: The treatment of cheese whey wastewater by sequential anaerobic and aerobic steps in a single digester at pilot scale, *Bioresource Technology*, no 100, 2009, s. 4156-4163.
23. Garrido J.M., Omil F., Arrojo B., Méndez R., Lema J.M.: Carbon and nitrogen removal from a wastewater of an industrial dairy laboratory with a coupled anaerobic filter-sequencing batch reactor system, *Wat. Sci. Tech.*, no 43(3), 2001, s. 249-256.
24. Gavala H.N., Kopsinis H., Skiadas I.V., Stamatelatou K., Lyberatos G.L.: Treatment of dairy wastewater using an upflow anaerobic sludge blanket reactor, *J. Agric. Eng. Res.*, no 73, 1999, s. 59-63.
25. Gutierrez J.L.R., Enemba P.A.G., Polanco F.F.: Anaerobic treatment of cheese production wastewater using a UASB reactor, *Bioresource Technology*, no 37, 1991, s. 271-276.
26. Haroun M., Idris A.: Treatment of textile wastewater with an anaerobic fluidized bed reactor, *Desalination*, no 237, 2009, s. 357-366.
27. Hartmann: *Biologiczne oczyszczanie ścieków*, WIP, Warszawa 1996.
28. Henze M., van Loosdrecht M., Ekama G., Brdjanovic D.: *Biological wastewater treatment. Principles, modelling and design*, IWA Publishing, London 2008.
29. Ince O.: Performance of a two-phase anaerobic digestion system when treating dairy wastewater, *Water Research*, no 32, 1998, s. 2707-2713.
30. Jähren S.J., Ødegaard H.: Treatment of thermomechanical pulping (TMP) white-water in thermophilic (55°C) anaerobic-aerobic moving bed biofilm reactors, *Wat. Sci. Tech.*, no 40(8), 1999, s. 81-89.
31. Janosz-Rajczyk M.: *Badania wybranych procesów oczyszczania ścieków*, Wydaw. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2008.
32. Kalyuzhnyi S.V., Martinex E.P., Maptinez J.R.: Anaerobic treatment of high strength cheese whey wastewaters in laboratory and pilot UASB-reactors, *Bioresource Technology*, no 60, 1997, s. 59-65.

33. Kasapgil B., Anderson G.K., Ince O.: An investigation into the pretreatment of dairy wastewater prior to aerobic biological treatment, *Water Science and Technology*, no 29, 1994, s. 205-212.
34. Kato M.T., Field J.A., Lettinga G.: The anaerobic treatment of low strength wastewaters in UASB and EGSB reactors, *Wat. Sci. Tech.*, no 36(6-7), 1997, s. 375-382.
35. Kim I., Kim S.-H., Shin H.-S., Jung J.-Y.: Lipid degradation in a two-phase anaerobic SBR and Upflow Anaerobic Sludge Blanket, *Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC 2006*, s. 2576-2592.
36. Klimiuk E., Łebkowska M.: *Biotechnologia w ochronie środowiska*, PWN, Warszawa 2005.
37. Lacalle M.L., Villaverde S., Fdz-Polanco F., Garcia-Encina P.A.: Combined anaerobic/aerobic (UASB + UBAF) system for organic matter and nitrogen removal from a high strength industrial wastewater, *Wat. Sci. Tech.*, no 44(4), 2001, s. 255-262.
38. Li J., Zuo J.E., Xing W.: Performance and microbial characteristics of an EGSB reactor treating brewery wastewater under 20 degrees C, *Huan Jing Ke Xue*, no 29(4), 2008, s. 990-995.
39. Lin Y., He Y., Meng Z., Yang S.: Anaerobic treatment of wastewater containing methanol in up-flow anaerobic sludge bed (UASB) reactor, *Front. Environ. Sci. Engin. China*, no 2(2), 2008, s. 241-246.
40. Liu Q.S., Liu Y.: Growth kinetics of aerobic granules, [in:] *Wastewater purification, Aerobic granulation in Sequencing Batch Reactors*, Liu Y. (ed.), Taylor&Francis Group CRC Press, Florida 2008.
41. Łuczyszyn J., Miąsik M., Tomaszek J.A.: Wykorzystanie granulowanego tlenowego osadu czynnego w procesach oczyszczania ścieków, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej*, z. 58(4/11), 2011, s. 189-201.
42. Masłoń A., Tomaszek J.A.: Zastosowanie sekwencyjnych reaktorów porcjowych do oczyszczania ścieków przemysłowych, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej*, z. 58(4/11), 2011, s. 215-246.
43. Massé D.I., Massé L.: The effect of temperature on slaughterhouse wastewater treatment in anaerobic sequencing batch reactors, *Bioresource Technology*, no 76, 2001, s. 91-98.
44. Materiały informacyjne firmy Veolia Water Systems.
45. Miksch K.: Zastosowanie biotechnologii w oczyszczaniu wody, ścieków, gruntów i gazów oraz utylizacji odpadów, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, nr 60, III Kongres Inżynierii Środowiska. Polska Inżynieria Środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej, t. 3, Lublin 2009, s. 71-91.
46. Miksch K., Sikora J.: *Biotechnologia ścieków*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa 2010.
47. Mockaitis G., Ratusznei S.M., Rodrigues J.A.D., Zaiat M., Foresti E.: Anaerobic whey treatment by a stirred Sequencing Batch Reactor (ASBR): Effects of organic loading and supplemented alkalinity, *Journal of Environmental Management*, no 79, 2006, s. 198-206.
48. Ñunez L.A., Martínez B.: Anaerobic treatment of slaughterhouse wastewater in an Expanded Granular Sludge Bed (EGSB) reactor, *Wat. Sci. Tech.*, no 40(8), 1999, s. 99-106.

49. Omil F., Garrido J.M., Arrojo B., Mendez R.: Anaerobic filter reactor performance for the treatment of complex dairy wastewater at industrial scale, *Water Research*, no 37, 2003, s. 4099-4108.
50. Ong S.A., Toorisaka E., Hirata M., Hano T.: Decolorization of azo dye (Orange II) in a sequential UASB-SBR system, *Separation and Purification Technology*, no 42, 2005, s. 297-302.
51. Oz N.A., Ince O., Ince B.K., Akarsubasi A.T., Eyice O.: Microbial population dynamics in an anaerobic CSTR treating a chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater, *J. Environ. Sci. Health A Tox Hazard Subst. Environ. Eng.*, no 38(10), 2003, s. 2029-2042.
52. Qin L., Liu Y., Tay J.H.: Effect of settling time on Aerobic Granulation in Sequencing Batch Reactor, *Biochemical Engineering Journal*, no 21, 1, 2004, s. 47-52.
53. Patel C., Madamwar D.: Biomethanation of salty cheese whey using an Anaerobic Rotating Biological Contact Reactor, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, no 83(5), 1997, s. 502-504.
54. Plichta I.: Optymalność wykorzystania procesów beztlenowych w oczyszczaniu ścieków, *Forum Eksploatatora*, no 3, 2008, s. 71-73.
55. Rajeshwari K.V., Balakrishnan M., Kansal A., Lata K., Kishore V.: State of the art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, no 4, 2000, s. 135-156.
56. Rodriguez J.A., Pena M.R., Manzi V.: Application of an innovative methodology to improve the starting-up of UASB reactors treating domestic sewage, *Wat. Sci. Tech.*, no 44(4), 2001, s. 295-303.
57. Sadecka Z.: *Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków*, Wydaw. Seidel-Przywecki, Warszawa 2010.
58. Sayed S.K.I.A., Fergala M.A.A.: Two stage of UASB concept for treatment of domestic sewage including sludge stabilization process, *Water Science and Technology*, no 32, 1995, s. 55-63.
59. Sheli C., Moletta R.: Anaerobic treatment of vinasses by sequentially mixed moving bed biofilm reactor, *Wat. Sci. Tech.*, no 56(2), 2007, s. 1-7.
60. Sun H., Yang Q., Peng Y., Shi X., Wang S., Zhang S.: Advanced landfill leachate treatment using a twostage UASBSBR system at low temperature. *Journal of Environmental Sciences*, no 22(4), 2010, s. 481-485.
61. Sunil S.A., Duu-Jong L., Kuan-Yeow S., Joo-Hwa T.: Aerobic granular sludge: Recent advances, *Biotechnology Advances*, no 26, 2008, s. 411-423.
62. Tang N.H., Torres C.L., Speece R.E.: Treatment of low strength domestic wastewater by using upflow anaerobic sludge blanket process, *Proc. of the 50th Purdue Industrial Waste Conference*, Chelsea, Michigan 1995.
63. Tay J.H., Liu Q.S., Liu Y.: The effects of shear force on the formation, structure and metabolism of aerobic granules, *Applied Microbiology and Biotechnology*, no 57, 2001, s. 1-2, 227-233.
64. Tilche A., Bortone G., Forner G., Indulti M., Stante L., Tesini O.: Combination of anaerobic digestion and denitrification in a hybrid upflow anaerobic filter integrated in a nutrient removal treatment plant, *Wat. Sci. Tech.*, no 30(12), 1994, s. 405-414.

65. Tripathi C.S., Allen D.G.: Comparison of mesophilic and thermophilic aerobic biological treatment in sequencing batch reactors treating bleached kraft pulp mill effluent, *Water Research*, no 33(3), 1999, s. 836-846.
66. Usmani S.Q., Sabir S., Farooqui I.H., Ahmad A.: Biodegradation of phenols and p-cresol by sequential batch reactor proc., *International Conference on Environmental Research and Technology*, no 10, 2008, s. 906-910.
67. Venugopalan V.P., Nancharaiah Y.V., Mohan T.V.K., Narasimhan S.V.: Biogranulation: self-immobilised microbial consortia for high performance liquid waste remediation, *Barc Newsletter*, no 254, 2005, s. 1-7.
68. Vinas M., Martinez J., Baselli B.: Advantages of anaerobic reactor for TMC wastewater with separated acidogenic and methanogenic stages, *Environ. Technol.*, no 14, 1993, s. 995-1000.
69. Zaiat M., Rodrigues J.A.D., Ratusznei S.M., de Camargo E.F.M., Borzani W.: Anaerobic sequencing batch reactors for wastewater treatment: a developing technology, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, no 55, 2001, s. 29-35.
70. Zhou H., Chen J.: Start-up of EGSB reactor for treatment of wastewater containing pentachlorophenol, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 36, no 10, 2003, s. 1152-1155.
71. Zhu G., Liu C., Xu G., Li J., Gao Y., Chen L., Liu H.: Simultaneous biohydrogen production and wastewater treatment in Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR) using beet sugar wastewater, *Proc. ICEET '09. Proc. of the 2009 International Conference on Energy and Environment Technology*, vol. 2, 2009, s. 737-740.

## ANAEROBIC WASTEWATER TREATMENT

### Abstract

Issues anaerobic wastewater treatment and classification of anaerobic reactors used for wastewater treatment was presented in this paper. Also performed a literature review on the state of studies on wastewater treatment in anaerobic conditions.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*



Joanna ŁUCZYSZYN  
Małgorzata MIĄSIK  
Janusz A. TOMASZEK  
Politechnika Rzeszowska

## WYKORZYSTANIE GRANULOWANEGO TLENOWEGO OSADU CZYNNEGO W PROCESACH OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW

W pracy dokonano przeglądu piśmiennictwa z zakresu nowej technologii wykorzystującej granulowany osad czynny do intensyfikacji procesu oczyszczania ścieków. Główną uwagę zwrócono na proces realizowany w warunkach aerobowych, ponieważ pozostaje on nadal w sferze intensywnych badań. Systemy SBR wykorzystujące osad czynny (*Granular Sequencing Batch Reactor*) mają wiele zalet, które wynikają z właściwości granul. Tlenowe granule cechuje regularny, gładki i prawie okrągły kształt, gęsta i mocna struktura mikroorganizmów, znakomita zdolność do sedimentacji, wysoka retencja biomasy, odporność na wysokie i zmienne ładunki zanieczyszczeń organicznych oraz tolerowanie substancji toksycznych. W reaktorach porcjowych z biomasą granulowaną możliwe jest usuwanie ze ścieków związków azotu w procesach nitrifikacji i denitrifikacji, symultanicznej nitrifikacji i denitrifikacji, deamonifikacji i *Anammox*. Technologia wykorzystująca tlenową biomasę granulowaną znajduje również zastosowanie w usuwaniu związków fosforu w procesie biologicznej defosfatacji i denitrifikacji defosfatacyjnej, jednak są to procesy słabo poznane.

### 1. Wprowadzenie

Zbyt duże i często zróżnicowane ładunki zanieczyszczeń w ściekach surowych utrudniają uzyskanie wymaganego stopnia usuwania zanieczyszczeń w procesach biologicznego oczyszczania metodą osadu czynnego. Badania nad usprawnieniem tej technologii doprowadziły do opracowania metody wykorzystującej osad czynny granulowany. Stanowią go mikroorganizmy skupione w zwartą kulistą biomasę [11, 22]. Proces realizowany jest w sekwencyjnych reaktorach porcjowych i może zachodzić w warunkach aerobowych lub anaerobowych.

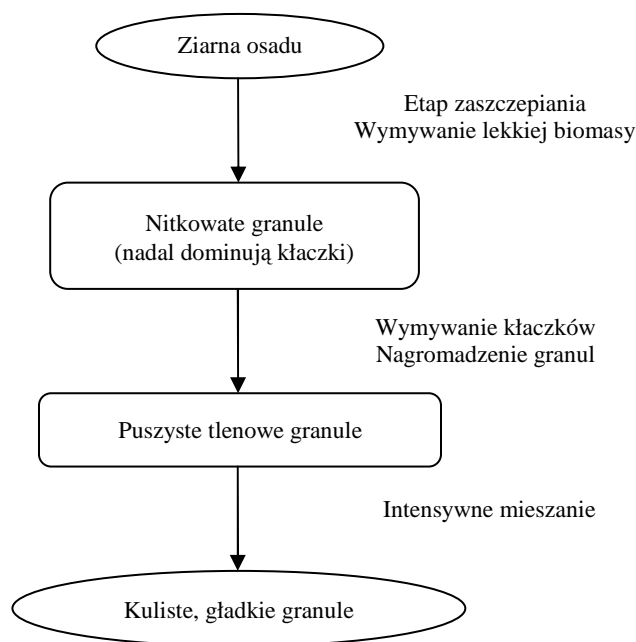
Beztlenowa metoda oczyszczania ścieków osadem granulowanym ma wiele rozwiązań technologicznych i jest stosowana głównie do oczyszczania ścieków przemysłowych. Na świecie znanych jest kilkaset instalacji Anubix-B. Znane są też rozwiązania z biowłókninami typu Clartec, technologia AeroMem oraz reak-

tory Methavor. Tlenowa metoda oczyszczania ścieków osadem granulowanym pozostaje nadal w sferze badań.

## 2. Biogranulacja

Biogranulacja jest procesem, w którym mikroorganizmy skupiają się w kulistą zwartą biomasę. Granule są gęstymi i zwartymi agregatami, składającymi się z różnych mikroorganizmów skupionych we wspólnej polimerowej matrycy. Rozwój granul następuje w wyniku zdolności bakterii do autoagregacji i współagregacji. Proces ten z powodzeniem można prowadzić w tlenowych i beztlenowych warunkach środowiskowych [44].

Proces biogranulacji, z uwzględnieniem warunków, w jakich jest prowadzony, zależy od różnych czynników. Proces granulacji w warunkach beztlenowych zależy głównie od kompozycji podłoża i wielkości obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń organicznych. Dotychczasowe badania nad biogranulacją w warunkach tlenowych wykazały, że na proces ten wpływa: charakterystyka substratów organicznych, wielkość obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń organicznych, charakterystyka nasion osadu, konstrukcja reaktora, czas sedimentacji, intensywność napowietrzania [4, 35]. Na podstawie dotychczasowych badań nad przebiegiem tlenowej granulacji można wnioskować, że dojrzałe tlenowe

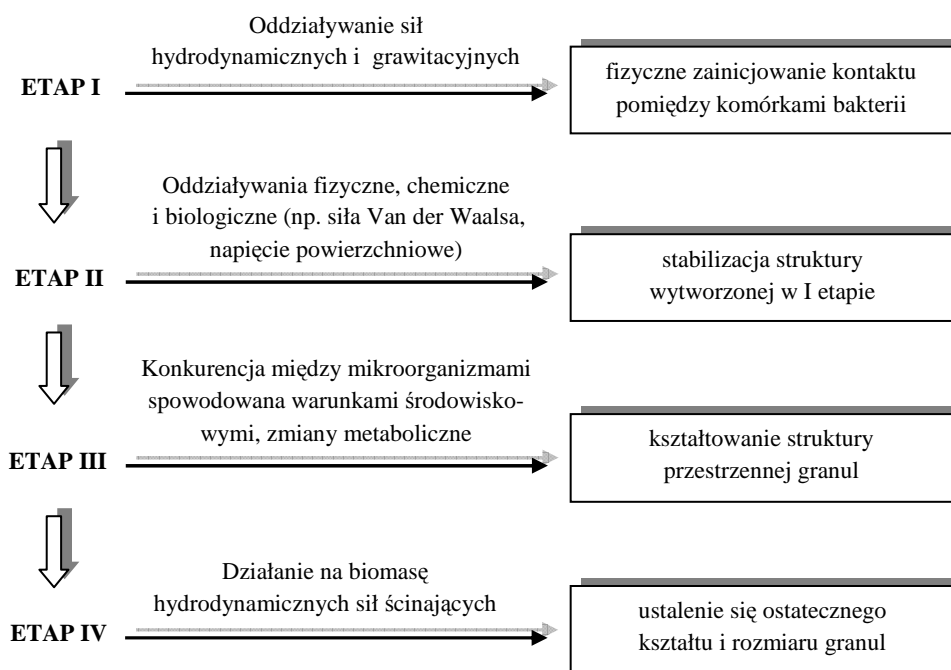


Rys. 1. Proces tworzenia tlenowych granul, na podstawie [17]

granule – mimo niewielkiej różnicy w morfologii kłaczków osadu i czasu granulacji – powstają w trzech etapach: aklimatyzacji, granulacji i dojrzewania [17].

Etterer i Wilderer [17] w badaniach nad tlenową granulacją wyróżnili trzy główne fazy w procesie tworzenia granul (rys. 1.). Z badań tych wynika, że podczas okresu rozruchu, przy zachowaniu krótkiego czasu sedimentacji, biomasa w reaktorze ulega wymywaniu. Po dziesiątym dniu badań pojawiły się nitkowate granule, jednak w reaktorze nadal dominował osad w postaci kłaczków. Po czwartym tygodniu od zaszczepienia biomasa w reaktorze składała się głównie z tlenowych granul. Poprzez napowietrzanie uzyskano intensywne mieszanie osadu w reaktorze, zapewniające odpowiednią hydrodynamiczną siłę ścinającą, która przyczyniała się do utworzenia gładkiej powierzchni granul [17].

Liu i Tay [24] przedstawili czterostopniowy model granulacji osadu czynnego w systemach tlenowych. Na podstawie przeprowadzonych badań autorzy określili, co jest wynikiem kolejnych etapów procesu granulacji (np. fizyczne zainicjowanie kontaktu pomiędzy komórkami bakterii) oraz co je warunkuje (np. oddziaływanie sił). Model formowania się granul tlenowych przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Model formowania się granul tlenowych, na podstawie [24]

### 3. Beztlenowy osad granulowany

Granule beztlenowe są stosunkowo powszechnie stosowane w reaktorach UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*). Idea reaktorów typu UASB oparta jest na hodowli, którą stanowią mikroorganizmy beztlenowe zdolne do tworzenia biogranul. Granule powstające w UASB zawierają głównie dwie grupy mikroorganizmów. Pierwszą grupę stanowią mikroorganizmy wydzielające wodór w procesie utleniania kwasów organicznych do octanu, drugą zaś metanogeny utleniające wodór. Zespoły tych mikroorganizmów tworzą upakowany biofilm, który efektywnie usuwa zanieczyszczenia organiczne zawarte w ściekach [8]. Struktura biofilmu technologii granulacji beztlenowej jest bezpośrednio zależna od charakterystyki ścieków i obciążenia reaktora ładunkiem zanieczyszczeń [4].

Jednakże układy, których działanie oparte jest na beztlenowym osadzie granulowanym, posiadają kilka zasadniczych wad:

- wymagają długiego okresu rozruchu (od 2 do 4 miesięcy),
- wymagają stosunkowo wysokiej temperatury pracy układu (30-35°C),
- nie znajdują zastosowania w oczyszczaniu ścieków o niskim stężeniu,
- nie nadają się do usuwania ze ścieków związków azotu i fosforu [44].

Badania procesu powstawania granul beztlenowych wykazały, że właściwości podłoża (charakterystyka substratów) wpływają na powstawanie i strukturę granul beztlenowych [12, 50]. Przykładowo nitkowate beztlenowe granule otrzymane na lotnych kwasach tłuszczowych są mechanicznie słabe. Natomiast bardziej stabilne beztlenowe granulki otrzymano, wykorzystując ścieki z przetworstwa buraków cukrowych czy ziemniaków [2].

Innym ważnym parametrem wpływającym na mikroorganizmy granulacji w systemach beztlenowych i charakterystykę beztlenowych granul jest stężenie substratów [9, 19]. Morvai i inni [29] stwierdzili, że odpowiedni rozwój granul beztlenowych w reaktorach UASB wymaga, aby w ściekach dopływających stężenie ChZT wynosiło od 1000 do 3000 mg/dm<sup>3</sup>. W reaktorach, gdzie stężenie ChZT na dopływie wynosiło ok. 500 mg/dm<sup>3</sup>, proces granulacji nie zachodził. Stężenie substratów również bezpośrednio wpływa na strukturę biofilmu – duże obciążenie powierzchni ładunkiem zanieczyszczeń prowadzi do wzrostu średniej grubości biofilmu [22].

### 4. Oczyszczanie ścieków z zastosowaniem tlenowego osadu granulowanego

Procesy beztlenowej granulacji intensywnie badano przez kilkadziesiąt lat, natomiast zagadnienia powstawania i możliwości wykorzystania granulowanego tlenowego osadu czynnego są dopiero poznawane i badane [22]. Działania prowadzące do opracowania metody wykorzystującej tlenową granulację mają na

celu m.in. wyeliminowanie niedogodności wynikających z wad układów beztlenowych [44].

Badania nad tlenową granulacją skoncentrowano przede wszystkim w sekwencyjnych reaktorach porcjowych (SBR). Proces granulacji wymaga dostosowania geometrii reaktora oraz parametrów technologicznych [6, 44]. Na proces tlenowej granulacji wpływają parametry, takie jak: ziarna osadu, skład ścieków, konstrukcja reaktora (wysoki stosunek wysokości do średnicy), oraz parametry procesu (pH, temperatura, czas cyklu) [24, 35, 42].

Rozwój granул wspomaga odpowiednia eksploatacja reaktora: cykliczne zasilanie ściekami, głodzenie granул osadu, duża siła ścinająca, krótki czas sedymentacji, zapewnienie burzliwego przepływu cieczy w reaktorze oraz utrzymanie wysokiego obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń organicznych [6, 25, 32, 35, 36, 42]. Porównanie najważniejszych parametrów, tj. czasu wypracowania układu, stężenia osadu czynnego, wielkości obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń, stężenia ChZT na odpływie oraz przyrostu biomasy w technologiach, których praca oparta jest na osadzie czynnym, beztlenowych granulach i tlenowych granulach, pozwala na stwierdzenie, że technologia osadu granulowanego w systemach tlenowych jest rozwiązaniem obiecującym oraz konkurencyjnym wobec układów z konwencjonalnym osadem czynnym (tab. 1.).

Tabela 1. Charakterystyka kinetyki osadu czynnego, beztlenowych granул i granул tlenowych, na podstawie [22]

Parametr	Osad czynny	Beztlenowe granule z UASB	Tlenowe granule z SBR
Czas wypracowania układu	kilka tygodni	3 miesiące	kilka dni
Stężenie osadu czynnego [g/l]	1-2	15-25	8
Wielkość obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń [g ChZT/l · d]	0,5-1	10	4
Stężenie ChZT na odpływie [mg/l]	<40	>100	<30
Przyrost biomasy [mg s.m.o./mg ChZT]	0,25-0,4	0,04-0,10	0,1927-0,2022

Tlenowe granule cechuje regularny, gładki i prawie okrągły kształt, gęsta i mocna struktura mikroorganizmów, znakomita zdolność do sedymentacji, wysoka retencja biomasy, odporność na wysokie i zmienne ładunki zanieczyszczeń organicznych oraz tolerancja na substancje toksyczne [14, 25, 34, 35, 39, 44, 48]. W tabeli 2. porównano granulowany osad czynny z konwencjonalnym osadem czynnym, uwzględniając m.in. kształt granул, strukturę morfologiczną, zdolność do sedymentacji oraz odporność na obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń.

Tabela 2. Charakterystyka konwencjonalnego i granulowanego osadu czynnego, na podstawie [31]

Cecha	Konwencjonalny osad czynny	Granulowany osad czynny
Kształt	nieregularny, puszysty	regularna, wyraźna powierzchnia zewnętrzna
Struktura morfologiczna	luźna	gęsta, zwarta
Zdolność do sedimentacji	niska	dobra
Retencja biomasy	niska	wysoka
Odporność na obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń organicznych	mniejsza zdolność do wytrzymania dużych wahań obciążeń zanieczyszczeniami organicznymi	odporność na wytrzymywanie wysokich obciążeń zanieczyszczeniami organicznymi

W większości prowadzonych prac z tlenowym osadem granulowanym stosowano ścieki syntetyczne. Prace te koncentrowano przede wszystkim na badaniu powstawania/tworzenia się granul oraz określeniu czasu, w jakim się one tworzą i stabilnych warunków do powstawania granulowanej biomasy. Dotychczasowe badania pozwalają wnioskować, że duża powierzchniowa prędkość przepływu powietrza, stosunkowo krótki czas sedimentacji, wysoki stosunek wysokości do średnicy reaktora i optymalne obciążenie organiczne ułatwiają hodowanie zwartych i regularnie okrągłych granul [42].

Tay, Liu i Liu [36] prowadzili badania nad procesem tlenowej granulacji w 2 sekwencyjnych reaktorach, z których jeden zasilany był ściekami, gdzie źródłem węgla organicznego był octan, natomiast w drugim glukoza. Ich badania wykazały, że już po tygodniu działania układu badawczego zaczęły się tworzyć skupiska mikroorganizmów, które charakteryzowały się bardziej zwartą i gęstą strukturą niż nasiona osadu. Dojrzałe granulki osadu uzyskali po 3 tygodniach trwania procesu i charakteryzowały się one regularną i jednorodną morfologią. Granule, dla których źródłem węgla był octan, charakteryzowały się zwartą strukturą wewnętrzną. Nie zaobserwowali oni znacznych różnic w formie rozwoju granul osadów w obydwu reaktorach – zasilanym glukozą i octanem, co pozwoliło wnioskować, że źródło węgla ma nieznaczny wpływ na formowanie tlenowych granul w sekwencyjnych reaktorach porcjowych (tab. 3).

Tabela 3. Charakterystyka dojrzałych granul tlenowych przy zastosowaniu dwóch różnych źródeł węgla organicznego, na podstawie [22]

Parametr	Źródło węgla	
	glukoza	octan
Średnia [mm]	2,4 ( $\pm 0,71$ )	1,1 ( $\pm 0,43$ )
Współczynnik kształtu	0,79 ( $\pm 0,06$ )	0,73 ( $\pm 0,04$ )
Indeks objętości osadu [ml/g]	51-85	50-80
Prędkość sedimentacji [m/h]	35 ( $\pm 8,5$ )	30 ( $\pm 7,1$ )
Wytrzymałość granul [%]	98 ( $\pm 0,9$ )	97 ( $\pm 1,2$ )
Gęstość biomasy [g/l]	41,1 ( $\pm 6,9$ )	32,2 ( $\pm 9,1$ )
Hydrofobowość [%]	68 ( $\pm 3,9$ )	73 ( $\pm 5,3$ )

Autorzy prac [13, 30] podają, że granule hodowane na octanie sodu miały zwartą i regularną strukturę, granule hodowane zaś na glukozie wykazywały luźną strukturę. W dotychczasowych badaniach do wyhodowania i uprawy granul jako substraty wykorzystywano m.in. glukozę, octan, fenol, skrobię, etanol, melasę, sacharozę i inne komponenty ścieków syntetycznych. Granule hodowano również na ściekach rzeczywistych [35]. Wpływ źródła substratu na proces formowania osadu granulowanego przedstawiono w tab. 4.

Liu i Tay [23] wykazali, że szybkość wzrostu mikroorganizmów w granulach tlenowych uwarunkowana jest długością czasu cyklu w reaktorze. Zmiana czasu cyklu z 1,5 do 8 h spowodowała spadek szybkości wzrostu biomasy granul osadu z 0,266 do 0,031 d<sup>-1</sup> (czas podwojenia) w powiązaniu ze spadkiem przyrostu biomasy z 0,316 do 0,063 g s.m./g ChZT. Granule otrzymane w reaktorze o 1,5 h czasie cyklu były większe, podczas gdy granule z 4-godzinnego cyklu były bardziej zwarte. Zauważono, że wprowadzanie optymalnego czasu głodzenia udoskonala proces kształtowania i stabilizacji granul.

Wielkość obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń organicznych wpływa na strukturę, kształt i rozmiar granulowanego osadu [30]. Liu i inni [26] zaobserwowali wzrost średnicy granul z 1,6 do 1,9 mm przy wzroście obciążenia reaktora z 3 do 9 kg ChZT/m<sup>3</sup> · d. Jednak stopniowy wzrost średnicy granul, w wyniku zwiększania ładunku związków organicznych w ściekach zasilających reaktor, powodował obniżenie gęstości granul i zmniejszał ich wytrzymałość mechaniczną. Natomiast Zheng i inni [53] wykazali, że przy obciążeniu ładunkiem zanieczyszczeń organicznych ok. 6,0 kg ChZT/m<sup>3</sup> · d następowało zagęszczanie tlenowych granul, jednak traciły one stopniowo swoją stabilność w wyniku rozwoju bakterii nitkowatych. Wpływ obciążenia reaktora na proces formowania granul i ich właściwości przedstawiono w tab. 4.

Formowanie się granul w systemach tlenowych w znacznym stopniu zależy od czasu sedymentacji w reaktorze. Autorzy prac [13, 32] podają, że przy 5-minutowym czasie sedymentacji biomasa w reaktorze składała się w 100% z granul. Dłuższy czas sedymentacji spowodował spadek udziału granul (przy czasie sedymentacji 10 i 15 min odpowiednio do 30 i 20%). Pozostałą biomasę w reaktorze stanowił osad kłaczkowaty. Krótki czas sedymentacji powodował zaś wymycie słabo osiadłej biomasy zawieszony i utrzymanie się w układzie tylko osiadłych granul [32, 35].

Powstawanie granul tlenowych uzależnione jest również od intensywności napowietrzania. Przepływ powietrza przez reaktor pobudza mikroorganizmy do wydzielania zewnątrzkomórkowych polimerów, które stanowią element szkieletu granul. Doprowadzane powietrze powoduje intensywne mieszanie ścieków oraz wytworzenie hydrodynamicznej siły ścinającej, która efektywnie oddziałuje na mikroorganizmy granulacji w warunkach tlenowych [13, 49]. Adav i inni [1] porównali proces tlenowej granulacji w 3 reaktorach zasilanych ściekami fenolowymi i napowietrzanych z różną intensywnością od 1 do 3 l/min. Przy niskim

napowietrzaniu (1 l/min) granule nie były formowane. Doprowadzenie powietrza do reaktora w ilości 3 l/min wpłynęło na wykształcenie się dojrzałych i stabilnych granul o średnicy 1-1,5 mm. Przy pośredniej intensywności 2 l/min uzyskano granule o rozmiarze 3-3,5 mm. Tay, Liu i Liu [36] zaobserwowali dojrzałe granule przy prędkości przepływu powietrza 1,2 cm/s. Z kolei Beun i inni [6] podają, że wytworzenie gładkich, zwartych i odpornych na działanie czynników mechanicznych granul nastąpiło przy intensywności przepływu powietrza 4,1 m/s, a przy przepływie od 1,4 do 2 m/s proces granulacji nie nastąpił.

Tabela 4. Wpływ przykładowych czynników na formowanie tlenowego granulowanego osadu czynnego, na podstawie [39]

Autor	Źródło substratu	Obciążenie [kg/m <sup>3</sup> · d]	Średnica granul [mm]	Indeks objętości osadu [cm <sup>3</sup> /g]	Typ reaktora	Czas tworzenia się granul
Beun i inni [7]	octan	2,5	2,5	-	SBAR	63 dni
Linlin i inni [21]	octan	-	1,2	30-40	SBR	50 dni
Tay i inni [37]	octan	6	0,33-0,39	46-62	SBR	21 dni
Etterer i Wilderer [17]	aceton, glukoza, pepton	3,6	1,1-6,5	-	SBR	56 dni
Yang i inni [51]	etanol	-	0,4-1,9	-	SBR	40 dni
Wang i inni [48]	glukoza	4,8	6-9	40	SBR	67 dni
McSwain i inni [27]	glukoza i pepton	2,4	-	46-114	SBR	120 dni
Morgenroth i inni [28]	melasa	2,9	2,35	-	SBR	40 dni
Jiang i inni [20]	fenol	2,5	-	40-65	SBR	-
De Kreuk i inni [25]	octan sodu	1,2-1,6	1,2	12-15	SBAR	48 dni
Tsuneda i inni [41]	amoniak	16,7	0,8-1,5	-	AUFB	100 dni
Thanh i inni [38]	glukoza	2,5-30	0,5-4	18-35	SBAR	4 tygodnie

W całym toku badań nad granulowanym osadem tlenowym prowadzono również prace, w których skupiono się na określeniu stabilności i skuteczności usuwania nutrientów w różnych warunkach eksploatacyjnych oraz potencjalnego zastosowania granul do usuwania związków toksycznych. Dotychczasowe badania wykazały, że granulowany osad czynny znajduje zastosowanie w zintegrowanym usuwaniu C, N i P ze ścieków oraz w prowadzeniu symultanicznej nitry-



fikacji/denitryfikacji (SND) [5, 6, 10, 16, 33, 48]. Według de Kreuka i innych [16] przy obciążeniu reaktora ładunkiem  $1,9 \text{ kg ChZT/m}^3 \cdot \text{d}$ , stężeniu tlenu rozpuszczonego  $2,0 \text{ g O}_2/\text{m}^3$  oraz wielkości ziaren  $1,2\text{-}1,4 \text{ mm}$  można osiągnąć wysoko efektywne usunięcie azotu i fosforu ze ścieków. Arrojo i inni [3] obsługiwali dwa reaktory, które były zasilane ściekami przemysłowymi produkowanymi w laboratorium do analizy produktów mleczarskich (całkowite ChZT wynosiło  $1500\text{-}3000 \text{ mg/l}$ , rozpuszczalne ChZT  $300\text{-}1500 \text{ mg/l}$ , azot całkowity –  $50\text{-}200 \text{ mg/l}$ ). Autorzy stosowali wielkość obciążenia organicznego i azotem do  $7 \text{ g ChZT/l-d}$  i  $0,7 \text{ gN/l-d}$ . Uzyskane skuteczności usunięcia to  $80\%$ . Cassidy i Belia [10] uzyskali  $98\%$  skuteczność usuwania ChZT i P, a dla azotu i VSS (lotne zawiesiny organiczne) ponad  $97\%$  w reaktorze z granulami zasilanymi ściekami z ubojni (całkowite ChZT wynosiło  $7685 \text{ mg/l}$ , rozpuszczalne ChZT –  $5163 \text{ mg/l}$ , TKN –  $1057 \text{ mg/l}$  i VSS –  $1520 \text{ mg/l}$ ). Aby uzyskać tak wysoki procent usunięcia, Cassidy i Belia obsługiwali reaktor na poziomie  $405\%$  nasycenia tlenem rozpuszczonym. Jest to optymalna wartość przewidywana przez Beun i innych [5] dla usunięcia N. Wprowadzali oni także beztlenowe okresy karmienia, które przyczyniły się do utrzymania stabilności granul, gdy stężenie rozpuszczonego tlenu było ograniczone. Figueroa i inni [18] oczyszczali ścieki z przemysłu konserw rybnych. Zastosowanie wielkości obciążenia zanieczyszczeniami organicznymi do  $1,72 \text{ kg ChZT/m}^3 \cdot \text{d}$  w pełni wyczerpało materię organiczną. Azot amonowy został usunięty przez nitryfikację-denitryfikację do  $40\%$  w przypadku wielkości obciążenia  $0,18 \text{ kg N/ m}^3 \cdot \text{d}$ . Powstanie dojrzałych tlenowych granul miało miejsce po 75 dniach pracy.

## 5. Podsumowanie

Systemy SBR wykorzystujące granulowany osad czynny (*Granular Sequencing Batch Reactor*) mają wiele zalet wynikających z wymienionych właściwości granul. Stabilność i elastyczność tych systemów pozwala na dostosowanie ich pracy do zmiennych warunków, co wynika z odporności granul na zmienne ładunki zanieczyszczeń. Koszt działania oczyszczalni ścieków z granulowaną biomasą może być obniżony co najmniej o  $20\%$ , powierzchnie zaś niektórych obiektów oczyszczalni nawet o  $75\%$  – w odniesieniu do układów z konwencjonalnym osadem czynnym [14, 40].

Dotychczasowe badania wykazały, że granule uzyskiwane w reaktorach porcjowych z biomasą granulowaną GSBP (*Granular Sequencing Batch Reactor*) posiadają zróżnicowaną strukturę, w której rozwijają się mikroorganizmy heterotroficzne (w warstwie wewnętrznej) oraz autotroficzne (środkowej i zewnętrznej). W tlenowych granulach osadu panują sprzyjające warunki dla obecności organizmów PAO i denitryfikacyjnych DNPAOs [14, 52]. Możliwe jest więc usuwanie ze ścieków związków azotu poprzez nitryfikację i denitryfikację,

symultaniczną nityfikację i denityfikację, deamonifikację i proces *Anammox* oraz związków fosforu, zarówno w procesie biologicznej defosfatacji, jak również w procesie denityfikacji defosfatacyjnej [43, 45-47, 52].

### Literatura

1. Adav S.S., Lee D.J., Lai J.Y.: Effects of aeration intensity on formation of phenol-fed aerobic granules and extracellular polymeric substances, *Applied Microbiology and Biotechnology*, no 77, 2007, s. 82-175.
2. Adebowale O., Kiff R.: Operational trends in UASB reactor bed stability and during initiation of granulation, *Proc. of the Fifth International Symposium on anaerobic digestion*, Bologna, Italy, May 22–26 1988, s. 99-103.
3. Arrojo B., Mosquera-Corral A., Garrido J.M., Méndez R.: Aerobic granulation with industrial wastewater in sequencing batch reactors, *Water Research*, no 38, 2004, s. 3389-3399.
4. Barbusiński K.: Beztlenowe oczyszczanie ścieków z wykorzystaniem granulowanego osadu czynnego, IV Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Przedsiębiorstwa wodociągowo-kanalizacyjne w dobie współczesnych problemów”, Szczyrk 2009, s. 231-243.
5. Beun J.J., Heijnen J.J., van Loosdrecht M.C.M.: N-removal in a granular sludge sequencing batch air reactor, *Biotechnology and Bioengineering*, no 75, 2001, s. 82-92.
6. Beun J.J., Hendriks A., van Loosdrecht M.C.M., Morgenroth E., Wilderer P.A., Heijnen J.J.: Aerobic granulation in a sequencing batch reactor, *Water Research*, no 33, 10, 1999, s. 2283-2290.
7. Beun J.J., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J.: Aerobic granulation in a sequencing batch airlift reactor, *Water Research*, no 36, 2002, s. 702-712.
8. Błaszczak M.K.: Mikroorganizmy w ochronie środowiska, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa 2009.
9. Campos C.M.M., Anderson G.K.: The effect of the liquid upflow velocity and the substrate concentration on the start-up and steady-state periods of lab-scale UASB reactors, *Water Science Technology*, no 25, 1992, s. 41-50.
10. Cassidy D.P., Belia E.: Nitrogen and phosphorus removal from an abattoir wastewater in a SBR with aerobic granular sludge, *Water Research*, no 39, 19, 2005, s. 4817-4823.
11. Coma M., Puig S., Serón N., Balaguer M.D., Colprim J.: Granular sludge development at different exchange ratios for nutrient removal, 2nd IWA Specialized Conference Nutrient Management in Wastewater Treatment Processes, Kraków 6-9th of September 2009.
12. Chen J., Lun S.: Study on mechanism of anaerobic sludge granulation in UASB reactors, *Water Science Technolgy*, no 28, 1993, s. 171-178.
13. Cydzik-Kwiatkowska A., Wojnowska-Baryła I.: Technologia granulowanego osadu czynnego w oczyszczaniu ścieków w warunkach tlenowych, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, nr 5, 2008, s. 23-26.
14. De Kreuk M.K., Bruin L.M.M., van Loosdrecht M.C.M.: Aerobic granular sludge: from idea to pilot plant, *Granules 2004. IWA workshop aerobic granular sludge*, Technical University of Munich, 26-28 September 2004.

15. De Kreuk M.K., Pronk M., van Loosdrecht M.C.M.: Formation of aerobic granules and conversion processes in an Aerobic Granular Sludge Reactor at moderate temperature, *Water Research*, no 39, 2005, s. 4476-4484.
16. De Kreuk M.K., Picioreanu C., Hosseini M., Xavier J.B., van Loosdrecht M.C.M.: Kinetic model of a granular sludge SBR – Influences on nutrient removal, *Biotechnology and Bioengineering*, no 97, 4, 2007, s. 801-815.
17. Etterer T., Wilderer P.A.: Generation and properties of aerobic granular sludge, *Water Science and Technology*, no 43 (3), 2001, 19-26.
18. Figueroa M., Mosquera-Corral A., Campos J.L., Méndez R.: Treatment of saline wastewater in SBR aerobic granular reactors, *Water Science and Technology*, no 58 (2), 2008, s. 479-485.
19. Hulshoff Pol L.W., Heijnenkamp K., Lettinga G.: The selection pressure as a driving force behind the granulation of anaerobic sludge, [in:] *Granular anaerobic sludge: Microbiology and technology*, G. Lettinga, A.J.B. Zehnder, J.T.C. Grotenhuis and L.W. Hulshoff, Wageningen, Netherlands 1988, s. 153-161.
20. Jiang H.L., Tay J.H., Tay S.T.L.: Changes in structure, activity and metabolism of aerobic granules as a microbial response to high phenol loading, *Applied Microbiology and Biotechnology*, no 63, 2004, s. 602-608.
21. Linlin H., Jianlong W., Xianghua W., Yi Q.: The Formation and characteristics of aerobic granules in Sequencing Batch Reactor (SBR) by seeding anaerobic granules, *Process Biochemistry*, no 40, 2005, s. 1-7.
22. Liu Y.: *Wastewater purification aerobic granulation in Sequencing Batch Reactors*, CRC/Taylor & Francis, Florida 2008.
23. Liu Y., Tay J.H.: Influence of cycle time on kinetic behaviors of steady-state aerobic granules in sequencing batch reactors, *Enzyme and Microbial Technology*, no 41, 2007, s. 22-516.
24. Liu Y., Tay J.H.: State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment, *Biotechnology Advances*, no 22, 7, 2004, s. 533-563.
25. Liu Y., Tay J.H.: The essential role of hydrodynamic shear force in the formation of biofilm and granulation sludge, *Water Research*, no 36, 2002, s. 1653-1665.
26. Liu Y., Lin Y.M., Yang S.F., Tay J.H.: A balanced model for biofilms developed at different growth and detachment forces, *Process Biochemistry*, no 38, 2003, s. 1761-1765.
27. McSwain B.S., Irvine R.L., Wilderer P.A.: The influence of settling time on the formation of aerobic granules, *Water Science and Technology*, no 50, 2004, s. 195-202.
28. Morgenroth E., Sherden T., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J., Wilderer A.: Rapid communication: Aerobic granular sludge in a Sequencing Batch Reactor, *Water Research*, no 31, 1997, s. 3191-3194.
29. Morvai L., Mihaltz P., Czako L., Peterfy M., Hollo J.: The influence of organic load on granular sludge development in an acetate-fed system, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, no 33, 1990, s. 463-468.
30. Moy B.Y., Tay J.H., Toh S.K., Liu Y., Tay S.T.: High organic loading influences the physical characteristics of aerobic sludge granules, *Letters in Applied Microbiology*, no 34(6), 2002, s. 407-412.

31. Nguyen D.M.: Treatment of high-strength organic wastewater using an aerobic granular system with baffled membrane bioreactor, Asian Institute of Technology School of Environment, Resources, and Development, Thailand 2006.
32. Qin L., Liu Y., Tay J.H.: Effect of settling time on aerobic granulation in Sequencing Batch Reactor, *Biochemical Engineering Journal*, no 21(1), 2004, s. 47-52.
33. Schwarzenbeck N., Borges J.M., Wilderer P.A.: Treatment of dairy effluents in an aerobic granular sludge Sequencing Batch Reactor, *Applied Microbiology and Biotechnology*, no 66(6), 2005, s. 711-718.
34. Shim H., Yang S.T.: Biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene by a coculture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens* immobilized in a fibrous-bed bioreactor, *Journal of Biotechnology*, no 67(2), 1999, s. 99-112.
35. Sunil S.A., Duu-Jong L., Kuan-Yeow S., Joo-Hwa T.: Aerobic granular sludge: Recent advances. *Biotechnology Advances*, no 26, 2008, s. 411-423.
36. Tay J.H., Liu Q.S., Liu Y.: The effects of shear force on the formation, structure and metabolism of aerobic granules. *Applied Microbiology and Biotechnology*, no 57, 1-2, 2001, s. 227-233.
37. Tay J.H., Liu Q.S., Liu Y.: The effects of upflow air velocity on the structure of aerobic granules cultivated in a Sequencing Batch Reactor, *Water Science and Technology*, no 49, 2004, s. 35-40.
38. Thanh B.X.: Aerobic granulation coupled membrane bioreactor, Asian Institute of Technology's Thesis, no EV-05-5, 2005.
39. Thanh B.X., Visvanathan C., Ben Aim R.: Fouling characterization in aerobic granulation coupled baffled membrane bioreactor, IWA International Conference on Particle Separation, Toulouse, France, 9-11 July 2007.
40. Torregrossa M., Di Bella G., Viviani G., Gnoffo A.: Performances of a Granular Sequencing Batch Reactor (GSBR), *Water Science and Technology*, no 55, 8-9, 2007, s. 125-133.
41. Tsuneda S., Ogiwara M., Ejiri Y., Hirata A.: High-rate nitrification using aerobic granular sludge, *Water Science and Technology*, no 53, 2006, s. 147-154.
42. Usmani S.Q., Sabir S., Farooqui I.H., Ahmad A.: Biodegradation of phenols and p-cresol by Sequential Batch Reactor, *Proc. International Conference on Environmental Research and Technology*, no 10, 2008, s. 906-910.
43. Vazquez-Padin J.R., Figueroa M., Mosquera-Corral A., Campos J.L., Mendez R.: Population dynamics of nitrate oxidizers in nitrifying granules, 2<sup>nd</sup> IWA Specialized Conference "Nutrient Management in Wastewater Treatment Processes", 2009, s. 811-819.
44. Venugopalan V.P., Nancharaiah Y.V., Mohan T.V.K., Narasimhan S.V.: Biogranelation: self-immobilised microbial consortia for high performance liquid waste remediation, *Barc Newsletter*, no 254, 2005, s. 1-7.
45. Volcke E.I.P., Picioreanu C., De Baets B., van Loosdrecht M.C.M.: Controlling autotrophic nitrogen removal in a Granular Sludge Reactor: effect of granule size, 2<sup>nd</sup> IWA Specialized Conference "Nutrient Management in Wastewater Treatment Processes", 2009, s. 367-377.
46. Wan J., Bessiere Y., Sperandio M.: Granular sludge formation and nitrogen removal in sequencing batch airlift reactor at reduced aeration rate: improvement by

- alternating anoxic feast/aerobic famine, 2<sup>nd</sup> IWA Specialized Conference "Nutrient Management in Wastewater Treatment Processes", 2009, s. 145-154.
47. Wang F., Yang F.L., Liu Y.H., Zhang X.W.: Cultivation of aerobic granules for simultaneous nitrification and denitrification by seeding different inoculated sludge. *Journal of Environmental Sciences (China)*, no 17(2), 2005, s. 268-270.
  48. Wang Q., Du G., Chen J.: Aerobic granular sludge cultivated under the selective pressure as a driving force, *Process Biochemistry*, no 39(5), 2004, s. 557-563.
  49. Wojnowska-Baryła I., Cydzik-Kwiatkowska A., Szatkowski M., Gutowski Ł.: Granulacja osadu czynnego w reaktorze SBR, *Biotechnologia*, nr 1(88), 2010, s. 161-169.
  50. Wu W.M.: Technological and microbiological aspects of anaerobic granules, Ph.D. dissertation, East Lansing, Michigan State University, Michigan 1991.
  51. Yang S.F., Liu Y., Tay J.H.: A novel granular sludge Sequencing Batch Reactor for removal of organic and nitrogen from wastewater, *Journal of Biotechnology*, no 106, 2003, s. 77-86.
  52. Yilmaz G., Lemaire R., Keller J., Yuan Z.: Simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal from nutrient-rich industrial wastewater using granular sludge, *Biotechnology and Bioengineering*, no 100(3), 2008, s. 529-541.
  53. Zheng Y., Yu H.Q., Liu S.J., Liu X.Z.: Formation and instability of aerobic granules under high organic loading conditions, *Chemosphere*, no 63, 2006, s. 1791-800.

#### **USE OF AN AEROBIC GRANULAR SLUDGE IN THE WASTEWATER TREATMENT PROCESS**

##### **Abstract**

The paper is a literature review on new technology that uses granular activated sludge to the intensification of wastewater treatment. The main attention was paid to the process carried out in aerobic conditions because it is still in the area of intensive research. SBR system using granular sludge (Sequencing Batch Reactor Granular) have many advantages that arise from the properties of the granules. Aerobic granules are characterized by regular, smooth and nearly round shape, dense and strong microbial structure, excellent setting ability, high biomass retention, resistance to high and volatile organic pollutant loads and tolerance of toxic substances. In the reactors with aerobic granular biomass is possible to remove nitrogen compounds from wastewater by nitrification denitrification, simultaneous nitrification and denitrification, deamonification and *Anammox* process. The technology using aerobic granular biomass is also applicable to the removal of phosphorus compounds in the process of biological dephosphatation and denitrifying dephosphatation, but they are poorly recognized processes.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*

Adam MASŁOŃ  
Politechnika Rzeszowska

## OCENA EFEKTYWNOŚCI WYBRANYCH OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW TYPU SBR W POŁUDNIOWO-WSCHODNIEJ POLSCE

W pracy dokonano oceny efektywności wybranych ścieków z wykorzystaniem sekwencyjnych reaktorów porcjowych zlokalizowanych w południowo-wschodniej Polsce. Opisano zastosowane rozwiązania techniczne i technologiczne oraz dokonano analizy efektywności usuwania zanieczyszczeń ze ścieków w odniesieniu do obowiązujących norm.

### 1. Wprowadzenie

Oczyszczanie ścieków z wykorzystaniem sekwencyjnych reaktorów porcjowych znane jest od wielu lat. Istotą technologii SBR (*Sequencing Batch Reactor*) jest oczyszczanie ścieków metodą osadu czynnego, w której wszystkie operacje technologiczne przebiegają w jednozbiornikowym reaktorze w trybie sekwencyjnym, przy czym odprowadzanie oczyszczonych ścieków następuje w sposób porcjowy (praca porcjowa). Zasada działania reaktora porcjowego SBR oparta jest na okresowym powtarzaniu się następujących po sobie faz tworzących pełny cykl pracy, tj. napełnianie, reakcja (napowietrzanie/mieszanie), sedimentacja, dekantacja i tzw. faza martwa, obejmująca czas pomiędzy końcem dekantacji a początkiem kolejnego napełniania.

W zależności od wymaganego stopnia oczyszczania ścieków dla poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń w systemach porcjowych SBR mogą być realizowane procesy usuwania zawieszin, związków organicznych oraz związków biogennych – azotu i fosforu. Układy porcjowego oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego są konkurencyjne w odniesieniu do systemów przepływowych. Układy takie nie wymagają stosowania osadników wtórnych oraz recyrkulacji wewnętrznej i zewnętrznej osadu czynnego. Dodatkowo w reaktorach porcjowych możliwe jest prowadzenie symultanicznej tlenowej stabilizacji osadu. Systemy SBR są proste w działaniu i dużo bardziej elastyczne niż układy przepływowe osadu czynnego. Oczyszczalnie porcjowego działania wykazują większą elastyczność pracy układu oraz możliwość dokonania szybkich zmian parametrów operacyjnych w zależności od ilości i składu dopływających ścieków, przez

co posiadają wysoką odporność w odniesieniu do nierównomierności dopływu ścieków i zmiennych ładunków zanieczyszczeń [6, 11].

Obecnie coraz częściej stosowane jest oczyszczanie ścieków w systemach porcjowych, zwłaszcza w przypadku małych i średnich przepustowości. Dla terenów wiejskich zasadne jest zastosowanie mechaniczno-biologicznej oczyszczalni z wykorzystaniem reaktorów o działaniu porcjowym, ponieważ na tych terenach nie występuje konieczność usuwania związków biogenych ze ścieków [5]. W latach 90. ubiegłego stulecia w południowo-wschodniej Polsce wybudowano dla małych miast i gmin wiejskich kilkadziesiąt oczyszczalni ścieków, wśród których są również obiekty prowadzące działalność opartą na technologii SBR [1, 10, 12].

W pracy dokonano oceny efektywności wybranych oczyszczalni ścieków z wykorzystaniem sekwencyjnych reaktorów porcjowych zlokalizowanych w południowo-wschodniej Polsce. Opisano zastosowane rozwiązania techniczne i technologiczne oraz dokonano analizy efektywności usuwania zanieczyszczeń ze ścieków w odniesieniu do obowiązujących norm.

## 2. Ogólna charakterystyka analizowanych oczyszczalni ścieków

Analizowane oczyszczalnie ścieków zlokalizowane są na obszarach wiejskich w województwie małopolskim (*M*) oraz podkarpackim (*P*). Zakres przepustowości przedmiotowych obiektów kształtuje się na poziomie 150-725 m<sup>3</sup>/d i 1350-3000 RLM (tab. 1.).

Tabela 1. Charakterystyka analizowanych oczyszczalni ścieków SBR

Lokalizacja oczyszczalni	Gmina	Projektowana przepustowość [m <sup>3</sup> /d]	Obciążenie oczyszczalni [RLM]	Odbiornik ścieków
Rzuchowa	Pleśna ( <i>M</i> )	725,0	3000	Biała Tarnowska
Straszęcin	Żyraków ( <i>P</i> )	450,0	2820	Grabnianka
Lisia Góra	Lisia Góra ( <i>M</i> )	200,0	2000	Czarna
Brzozówka	Lisia Góra ( <i>M</i> )	150,0	1500	Czarna
Stare Żukowice	Lisia Góra ( <i>M</i> )	156,0	1350	Czarna

Mechaniczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków w Rzuchowej została wybudowana w latach 1997-2000 i przeznaczona jest do oczyszczania ścieków docelowo dla 3000 RLM. Projektowana przepustowość wynosi 725 m<sup>3</sup>/d, natomiast obecny dopływ ścieków kształtuje się na poziomie 350 m<sup>3</sup>/d. Odbiornikiem ścieków oczyszczonych jest rzeka Biała Tarnowska w 13 + 750 km, będąca prawobrzeżnym dopływem rzeki Dunajec. Ciąg technologiczny oczyszczalni tworzą kolejno: zbiornik ścieków dowożonych, krata koszowa gęsta z mecha-

nicznym usuwaniem skrutek, pompownia ścieków stanowiąca zbiornik retencyjny dla reaktorów porcjowych oraz trzy reaktory SBR o objętości 200 m<sup>3</sup> każdy. Ponadto w ciągu technologicznym oczyszczalni ścieków znajduje się także zagęszczacz osadu oraz stacja odwadniania osadu typu DRAIMAD.

Oczyszczalnia ścieków komunalnych w Straszęcinie została oddana do eksploatacji w 1992 r. i posiadała przepustowość nominalną na poziomie 120 m<sup>3</sup>/d. W 2002 roku oczyszczalnię w Straszęcinie poddano modernizacji dla docelowego obciążenia 2820 RLM. Obecnie, tj. po przeprowadzonych pracach modernizacyjnych oraz po rozbudowie do docelowej przepustowości 450 m<sup>3</sup>/d, w skład oczyszczalni wchodzi: krata koszowa, przepompownia ścieków surowych oraz trzy niezależne, pracujące z przesunięciem czasowym, ciągi technologiczne, składające się z piaskownika pionowego umieszczonego w zbiorniku retencyjnym oraz reaktora SBR o objętości 150 m<sup>3</sup>. Wyposażenie reaktora porcjowego stanowi ruszt napowietrzający z dyfuzorami drobnopełcherzykowymi, dekanter „Iглоobud” Dębica o wydajności 82 m<sup>3</sup>/h oraz pompy Infra 100T do odprowadzania osadu nadmiernego. Ścieki oczyszczone odprowadzane są kolektorem zrzutowym do rzeki Grabinianki w 1 + 650 km, która jest lewym dopływem rzeki Wisłoki. Technologiczny ciąg przeróbki osadu nadmiernego tworzy grawitacyjny zagęszczacz osadu oraz stacja do odwadniania osadu w workownikach – system „Workes”. Obecny dopływ ścieków do oczyszczalni w Straszęcinie wynosi 300 m<sup>3</sup>/d.

Oczyszczalnia ścieków w Lisiej Górze została wybudowana w 2002 r. dla docelowej przepustowości 200 m<sup>3</sup>/d i 2000 RLM. Obecny dopływ ścieków kształtuje się na poziomie 95 m<sup>3</sup>/d. Oczyszczalnia ścieków składa się z: pompowni ścieków z kratą koszową, piaskownika pionowego oraz dwukomorowego reaktora porcjowego o całkowitej objętości 150 m<sup>3</sup>. Część osadową uzupełnia grawitacyjny zagęszczacz osadu nadmiernego oraz stacja odwadniania osadu DRAIMAD-6. Odbiornikiem ścieków oczyszczonych jest rów melioracyjny będący lewym dopływem rzeki Czarna w km 28 + 300 (zlewnia rzeki Wisłoki).

Oczyszczalnia ścieków w Brzozówce została oddana do eksploatacji w 1993 r., a w 2004 została poddana modernizacji. Przepustowość projektowa wynosi 150 m<sup>3</sup>/d i 1500 RLM. Obecny dopływ ścieków wynosi 115 m<sup>3</sup>/d. Wyposażenie oczyszczalni ścieków stanowi krata koszowa, pompownia ścieków pełniąca funkcję zbiornika retencyjno-uśredniającego, sito łukowe oraz dwukomorowy reaktor porcjowy o pojemności 2 x 150 m<sup>3</sup>. Ścieki oczyszczone odprowadzane są do rzeki Czarna w 25 + 750 km. Dodatkowo ciąg technologiczny przeróbki osadu nadmiernego tworzy grawitacyjny zagęszczacz osadu.

Oczyszczalnia ścieków w Starych Żukowicach została wybudowana w 1998 r. i jest przeznaczona do oczyszczania ścieków komunalnych w ilości 156 m<sup>3</sup>/d i 1350 RLM. Obecnie przepustowość oczyszczalni kształtuje się na poziomie 60 m<sup>3</sup>/d. Ścieki po wstępnym oczyszczaniu na kracie koszowej i piaskownika kierowane są do zbiornika retencyjnego, skąd są pompowane do dwóch przemiennie pracujących sekwencyjnych reaktorów porcjowych. Odbior-



nikiem ścieków surowych jest rów melioracyjny „Rów k/Drwala”, który jest dopływem rzeki Czarna w 23 + 700 km. Uzupełnieniem technologii jest grawitacyjny zagęszczacz osadu nadmiernego. Osad zagęszczony jest transportowany do oczyszczalni ścieków w Lisiej Górze.

### 3. Analiza efektywności usuwania zanieczyszczeń ze ścieków w wybranych oczyszczalniach SBR

Ocenę efektywności oczyszczania ścieków przeprowadzono na podstawie danych udostępnionych przez administratorów obiektów z lat 2008-2009. W okresie tym kontrolowano zawartość substancji organicznej, wyrażonej wskaźnikami BZT<sub>5</sub> i ChZT, oraz zawiesiny w ściekach surowych i oczyszczonych. Ze względu na warunki odprowadzania ścieków oczyszczonych dla omawianych obiektów nie analizowano zawartości substancji biogenych – azotu i fosforu ogólnego. W czasie eksploatacji oczyszczalni w ściekach oczyszczonych nie powinny być przekroczone dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń określone przez pozwolenia wodnoprawne. Obowiązujące dla analizowanych oczyszczalni ścieków wymagania są zbieżne z warunkami określonymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r., zgodnie z wielkością RLM (tab. 2.).

Tabela 2. Dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych

Najwyższe dopuszczalne wartości zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych	Wskaźnik zanieczyszczeń					
	BZT <sub>5</sub> [mg O <sub>2</sub> · dm <sup>-3</sup> ]	ChZT [mg O <sub>2</sub> · dm <sup>-3</sup> ]	zawiesina ogólna [mg · dm <sup>-3</sup> ]	azot ogólny [mg · dm <sup>-3</sup> ]	fosfor ogólny [mg · dm <sup>-3</sup> ]	
<b>Oczyszczalnie o wielkości &lt; 2000 RLM</b>						
Według Rozporządzenia Ministra Środowiska [8]	40,0	150,0	50,0	30,0*	5,0*	
Według pozwolenia wodnoprawnego	Lisia Góra	40,0	150,0	50,0	-	-
	Brzozówka	40,0	150,0	50,0	-	-
	Stare Żukowice	40,0	150,0	50,0	-	-
<b>Oczyszczalnie o wielkości 2000-9999 RLM</b>						
Według Rozporządzenia Ministra Środowiska [8]	25,0	125,0	35,0	15,0*	4,0*	
Według pozwolenia wodnoprawnego	Rzuchowa	25,0	125,0	35,0	-	-
	Straszęcin	25,0	125,0	35,0	-	-

\* wartości wymagane wyłącznie w ściekach wprowadzanych do jezior i ich dopływów oraz bezpośrednio do sztucznych zbiorników wodnych usytuowanych na wodach płynących

Podstawowe parametry ścieków surowych dopływających do analizowanych oczyszczalni ścieków w latach 2008-2009 były znacząco zróżnicowane (tab. 3.). Ścieki surowe dopływające do wszystkich analizowanych oczyszczalni SBR charakteryzowały się dużymi wahaniami wielkości zanieczyszczeń organicznych BZT<sub>5</sub> i ChZT oraz zawiesiny ogólnej. Maksymalne wartości BZT<sub>5</sub> i ChZT w ściekach surowych analizowanych oczyszczalni wynosiły odpowiednio 319,0-641,0 mg O<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup> oraz 551,0-1392,6 mg O<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup>. Z kolei średnie wartości tych wskaźników kształtowały się na poziomie (odpowiednio) 196,8-359,2 mg O<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup> oraz 441,5-988,9 mg O<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup>. Również zróżnicowane były maksymalne stężenia zawiesiny ogólnej (218,3-1361,9 mg · dm<sup>-3</sup>), przy średnich wartościach w przedziale 134,7-516,7 mg · dm<sup>-3</sup>. Pod względem analizowanych wskaźników zanieczyszczeń najgorszą jakość wykazywały ścieki surowe dopływające do oczyszczalni w Lisiej Górze. Powodem tak dużych wahań jakości ścieków surowych może być nierównomierność dopływu ścieków do oczyszczalni oraz niesystematyczne dowiezienie ścieków taborem asenizacyjnym. Podobne spostrzeżenia w przypadku małych gminnych oczyszczalni ścieków zaobserwowali inni autorzy [7, 9].

Tabela 3. Jakość ścieków surowych dopływających do omawianych oczyszczalni ścieków

Obiekt	BZT <sub>5</sub> [mg O <sub>2</sub> · dm <sup>-3</sup> ]			ChZT [mg O <sub>2</sub> · dm <sup>-3</sup> ]			Zawiesina ogólna [mg · dm <sup>-3</sup> ]		
	min	max	średnia	min	max	średnia	min	max	średnia
Rzuchowa	165,0	539,0	359,2	177,0	1197,0	784,7	65,0	508,0	297,5
Straszęcin	145,6	319,0	232,3	332,0	551,0	441,5	226,	375,0	300,5
Lisia Góra	115,0	641,0	462,5	320,0	1392,6	988,9	139,0	1361,9	516,7
Brzozówka	33,1	386,0	196,8	101,0	1245,0	587,4	55,5	218,3	156,0
Stare Żukowice	62,0	373,0	207,1	117,0	978,0	550,5	63,3	228,0	134,7

Obserwując zmiany składu ścieków surowych na przestrzeni ostatnich lat, można zauważyć wzrost stężeń związków organicznych wyrażonych BZT<sub>5</sub> i ChZT. Uwzględniając dodatkowo zmienność dopływu ścieków, w ostatnim czasie zaobserwowano wzrost ładunków zanieczyszczeń dopływających ze ściekami do analizowanych oczyszczalni (tab. 4.). Sytuacja ta spowodowana jest przyłączaniem kolejnych gospodarstw domowych do infrastruktury kanalizacyjnej.

Analiza danych dotyczących nominalnych i rzeczywistych przepustowości omawianych oczyszczalni ścieków wskazuje, że obciążenie hydrauliczne wszystkich oczyszczalni waha się w granicach od 33 (Straszęcin) do 76% (Brzozówka) obciążenia nominalnego, wobec czego rezerwy obciążenia hydraulicznego poszczególnych oczyszczalni są duże. Wszystkie omawiane oczyszczalnie

ścieków w latach 2008-2009 pracowały w zmiennych warunkach obciążeń hydraulicznych oraz ze zmiennym ładunkiem zanieczyszczeń. Przypadek przedmiotowych oczyszczalni nie jest odosobniony – jak podaje literatura, istnieje wiele wiejskich niedociążonych oczyszczalni ścieków [2, 3].

Tabela 4. Ładunki zanieczyszczeń w ściekach dopływających do analizowanych oczyszczalni ścieków

Wskaźnik zanieczyszczeń	Rok	Rzuchowa	Straszęcin	Lisia Góra	Brzozówka	Stare Żukowice
BZT <sub>5</sub> [kg O <sub>2</sub> /rok]	2008	-	-	11116,6	3172,8	1399,5
	2009	42010,6	12718,4	17991,0	12282,0	6761,0
ChZT [kg O <sub>2</sub> /rok]	2008	-	-	11321,8	9134,8	3338,1
	2009	99166,25	24172,1	36826,0	36775,0	18326,0
Zawiesina ogólna [kg/rok]	2008	-	-	7681,0	4754,5	1304,5
	2009	37283,77	16452,37	9248,0	7250,0	3978,0

W analizowanym okresie we wszystkich badanych oczyszczalniach ścieków SBR nie stwierdzono przekroczenia wskaźników zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych. W zakresie usuwania zawiesiny ogólnej oraz substancji organicznych wszystkie analizowane oczyszczalnie należy uznać za w pełni efektywne, zgodnie z obowiązującymi przepisami prawnymi i wydanymi pozwoleniami wodnoprawnymi. W przypadku oczyszczalni ścieków o wielkości 2000-9999 RLM w Rzuchowej i Straszęcinie osiągnięto również wymagany rozporządzeniem Ministra Środowiska minimalny stopień usuwania zanieczyszczeń ze ścieków [8]. W rozpatrywanych oczyszczalniach osiągnięto efektywność usuwania substancji organicznych określoną wskaźnikami BZT<sub>5</sub> i ChZT na poziomie odpowiednio 86,92-98,67% i 78,03-92,44% oraz zawiesiny ogólnej w zakresie 83,37-97,16%. Najwyższą sprawnością usuwania zanieczyszczeń charakteryzowały się oczyszczalnie ścieków w Rzuchowej i Straszęcinie, natomiast najmniejszą – oczyszczalnie w Starych Żukowicach i Brzozówce. Sprawność przedmiotowych oczyszczalni SBR jest porównywalna do efektywności innych obiektów w Polsce prezentowanych w literaturze [4, 7, 9, 11]. Efektywność oczyszczalni ścieków SBR wyrażoną jakością ścieków oczyszczonych oraz redukcją procentową przedstawiono w tab. 5 i 6. oraz na rys. 1-3.

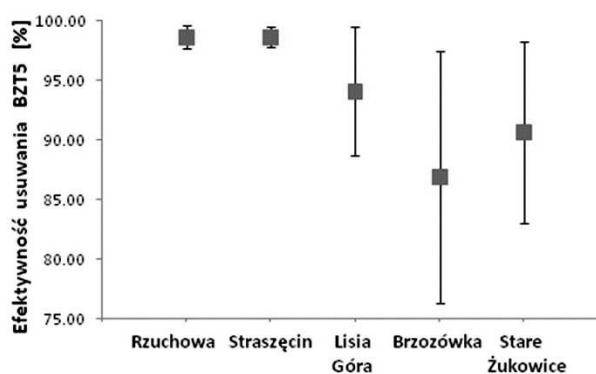
W analizowanym okresie omawiane oczyszczalnie ścieków odprowadziły do wód powierzchniowych łączny ładunek zanieczyszczeń na poziomie: BZT<sub>5</sub> – 4782,5 kg O<sub>2</sub>/rok, ChZT – 25956,0 kg O<sub>2</sub>/rok, zawiesiny ogólnej – 6063,24 kg/rok. Ładunki zanieczyszczeń odprowadzane do wód powierzchniowych w 2009 r. w przypadku oczyszczalni w Lisiej Górze i Brzozówce były znacznie większe niż w 2008 r. W przypadku pozostałych oczyszczalni ścieków wartości ładunków ścieków oczyszczonych były znacznie niższe lub nie odbiegały znacząco od wielkości otrzymanych w poprzednim roku (tab. 7.).

Tabela 5. Jakość ścieków oczyszczonych omawianych oczyszczalni ścieków

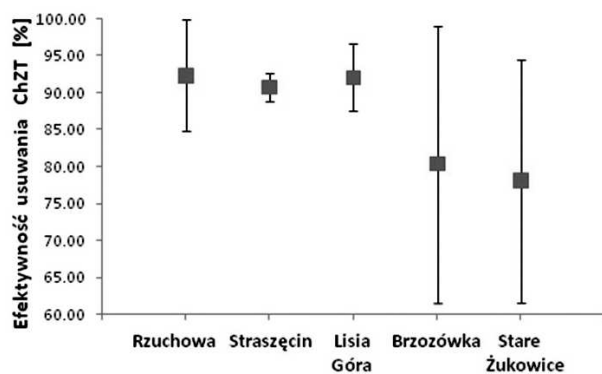
Obiekt	BZT <sub>5</sub> [mg O <sub>2</sub> · dm <sup>-3</sup> ]			ChZT [mg O <sub>2</sub> · dm <sup>-3</sup> ]			Zawiesina ogólna [mg · dm <sup>-3</sup> ]		
	min	max	średnia	min	max	średnia	min	max	średnia
Rzuchowa	2,1	13,0	5,8	31,0	68,9	41,3	2,3	16,3	6,2
Straszęcin	2,3	4,1	3,1	13,2	43,4	30,5	4,4	13,0	8,5
Lisia Góra	6,8	28,0	18,7	44,0	103,0	63,4	3,7	32,2	14,0
Brzozówka	8,1	32,2	17,8	31,9	127,0	70,9	4,3	48,0	21,6
Stare Żukowice	8,6	13,9	10,7	46,0	81,9	68,3	5,9	23,8	15,8

Tabela 6. Średnia efektywność usuwania zanieczyszczeń ze ścieków komunalnych w latach 2008-2009

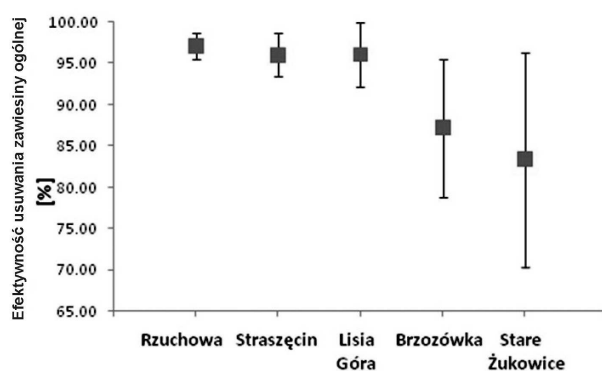
Wskaźnik zanieczyszczeń	Oczyszczalnia ścieków				
	Rzuchowa	Straszęcin	Lisia Góra	Brzozówka	Stare Żukowice
BZT <sub>5</sub> [mg O <sub>2</sub> · dm <sup>-3</sup> ]	98,67	98,66	94,12	86,92	90,67
ChZT [mg O <sub>2</sub> · dm <sup>-3</sup> ]	92,44	90,81	92,15	80,36	78,03
Zawiesina ogólna [mg · dm <sup>-3</sup> ]	97,16	96,06	96,07	87,21	83,37

Rys. 1. Efektywność usuwania BZT<sub>5</sub> ze ścieków w omawianych oczyszczalniach ścieków

Analiza rozwiązań wybranych oczyszczalni wskazuje, że wszystkie obiekty pracują niemal w identycznym układzie technologicznym. Przedmiotowe oczyszczalnie ścieków posiadają część mechaniczną składającą się z zestawu krat lub sit i piaskownika, gdzie od ścieków oddzielane są zanieczyszczenia pływające i wleczone (skratki) oraz zawiesina mineralna (piasek). Reaktory porcjowe SBR stanowią kolejny, biologiczny stopień oczyszczania ścieków.



Rys. 2. Efektywność usuwania ChZT ze ścieków w omawianych oczyszczalniach ścieków



Rys. 3. Efektywność usuwania zawiesiny ogólnej ze ścieków w omawianych oczyszczalniach ścieków

Tabela 7. Ładunki zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych do odbiornika z analizowanych oczyszczalni ścieków

Wskaźnik zanieczyszczeń	Rok	Rzuchowa	Straszęcín	Lisia Góra	Brzozówka	Stare Żukowice
BZT <sub>5</sub> [kg O <sub>2</sub> /rok]	2008	970,12	–	630,3	314,96	220,9
	2009	488,0	141,25	732,0	1099,0	186,0
ChZT [kg O <sub>2</sub> /rok]	2008	6112,0	–	1553,5	1440,31	1163,0
	2009	4592,75	2143,46	3351,0	4150,0	1450,0
Zawiesina ogólna [kg/rok]	2008	605,8	–	707,3	402,74	363,2
	2009	1029,33	574,87	980,0	1258,0	142,0

W układzie technologicznym wszystkich obiektów pominięto stosowanie osadnika wstępnego. W przypadku niewielkiej ilości zawiesiny w ściekach su-

rowych  $<200 \text{ mg} \cdot \text{dm}^3$  ma to uzasadnienie technologiczne, w przypadku zaś dużych stężeń zawiesiny pojawiają się trudności eksploatacyjne. Analiza technologii omawianych oczyszczalni wskazuje, że w wielu przypadkach (Rzuchowa, Lisia Góra, Brzozówka) pompownia ścieków surowych stanowi zbiornik retencyjno-uśredniający dla sekwencyjnego reaktora porcjowego.

Biologiczne oczyszczanie ścieków w reaktorze porcjowym w analizowanych układach oparte jest na nisko obciążonym osadzie czynnym charakteryzującym się wiekiem 5-25 d i obciążeniem 0,05-0,2 kg BZT<sub>5</sub>/kg s.m. · d. Umożliwia to uzyskanie tlenowej stabilizacji osadu czynnego. W omawianych oczyszczalniach ścieków typowy cykl pracy reaktorów SBR trwa od 4 do 6 h. Wyjątkiem jest oczyszczalnia w Brzozówce, w której zastosowano zmienny cyklogram warunkowany ilością ścieków dopływających do pompowni pełniącej funkcję zbiornika retencyjnego. Gospodarka osadowa w wybranych oczyszczalniach jest również podobna. Powszechnie stosuje się zagęszczanie grawitacyjne, a następnie odwadnianie w workownicach.

#### 4. Podsumowanie

Na podstawie dokonanej oceny pracy wybranych oczyszczalni ścieków opartych na technologii SBR można stwierdzić, że w rozpatrywanym czasie 2008-2009 uzyskiwane w nich efektywności usuwania związków organicznych i zawiesiny ogólnej są zadowalające. W rozpatrywanych oczyszczalniach osiągnięto efektywność usuwania substancji organicznych za pomocą określonych wskaźników: BZT<sub>5</sub> i ChZT na poziomie odpowiednio 86,92-98,67% i 78,03-92,44% oraz zawiesiny ogólnej w zakresie 83,37-97,16%. Jakość oczyszczonych ścieków w analizowanych obiektach odpowiadała warunkom określonym w pozwoleniu wodnoprawnym. Spośród analizowanych obiektów najwyższą efektywność usuwania zanieczyszczeń osiąga oczyszczalnia ścieków w Rzuchowej.

Nierównomierność dopływu oraz zmienna jakość ścieków surowych jest charakterystyczna dla wiejskich jednostek osadniczych. Przedmiotowe oczyszczalnie wykazują odporność na zmienny dopływ ścieków, zarówno pod względem ilościowym, jak i jakościowym. Pomimo zaobserwowanych znacznych wahań, wszystkie analizowane oczyszczalnie wykazują łatwe przystosowanie do zmieniających się ładunków zanieczyszczeń, bez pogorszenia jakości ścieków oczyszczonych.

Przeprowadzone na początku XXI wieku modernizacje oczyszczalni ścieków w Straszęcinie i Brzozówce poprawiły zdecydowanie pewność eksploatacyjną. Oznacza to, że obiekty pracują w pełni automatycznie, a obsługa ograniczona jest do usuwania piasku i skrutek oraz osadu nadmiernego.

Wobec braku konieczności usuwania związków biogenych ze ścieków komunalnych w przypadku zbiorczych systemów o wielkości <9999 RLM dla terenów wiejskich możliwe jest zastosowanie mechaniczno-biologicznej oczyszczalni z wykorzystaniem reaktorów o działaniu porcjowym. Analiza wybranych oczyszczalni ścieków porcjowego działania w południowo-wschodniej Polsce w pełni potwierdza przydatność ich stosowania do oczyszczania ścieków w warunkach wiejskich.

### Literatura

1. Banaś J., Styka W.: Wysoko efektywne usuwanie związków biogenych w małych oczyszczalniach ścieków w Polsce południowej, mat. Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Usuwanie związków biogenych ze ścieków”, Kraków, 16-18 czerwca 1997.
2. Bugajski P.: Ilość dopływających ścieków do oczyszczalni SBR-BIOVAC w Książu Wielkim w latach 2000-2004, *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, nr 3(1), 2006, s. 97-105.
3. Bugajski P., Satora S.: Bilans ścieków dopływających i dowożonych do oczyszczalni na przykładzie wybranego obiektu, *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, nr 5, 2009, s. 73-82.
4. Bugajski P., Ślizowski R.: Ocena działania oczyszczalni ścieków typu SBR w Sterkowcu-Zajazie, *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, nr 2(2), 2006, s. 77-86.
5. Heidrich Z.: Kierunki rozwiązań systemów kanalizacyjnych na terenach wiejskich, *Przegląd Naukowy Inżynieria i Kształtowanie Środowiska*, nr 2(32), 2005, s. 147-152.
6. Materiały pomocnicze ATV-M210P. Sekwencyjne reaktory porcjowe – SBR. Niemiecki Zbiór Reguł ATV, Wydaw. Seidel-Przywecki, Warszawa 1999.
7. Miernik W.: Skuteczność oczyszczania ścieków wiejskich w oczyszczalni z reaktorem o działaniu sekwencyjnym, *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, nr 2, 2007, s. 71-80.
8. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. Nr 137, poz. 984 z późn. zm.).
9. Siwiec T.: Analiza pracy małych oczyszczalni ścieków na przykładzie wybranych oczyszczalni typu SBR, *Przegląd Komunalny*, nr 7(154), 2004, s. 45-48.
10. Styka W., Banaś J.: Rozwój technologii SBR w ostatnim 20-leciu, I Kongres Inżynierii Środowiska, Referaty problemowe, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, nr 12, 2002, s. 363-390.
11. Tomaszek J.: Azot i fosfor w środowisku i technologiach środowiskowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2006.
12. Tomaszek J.: Wysoko efektywne usuwanie związków C, N i P w reaktorach SBR województwa podkarpackiego, III Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna „Postęp w inżynierii środowiska”, Rzeszów-Polańczyk 25-27 września 2003, s. 167-172.

**AN ASSESSMENT OF THE EFFECTIVENESS OF THE CHOSEN SBR  
WASTEWATER TREATMENT PLANTS IN THE SOUTH-EAST POLAND**

**A b s t r a c t**

In this paper an assessment of the effectiveness of the chosen SBR WWTP's localized in the south-east Poland was presented. The used technical and technological solutions of SBR systems were described. The analyses of the effectiveness of pollutants removal from wastewaters in the reference to valid norms were executed.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*



Tabela 2. Efektywność oczyszczania ścieków przemysłowych w sekwencyjnych reaktorach porcjowych

Rodzaj ścieków	Objętość, charakterystyka reaktora/układu	Parametry układu			Obciążenie substratowe	Efektywność usuwania						Publikacje
		cykl [h]	WO [d]	HRT [d]		ChZT	Pog	P-PO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Nog	N <sub>Kj</sub>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Mleczarskie	6 dm <sup>3</sup> , SBR	14,25	-	-	-	94,0	-	20,5	96,7	-	-	[132]
	15 dm <sup>3</sup> , SBR	12,0	20,0	4,0	3000 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	94,0-99,0	-	-	-	-	90,0-99,0	[68]
	6 dm <sup>3</sup> , SBR	12,0	20,0	4,0	20000 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	91,7	-	-	100	63,0	92,5	[101]
	6 dm <sup>3</sup> + 6 dm <sup>3</sup> , SBR + CMBR	12,0	20,0	4,0	20000 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	94,5	-	-	100	62,3	96,5	
	22,5 dm <sup>3</sup> , SBR	7,0	20,0	-	-	91,0	-	-	-	-	-	[133]
5,5 dm <sup>3</sup> , SBR	24,0	20,0	1,57	1,4 kg ChZT/m <sup>3</sup> d, 2200 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	96,2	-	-	-	-	-	[72]	
Mleczarskie (serownia)	400 dm <sup>3</sup> , AnSBR	96,0	-	-	0,78 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	98,0	-	-	-	-	-	[57]
	5 dm <sup>3</sup> , AnSBR	8,0	-	-	0,6-4,8 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	90,0	-	-	-	-	-	[131]
Mleczarskie	22 m <sup>3</sup> , AF+SBR	24,0	-	-	2,0 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	80,0-90,0	-	-	-	30,0-80,0	-	[64]
	12,0 dm <sup>3</sup> , GSBP	8,0	-	-	5,9 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	90,0	67,0	-	-	80,0	-	[169]
	1,5 dm <sup>3</sup> , GSBP	3,0	-	-	7,0 kg ChZT/m <sup>3</sup> d, 0,7 kg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /m <sup>3</sup> d	85,0-95,0	-	-	-	80,0	-	[6]
	90 dm <sup>3</sup> , SBMBP	24,0	12,0	3,0	0,83 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	93,0	-	-	-	-	-	[81]
Ścieki z rafinacji oliwy	2 dm <sup>3</sup> , AnSBR	-	45,0	3,0	5,3 kg ChZT/m <sup>3</sup> d, 16000 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	83,0	-	-	-	-	-	[4]
Ścieki z rafinacji oleju palmowego	1,8 dm <sup>3</sup> , SBR	22,0	-	-	1,17-2,39 kg ChZT/m <sup>3</sup> d, 0,06-0,18 kg ChZT/kg s.m.d	93,2-95,5 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	[24]
Browarniane	8,6 dm <sup>3</sup> , GSBP	6,0	-	-	0,24 kg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /m <sup>3</sup> d	88,7	-	-	88,9	-	-	[209]
Ścieki z winiarni	40 m <sup>3</sup> , SBR	24,0	-	-	0,8 kg ChZT/m <sup>3</sup> d, 6500 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	93,0-97,5 <sup>a</sup>	88,0	-	-	-	50,0	[196]

Tabela 2. (cd.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Rzeźniane	42 dm <sup>3</sup> , AnSBR	-	-	2,0	4,93 kg ChZT/m <sup>3</sup> d, 11500 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	93,0	-	-	-	-	14,0	[119]
	1,5 dm <sup>3</sup> , A <sub>2</sub> SBR	6,0	-	0,5	7780 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	94,0	-	97,0	77,0	-	-	[127]
	10 dm <sup>3</sup> , SBR	8,0	14,5	3,3	1,2 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	96,0	99,0	-	-	96,0	-	[99]
	10 dm <sup>3</sup> , SBR	8,0	14,5	-	0,86 kg ChZT/m <sup>3</sup> d, 0,075 kg N/m <sup>3</sup> d	97,0	97,0	-	-	94,0	-	[100]
	7 dm <sup>3</sup> , SBR	6,0	15,0	42 h	-	95,0	98,0	-	0,5 <sup>c</sup>	-	97,0	[97]
	150 dm <sup>3</sup> , SBR	8,0	21,5	8,9	0,49 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	97,3	-	99,3	99,9	97,9	-	[143]
	8 dm <sup>3</sup> , SBR	8,0	12,0	32 h	-	76,8	65,7	67,8	86,4	-	82,8	[155]
	10 dm <sup>3</sup> , SBR	8,0	19,0-22,0	3,63	0,77 kg ChZT/m <sup>3</sup> d, 0,06 kg N/m <sup>3</sup> d	98,0	-	-	<1,1 <sup>e</sup>	95,0	-	[227]
		8,0	19,0-22,0	4,32	0,81 kg ChZT/m <sup>3</sup> d, 0,08 kg N/m <sup>3</sup> d	99,0	-	-	<0,5 <sup>e</sup>	91,0	-	
	6 dm <sup>3</sup> , GSBR	6,0	20,0	3,0	-	98,6	98,2	-	-	97,4	-	[23]
	5 dm <sup>3</sup> , GSBR	6,0	15,0-20,0	13,3	2,7 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	68,4	73,8	89,5	99,7	85,7	-	[220]
	SBMBR	-	-	-	8950 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	98,8 99,7 <sup>a</sup>	-	-	95,4	-	-	[172]
	16 dm <sup>3</sup> , BFSBR	6,0	-	-	2,1 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	87,0	-	-	98,0	92,6	-	[40]
8,0		-	-	3,0 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	92,5	-	-	98,5	91,1	-		
Ścieki z przetwórstwa ryb	3 dm <sup>3</sup> , SBR	6,0	-	1,8	0,67 kg N/m <sup>3</sup> d	-	-	-	-	67,0	-	[34]
Garbarskie	29,2 dm <sup>3</sup> , SBR	24,0	-	-	1500 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	94,0 96,3 <sup>a</sup>	-	-	-	82,8	-	[52]
	10 dm <sup>3</sup> , SBR	24,0	-	5,0	0,6 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	95,0	-	93,0	-	-	96,0	[96]
		24,0	-	3,3	1,1 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	91,0	-	92,0	-	-	54,0	
	8 dm <sup>3</sup> , SBR	12,0	13-15	1,0	1,9-2,1 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	80,7	-	-	83,4	-	78,6	[62]
		24,0	20,0	2,0	0,9-1,0 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	81,2	-	-	92,8	-	80,0	

Tabela 2. (cd.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Garbarskie	844 dm <sup>3</sup> , SBR	12,0	28,0	3,0	-	90,9	-	-	99,8	-	-	[139]
		12,0	10,0	3,0	-	91,6	-	-	99,8	-	-	
		12,0	5,0	3,0	-	90,7	-	-	98,9	-	-	
Hodowlane	SBR	-	20,0	9,0	-	97,0	-	-	99,0	-	93,0	[54]
	37,5 m <sup>3</sup> , SBR	-	-	3,0	0,357 kg BZT <sub>5</sub> /m <sup>3</sup> d	88,7 94,5 <sup>a</sup>	61,1	-	-	52,9	-	[188]
	100 dm <sup>3</sup> , SBR	24,0	20,0	2,0	2845 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	-	89,0	-	-	90,0	-	[95]
	3 dm <sup>3</sup> , SBR	8,0	11,0	1,0	-	70,2	-	97,3	99,8	99,7	-	[145]
	8,0 dm <sup>3</sup> , SBR	8,0	23,0	3,3	7040 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c, 918 g N/m <sup>3</sup> d	96,0 100 <sup>a</sup>	95,0	97,0	100	98,0	99,1	[228]
	8,6 + 4,1 dm <sup>3</sup> , TSSBR	6,0	9,25	4,7	5565 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	97,4 99,6 <sup>a</sup> 95,6 <sup>b</sup>	95,0	96,0	97,8	-	96,7	[157]
	2-stopniowy SBR	24,0	-	-	-	88,7 <sup>b</sup>	-	-	94,7	66,2	87,7	[11]
	120 dm <sup>3</sup> + 18,0 dm <sup>3</sup> , IC-SBR	12,0	30,0	3,0	6,0-7,0 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	95,5 99,6 <sup>a</sup>	-	-	99,4	94,3	-	[37]
2-stopniowy SBR + nityfikacyjna komora osadu czynnego	9,5	10,0	8,5	0,06-4,79 kg ChZT/m <sup>3</sup> d, 0,08-0,84 kg N/m <sup>3</sup> d, 0,01-0,09 kg P/m <sup>3</sup> d	87,0	60,0	-	70,0	81,0	-	[85]	
Ścieki z papierni	-	8,0	20,0	20,0 h	1,2 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	92,0	-	-	-	-	-	[56]
		12,0	20,0	30,0 h	1,2 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	94,0	-	-	-	-	-	
		24,0	20,0	60,0 h	1,0 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	93,0	-	-	-	-	-	
	1,5 dm <sup>3</sup> , AnSBR	8,0	10-15	12,0	-	62,0- 75,0	-	-	-	-	-	[199]
	4 dm <sup>3</sup> , GSBR	6,0	-	-	8,2-12,9 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	91,7	-	-	-	-	-	[71]
10 dm <sup>3</sup> , GAC-SBR	24,0	10,0	5,0	-	91,5	-	-	-	-	-	[174]	

Tabela 2. (cd.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Tekstylne	1 dm <sup>3</sup> , SBR	24,0	20,0	-	-	85,0	-	-	-	-	-	[106]
	9 dm <sup>3</sup> , SBR	24,0	320,0	1,8	0,4-2,8 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	82,0						[66]
	odczynnik Fentona + SBR	24,0	60,0	-	-	91,1	80,6	-	-	-	91,6	[54]
	7,5 dm <sup>3</sup> , SBR	24,0	6,0	3,0	0,36 kg BZT <sub>5</sub> /m <sup>3</sup> d	98,0	-	-	-	-	89,1	[184]
	7,5 dm <sup>3</sup> , GAC-SBR	24,0	7,0	3,0	0,36 kg BZT <sub>5</sub> /m <sup>3</sup> d	99,0	-	-	-	-	90,1	
Ścieki z produkcji kosmetyków	6 dm <sup>3</sup> , AnSBBR	8,0	-	-	9,4 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	91,0	-	-	-	-	-	[37]
Szpitalne	SBR	24,0	-	-	-	93,4 97,7 <sup>a</sup>	-	-	-	-	95,7	[91]
Farmaceutyczne	BFSBR	24,0	-	-	7,7 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	95,0- 97,0	-	-	-	-	-	[16]
Farmaceutyczne pestycydy	1,3 dm <sup>3</sup> , BFSBR	24,0	-	24,0	4,76 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	70,2 88,2 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	[203]
Koksownicze	1500 dm <sup>3</sup> , SBR	48,0	-	225,0	0,56 kg ChZT/m <sup>3</sup> d 1285 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> <sup>c</sup>	81,2	-	-	85,1	-	-	[113]

<sup>b</sup> efektywność usunięcia TOC

<sup>a</sup> efektywność usunięcia BZT<sub>5</sub>

<sup>c</sup> stężenie ChZT w ściekach surowych

<sup>d</sup> stężenie N<sub>Kj</sub> w ściekach surowych

<sup>e</sup> stężenie azotu amonowego w ściekach oczyszczonych mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>

Tabela 2. Efektywność oczyszczania ścieków przemysłowych w sekwencyjnych reaktorach porcjowych

Rodzaj ścieków	Objętość, charakterystyka reaktora/układu	Parametry układu			Obciążenie substratowe	Efektywność usuwania						Publikacje
		cykl [h]	WO [d]	HRT [d]		ChZT	Pog	P-PO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Nog	N <sub>Kj</sub>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Mleczarskie	6 dm <sup>3</sup> , SBR	14,25	-	-	-	94,0	-	20,5	96,7	-	-	[132]
	15 dm <sup>3</sup> , SBR	12,0	20,0	4,0	3000 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	94,0-99,0	-	-	-	-	90,0-99,0	[68]
	6 dm <sup>3</sup> , SBR	12,0	20,0	4,0	20000 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	91,7	-	-	100	63,0	92,5	[101]
	6 dm <sup>3</sup> + 6 dm <sup>3</sup> , SBR + CMBR	12,0	20,0	4,0	20000 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	94,5	-	-	100	62,3	96,5	
	22,5 dm <sup>3</sup> , SBR	7,0	20,0	-	-	91,0	-	-	-	-	-	[133]
5,5 dm <sup>3</sup> , SBR	24,0	20,0	1,57	1,4 kg ChZT/m <sup>3</sup> d, 2200 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	96,2	-	-	-	-	-	[72]	
Mleczarskie (serownia)	400 dm <sup>3</sup> , AnSBR	96,0	-	-	0,78 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	98,0	-	-	-	-	-	[57]
	5 dm <sup>3</sup> , AnSBR	8,0	-	-	0,6-4,8 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	90,0	-	-	-	-	-	[131]
Mleczarskie	22 m <sup>3</sup> , AF+SBR	24,0	-	-	2,0 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	80,0-90,0	-	-	-	30,0-80,0	-	[64]
	12,0 dm <sup>3</sup> , GSBR	8,0	-	-	5,9 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	90,0	67,0	-	-	80,0	-	[169]
	1,5 dm <sup>3</sup> , GSBR	3,0	-	-	7,0 kg ChZT/m <sup>3</sup> d, 0,7 kg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /m <sup>3</sup> d	85,0-95,0	-	-	-	80,0	-	[6]
	90 dm <sup>3</sup> , SBMBR	24,0	12,0	3,0	0,83 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	93,0	-	-	-	-	-	[81]
Ścieki z rafinacji oliwy	2 dm <sup>3</sup> , AnSBR	-	45,0	3,0	5,3 kg ChZT/m <sup>3</sup> d, 16000 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	83,0	-	-	-	-	-	[4]
Ścieki z rafinacji oleju palmowego	1,8 dm <sup>3</sup> , SBR	22,0	-	-	1,17-2,39 kg ChZT/m <sup>3</sup> d, 0,06-0,18 kg ChZT/kg s.m.d	93,2-95,5 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	[24]
Browarniane	8,6 dm <sup>3</sup> , GSBR	6,0	-	-	0,24 kg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /m <sup>3</sup> d	88,7	-	-	88,9	-	-	[209]
Ścieki z winiarni	40 m <sup>3</sup> , SBR	24,0	-	-	0,8 kg ChZT/m <sup>3</sup> d, 6500 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	93,0-97,5 <sup>a</sup>	88,0	-	-	-	50,0	[196]

Tabela 2. (cd.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Rzeźniane	42 dm <sup>3</sup> , AnSBR	-	-	2,0	4,93 kg ChZT/m <sup>3</sup> d, 11500 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	93,0	-	-	-	-	14,0	[119]
	1,5 dm <sup>3</sup> , A <sub>2</sub> SBR	6,0	-	0,5	7780 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	94,0	-	97,0	77,0	-	-	[127]
	10 dm <sup>3</sup> , SBR	8,0	14,5	3,3	1,2 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	96,0	99,0	-	-	96,0	-	[99]
	10 dm <sup>3</sup> , SBR	8,0	14,5	-	0,86 kg ChZT/m <sup>3</sup> d, 0,075 kg N/m <sup>3</sup> d	97,0	97,0	-	-	94,0	-	[100]
	7 dm <sup>3</sup> , SBR	6,0	15,0	42 h	-	95,0	98,0	-	0,5 <sup>c</sup>	-	97,0	[97]
	150 dm <sup>3</sup> , SBR	8,0	21,5	8,9	0,49 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	97,3	-	99,3	99,9	97,9	-	[143]
	8 dm <sup>3</sup> , SBR	8,0	12,0	32 h	-	76,8	65,7	67,8	86,4	-	82,8	[155]
	10 dm <sup>3</sup> , SBR	8,0	19,0-22,0	3,63	0,77 kg ChZT/m <sup>3</sup> d, 0,06 kg N/m <sup>3</sup> d	98,0	-	-	<1,1 <sup>e</sup>	95,0	-	[227]
		8,0	19,0-22,0	4,32	0,81 kg ChZT/m <sup>3</sup> d, 0,08 kg N/m <sup>3</sup> d	99,0	-	-	<0,5 <sup>e</sup>	91,0	-	
	6 dm <sup>3</sup> , GSBR	6,0	20,0	3,0	-	98,6	98,2	-	-	97,4	-	[23]
	5 dm <sup>3</sup> , GSBR	6,0	15,0-20,0	13,3	2,7 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	68,4	73,8	89,5	99,7	85,7	-	[220]
	SBMBR	-	-	-	8950 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	98,8 99,7 <sup>a</sup>	-	-	95,4	-	-	[172]
	16 dm <sup>3</sup> , BFSBR	6,0	-	-	2,1 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	87,0	-	-	98,0	92,6	-	[40]
8,0		-	-	3,0 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	92,5	-	-	98,5	91,1	-		
Ścieki z przetwórstwa ryb	3 dm <sup>3</sup> , SBR	6,0	-	1,8	0,67 kg N/m <sup>3</sup> d	-	-	-	-	67,0	-	[34]
Garbarskie	29,2 dm <sup>3</sup> , SBR	24,0	-	-	1500 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	94,0 96,3 <sup>a</sup>	-	-	-	82,8	-	[52]
	10 dm <sup>3</sup> , SBR	24,0	-	5,0	0,6 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	95,0	-	93,0	-	-	96,0	[96]
		24,0	-	3,3	1,1 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	91,0	-	92,0	-	-	54,0	
	8 dm <sup>3</sup> , SBR	12,0	13-15	1,0	1,9-2,1 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	80,7	-	-	83,4	-	78,6	[62]
		24,0	20,0	2,0	0,9-1,0 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	81,2	-	-	92,8	-	80,0	

Tabela 2. (cd.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Garbarskie	844 dm <sup>3</sup> , SBR	12,0	28,0	3,0	-	90,9	-	-	99,8	-	-	[139]
		12,0	10,0	3,0	-	91,6	-	-	99,8	-	-	
		12,0	5,0	3,0	-	90,7	-	-	98,9	-	-	
Hodowlane	SBR	-	20,0	9,0	-	97,0	-	-	99,0	-	93,0	[54]
	37,5 m <sup>3</sup> , SBR	-	-	3,0	0,357 kg BZT <sub>5</sub> /m <sup>3</sup> d	88,7 94,5 <sup>a</sup>	61,1	-	-	52,9	-	[188]
	100 dm <sup>3</sup> , SBR	24,0	20,0	2,0	2845 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	-	89,0	-	-	90,0	-	[95]
	3 dm <sup>3</sup> , SBR	8,0	11,0	1,0	-	70,2	-	97,3	99,8	99,7	-	[145]
	8,0 dm <sup>3</sup> , SBR	8,0	23,0	3,3	7040 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c, 918 g N/m <sup>3</sup> d	96,0 100 <sup>a</sup>	95,0	97,0	100	98,0	99,1	[228]
	8,6 + 4,1 dm <sup>3</sup> , TSSBR	6,0	9,25	4,7	5565 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> c	97,4 99,6 <sup>a</sup> 95,6 <sup>b</sup>	95,0	96,0	97,8	-	96,7	[157]
	2-stopniowy SBR	24,0	-	-	-	88,7 <sup>b</sup>	-	-	94,7	66,2	87,7	[11]
	120 dm <sup>3</sup> + 18,0 dm <sup>3</sup> , IC-SBR	12,0	30,0	3,0	6,0-7,0 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	95,5 99,6 <sup>a</sup>	-	-	99,4	94,3	-	[37]
2-stopniowy SBR + nityfikacyjna komora osadu czynnego	9,5	10,0	8,5	0,06-4,79 kg ChZT/m <sup>3</sup> d, 0,08-0,84 kg N/m <sup>3</sup> d, 0,01-0,09 kg P/m <sup>3</sup> d	87,0	60,0	-	70,0	81,0	-	[85]	
Ścieki z papierni	-	8,0	20,0	20,0 h	1,2 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	92,0	-	-	-	-	-	[56]
		12,0	20,0	30,0 h	1,2 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	94,0	-	-	-	-	-	
		24,0	20,0	60,0 h	1,0 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	93,0	-	-	-	-	-	
	1,5 dm <sup>3</sup> , AnSBR	8,0	10-15	12,0	-	62,0- 75,0	-	-	-	-	-	[199]
	4 dm <sup>3</sup> , GSBR	6,0	-	-	8,2-12,9 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	91,7	-	-	-	-	-	[71]
10 dm <sup>3</sup> , GAC-SBR	24,0	10,0	5,0	-	91,5	-	-	-	-	-	[174]	

Tabela 2. (cd.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Tekstylne	1 dm <sup>3</sup> , SBR	24,0	20,0	-	-	85,0	-	-	-	-	-	[106]
	9 dm <sup>3</sup> , SBR	24,0	320,0	1,8	0,4-2,8 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	82,0						[66]
	odczynnik Fentona + SBR	24,0	60,0	-	-	91,1	80,6	-	-	-	91,6	[54]
	7,5 dm <sup>3</sup> , SBR	24,0	6,0	3,0	0,36 kg BZT <sub>5</sub> /m <sup>3</sup> d	98,0	-	-	-	-	89,1	[184]
	7,5 dm <sup>3</sup> , GAC-SBR	24,0	7,0	3,0	0,36 kg BZT <sub>5</sub> /m <sup>3</sup> d	99,0	-	-	-	-	90,1	
Ścieki z produkcji kosmetyków	6 dm <sup>3</sup> , AnSBBR	8,0	-	-	9,4 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	91,0	-	-	-	-	-	[37]
Szpitalne	SBR	24,0	-	-	-	93,4 97,7 <sup>a</sup>	-	-	-	-	95,7	[91]
Farmaceutyczne	BFSBR	24,0	-	-	7,7 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	95,0- 97,0	-	-	-	-	-	[16]
Farmaceutyczne pestycydy	1,3 dm <sup>3</sup> , BFSBR	24,0	-	24,0	4,76 kg ChZT/m <sup>3</sup> d	70,2 88,2 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	[203]
Koksownicze	1500 dm <sup>3</sup> , SBR	48,0	-	225,0	0,56 kg ChZT/m <sup>3</sup> d 1285 g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> <sup>c</sup>	81,2	-	-	85,1	-	-	[113]

<sup>b</sup> efektywność usunięcia TOC

<sup>a</sup> efektywność usunięcia BZT<sub>5</sub>

<sup>c</sup> stężenie ChZT w ściekach surowych

<sup>d</sup> stężenie N<sub>Kj</sub> w ściekach surowych

<sup>e</sup> stężenie azotu amonowego w ściekach oczyszczonych mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>



Arkadiusz OSTOJSKI  
Politechnika Gdańska

## **ANALIZA ELEMENTARNA I POTENCJAŁ ENERGETYCZNY OSADÓW ŚCIEKOWYCH Z OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW W GDAŃSKU, LĘBORKU ORAZ SWARZEWIE**

W pracy przedstawiono wyniki analizy elementarnej osadów ściekowych z wybranych oczyszczalni ścieków w województwie pomorskim. W artykule omówiono również wyniki pomiaru ciepła spalania oraz obliczone wartości opałowe według normy PN-93/Z-15008, uwzględniające zawartość wody i osadów na różnych etapach przeróbki w obu obiektach. Przedstawione wyniki uzyskano na podstawie próbek pobranych od sierpnia 2007 do listopada 2009 r. Prezentowane oczyszczalnie różnią się sposobem prowadzenia gospodarki osadowej – w Gdańsku na oczyszczalni „Wschód” osady przed odwodnieniem poddawane są fermentacji metanowej, w Lęborku osady stabilizowane są tlenowo. Swarzewo po odwodnieniu na prasie kompostuje osad. Zgoła inna jest również wielkość obiektów – Gdańsk odprowadza do morza ok. 95000 m<sup>3</sup>/dobę, w Lęborku i Swarzewie przepływ ścieków jest ok. 13-14 razy mniejszy. Pomimo tych różnic, osady charakteryzowały się podobną procentową zawartością pierwiastków. Uzyskane wartości ciepła spalania osadów nadmiernych oraz po fermentacji i stabilizacji tlenowej również znajdowały się na zbliżonym poziomie.

### **1. Wprowadzenie**

W nomenklaturze polskiej paliwo jest materiałem stosowanym jako źródło ciepła (lub pośrednio) energii mechanicznej i elektrycznej wykorzystywanej do celów przemysłowych, technologicznych transportowych i bytowych. W skład paliwa wchodzi substancja palna złożona ze związków chemicznych węgla elementarnego (C), wodoru (H) i siarki (S) oraz stanowiące balast substancje mineralne (popiół) i wilgoć. Paliwo służące do spalania zewnętrznego nosi nazwę paliwa opałowego, a do spalania wewnętrznego – paliwa napędowego. W zależności od stanu skupienia rozróżnia się paliwo stałe, ciekłe i gazowe, a w zależności od pochodzenia – naturalne, sztuczne i odpadowe [9, 10].

Paliwa stałe charakteryzowane są przez wiele wskaźników, takich jak ciepło spalania [MJ/kg], wartość opałowa [MJ/kg], popielność [%], zawartość siarki [%]. Ciepło spalania to ilość ciepła wydzielona podczas całkowitego spalania

paliwa stałego w bombie kalorymetrycznej w atmosferze tlenu w odniesieniu do temperatury 25°C (według PN-81 G-04513 z 1981 r.). Wartość opałowa to ciepło spalania pomniejszone o ciepło parowania wody, wydzielonej podczas spalania z paliwa i powstałej z wodoru zawartego w paliwie [MJ/kg] (według PN-81 G-04513 z 1981 r.). Wartość opałowa to użyteczny efekt cieplny spalania [1]. Wskaźniki te opracowano głównie na potrzeby spalania węgla oraz jego przetworów.

Ciepło spalania i wartość opałowa paliwa zależą od jego składu chemicznego. Skład pierwiastkowy determinuje kaloryczność paliw. Znając wyniki analizy elementarnej (C, H, N, O, S), można wyznaczyć za pomocą odpowiednich wzorów ciepło spalania paliwa [2, 5].

## 2. Metodyka i wyniki

### Oczyszczalnia ścieków Gdańsk „Wschód”

Początki tej oczyszczalni sięgają lat 70., kiedy to funkcjonowało tylko oczyszczanie mechaniczne. Obecny wygląd oczyszczalni oraz możliwości wysoko efektywnego usuwania zanieczyszczeń organicznych, biogenicznych ze ścieków są wynikiem rozbudowy i modernizacji przeprowadzonej w latach 1997-2000. Gdańsk „Wschód” jest największą oczyszczalnią ścieków w województwie pomorskim, przyjmuje ścieki komunalne z Gdańska (od 2009 r. po wyłączeniu Oczyszczalni Ścieków Zaspą przyjmuje całość ścieków z miasta), Sopotu, Straszyna oraz sąsiadujących gmin: Pruszcz Gdański, Kolbudy, Żukowa.

Technologia oczyszczania obejmuje oczyszczenie mechaniczne, biologiczne i przeróbkę osadów. Dobowa przepustowość ścieków wynosi ok. 95000 m<sup>3</sup>/d, które po oczyszczeniu kierowane są rurociągiem o długości 2,5 km w głąb wód Zatoki Gdańskiej.

W skład układu mechanicznego oczyszczania wchodzi 4 kraty mechaniczne, 3 piaskowniki oraz 4 osadniki wstępne. Ścieki oczyszczone mechanicznie są następnie przepompowywane do komory rozdzielczej i dalej kierowane do jednego z sześciu równoległych ciągów oczyszczania biologicznego. Biologiczne oczyszczanie, w którym przebiegają zintegrowane procesy usuwania związków węgla, azotu oraz fosforu, oparte jest na reaktorach systemu MUCT (zmodyfikowanego UCT – *Modified University of Cape Town System*). Każdy z sześciu bioreaktorów składa się z pięciu komór (defosfatacji, denitryfikacji I i II stopnia, nitryfikacji oraz odtleniania), które zapewniają utrzymanie zróżnicowanych warunków tlenowych i hydraulicznych.

Z reaktorów biologicznych oczyszczone ścieki odprowadzane są do dwóch radialnych osadników wtórnych (łącznie jest ich 12), które pozwalają odseparować ze ścieków osad czynny. Dalej ścieki odpływają kanałem otwartym do ko-

ryta pomiarowego, a następnie zamkniętym kanałem do przepompowni i rurociągiem do Zatoki Gdańskiej. Ścieki oczyszczone trafiają do morza w odległości 2,5 km od brzegu, na głębokości ok. 14,5 m.

Zagęszczony grawitacyjnie osad z dolnej części osadników wtórnych jest częściowo recykulowany do pierwszej niedotlenionej komory reaktora biologicznego, a częściowo do mechanicznego zagęszczania osadu (prasy filtracyjne). Następnie trafia do komory mieszania i razem z osadem wstępnym do zamkniętych komór fermentacji (ZKF). Po beztlenowej fermentacji metanowej osad jest odwadniany mechanicznie na wirówkach sedymentacyjnych. Średnia dobowo produkcja osadów wynosi ponad 31 Mg s.m.

### **Oczyszczalnia w Lęborku**

Oczyszczalnia w Lęborku wybudowana została w latach 80. jako oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna oparta na technologii wykorzystującej biooosybloki. Nie spełniała ona obowiązujących norm oczyszczania ścieków wprowadzonych w 2000 r. w zakresie usuwania biogenów. Przystarzała technologia oraz konieczność zwiększenia przepustowości wymusiła przeprowadzenie modernizacji oczyszczalni, która zakończyła się w 2005 r. Obecna oczyszczalnia spełnia najbardziej surowe wymagania unijne dotyczące oczyszczania z nieczystości związków azotu i fosforu. Dziennie oczyszcza ponad 7000 m<sup>3</sup>/dobę ścieków (dopuszczalna przepustowość wynosi ok. 10000 m<sup>3</sup>/dobę). Do lęborskiej oczyszczalni podłączone są okoliczne miejscowości, np. Mosty i częściowo Nowa Wieś Lęborska. W przyszłości planowane jest podłączenie także gminy Cewice.

Ciąg oczyszczania rozpoczyna się kratami, następnie ścieki są przepompowywane przewodem Ø 600 do wieży rozdziału, która pełni rolę komory rozprężnej. Dalej ścieki spływają grawitacyjnie do dwukomorowego napowietrzanego piaskownika z separatorem tłuszczów. Następnie ścieki kierowane są do komory defosfatacji, w której mieszają się z osadem czynnym powrotnym, odpływającym z komory predenitryfikacji. Z komory defosfatacji mieszanina ścieków i osadu czynnego przepływa przez komorę rozdziału, dzielącą ją na trzy strugi zasilające reaktory biologiczne. Zbiornik reaktora podzielony został współśrodkowo na komorę nityfikacji (tlenową) i komorę denitryfikacji (niedotlenioną). Oczyszczone w reaktorach ścieki spływają grawitacyjnie do osadników wtórnych poprzez kolejną komorę rozdziału, do której może być dawkowany PIX. Sklarowane w osadnikach ścieki odprowadzane są do rzeki Łeby kanałem odpływowym.

Gospodarka osadowa zakłada usuwanie osadu nadmiernego z reaktorów i kierowanie go do komory tlenowej stabilizacji, w której następuje mineralizacja substancji organicznej. Osad kierowany jest do stacji odwadniania i higienizacji. Z dodatkiem polimerów jest on odwadniany w wirówce, a następnie mieszany z wapnem, co zapewnia jego higienizację. Średnia dobowo ilość produ-

kowanych osadów w 2008 r. wyniosła ok. 2,7 Mg s.m., które następnie trafiły na składowisko w Czarnówku.

### Oczyszczalnia w Swarzewie

Oczyszczalnię w Swarzewie oddano do eksploatacji w 1993 r. Przyjmuje ona ścieki doprowadzane kolektorem ściekowym z miejscowości Puck, Swarzewo, Gnieźdzewo, Osłonino, Władysławowo, Rzucewo, Bładzikowo, Chłapowo, Chałupy. Dodatkowo do oczyszczalni dowożone są ścieki wozami asenizacyjnymi z terenów nieskanalizowanych. Średni dobowy przepływ ścieków wynosi blisko 7000 m<sup>3</sup>/dobę, jednak oczyszczalnia charakteryzuje się dużą sezonową zmiennością przepływu. W sezonie letnim dobowe ilości ścieków wynoszą ok. 12000 m<sup>3</sup>/dobę, w pozostałych miesiącach w roku jest to ok. 5000 m<sup>3</sup>/dobę. Technologia oczyszczania składa się z trzech stopni oczyszczania: mechanicznego (sito i piaskownik), biologicznego i chemicznego.

Etap biologicznego oczyszczania, z wykorzystaniem osadu czynnego, prowadzony jest cyklicznie w sekwencyjnych reaktorach biologicznych (SBR). Zastosowany układ wymusza porcjowe oczyszczanie ścieków, w którym wyróżnia się następujące fazy:

- napełnianie reaktora ściekami surowymi,
- napowietrzanie podczas oczyszczania ścieków,
- sedymentację osadu, w której następuje rozdział osadu czynnego od wody nadosadowej,
- dekantację oczyszczonych ścieków z jednoczesną fazą spustu osadu nadmiernego,
- oczekiwanie reaktora przed napełnieniem.

Chemiczne oczyszczanie ścieków w Swarzewie realizowane jest na podstawie soli żelaznych dodawanych do bioreaktorów w celu usunięcia związków fosforu ze ścieków. Z SBR-ów ścieki oczyszczone pompowane są do trzech stawów połączonych szeregowo śluzami. Ich zadaniem jest doczyszczanie i renaturalizacja ścieków oczyszczonych. Ostatecznie ścieki oczyszczone odprowadzane są do Morza Bałtyckiego rurociągiem o długości 300 m.

Gospodarka osadowa na oczyszczalni związana jest z przeróbką osadu nadmiernego bioreaktorów, oczyszczalnia nie posiada osadnika wstępnego. Po części biologicznej oczyszczania osad nadmierny przepompowywany jest do zagęszczaczy grawitacyjnych. Następnie osad jest mieszany z polielektrolitem i poddawany odwadnianiu mechanicznemu w prasie filtracyjnej. Odwodnione mechanicznie osady są mieszane ze słomą, gałęziami oraz frakcją organiczną z odpadów komunalnych. Całość poddawana jest procesowi kompostowania, realizowanemu na wybetonowanym placu na terenie oczyszczalni. Również powstające skratki po oczyszczaniu mechanicznym są formowane w pryzmy i kompostowane.

### Analiza elementarna osadów

Przeprowadzone analizy w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi pozwoliły określić skład substancji organicznej (zawartość węgla, azotu, fosforu, siarki, tlenu oraz wodoru) osadów z Gdańska (40 serii), Lęborka (ponad 30 serii) oraz Swarzewa (10 serii). Oznaczenia wykonywano zgodnie z normą PN-G-04571 „Paliwa stałe. Oznaczanie węgla, wodoru i azotu automatycznymi analizatorami. Metoda makro”. Norma ta dotyczy jedynie oznaczeń węgla, wodoru i azotu, ale w podobny sposób wykonywano oznaczenia siarki. Mimo że norma mówi o metodzie makro, stosowano ją do oznaczeń w skali mikro.

Oznaczenia węgla, wodoru, azotu i siarki dokonywano z jednej naważki z wykorzystaniem automatycznego analizatora Vario MICRO Cube firmy Elementar Analysensysteme GmbH. Naważka w naczyniu z folii cynowej wpada do rury reakcyjnej ogrzanej do 1150° i w wyniku egzotermicznej reakcji jest spalana w atmosferze tlenu. Utworzone produkty spalania, po związaniu nadmiaru tlenu, w strumieniu helu przechodzą przez odpowiednie katalizatory i jako produkty spalania w postaci N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> są adsorbowane w specjalnej kolumnie, a następnie – zgodnie z programem – desorbowane w odpowiedniej temperaturze i kierowane do detektora przewodnictwa cieplnego (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) bądź detektora podczerwieni (SO<sub>2</sub>). Dla celów kalibracyjnych wykonywano analizy różnych ilości wzorców (sulfanilamid dla C, H, N, S i kwas benzoowy dla tlenu) w takich samych warunkach, jak analizy. Analizator jest sprzężony z komputerem, który zarówno steruje procesem spalania, jak również wylicza zawartości pierwiastków w analizowanej próbce. Oznaczenia wykonywano dla dwu próbek każdej z substancji.

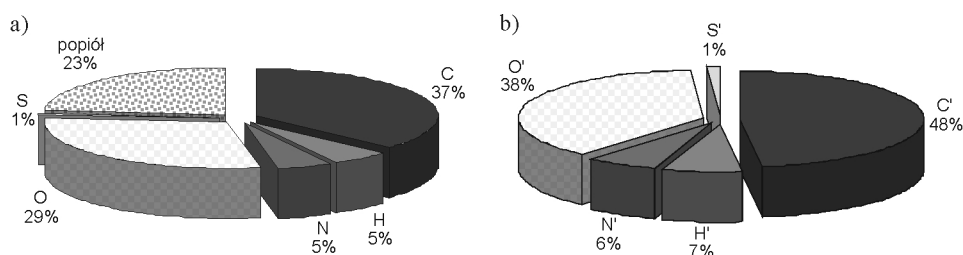
Standardy (w tym przypadku sulfanilamid) umieszcza się co kilkanaście próbek (do 20). Program oblicza tzw. dzienny współczynnik korekcji na podstawie wcześniej wyznaczonej krzywej kalibracyjnej dla każdego z oznaczanych pierwiastków. Analiza jest poprawna, jeśli dzienny współczynnik korekcji zawiera się w granicach 0,9-1,1. W przypadku analiz wykonywanych zgodnie ze zleceniem wartość tego współczynnika mieściła się w granicach określonych przez producenta aparatu. Nie ma możliwości graficznej prezentacji krzywej kalibracyjnej.

Oznaczenia tlenu wykonywano za pomocą automatycznego analizatora EA1108 firmy Carlo Erba. Naważkę ważono w pojemniku wykonanym ze srebrnej folii i wpuszczano do wnętrza pieca grzanego do 1070°C, gdzie próbka uległa pirolizie. Ilościowa przemiana tlenu do tlenku węgla przebiegała w warstwie węgla pokrytego niklem. Gazy kierowane były do kolumny chromatograficznej, a następnie do detektora przewodnictwa cieplnego. Za pomocą programu Eager 200 uzyskano zarówno krzywą kalibracyjną, jak i wyniki analiz. Jak poprzednio, oznaczenia wykonywano dla dwu naważek każdej z substancji.

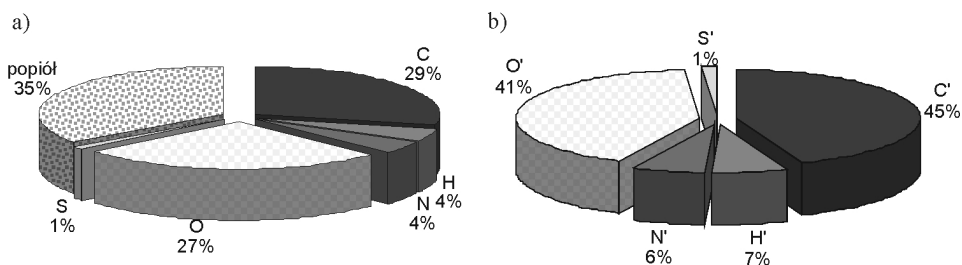
W trakcie oznaczania tlenu co 5, 6 próbka była próbką substancji wzorcowej i stanowiła kontrolę poprawności wykonywanych oznaczeń, a w przypadku analiz C, H, N, S sulfanilamid (jako próbka) był umieszczany co kilkanaście oznaczanych próbek.

### Wyniki

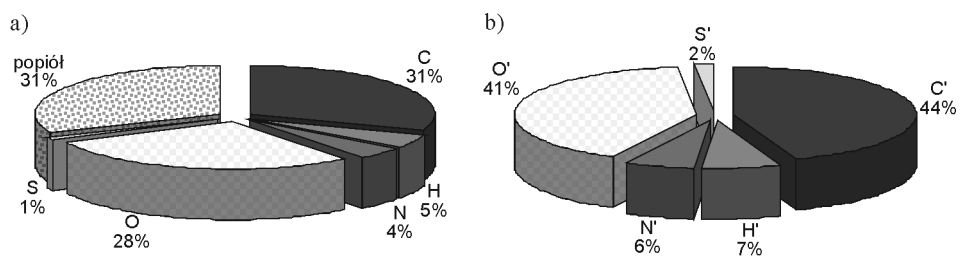
Analizując uzyskane wyniki, można zaobserwować wyraźne różnice w składzie osadów z oczyszczalni w Gdańsku, Lęborku oraz Swarzewie. Dla suchej masy osadów po części biologicznej analiza elementarna wykazała zawartość popiołu 23-29%, C – 30-37%, H – 5%, N – 5%, O – 29-30%, S – 1%.



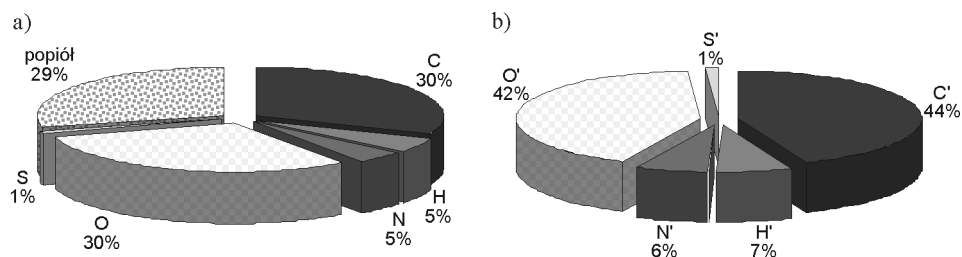
Rys. 1. Średnia zawartość C, H, N, O, S w osadach przed fermentacją w Gdańsku: a) w suchej masie osadów, b) w suchej masie organicznej



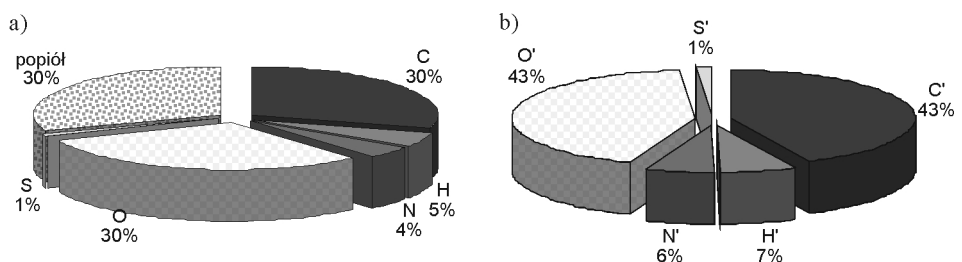
Rys. 2. Średnia zawartość C, H, N, O, S w osadach przefermentowanych w Gdańsku: a) w suchej masie osadów, b) w suchej masie organicznej



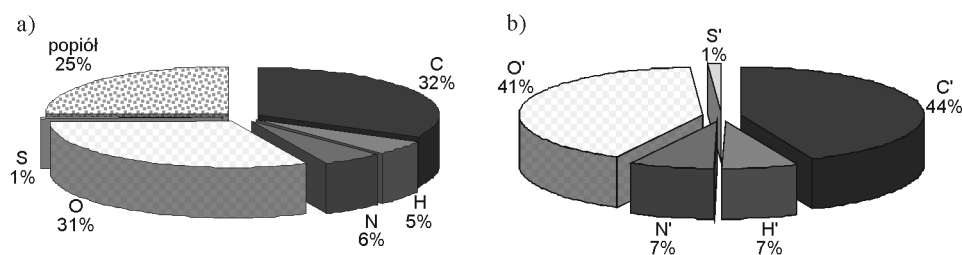
Rys. 3. Średnia zawartość C, H, N, O, S w osadach odwodnionych na wirówkach w Gdańsku: a) w suchej masie osadów, b) w suchej masie organicznej



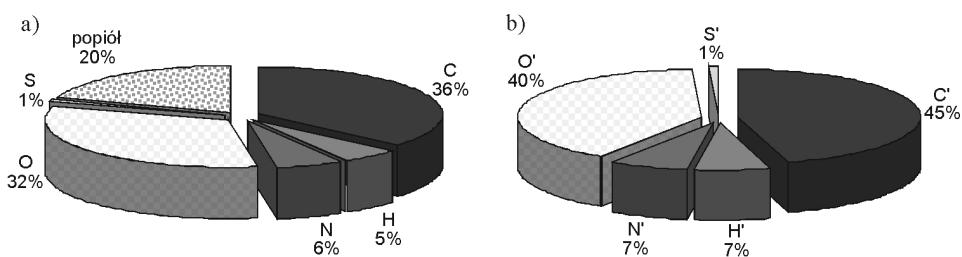
Rys. 4. Średnia zawartość C, H, N, O, S w osadach kierowanych do komory stabilizacji tlenowej w Łęborku: a) w suchej masie osadów, b) w suchej masie organicznej



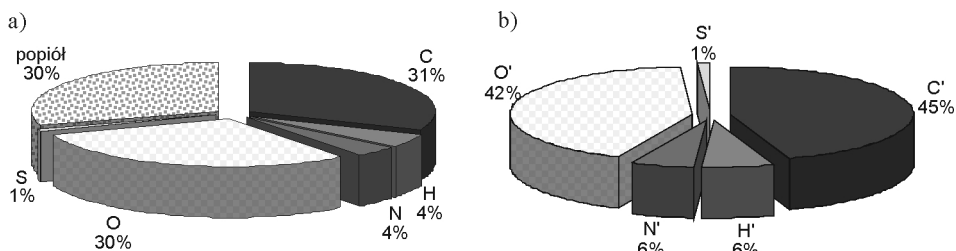
Rys. 5. Średnia zawartość C, H, N, O, S w osadach po stabilizacji tlenowej w Łęborku: a) w suchej masie osadów, b) w suchej masie organicznej



Rys. 6. Średnia zawartość C, H, N, O, S w osadach po wirówce w Łęborku: a) w suchej masie osadów, b) w suchej masie organicznej



Rys. 7. Średnia zawartość C, H, N, O, S w osadach po prasie w Swarzewie: a) w suchej masie osadów, b) w suchej masie organicznej



Rys. 8. Średnia zawartość C, H, N, O, S w kompostowanych osadach w Swarzewie: a) w suchej masie osadów, b) w suchej masie organicznej

W przeliczeniu na suchą masę organiczną wartości te przedstawiają się następująco: C' – 44-48%, H' – 7%, N' – 6%, O' – 38-42%, S' – 1% (rys. 1-8.). Wyższe wartości węgla zaobserwowano w Gdańsku, wyższe zaś pozostałe parametry charakterystyczne są dla Łęborka. Osady w kolejnym etapie przeróbki, czyli po fermentacji w Gdańsku oraz stabilizacji tlenowej w Łęborku, wykazują wyższą mineralizację osadów z Gdańska – 35% popiołu w s.m. (Łębork 30%). Zawartość węgla jest na zbliżonym poziomie, natomiast osady z Łęborka mają minimalnie wyższą zawartość tlenu, co wprost wynika ze stosowanej technologii. Finalnie skład suchej masy organicznej odwodnionych osadów wszystkich trzech oczyszczalni nie wykazuje różnic: C – 45%, H – 7%, N – 7%, O – 41%, S – 1%. Sucha masa osadów ze Swarzewa wykazuje zaledwie 20% mineralizację, Gdańsk – 31% popiołu, a Łębork – 25% popiołu. Przeciętna substancja organiczna osadu zmieszanego (60% osad wstępny, 40% osad nadmierny) z niemieckich aglomeracji miejskich [8] składa się z: C – 50%, O – 38%, H – 7%, N – 4%, S – 1%, Cl ≤ 0,2%, F ≤ 0,01%. Porównując wyniki uzyskane w Gdańsku, Łęborku oraz Swarzewie z danymi literaturowymi, zauważa się niższą zawartość węgla (45%) oraz wyższą zawartość tlenu (41%), jednak różnice te są niewielkie. Większą różnicę w zawartości węgla można zauważyć, porównując uzyskane wyniki ze składem osadów w duńskich oczyszczalniach ścieków: C – 52-58%, H – 7-8%, O – 29-31%, N – 4-9%, S – 1-1,5% [7].

### Ciepło spalania i wartość opałowa osadów ściekowych

Oznaczenia potencjału energetycznego osadów ściekowych z oczyszczalni województwa pomorskiego wykonano za pomocą kalorymetru automatycznego KL-10, produkcji PPHU Precyzja z Bydgoszczy. Urządzenie przeznaczone jest do pomiaru ciepła spalania paliw stałych, takich jak torf, węgiel kamienny, węgiel brunatny, brykiety węgla kamiennego, brykiety węgla brunatnego, koks, półkoks, oraz niewybuchowych palnych substancji organicznych. Pomiar polega na całkowitym spalaniu próbki paliwa w atmosferze tlenu pod ciśnieniem w bombie kalorymetrycznej zanurzonej w łaźni wodnej i na pomiarze przyrostu



temperatury wody w łaźni. Ciepło spalania paliwa obliczane jest w sposób automatyczny i przedstawiane na cyfrowym wyświetlaczu kalorymetru.

Bomba kalorymetryczna wykonana jest ze stali kwasoodpornej. Zamknięcie następuje za pomocą pierścieniowej zakrętki samouszczelniającej. Odpowiednie rozwiązanie zamknięcia bomby pozwala na dokręcenie zakrętki ręką bez użycia klucza. Samouszczelnienie bomby następuje pod wpływem ciśnienia wewnętrznego. W głowicy bomby kalorymetrycznej znajdują się dwa zawory samoczynne zwrotne – wlotowy i wylotowy, oraz elektroda.

Naczynie kalorymetryczne umieszczone jest w płaszczu kalorymetru na podstawie izolującej. Pojemność naczynia kalorymetrycznego wynosi ok. 4 dm<sup>3</sup>. Zadaniem płaszcza kalorymetrycznego (termostatu wodnego) jest ochrona naczynia kalorymetrycznego przed zewnętrznymi wpływami cieplnymi. Pojemność płaszcza kalorymetrycznego wynosi ok. 16 dm<sup>3</sup>. Kalorymetr działa na zasadzie pomiaru charakterystycznych wartości temperatury bilansu cieplnego, które to przetworzone na wartość cyfrową przechowywane są w pamięci układu. Pomiar przyrostu temperatury dokonywany jest za pomocą czujnika termistorowego. Po dokonaniu rejestracji wszystkich parametrów niezbędnych do wyznaczenia ciepła spalania kalorymetr dokonuje w sposób automatyczny obliczenia bilansu cieplnego.

## Wyniki

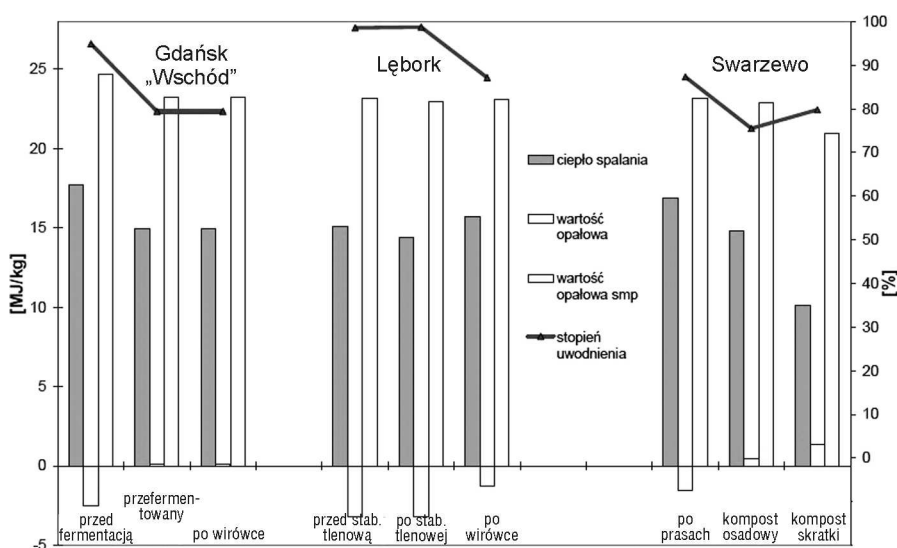
W odniesieniu do odpadów (osadów) w kraju brak jest jednoznacznie sprecyzowanych kryteriów, podczas gdy zgodnie z przyjętą wcześniej definicją za paliwo można uznać praktycznie każdą substancję cechującą się zdolnością spalania [2, 4]. Wartość opałowa samej suchej masy palnej osadów ściekowych z analizowanych oczyszczalni wynosiła 21-24,5 MJ/kg i jest prawie taka sama, jak ciepło spalania węgla kamiennego. Jednak wartość opałowa osadów ściekowych, czyli użyteczny efekt cieplny, zależy od udziału procentowego palnych składników w osadzie i od ich składu chemicznego oraz wilgotności. Wysoka zawartość wody w osadzie w analizowanych próbkach – 80% i więcej powoduje, że wartość opałowa jest bliska 0.

Proces spalania może przebiegać autotermicznie lub wymagać doprowadzenia energii. W przypadku gdy 1/3 osadów jest niepalna, to ciepło spalania suchego osadu nie przekracza 14 MJ/kg; po odjęciu energii potrzebnej na odparowanie wody wartość opałowa osadów spada do ok. 9 MJ/kg. Wartość opałowa osadu przefermentowanego jest niższa od osadu świeżego nieprzefermentowanego o ok. 2 MJ/kg [6]. Przy dużej wilgotności osadów występują zerowe wartości ciepła spalania. Jeżeli ciepło ze spalania osadu nie wystarcza do odparowania zawartej w nim wody, konieczne jest dostarczenie dodatkowego nośnika energii, np. węgla, oleju opałowego, słomy, biogazu czy zrębków drzewnych. Źródła austriackie podają, że osad ściekowy zawierający 50% substancji orga-

nicznej i odwodniony do poziomu 50% suchej masy ma wartość opałową 4 MJ/kg, natomiast zawierający 75% substancji organicznej i odwodniony do poziomu 50% wilgotności ma wartość opałową równą 6,5 MJ/kg. W przypadku wilgotności wynoszącej 85% w uwodnionym osadzie zawierającym 50% substancji organicznej wartość opałowa spada do zera [6].

Uzyskane w wyniku badań laboratoryjnych wartości ciepła spalania osadów (rys. 9.) kształtowały się na poziomie 15-18 MJ/kg, a zmienność tego parametru odpowiadała zastosowanym procesom przeróbki. Fermentacja metanowa w Gdańsku spowodowała obniżenie ciepła spalania o ok. 3 MJ/kg, w porównaniu z osadami nieprzefermentowanymi – 18 MJ/kg, a stabilizacja tlenowa w Łęborku jedynie o 1 MJ/kg.

Uzyskane wartości ciepła spalania zgodne są z przedstawionymi danymi literaturowymi, chociaż procesy fermentacji i stabilizacji mogłyby przebiegać bardziej efektywnie i jeszcze bardziej obniżać wartość ciepła spalania. W przypadku Gdańska możliwe byłoby uzyskanie większej ilości biogazu. Aby jednak takie działanie było celowe, musiałyby również się wiązać z jego zagospodarowaniem. W Łęborku wyższy stopień stabilizacji mógłby jedynie spowodować lepsze jego odwadnianie. Należy też zaznaczyć, że ciepło spalania osadów przed stabilizacją tlenową w Łęborku jest niższe w porównaniu z nieprzefermentowanymi osadami z Gdańska i Swarzewa.



Rys. 9. Średnie ciepło spalania, wartość opałowa, uwodnienie osadów oraz wartość opałowa suchej masy palnej w Gdańsku, Łęborku oraz Swarzewie

### 3. Wnioski

1. Odnosząc uzyskane wyniki analizy elementarnej osadów do danych literaturowych, zauważa się niższą zawartość węgla, co może być wynikiem wyższej mineralizacji, zarówno w procesie fermentacji, jak i stabilizacji tlenowej, lub tylko cechą indywidualną tych oczyszczalni.
2. Osady są dobrym nośnikiem energii. Średnie ciepło spalania osadów wynosiło 15 MJ/kg dla osadów przefermentowanych z Gdańska. Osady z oczyszczalni w Lęborku po stabilizacji tlenowej uzyskują podobne ciepło spalania – 14,6 MJ/kg. Mają one jednak wyższe uwodnienie i niższą wartość opałową. Osady ze Swarzewa po odwodnieniu na prasie miały również ciepło spalania na poziomie 15 MJ/kg.
3. Analizując całościowy bilans energetyczny gospodarki osadowej w Gdańsku, możliwe wydaje się uzyskanie większej ilości biogazu w procesie fermentacji. Obniżyłoby to oczywiście ciepło spalania, ale z zastosowaniem agregatów prądotwórczych pozwoliłoby wytworzyć energię elektryczną.

### Literatura

1. Grabowski Z., Oleszkiewicz J.: Spalanie osadów, mat. Międzynarodowego Seminarium Szkoleniowego „Podstawy oraz praktyka przeróbki i zagospodarowania osadów”, Wydaw. LEM, Kraków 1998.
2. Kowalik P.: Polskie doświadczenia dotyczące termicznej utylizacji i energetycznego wykorzystania osadów ściekowych, mat. V Konferencji Naukowo-Technicznej „Gospodarka odpadami komunalnymi”, Koszalin–Kołobrzeg maj 1997.
3. Kowalik P.: Technologia termicznej utylizacji osadów ściekowych, mat. Krajowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Nowe technologie w uzdatnianiu wody, oczyszczaniu ścieków i gospodarce osadowej”, pod red. J.B. Bienia, Częstochowa–Ustroń luty 1997, s. 187-194.
4. Kowalik P., Ostojki A., Cytawa S.: Efekty pracy urządzeń grzewczych wykorzystujących osady ściekowe jako paliwo w budynku biurowo-administracyjnym w oczyszczalni ścieków w Swarzewie, Ciepłownictwo w Polsce i na Świecie, nr 11/12, 2000, s. 204-206.
5. Ostojki A., Kowalik P.: Ciepło spalania i wartość opałowa osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Gdyni Dębogórze oraz Swarzewie, II Międzynarodowa i XIII Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna. „Nowe spojrzenie na osady ściekowe. Odnowialne źródła energii”, cz. 2, Częstochowa 3-5 lutego 2003, s. 432-445.
6. Schuberger A.: Kompleksowe rozwiązanie problemu odwadniania szlamu aż do uzyskania suchego granulatu, Sympozjum Naukowo-Techniczne „Nowoczesne Technologie Ochrony Środowiska z Austrii”, Warszawa (praca niepublikowana).
7. Simonsen N., Bisgaard C., Nielsen B.: Characterisation of sludge as fuel and improved sludge incineration system, 10<sup>th</sup> EWPCA Symposium „Sludge treatment and reuse” IFAT '96, Krueger A/S Technical Division, Denmark, Munich (manuscript).

8. Sükriü S.: Termiczne unieszkodliwianie osadów. Korrespondenz Abwasser 1998 (45), nr 10, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, marzec 1999, załącznik 1-8.
9. Wandrasz J.W.: Energetyczne wykorzystanie odpadów organicznych i osadów ściekowych, IV Konferencja „Racjonalizacja użytkowania energii i środowiska”, Szczyrk 7-9 października 1996, t. I, ODKT RS NOT, Warszawa 1996, s. 97-108.
10. Wandrasz J.W., Wandrasz A.J.: Paliwa formowalne. Biopaliwa i paliwa z odpadów w procesach termicznych, Wydaw. Seidel-Przywecki, Warszawa 2006.

*Publikacja przedstawia wyniki uzyskane w ramach projektu badawczego nr PL0085 pt. „Nowe metody redukcji emisji zanieczyszczeń i wykorzystania produktów ubocznych oczyszczalni ścieków”, który uzyskał wsparcie udzielone przez Islandię, Liechtenstein, Norwegię ze środków Mechanizmu Finansowego Europejskiego Obszaru Gospodarczego oraz dofinansowanie Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.*



## **ELEMENTARY ANALYSIS AND ANERGETIC POTENTIAL OF THE WASTEWATER SLUDGES FROM THE GDANSK, LEBORK AND SWARZEWO WASTEWATER TREATMENT PLANTS**

### **Abstract**

The paper aims to show the results of the elementary analysis of the sewage sludges from wastewater treatment plants in Gdansk, Leborg and Swarzewo as well as measurements of the heat of combustion and the calculated calorific values according to regulation PN-93/Z-15008, taking into account water content and the composition of sewage sludge at different utilization stages. The results presented in this paper are based on the analysis of the samples collected between August 2007 and November 2009. The wastewater treatment plants differ as far as sludge treatment and capacity are concerned. In Gdansk, the sludge undergoes methane digestion before dewatering, whereas in Leborg, the sludge is stabilized aerobically. In Swarzewo after dewatering sludge are composted. The Gdansk plant discharges 95000 m<sup>3</sup> per day to the sea, the Leborg and Swarzewo plant's capacity is thirteen - fourteen times smaller. In spite of these differences, all sludges were characterized by a similar percentage of elements. The values of the heat of combustion of excessive sludges and of those after digestion and aerobic stabilization were comparable.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*

Katarzyna PIETRUCHA  
Politechnika Rzeszowska

## ANALIZA AWARYJNOŚCI PODSYSTEMU DYSTRYBUCJI WODY MIASTA KROSNA

W pracy dokonano analizy awarii podsystemu dystrybucji wody (PsDyW) miasta Krosna. Wyznaczono intensywności uszkodzeń, odnosząc liczbę awarii do długości przewodów wodociągowych. Przeprowadzono analizę całkowitego czasu trwania uszkodzeń i czasu odnowy związanego z brakiem dostawy wody do odbiorców. Wyniki analizy przedstawiono w postaci histogramów częstości czasów trwania odnowy i usuwania uszkodzeń dla poszczególnych rodzajów przewodów wodociągowych (magistralnych, rozdzielczych i przyłączy wodociągowych).

### 1. Wprowadzenie

Zadaniem podsystemu dystrybucji wody (PsDyW) jest dostarczenie odbiorcom wody o odpowiedniej jakości (zgodnie z obowiązującymi przepisami), w odpowiedniej ilości i pod odpowiednim ciśnieniem, a także o akceptowalnej cenie [3]. W podsystemie PsDyW mogą występować awarie sieci wodociągowej, które powodują zakłócenia w dostawie wody do odbiorców i które mogą być przyczyną pogorszenia się jakości wody w sieci wodociągowej. Sieć wodociągowa z powodu dużej rozległości przestrzennej, obejmującej cały obszar zasilania w wodę, różnorodności stosowanych materiałów przewodów oraz ich wieku sprawia trudności w prawidłowej jej eksploatacji [2, 10].

Głównym celem pracy jest analiza awaryjności sieci wodociągowej na przykładzie krośnieńskiego wodociągu. Zakres pracy obejmuje wyznaczenie czasu odnowy, związanego z czasem braku dostawy wody do odbiorców, oraz całkowitego czasu brutto usuwania awarii wodociągowej. W pracy przeanalizowano również intensywność uszkodzeń poszczególnych rodzajów przewodów. Analizę oparto na danych eksploatacyjnych sieci wodociągowej w latach 2006-2010, uzyskanych od Miejskiego Przedsiębiorstwa Gospodarki Komunalnej MPGK Krosno Sp. z o.o.

## 2. Awaryjność sieci wodociągowej

W tabeli 1. zestawiono wartości wskaźników intensywności uszkodzeń na poszczególnych rodzajach sieci wodociągowej, odnosząc liczbę awarii do długości sieci wodociągowej. Przedstawione wartości wskaźników intensywności uszkodzeń  $\lambda_j$  dla przewodów magistralnych  $\lambda_M$ , rozdzielczych  $\lambda_R$  i przyłączy wodociągowych  $\lambda_P$  obliczono ze wzoru [7, 8]:

$$\lambda_j = \frac{k_i(t, t + \Delta t)}{l_i \cdot \Delta t} \quad (1)$$

gdzie:  $\lambda_j$  – jednostkowa intensywność uszkodzeń  $i$ -tego rodzaju sieci lub  $i$ -tego rodzaju uzbrojenia [liczba awarii/km · rok],

$k_i(t, t + \Delta t)$  – liczba wszystkich uszkodzeń w przedziale czasu  $\Delta t$  na danym rodzaju sieci,

$l_i$  – długość sieci danego rodzaju (magistralna, rozdzielcza, podłączenia wodociągowe) w danym przedziale czasu, na której występowały awarie [km];  $i$  – rodzaj sieci,

$\Delta t$  – przedział czasu [1 rok].

Tabela 1. Zestawienie wskaźnika intensywności uszkodzeń dla przewodów magistralnych  $\lambda_M$ , przewodów rozdzielczych  $\lambda_R$  oraz przyłączy wodociągowych  $\lambda_P$

Rok	$\lambda_M$ [liczba awarii] [km · rok]	$\lambda_R$ [liczba awarii] [km · rok]	$\lambda_P$ [liczba awarii] [km · rok]
2006	1,16	0,20	0,82
2007	0,86	0,16	0,47
2008	0,68	0,20	0,57
2009	0,53	0,19	0,43
2010	0,48	0,18	0,52
$\lambda_{j\bar{s}r}$ [liczba awarii] [km · rok]	0,74	0,19	0,56

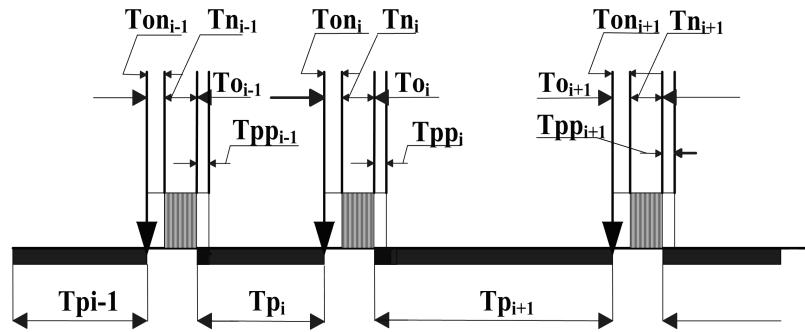
Z przeprowadzonej analizy wynika, że średnie wartości wskaźnika intensywności uszkodzeń przewodów wodociągowych wynoszą [7]:

- intensywność uszkodzeń przewodów magistralnych  $\lambda_M = 0,74$  liczba awarii/km · rok wobec wymaganej wartości  $\lambda_{Mwym} = 0,3$  liczba awarii/km · rok,

- intensywność uszkodzeń przewodów rozdzielczych  $\lambda_R = 0,19$  liczba awarii/km · rok wobec wymaganej wartości  $\lambda_{Rwym} = 0,5$  liczba awarii/km · rok,
- intensywność uszkodzeń połączeń wodociągowych  $\lambda_P = 0,56$  liczba awarii/km · rok wobec wymaganej wartości  $\lambda_{Pwym} = 1,0$  liczba awarii/km · rok.

### 3. Składniki czasu usuwania uszkodzeń

Przez pojęcie elementu odnawialnego należy rozumieć taki element, któremu po uszkodzeniu można przywrócić właściwości użytkowe poprzez remont (naprawę). Proces eksploatacji podsystemu dystrybucji wody można przedstawić za pomocą następujących po sobie odcinków (rys. 1.). Długość każdego odcinka przedstawia kolejno czas pracy ( $T_{p_{i-1}}, T_{p_i}, T_{p_{i+1}}$ ) oraz czas trwania odnowy ( $To_{i-1}, To_i, To_{i+1}$ ), obejmujący m.in. czas właściwej naprawy ( $Tn_{i-1}, Tn_i, Tn_{i+1}$ ) [1, 8].



Rys. 1. Proces eksploatacji elementu odnawialnego:  $T_{p_{i-1}}, \dots, T_{p_{i+1}}$  – czas trwania pracy,  $Tn_{i-1}, \dots, Tn_{i+1}$  – czas trwania naprawy,  $To_{i-1}, \dots, To_{i+1}$  – czas trwania odnowy,  $Ton_{i-1}, \dots, Ton_{i+1}$  – czas oczekiwania na naprawę,  $Tpp_{i-1}, \dots, Tpp_{i+1}$  – czas trwania prac porządkowych

Dla użytkowników systemu zbiorowego zaopatrzenia w wodę (SZZW) niezwykle ważny jest czas trwania odnowy  $To$ . Opisuje on czas od momentu wystąpienia uszkodzenia do włączenia przepływu wody na uszkodzonym odcinku, a także uwzględnia czas oczekiwania na naprawę  $Ton$  i czas naprawy właściwej  $Tn$ , a więc czas całkowitego wstrzymania dopływu wody do odbiorców:

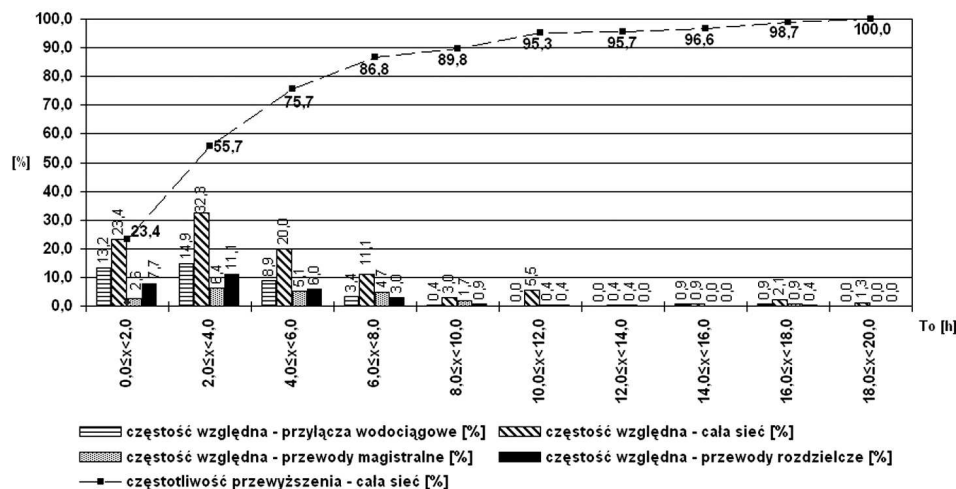
$$To = Ton + Tn \tag{2}$$

Czas odnowy opisuje gwarancję niezawodności dostawy wody do spożycia, ponieważ w tym okresie może wystąpić – w zależności od rodzaju uszkodzenia – całkowite wstrzymanie lub zmniejszenie dopływu wody do użytkowników SZZW [5, 9]. Całkowity czas usuwania uszkodzeń  $T_c$  jest sumą czasu odnowy  $T_o$  i czasu trwania prac porządkowych  $T_{pp}$  potrzebnych do odtworzenia rejonu awarii:

$$T_c = T_o + T_{pp} = T_{on} + T_n + T_{pp} \quad (3)$$

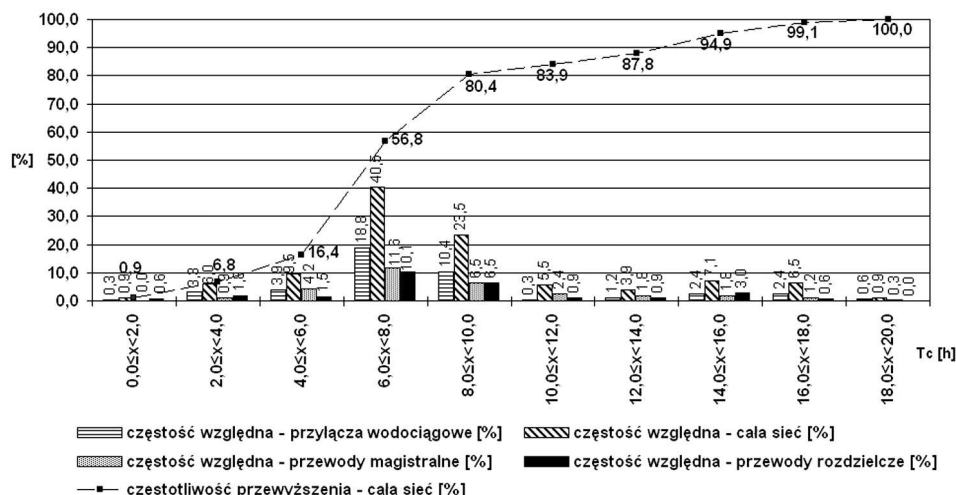
#### 4. Histogramy częstości względnej oraz krzywe sumowe częstości czasu odnowy i czasu usuwania uszkodzeń

Na podstawie przeprowadzonej analizy protokołów awarii wybrano zdarzenia charakteryzujące się wystąpieniem braku dostawy wody do spożycia. Pominięto awarie, podczas których nie wystąpiły ograniczenia w dostawie wody. Otrzymano histogramy częstości względnej oraz krzywe częstości czasu odnowy i całkowitego czasu usuwania uszkodzeń (rys. 2., 3.). Przedstawione wyniki wskazują na wyraźną dominację częstości względnej poszczególnych czasów dla przyłączy wodociągowych. Największa częstość związana z czasem trwania odnowy pojawia się w 2-4 h. W przedziale tym odnotowano 32,3% wszystkich awarii przewodów wodociągowych, w tym 11,1% przewodów rozdzielczych, 14,9% przyłączy wodociągowych i 6,4% magistral.



Rys. 2. Histogram częstości względnej oraz krzywa sumowanych częstości czasu odnowy  $T_o$  przewodów wodociągowych Krosna w latach 2006-2010





Rys. 3. Histogram częstości względnej oraz krzywa sumowanych częstotliwości czasu usuwania uszkodzeń  $T_c$  przewodów wodociągowych Krosna w latach 2006-2010

W odniesieniu do całkowitego czasu usuwania uszkodzeń największą częstość względną odnotowano między 6 a 8 h. Odnotowano 40,5% przypadków spośród wszystkich awarii przewodów wodociągowych, w tym 10,1% przewodów rozdzielczych, 18,8% przyłączy wodociągowych i 11,6% magistral. Drugi co do wielkości przedział to 8-10 h, kwalifikujący 23,5% wszystkich awarii.

Z przeprowadzonych obliczeń i sporządzonych histogramów częstości względnej czasu odnowy uszkodzeń dla systemu wodociągowego można określić prawdopodobieństwo wystąpienia awarii o największej częstotliwości występowania w stosunkowo niewielkim zakresie czasowym – zasada Pareta–Lorenza. Zasada ta ułatwia analizę możliwości uzyskania poprawy niezawodności systemu i wskazanie przedziałów, w których zawiera się ok. 80% awarii. Na podstawie czasu trwania odnowy ustala się, że 75,7% awarii zawierała się w przedziale od 0 do 6 h. Można określić z prawdopodobieństwem równym ~80%, że czas braku dostawy wody w czasie trwania awarii nie będzie dłuższy niż 6 h. Dane dotyczące awarii w podziale na całkowity czas usuwania uszkodzeń, odnowy i właściwej naprawy dla przewodów rozdzielczych (średnica przewodów DN80-DN200), magistralnych (średnica przewodów DN250-DN1200; na przewodach o średnicy DN > 600 nie zanotowano awarii w okresie 2006-2010), przyłączy wodociągowych oraz dla sieci ogółem przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2. Czas usuwania uszkodzeń systemu wodociągowego Krosna w latach 2006÷2010

Średnica nominalna	Czas usuwania uszkodzeń systemu wodociągowego Krosna w latach 2006÷2010			
	czas odnowy $T_o$ [h]		czas całkowity naprawy $T_c$ [h]	
	zakres zmian	wartość średnia	zakres zmian	wartość średnia
<b>Przewody magistralne</b>				
DN 500	4-7	6,8	8-16	10,5
DN 400	1-9	7,1	3-14	8,8
DN 350	1-7,5	2,7	6-16	9,6
DN 300	1-10,5	3,9	6-11	7,9
DN 250	2-18	4,7	5-18,5	9,3
Σ	1-18	5,0	3-18,5	9,2
<b>Przewody rozdzielcze</b>				
DN 200	4-5	3,7	8-10	8,5
DN 150	1-10	4,5	4-16	6,9
DN 100	1-11	3,9	2,5-16	8,0
DN 80	1-16,5	3,9	3,0-18	6,5
Σ	1-16,5	4,0	2,5-18	7,5
<b>Przyłącza wodociągowe</b>				
DN 63	2-7	4,4	8-13,5	8,5
DN 50	1-15,5	4,1	3-25	8,7
DN 40	1-10	4,0	2-18	8,7
DN 32	1-3	3,7	3-20	9,6
DN 25	2-5	3,9	7,5-9	8,0
Σ	1-15,5	4,0	2-18	8,7

Z przeprowadzonej analizy wynika, że czas odnowy i całkowity czas usuwania uszkodzeń przewodów magistralnych są większe od wartości czasów dla przewodów rozdzielczych. Zakres zmian czasu odnowy ( $T_o$ ) dla przewodów rozdzielczych wyniósł 1-16,5 h (średnio 4 h), a dla przewodów magistralnych – 1-18 h (średnio 5 h). Czas całkowity usuwania uszkodzeń dla przyłączy wodociągowych  $T_c = 8,7$  h jest dłuższy od czasu usuwania uszkodzeń przewodów rozdzielczych –  $T_c = 7,5$  h. Natomiast czas odnowy przyłączy wodociągowych  $T_o = 4,0$  h jest zbliżony do czasu odnowy przewodów rozdzielczych.

## 5. Podsumowanie

Na podstawie analizy wyników badań sformułowano następujące wnioski i stwierdzenia:

1. Średni wskaźnik intensywności uszkodzeń przyjmował następujące wartości: dla przewodów magistralnych –  $\lambda_{Msr} = 0,74$  liczba awarii/km · rok, dla prze-

wodów rozdzielczych –  $\lambda_{Rsr} = 0,19$  liczba awarii/km · rok, dla podłączeń wodociągowych –  $\lambda_{Psr} = 0,56$  [liczba awarii/km · rok]. Wartość wskaźników intensywności uszkodzeń odpowiada tendencjom krajowym [1, 4, 6].

2. W przypadku przewodów magistralnych obserwuje się tendencję malejącą wartości wskaźnika intensywności uszkodzeń. Sukcesywne obniżanie wartości wskaźnika intensywności uszkodzeń jest wynikiem przedsięwzięć inwestycyjno-modernizacyjnych prowadzonych w ostatnich latach (wprowadzenie monitoringu sieci wodociągowej, redukcji i regulacji ciśnienia w sieci wodociągowej, modernizacji węzłów zasuwowych na sieci magistralnej i rozdzielczej, rozbudowa i modernizacja istniejącej sieci wodociągowej, prowadzenie aktywnej detekcji wycieków).
3. W przedziale czasu trwania odnowy 0-6 h zawiera się 80% awarii.
4. Czas odnowy równy  $T_o = 5$  h jest największy dla przewodów magistralnych.
5. Całkowity czas naprawy  $T_c$  zawiera się w granicach 1-18 h dla przewodów magistralnych, 1-16,5 h dla przewodów rozdzielczych oraz 1-15,5 h dla przyłączy wodociągowych.

### Literatura

1. Hotłoś H.: Ilościowa ocena wpływu wybranych czynników na parametry i koszty eksploatacyjne sieci wodociągowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2007.
2. Kwietniewski M., Rak J.: Niezawodność infrastruktury wodociągowej i kanalizacyjnej w Polsce, Komitet Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN, Warszawa 2010.
3. Kwietniewski M., Roman M., Kłos-Trębaczkiwicz H.: Niezawodność wodociągów i kanalizacji, Arkady, Warszawa 1993.
4. Pawełek J., Wojdyła M.: Analiza uszkodzeń przewodów rozdzielczych w dużym systemie wodociągowym, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, z. 2/2001, s. 49-54.
5. Pietrucha K.: Badanie użytkowników wodociągów publicznych na temat przerw w dostawie wody, mat. konf. „Przedsiębiorstwa wodociągowo-kanalizacyjne w dobie współczesnych problemów”, Wydaw. AQUA S.A., Bielsko-Biała, Szczyrk 2009, s. 71-84.
6. Rak J.: Awaryjność sieci wodociągowych w miastach polskich, Izba Gospodarcza „Wodociągi Polskie”, Wodociągi Polskie, z. 3(27)/2003, s. 11-14.
7. Rak J.: Podstawy bezpieczeństwa systemów zaopatrzenia w wodę, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, vol. 28, Lublin 2005.
8. Roman M.: Kryteria niezawodności komunalnych systemów wodociągowych, mat. konf. „Zagadnienia zaopatrzenia w wodę miast i wsi”, Wydaw. PZITS O/Poznań, Poznań 1982, s. 266-279.
9. Studziński A., Rak J.: Czas dostawy wody niespełniającej standardu jako wskaźnik ryzyka konsumenta systemu zaopatrzenia w wodę, Wydaw. Seidel-Przywecki, Forum Eksploatatora, z. 4/2007, s. 44-46.
10. Wieczysty A.: Niezawodność systemów wodociągowych i kanalizacyjnych, t. 1, cz. I, II, Wydaw. Politechniki Krakowskiej, Kraków 1990.

*Praca naukowa finansowana ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu rozwojowego Nr N R14 0006 10 pt. „Opracowanie kompleksowej metody oceny niezawodności i bezpieczeństwa dostawy wody do odbiorców” w latach 2010-2013.*

## **ANALYSIS OF FAILURES OF WATER DISTRIBUTION SUBSYSTEM IN KROSNO CITY**

### **Abstract**

In the article analysis of failures of water distribution subsystem in Krosno has been presented. In the work the analysis of the failure frequency on the example of the Krosno water network was also presented. Analysis of the total time of failure removal and time of rehabilitation connected with the lack of water supply for consumers have been shown. Results of analysis have been presented in the figure of frequencies histograms of the total time of failure, time of repair and recovery time for individual kinds of waterworks (main, distribution and water supply connections).

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w kwietniu 2011 r.*

Janusz R. RAK  
Politechnika Rzeszowska

## POSTĘPOWANIE W NAGŁYCH I NADZWYCZAJNYCH ZAGROŻENIACH

Katastrofa jest to zdarzenie nadzwyczajne ze znaczną liczbą poszkodowanych i rozległymi skutkami ekologicznymi, często o charakterze transgranicznym. W pracy przedstawiono podstawowe definicje związane z zatruciami, skalą zdarzeń niepożądanych i działaniem substancji chemicznych. Krótko scharakteryzowano medycynę katastrof oraz pomoc medyczną dla poszkodowanych w wypadku skażenia środowiska. Zaprezentowano skalę: oznak życia, ciężkości urazów i prawdopodobieństwa przeżycia. Dynamiczny charakter katastrof oddziałuje na czynniki psychologiczne osób poszkodowanych. Wyróżnia się tu reakcje indywidualne i zbiorowe – związane z zachowaniem tłumu podczas nadzwyczajnych zagrożeń. Przedstawiono również public relations w sytuacjach kryzysowych. Odniesiono się do akcji pomocy humanitarnej realizowanych w ramach misji, projektów i programów wodnych. Wskazano fenomen splotu pozornych sprzeczności w sytuacjach kryzysowych: ochotniczości i zawodowstwa w udzielaniu pomocy, bohaterstwa i anonimowości, hardości i posłuszeństwa, a także wolności i dobrowolnego uznania hierarchicznych struktur. Treść pracy daje pogląd na temat postępowania w nagłych i nadzwyczajnych zagrożeniach technicznych i środowiskowych.

### 1. Wprowadzenie

Słowo „katastrofa” (ang. *disaster*) pochodzi od łacińskiego *astrum*, czyli gwiazda. Wywodzi się z pradawnych przekonań, że dane zdarzenie nadzwyczajne jest wynikiem określonej konstelacji gwiazd. W literaturze przedmiotu katastrofa określana jest jako nagłe i na ogół nieoczekiwane wydarzenie o charakterze mechanicznym, chemicznym, geofizycznym lub meteorologicznym, w skutkach tragiczne i rozległe, przynoszące duże straty, na ogół też ofiary śmiertelne [3, 6].

Kodeks karny przyjmuje, że do katastrofy dochodzi wówczas, gdy wystąpią realne skutki w postaci poważnych rozmiarów zniszczeń w zakresie mienia i/lub osób. Znaczną stratą jest taka, której wartość w chwili wystąpienia przekracza 200-krotną wysokość najniższego miesięcznego wynagrodzenia [5]. W ratownictwie katastrofę określa się jako zdarzenie nadzwyczajne ze znaczną liczbą poszkodowanych i rozległymi skutkami ekologicznymi, których następstw nie

można opanować za pomocą posiadanych środków i jest potrzebna pomoc z zewnątrz [4].

Ze względu na obrażenia odnoszone przez poszkodowanych katastrofy dzieli się na [17]:

- ogólnomedyczne – poszkodowani doznają obrażeń niewymagających interwencji chirurgicznej,
- chirurgiczne – poszkodowani doznają obrażeń wymagających interwencji chirurgicznej.

Z kolei ze względu na stopień zaangażowania zasobów medycznych i logistycznych dokonano następującego podziału katastrof [5]:

- katastrofy, dla których wymienione zasoby są wystarczające po wdrożeniu procedur szybkiego reagowania,
- katastrofy, dla których wymienione zasoby są niewydolne i wymagana jest pomoc z zewnątrz,
- katastrofy, dla których wymienione zasoby są niewystarczające i wymagana jest pomoc z zasobów krajowych, a nawet międzynarodowych.

Doświadczenia z akcji ratowniczych podczas pożarów w pierwszej połowie XIX w. dały początek zorganizowanemu działaniu dużych zespołów ludzkich z wykorzystaniem specjalistycznego sprzętu. W 1839 roku Rada Lekarska Królestwa Polskiego pod redakcją A. Janikowskiego wydała rozporządzenie „O ratowaniu osób w stanie pozornej śmierci będących albo nagłą utratą życia zagrożonych”. W Wiedniu po pożarze Ringteatru (1881 r. – 400 ofiar) w 1887 r. powołano Ochotnicze Towarzystwo Ratunkowe, które stało się wzorcem dla powstania tego typu placówek w Krakowie (1891 r.), Lwowie (1893 r.), Warszawie (1897 r.), Łodzi (1889 r.), Lublinie (1917 r.) i Poznaniu (1928 r.). Towarzystwa te dały początek nowej dyscyplinie medycznej zwanej medycyną ratunkową lub zagrożeń (ang. *emergency medicine*) [6].

## 2. Podstawowe definicje

Mówiąc o substancji chemicznej, należy rozumieć pierwiastki i związki chemiczne oraz ich mieszaniny, zarówno pochodzenia naturalnego, jak i otrzymane w wyniku syntezy chemicznej. Szkodliwa substancja chemiczna powoduje szkodliwe efekty w organizmach żywych.

Zatrucie następuje, gdy narażenie na szkodliwą substancję chemiczną przekracza granicę wydolności organizmu poprzez detoksykację, wydalenie substancji chemicznych oraz jego zdolności do odwrócenia zmian wywołanych przez te substancje. Zatrucia ze względu na mechanizm działania substancji szkodliwych dzieli się na [6, 9]:

- ostre – niedyspozycja chorobowa wywołana przez substancję szkodliwą wchłoniętą do organizmu w dawce jednorazowej, charakteryzuje się dużą dynamiką objawów klinicznych,

- podostre – szkodliwe zmiany w organizmie mają charakter mniej gwałtowny przy dawce jedno- lub kilkukrotnej,
- przewlekłe – proces chorobowy powstaje poprzez przewlekłe narażenie na substancję szkodliwą.

Narażenie bardzo często wywołane jest za pomocą dwóch i więcej szkodliwych substancji chemicznych. Ich łączne działanie może mieć charakter [4, 14]:

- niezależny – substancje szkodliwe wywołują różne, niezależne negatywne efekty zdrowotne,
- addytywny (sumujący) – efekty powodowane przez dwie lub więcej substancji szkodliwych ilościowo sumują się,
- synergiczny – następuje wzmocnienie efektu negatywnego jednej substancji przez drugą substancję szkodliwą,
- antagoniczny – następuje osłabienie działania substancji szkodliwej w obecności innej substancji szkodliwej.

Skala zdarzeń niepożądanych przedstawia się następująco [12, 16]:

- odstępstwo – zdarzenia bez znaczenia dla bezpieczeństwa,
- anomalia – naruszenie procedur eksploatacyjnych,
- incydent – uszkodzenie, którego usunięcie nie wymaga wyłączenia urządzenia z ruchu,
- poważny incydent – uszkodzenie urządzenia, którego funkcje przejmują pozostałe,
- lokalna awaria – awaria bez znaczącego zagrożenia dla systemu,
- awaria z zagrożeniem dla systemu – awaria wymagająca wprowadzenia stosownych przeciwdziałań w danym podsystemie,
- poważna awaria – awaria wymagająca wprowadzenia pełnych planowanych przeciwdziałań w systemie,
- katastrofa – awaria powodująca rozległe skutki dla zdrowia ludzi i środowiska.

### 3. Krótka charakterystyka medycyny katastrof

Jednym z podstawowych kanonów medycyny zagrożeń jest ocena przypadków śmiertelnych spowodowanych zdarzeniami katastroficznymi typu zatrucie. Występują one w trzech podziałach czasowych:

- śmierć natychmiastowa – kilkadziesiąt minut po zdarzeniu niepożądanym, brak możliwości interwencji medycznej (10% zgonów),
- śmierć wczesna – w ciągu 12-24 h po zdarzeniu niepożądanym (40% zgonów),
- śmierć późna – po upływie kilku dób (50% zgonów).

Śmierć wczesna ma miejsce w czasie tzw „złotych godzin”. Terminem tym określany jest czas, jaki upływa od momentu zatrucia do całkowitego specjali-

stycznego zaopatrzenia chorych w szpitalu. Czas ten decyduje o przeżyciu poszkodowanych w wyniku podjęcia prawidłowych działań medyczno-ratunkowych. Obecnie mówi się już nawet o „platynowym kwadransie”, tj. czasie, w którym pogotowie ratunkowe powinno dotrzeć do poszkodowanych, udzielić im pierwszej pomocy medycznej i rozpocząć transport do szpitala.

Nadrzędnym celem medycyny katastrof jest ratowanie zdrowia i życia ludzi w warunkach całkowicie odmiennych od rutynowej codziennej opieki medycznej. Zajmuje się ona także planowaniem, organizacją i zarządzaniem akcji ratowniczych, w których ma się do czynienia z masowo napływającą liczbą poszkodowanych. Można także mówić o taktyce i strategii akcji ratowniczych oraz terapii zbiorowej, w myśl zasady: to co najlepsze dla jak największej liczby poszkodowanych, we właściwym czasie i w odpowiednim miejscu.

Medycyna katastrof składa się z następujących działów: pierwszej pomocy przedszpitalnej, zabezpieczenia sanitarno-epidemiologicznego, epidemiologii katastrof, psychologii i socjologii akcji ratowniczych, zarządzania i logistyki w sytuacjach nadzwyczajnych [6]. Jakkolwiek podstawowym podmiotem medycyny katastrof jest każdy pojedynczy człowiek, to specyfika współczesnych zdarzeń i zagrożeń awaryjnych i katastrofami cywilizacyjno-środowiskowymi wymaga traktowania go jako ofiary zbiorowego uszkodzenia. Do podstawowych zadań medycyny katastrof zalicza się [1]:

- opracowanie scenariuszy teoretycznych zdarzeń nadzwyczajnych,
- analizę i ocenę ryzyka wystąpienia zbiorowych zagrożeń,
- przygotowanie rozwiązań organizacyjno-prawnych w wymiarze lokalnym, regionalnym i krajowym,
- badanie aspektów medycznych w odniesieniu do masowych uszkodzeń ludzi w wyniku nadzwyczajnych zdarzeń niepożądanych,
- analizy następstw wtórnych awarii i katastrof w ujęciu problematyki sanitarno-epidemiologicznej.

Niezmiernie ważna wydaje się edukacja z zakresu udzielenia pierwszej pomocy poszkodowanym. Należy ją realizować poprzez:

- wprowadzanie elementów udzielania pierwszej pomocy na poziomie kształcenia w szkołach podstawowych, gimnazjach i liceach,
- edukację społeczeństwa z zakresu ratownictwa,
- specjalistyczne doszkalanie ratowników medycznych i personelu służb mundurowych (straży pożarnej i policji).

#### **4. Pomoc medyczna w wypadku skażenia wody do spożycia**

Zbiorowe zatrucie będące następstwem skażenia wody do spożycia ujawniło, jak istotny jest niedostatek rzeczywistego zabezpieczenia przedmedycznego i medycznego. Współczesne zdarzenia awaryjne wynikające ze skażenia wody



do spożycia są niezwykle zróżnicowane [10]. Charakteryzują się rozmiarem populacji ludzi nim objętych, dynamiką sytuacyjną oraz rozległością powikłań zdrowotnych. Sytuacja wywołana przez zbiorowe zatrucie skażoną wodą ma wpływ na rodzaj udzielanej pomocy medycznej, która wymaga skorelowania czynników organizacyjnych, ratowniczych i leczniczych. Podstawowe cechy tego rodzaju zdarzeń katastroficznych to także nagłość występowania i duża liczba poszkodowanych. Dodatkowo z reguły występuje panika, dezorganizacja, chaos, plotki i powszechny strach przed możliwymi negatywnymi skutkami zaistniałej sytuacji. Pomoc w obliczu globalnego skażenia wody w sieci wodociągowej nie ma charakteru świadczenia indywidualnego, a wynika ze współpracy służb porządkowych, administracyjnych, technicznych i medycznych [11].

Wyróżnia się następujące fazy udzielania pomocy medycznej:

- natychmiastowa pomoc, w tym gradacja stopnia poszkodowania,
- zbiórka poszkodowanych, segregacja do ewakuacji,
- hospitalizacja, diagnostyka i leczenie,
- opieka ambulatoryjna, w tym rehabilitacja.

W wypadku zagrożenia życia wymagana jest ciągłość opieki nad poszkodowanym według następującego scenariusza: pierwsza pomoc, pomoc kwalifikowana, transport, szpital specjalistyczny (izba przyjęć, diagnostyka, oddział intensywnej terapii, ewentualnie sala operacyjna).

### Ocena oznak życia [5]

Tabela 1. przedstawia klasyfikację stanu nieprzytomności GCS (*Glasgow Coma Scale*). Skala sumy punktów mieści się w przedziale od 4 do 15. Przy sumie mniejszej niż 11 wskazany jest transport poszkodowanego karetką pogotowia.

Tabela 1. Klasyfikacja stanu nieprzytomności GCS

Reakcja/odpowiedź	Liczba punktów
Otwieranie oczu	
– spontaniczne	4
– na głos, zawołanie	3
– na ból	2
– nie występuje	1
Ruchowa	
– odpowiednia do poleceń	6
– celowa, na bodziec	5
– odruch na lokalizację bólu	4
– zgięciowa odruchowa	3
– wyprostna odruchowa	2
Słowna	
– z orientacją miejsca, czasu i własnej osoby	5
– mowa chaotyczna, uwaga zachowana	4
– mowa bez związku, krzyk	3
– dźwięki niezrozumiałe, pojękiwanie	2
– żadna	1

Tabela 2. Skala ciężkości urazów

Skala ciężkości urazów	Liczba punktów
Częstość oddechów [liczba/min]	
10-24	4
25-35	3
>35	2
<10	1
brak	0
Skurczowe ciśnienie krwi [mm Hg]	
>90	4
70-90	3
50-70	2
<50	1
brak	0
Wysiętek oddechowy	
prawidłowy	1
nadmierny	0
Czas ponownego wypełnienia łożyska włóścikowego [s]	
≤2	2
>2	1
brak	0
Wartość GCS	
14-15	5
11-13	4
8-10	3
5-7	2
4	1

Tabela 3. Prawdopodobieństwo przeżycia, na podstawie [5]

Skala punktowa ciężkości urazów	Prawdopodobieństwo przeżycia
1	0,014
2	0,025
3	0,043
4	0,075
5	0,130
6	0,210
7	0,310
8	0,450
9	0,590
10	0,720
11	0,820
12	0,890
13	0,940
14	0,960
15	0,980
16	0,990

Klasyfikację ciężkości urazów przedstawiono w tab. 2. Skala punktowa mieści się w przedziale od 1 do 16, przy czym im większa punktacja, tym większe szanse na przeżycie (tab. 3.).

## 5. Czynniki psychologiczne następstwa katastrof

Katastrofa ma szczególnie dynamiczny charakter o nieprzewidywalnych skutkach w środowisku człowieka. Burzliwe sytuacje stwarzają anormalne warunki wszelkiego funkcjonowania. Wyróżnia się następujące sytuacje związane ze zdarzeniami niepożądanymi typu katastrofy [4, 13]:

- zagrożenia – pojawia się obawa o utratę wartości podstawowych, związanych z egzystencją materialną; ludzie, którzy przeżyli trudny okres nie mają poczucia bezpieczeństwa przez cały czas trwania akcji ratunkowej; dodatkowo przy braku właściwej informacji mogą wystąpić tzw. zagrożenia urojone, a istniejące mogą być wyolbrzymione,
- deprywacje – pojawiają się, gdy nie są zaspokojone podstawowe potrzeby życiowe (fizjologiczne, psychologiczne i społeczne) oraz gdy dochodzi do zagrożenia zdrowia i życia człowieka poprzez funkcjonowanie przy dużej intensywności działających bodźców; skutkuje obniżeniem sprawności organizmu w wyniku zachwiania równowagi metabolicznej; objawy deprywacji, tj. emocjonalne pobudzenie związane z zawężeniem się pola świadomości, nieprawidłowe postrzeganie, a nawet halucynacje, mogą prowadzić do poczucia braku sensu działania,
- przeciążenia – pojawiają się wtedy, gdy człowiek funkcjonuje na granicy wytrzymałości sił fizycznych i psychicznych; w niebezpieczeństwie przyływ adrenaliny powoduje, że człowiek potrafi znieść duże trudności, z czasem jednak w miarę wyczerpywania się energii organizmu, trwania napięć psychicznych oraz strachu możliwe są reakcje dwojakiego rodzaju: nadmierne pobudzenie i agresja bądź narastająca apatia i tzw. „ścięcie z nóg”,
- utrudnienia – mają wpływ na możliwości wykonywania zadań w sensie ujemnym poprzez pojawienie się czynników zbędnych lub braku czynników potrzebnych; ich właściwością jest możliwość kumulowania,
- konflikty – pojawiają się, gdy człowiek zmuszony jest dokonywać wyboru pomiędzy jednakowo dla niego ważnymi wartościami, np. czy posiadaną żywnością i wodą podzielić się z potrzebującymi, czy też zachować dla siebie i swoich bliskich; specyficznym konfliktem jest działanie ratowników w obliczu paniki, często podejmowane działania i decyzje stoją w opozycji do instynktów obronnych i samozachowawczych ludzi poszkodowanych.

Ogólnie rozróżnia się negatywne reakcje indywidualne i reakcje zbiorowe [7]. Reakcje indywidualne to: stany napięcia, depresji i bezsenności, uczucie

niepokoję strachu i lęku, rezygnacja, apatia, osłupienie, amok (pobudzenie psychoruchowe z zaburzeniem świadomości), majaczenie, urojenie. Reakcje zbiorowe to: wzrost reaktywności i niepokoję, podatności na plotki i panikę oraz patologii społecznej, zbiorowe halucynacje i iluzje, chwiejność zachowań. Doświadczenia dotyczące zachowania zbiorowości społecznych podczas katastrof wskazują, że bardzo często występuje zjawisko paniki. Panika to nagły i nieoczekiwany wybuch silnego i szybko rozprzestrzeniającego się zbiorowego strachu, wywołanego plotką o wyolbrzymionym niebezpieczeństwie, której towarzyszy zachwianie świadomości ulegających jej osób.

## 6. Zachowanie tłumu podczas nadzwyczajnych zagrożeń

Pojęcie tłumu oznacza zbiorowisko ludzi, niezależnie od ich narodowości, płci, wyznania oraz przyczyny, która je zgromadziła. Ciekawa jest analiza tłumu z pozycji psychologii. W tłumie zanika świadomość pojedynczych jednostek i następuje podporządkowanie uczuć i myśli jednokierunkowo całej zbiorowości. Charakterystyczne jest, że te swoiste zachowania to zbiór chwilowy, który tworzy niejako jeden organizm o cechach zupełnie innych niż te, jakie posiada samoistnie funkcjonująca jednostka. Okazuje się, że ludzie o różnych zasobach intelektualnych mają tożsame instynkty, namiętności i uczucia. Polega to na tym, że różnorodność na poziomie podświadomości dąży do jednorodności. Lapidarnie można stwierdzić, że tłum to nagromadzenie „miernoty” [15]. Przykłady zachowań stadnych można było zaobserwować po trzęsieniu ziemi w styczniu 2010 r. na Haiti – ludzie, którzy przeżyli bez żadnych skrupułów podejmowali anarchizujące działania w celu zdobycia pożywienia i wody dostarczonej przez akcje humanitarne.

Specyficzne cechy tłumu [7]

- jednostka w tłumie nabywa pewnego rodzaju pewności, tj. pozwala sobie na „upust namiętności”, które – będąc w osamotnieniu – zapewne by tłumiła; tłum jest bezimienny, a tym samym nieodpowiedzialny,
- w tłumie możliwe są zjawiska hipnotyczne,
- tłum jest łatwowierny, podatny na sugestie i stany fascynacji nadawane przez przywódców, cechuje go impulsywność, zmienność i drażliwość,
- charakteryzuje go nietolerancja, autorytaryzm i konserwatyzm w działaniu.

### Public relations w sytuacjach kryzysowych [5]

Przedstawiciele masowych środków przekazu najczęściej pytają o:

- liczbę poszkodowanych, ewentualnie ofiar,
- straty materialne,
- przyczyny sytuacji kryzysowej,

- akcje niesienia pomocy,
- sytuację kryzysową,
- sposoby ochrony przed zagrożeniem,
- wydarzenia towarzyszące,
- konsekwencje finansowe,
- działania prawne.

Reporterzy często chcą rozmawiać z osobami poszkodowanymi.

W sytuacji kryzysowej należy:

- podawać tylko sprawdzone informacje,
- informować media o akcjach niesienia pomocy,
- mieć mobilnego rzecznika prasowego,
- rejestrować pytania i informacje podawane przez media, aby szybko reagować w razie przekłamań.

W sytuacji kryzysowej nie należy:

- spekulować, jakie mogły być przyczyny powstałej sytuacji,
- spekulować o zewnętrznych przyczynach powstałej sytuacji,
- przeszkadzać w pracy, zgodnie z prawem dziennikarzy,
- próbować ukrywać informacje lub zwodzić media,
- szacować wielkości strat finansowych,
- pozwalać na niekompetentne komentarze.

## 7. Pomoc humanitarna

Pomocy humanitarnej w formie akcji ofiarom konfliktów wojennych i katastrof wywołanych przez siły przyrody udzielają różnego rodzaju organizacje pozarządowe i państwowe. Pomoc w takich przypadkach polega na różnorodnych działaniach, ale zawsze związana jest z dostawą żywności i wody [2].

### Przykłady akcji humanitarnych, w których realizowano misje projektów i programów wodnych

- 1972 r. Nikaragua – pomoc ofiarom trzęsienia ziemi,
- 1978 r. Zachodnia Afryka – pomoc dla uchodźców (Sudan, Zair, Dżibuti),
- 1980 r. Uganda – pomoc dla ofiar wojny domowej i suszy,
- 1984 r. Etiopia – program pomocowy dla ofiar głodu,
- 1987 r. Sudan – ratowanie przed głodem ludu Dinka,
- 1989 r. Armenia – pomoc ofiarom trzęsienia ziemi,
- 1990 r. Liberia – pomoc dla ludności zamieszkującej w głębi kraju,
- 1992 r. Somalia – pomoc ofiarom wojny domowej podczas klęski głodu,
- 1993 r. Burundi – pomoc dla uchodźców z Rwandy i Tanzanii,
- 1995 r. Korea Północna – pomoc podczas i po zakończeniu powodzi,

- 1996 r. Czeczenia – pomoc po wojnie,
- 1998 r. Afganistan – program pomocowy po największych suszach i w czasie wojny,
- 2003 r. Irak – pomoc po wojnie,
- 2004 r. Sri Lanka – pomoc po tsunami,
- 2006 r. Sudan Południowy – pomoc po suszach i powodziach w czasie konfliktów zbrojnych,
- 2006 r. Liban – pomoc w czasie konfliktu izraelsko-libańskiego,
- 2008 r. Afganistan – pomoc w czasie wojny,
- 2010 r. Haiti – pomoc ofiarom trzęsienia ziemi.

Dostęp do wody zdatnej do picia jest niezbędnym warunkiem walki z ubóstwem. Bez zaspokojenia tej potrzeby sprawowanie opieki zdrowotnej jest niemożliwe. Obecnie uważa się, że ograniczenie dostępu do wody to podstawowy czynnik rozwarstwienia pomiędzy krajami bogatej Północy i biednego Południa. Problematykę tę w skali globalnej dostrzega ONZ. Zgromadzenie Ogólne ONZ ogłosiło 2008 r. Międzynarodowym Rokiem Higieny, lata 2005-2015 Międzynarodową Dekadą Działania „Woda dla życia”, a 22 marca każdego roku Światowym Dniem Wody. Regularny dostęp do wody do spożycia jest jednym z podstawowych praw człowieka, a podczas kryzysów humanitarnych staje się warunkiem przeżycia. O skali problemu świadczą następujące przykłady [8]:

- co minutę umiera 7 osób z powodu niedoboru czystej wody lub jej złej jakości,
- młode kobiety z krajów afrykańskich przemierzają dziennie 6 km, niosąc 20 l wody, by zaspokoić podstawowe potrzeby swoich rodzin,
- według Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) 1,1 mld ludzi nie ma dostępu do wody spełniającej podstawowe normy czystości, z czego 65% z Azji i 27% z Afryki cierpi z powodu niezaspokojenia pragnienia i chorób wywołanych spożywaniem zanieczyszczonej wody,
- w kolosach miejskich infrastruktura nie nadąża za przyrostem liczby mieszkańców i woda staje się towarem deficytowym, będącym przedmiotem spekulacji, np. w Delhi (Indie) jej cena na czarnym rynku niekiedy jest zawyżona nawet o 500 razy.

W sytuacjach kryzysowych związanych z zagrożeniem zdrowia i życia występuje fenomen splotu pozornych sprzeczności [4, 17]:

- ochotniczości i zawodowstwa w udzielaniu pomocy,
- indywidualizmu i działań zespołowych,
- bohaterstwa i anonimowości,
- metod tradycyjnych i nowoczesnych,
- hardości i posłuszeństwa,
- wolności i dobrowolnego uznania hierarchicznych struktur.

## 8. Podsumowanie

1. Współczesne katastrofy mają często charakter transgraniczny, dlatego też wymagają działań skoordynowanych i wielostronnych. Tsunami na Oceanie Indyjskim, zamachy w Bombaju i na wyspie Bali dotknęły zarówno ludność lokalną, jak i europejskich turystów, a epidemie chorób rozprzestrzeniają się między kontynentami.
2. Początków i wzorów logistyki kryzysowych dostaw wody należy się dopatrywać w działalności wojskowych służb logistycznych, które podczas misji wojskowych organizowanych w różnych skonfliktowanych częściach świata dostarczają wodę zdatną do spożycia w sposób adekwatny do potrzeb, z uwzględnieniem czynników humanitarnych.
3. Szybka reakcja na sytuację kryzysową niejednokrotnie ma na celu ocalenie i utrzymanie przy życiu ludzi. Zapobieganie lub ulżenie cierpieniu ludzkiemu z powodu braku wody staje się także priorytetem działania antykryzysowego. Różne przykłady zachowań ludzkich w walce o pozyskanie wody ujawniły się po katastrofalnym trzęsieniu ziemi na Haiti w styczniu 2010 r. Gotowość i zdolność do zewnętrznego reagowania na sytuację kryzysową ma miejsce, jeżeli miejscowe władze i inne podmioty lokalne nie są w stanie lub nie chcą podjąć stosownych działań. Zakres i charakter logistyki humanitarnych dostaw wody wymaga więc doraźnego, szybkiego i profesjonalnego działania, aby zaspokoić podstawowe potrzeby ludzi w rejonach kryzysowych, w warunkach wojny, klęski żywiołowej, katastrofy, przemocy, chorób, biedy, czystek etnicznych czy ataków terrorystycznych itp.
4. Szczegółowa analiza problemu wskazuje w większości przypadków na istnienie łańcucha dostaw wody dla życia w rejonie opanowanym przez kryzys. Nasuwa się więc pytanie, czy możliwe jest działanie odwrotne, tj. przemieszczanie ludzi do dóbr i usług związanych z wodą? Odpowiedzią na możliwość takiej „odwrotności” jest przykład zachowań społeczności i władz Nowego Orleanu w obliczu nadejścia huraganu Katrina. Jakkolwiek podstawowym motywem masowego exodusu ludności z miasta było bezpieczeństwo, to jednak nie bez znaczenia było przywiązanie mieszkańców Ameryki do komfortowego standardu życia, którego brak przewidywali po przejściu huraganu.
5. Pomoc humanitarna w zakresie dostawy żywności i wody jest obowiązkiem moralnym i wyrazem solidarności społeczności światowej z osobami poszkodowanymi. Współcześnie klęski żywiołowe są coraz częstsze i coraz dotkliwsze, konflikty zbrojne nadal powodują cierpienia ludzi (szczególnie najbardziej ubogich). Rosnąca rywalizacja o dostęp do energii, wody i innych zasobów naturalnych oraz skrajne ubóstwo prowadzi do różnego rodzaju konfliktów. W takich sytuacjach kryzysowych ważną rolę odgrywają podmioty globalne (np. ONZ, UE), których pomoc humanitarna ofiarom powinna być skuteczna, a także mieć charakter prewencyjny w celu zmniejszenia w przyszłości podatności na zagrożenia.

6. Działania logistyczne związane z pomocą humanitarną są jednym z głównych obszarów polityki zewnętrznej UE i ONZ. Istniejący globalny konsensus w tej kwestii sprzyja propagowaniu działań spójnych, konsekwentnych i kompleksowych. Unia Europejska uznaje i wspiera kierowniczą rolę ONZ, a w szczególności Biura ds. Koordynacji Pomocy Humanitarnej (OCHA) w zakresie logistycznych działań międzynarodowych. W sposób ciągły prowadzona jest analiza zasobów logistycznych, w tym zamówień na artykuły pierwszej potrzeby (żywność, woda, lekarstwa) oraz metod ich przechowywania i transportu do miejsca przeznaczenia. Logistyka kryzysowa to koncepcja zarządzania przepływami dóbr i usług oraz informacji z tym związanych do oczekujących na nie lub/i koncepcja przemieszczania ludzi do tych dóbr i usług, zgodnie z zasadami humanitaryzmu, neutralności, bezstronności i niezależności.
7. Powódź aktywizuje patogeny w wyniku zniszczenia sieci kanalizacyjnej, zalewania szamb oczyszczalni ścieków, wysypisk śmieci, cementarzy poprzez rozprowadzenie ich po całym zalanym obszarze. Skażenia z tego powodu dotyczą także magazyny i sklepy z żywnością oraz infrastrukturą wodociągową (zalne studnie i ujęcia wód powierzchniowych).

#### Literatura

1. Deere D., Stevens M., Davison A., Helm G., Dufour A.: Management strategies, [in:] Water quality: guidelines, standards and health: Assessment of risk and risk management for water-related infectious disease, L. Fewtrell and J. Bartram (ed.), WHO, Geneva 2001, s. 257-289.
2. Domagała A.: Interwencja humanitarna w stosunkach międzynarodowych, Oficyna Wydawnicza Branta, Bydgoszcz–Wrocław 2008.
3. Howard G.: Water supply surveillance – a reference manual, WEDC, UK 2002.
4. Konieczny J.: Bezpieczeństwo publiczne w nagłych i nadzwyczajnych zagrożeniach środowiska, Wydaw. PAN OPTiKOŚ, Poznań 1995.
5. Konieczny J.: Zarządzanie w sytuacjach kryzysowych, wypadkach i katastrofach. Oficyna Wydawnicza GARMOND, Poznań–Warszawa 2001.
6. Konieczny J., Muszyński Z.: Wstęp do rozważań o podstawach naukowych i metodologii badań medycyny katastrof, mat. konf. „Placówki służby zdrowia wobec nadzwyczajnych zagrożeń zewnętrznych i wewnętrznych”, POLEKO, Poznań 1994, s. 67-84.
7. Le Bon G.: Psychologia tłumu, Wydaw. MON, Warszawa 1994.
8. Lindhe A.: Integrated and probabilistic risk analysis of drinking water systems, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden 2008.
9. Rak J.: Bezpieczna woda wodociągowa. Zarządzanie ryzykiem w systemie zaopatrzenia w wodę, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2009.
10. Rak J.: Metoda szacowania ryzyka globalnego skażenia wody wodociągowej, GWiTS, nr 4, Wydaw. Sigma-NOT, Warszawa 2007, s. 6-9.
11. Rak J.: Postępowanie przy skażeniu wody wodociągowej, Ochrona Środowiska, z. 5, BMP Sp. z o.o., 2008, s. 20-25.



12. Rak J.: Przegląd metod oceny ryzyka związanego z funkcjonowaniem systemów komunalnych, Instal, z. 6, Wydaw. Ośrodka Informacji „Technika instalacyjna w budownictwie”, Warszawa 2006, s. 54-56.
13. Rak J., Babiarczyk B.: Elementy ryzyka w zarządzaniu kryzysowym, Instal, z. 6, Wydaw. Ośrodka Informacji „Technika instalacyjna w budownictwie”, Warszawa 2007, s. 54-58.
14. Rak J., Pietrucha K., Tchórzewska-Cieślak B.: Kontrola jakości wody w aspekcie bezpieczeństwa użytkowników wodociągu, Instal, z. (279), Wydaw. Ośrodka Informacji „Technika instalacyjna w budownictwie”, Warszawa 2008, s. 75-78.
15. Szałek J.: Psychologia obrony cywilnej, Wydaw. MON, Warszawa 1988.
16. Tomaszewski T.: Człowiek i otoczenie, PWN, Warszawa 1975.
17. Tyrała P.: Zarządzanie kryzysowe, Wydaw. Adam Marszałek, Toruń 2003.

## PROCEDURES IN SUDDEN AND EXTRAORDINARY THREATS

### Abstract

Disaster is an exceptional event with a significant number of victims and large-scale ecological effects often of a transboundary nature. The paper presents the basic definitions related to poisoning, the scale of undesirable events and effects of chemical substances. Disaster medicine has been briefly characterized. Medical assistance for victims in the case of environmental contamination has been discussed. The following scales were presented: signs of life, injury severity and probability of survival. The dynamic nature of disaster affects the psychological factors of victims. Individual and collective reactions are distinguished. The collective reactions are related to the behaviour of the crowd during emergencies. Public relations in crisis situations were presented. The humanitarian aid operations carried out in the mission, projects and programs of water were discussed. The phenomenon of combination of apparent contradictions in crisis situations was shown: volunteerism and professionalism in helping, heroism and anonymity, pride and obedience, as well as freedom and voluntary recognition of hierarchical structures.

The paper provides an overview of procedures taken in sudden and extraordinary technical and environmental threats.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w kwietniu 2011 r.*

Janusz R. RAK  
Politechnika Rzeszowska

## POSTĘPOWANIE W NAGŁYCH I NADZWYCZAJNYCH ZAGROŻENIACH

Katastrofa jest to zdarzenie nadzwyczajne ze znaczną liczbą poszkodowanych i rozległymi skutkami ekologicznymi, często o charakterze transgranicznym. W pracy przedstawiono podstawowe definicje związane z zatruciami, skalą zdarzeń niepożądanych i działaniem substancji chemicznych. Krótko scharakteryzowano medycynę katastrof oraz pomoc medyczną dla poszkodowanych w wypadku skażenia środowiska. Zaprezentowano skalę: oznak życia, ciężkości urazów i prawdopodobieństwa przeżycia. Dynamiczny charakter katastrof oddziałuje na czynniki psychologiczne osób poszkodowanych. Wyróżnia się tu reakcje indywidualne i zbiorowe – związane z zachowaniem tłumu podczas nadzwyczajnych zagrożeń. Przedstawiono również public relations w sytuacjach kryzysowych. Odniesiono się do akcji pomocy humanitarnej realizowanych w ramach misji, projektów i programów wodnych. Wskazano fenomen splotu pozornych sprzeczności w sytuacjach kryzysowych: ochotniczości i zawodowstwa w udzielaniu pomocy, bohaterstwa i anonimowości, hardości i posłuszeństwa, a także wolności i dobrowolnego uznania hierarchicznych struktur. Treść pracy daje pogląd na temat postępowania w nagłych i nadzwyczajnych zagrożeniach technicznych i środowiskowych.

### 1. Wprowadzenie

Słowo „katastrofa” (ang. *disaster*) pochodzi od łacińskiego *astrum*, czyli gwiazda. Wywodzi się z pradawnych przekonań, że dane zdarzenie nadzwyczajne jest wynikiem określonej konstelacji gwiazd. W literaturze przedmiotu katastrofa określana jest jako nagłe i na ogół nieoczekiwane wydarzenie o charakterze mechanicznym, chemicznym, geofizycznym lub meteorologicznym, w skutkach tragiczne i rozległe, przynoszące duże straty, na ogół też ofiary śmiertelne [3, 6].

Kodeks karny przyjmuje, że do katastrofy dochodzi wówczas, gdy wystąpią realne skutki w postaci poważnych rozmiarów zniszczeń w zakresie mienia i/lub osób. Znaczną stratą jest taka, której wartość w chwili wystąpienia przekracza 200-krotną wysokość najniższego miesięcznego wynagrodzenia [5]. W ratownictwie katastrofę określa się jako zdarzenie nadzwyczajne ze znaczną liczbą poszkodowanych i rozległymi skutkami ekologicznymi, których następstw nie

można opanować za pomocą posiadanych środków i jest potrzebna pomoc z zewnątrz [4].

Ze względu na obrażenia odnoszone przez poszkodowanych katastrofy dzieli się na [17]:

- ogólnomedyczne – poszkodowani doznają obrażeń niewymagających interwencji chirurgicznej,
- chirurgiczne – poszkodowani doznają obrażeń wymagających interwencji chirurgicznej.

Z kolei ze względu na stopień zaangażowania zasobów medycznych i logistycznych dokonano następującego podziału katastrof [5]:

- katastrofy, dla których wymienione zasoby są wystarczające po wdrożeniu procedur szybkiego reagowania,
- katastrofy, dla których wymienione zasoby są niewydolne i wymagana jest pomoc z zewnątrz,
- katastrofy, dla których wymienione zasoby są niewystarczające i wymagana jest pomoc z zasobów krajowych, a nawet międzynarodowych.

Doświadczenia z akcji ratowniczych podczas pożarów w pierwszej połowie XIX w. dały początek zorganizowanemu działaniu dużych zespołów ludzkich z wykorzystaniem specjalistycznego sprzętu. W 1839 roku Rada Lekarska Królestwa Polskiego pod redakcją A. Janikowskiego wydała rozporządzenie „O ratowaniu osób w stanie pozornej śmierci będących albo nagłą utratą życia zagrożonych”. W Wiedniu po pożarze Ringteatru (1881 r. – 400 ofiar) w 1887 r. powołano Ochotnicze Towarzystwo Ratunkowe, które stało się wzorcem dla powstania tego typu placówek w Krakowie (1891 r.), Lwowie (1893 r.), Warszawie (1897 r.), Łodzi (1889 r.), Lublinie (1917 r.) i Poznaniu (1928 r.). Towarzystwa te dały początek nowej dyscyplinie medycznej zwanej medycyną ratunkową lub zagrożeń (ang. *emergency medicine*) [6].

## 2. Podstawowe definicje

Mówiąc o substancji chemicznej, należy rozumieć pierwiastki i związki chemiczne oraz ich mieszaniny, zarówno pochodzenia naturalnego, jak i otrzymane w wyniku syntezy chemicznej. Szkodliwa substancja chemiczna powoduje szkodliwe efekty w organizmach żywych.

Zatrucie następuje, gdy narażenie na szkodliwą substancję chemiczną przekracza granicę wydolności organizmu poprzez detoksykację, wydalenie substancji chemicznych oraz jego zdolności do odwrócenia zmian wywołanych przez te substancje. Zatrucia ze względu na mechanizm działania substancji szkodliwych dzieli się na [6, 9]:

- ostre – niedyspozycja chorobowa wywołana przez substancję szkodliwą wchłoniętą do organizmu w dawce jednorazowej, charakteryzuje się dużą dynamiką objawów klinicznych,

- podostre – szkodliwe zmiany w organizmie mają charakter mniej gwałtowny przy dawce jedno- lub kilkukrotnej,
- przewlekłe – proces chorobowy powstaje poprzez przewlekłe narażenie na substancję szkodliwą.

Narażenie bardzo często wywołane jest za pomocą dwóch i więcej szkodliwych substancji chemicznych. Ich łączne działanie może mieć charakter [4, 14]:

- niezależny – substancje szkodliwe wywołują różne, niezależne negatywne efekty zdrowotne,
- addytywny (sumujący) – efekty powodowane przez dwie lub więcej substancji szkodliwych ilościowo sumują się,
- synergiczny – następuje wzmocnienie efektu negatywnego jednej substancji przez drugą substancję szkodliwą,
- antagoniczny – następuje osłabienie działania substancji szkodliwej w obecności innej substancji szkodliwej.

Skala zdarzeń niepożądanych przedstawia się następująco [12, 16]:

- odstępstwo – zdarzenia bez znaczenia dla bezpieczeństwa,
- anomalia – naruszenie procedur eksploatacyjnych,
- incydent – uszkodzenie, którego usunięcie nie wymaga wyłączenia urządzenia z ruchu,
- poważny incydent – uszkodzenie urządzenia, którego funkcje przejmują pozostałe,
- lokalna awaria – awaria bez znaczącego zagrożenia dla systemu,
- awaria z zagrożeniem dla systemu – awaria wymagająca wprowadzenia stosownych przeciwdziałań w danym podsystemie,
- poważna awaria – awaria wymagająca wprowadzenia pełnych planowanych przeciwdziałań w systemie,
- katastrofa – awaria powodująca rozległe skutki dla zdrowia ludzi i środowiska.

### 3. Krótka charakterystyka medycyny katastrof

Jednym z podstawowych kanonów medycyny zagrożeń jest ocena przypadków śmiertelnych spowodowanych zdarzeniami katastroficznymi typu zatrucie. Występują one w trzech podziałach czasowych:

- śmierć natychmiastowa – kilkadziesiąt minut po zdarzeniu niepożądanym, brak możliwości interwencji medycznej (10% zgonów),
- śmierć wczesna – w ciągu 12-24 h po zdarzeniu niepożądanym (40% zgonów),
- śmierć późna – po upływie kilku dób (50% zgonów).

Śmierć wczesna ma miejsce w czasie tzw „złotych godzin”. Terminem tym określany jest czas, jaki upływa od momentu zatrucia do całkowitego specjali-

stycznego zaopatrzenia chorych w szpitalu. Czas ten decyduje o przeżyciu poszkodowanych w wyniku podjęcia prawidłowych działań medyczno-ratunkowych. Obecnie mówi się już nawet o „platynowym kwadransie”, tj. czasie, w którym pogotowie ratunkowe powinno dotrzeć do poszkodowanych, udzielić im pierwszej pomocy medycznej i rozpocząć transport do szpitala.

Nadrzędnym celem medycyny katastrof jest ratowanie zdrowia i życia ludzi w warunkach całkowicie odmiennych od rutynowej codziennej opieki medycznej. Zajmuje się ona także planowaniem, organizacją i zarządzaniem akcji ratowniczych, w których ma się do czynienia z masowo napływającą liczbą poszkodowanych. Można także mówić o taktyce i strategii akcji ratowniczych oraz terapii zbiorowej, w myśl zasady: to co najlepsze dla jak największej liczby poszkodowanych, we właściwym czasie i w odpowiednim miejscu.

Medycyna katastrof składa się z następujących działów: pierwszej pomocy przedszpitalnej, zabezpieczenia sanitarno-epidemiologicznego, epidemiologii katastrof, psychologii i socjologii akcji ratowniczych, zarządzania i logistyki w sytuacjach nadzwyczajnych [6]. Jakkolwiek podstawowym podmiotem medycyny katastrof jest każdy pojedynczy człowiek, to specyfika współczesnych zdarzeń i zagrożeń awaryjnych i katastrofami cywilizacyjno-środowiskowymi wymaga traktowania go jako ofiary zbiorowego uszkodzenia. Do podstawowych zadań medycyny katastrof zalicza się [1]:

- opracowanie scenariuszy teoretycznych zdarzeń nadzwyczajnych,
- analizę i ocenę ryzyka wystąpienia zbiorowych zagrożeń,
- przygotowanie rozwiązań organizacyjno-prawnych w wymiarze lokalnym, regionalnym i krajowym,
- badanie aspektów medycznych w odniesieniu do masowych uszkodzeń ludzi w wyniku nadzwyczajnych zdarzeń niepożądanych,
- analizy następstw wtórnych awarii i katastrof w ujęciu problematyki sanitarno-epidemiologicznej.

Niezmiernie ważna wydaje się edukacja z zakresu udzielenia pierwszej pomocy poszkodowanym. Należy ją realizować poprzez:

- wprowadzanie elementów udzielania pierwszej pomocy na poziomie kształcenia w szkołach podstawowych, gimnazjach i liceach,
- edukację społeczeństwa z zakresu ratownictwa,
- specjalistyczne doszkalanie ratowników medycznych i personelu służb mundurowych (straży pożarnej i policji).

#### **4. Pomoc medyczna w wypadku skażenia wody do spożycia**

Zbiorowe zatrucie będące następstwem skażenia wody do spożycia ujawniło, jak istotny jest niedostatek rzeczywistego zabezpieczenia przedmedycznego i medycznego. Współczesne zdarzenia awaryjne wynikające ze skażenia wody

do spożycia są niezwykle zróżnicowane [10]. Charakteryzują się rozmiarem populacji ludzi nim objętych, dynamiką sytuacyjną oraz rozległością powikłań zdrowotnych. Sytuacja wywołana przez zbiorowe zatrucie skażoną wodą ma wpływ na rodzaj udzielanej pomocy medycznej, która wymaga skorelowania czynników organizacyjnych, ratowniczych i leczniczych. Podstawowe cechy tego rodzaju zdarzeń katastroficznych to także nagłość występowania i duża liczba poszkodowanych. Dodatkowo z reguły występuje panika, dezorganizacja, chaos, plotki i powszechny strach przed możliwymi negatywnymi skutkami zaistniałej sytuacji. Pomoc w obliczu globalnego skażenia wody w sieci wodociągowej nie ma charakteru świadczenia indywidualnego, a wynika ze współpracy służb porządkowych, administracyjnych, technicznych i medycznych [11].

Wyróżnia się następujące fazy udzielania pomocy medycznej:

- natychmiastowa pomoc, w tym gradacja stopnia poszkodowania,
- zbiórka poszkodowanych, segregacja do ewakuacji,
- hospitalizacja, diagnostyka i leczenie,
- opieka ambulatoryjna, w tym rehabilitacja.

W wypadku zagrożenia życia wymagana jest ciągłość opieki nad poszkodowanym według następującego scenariusza: pierwsza pomoc, pomoc kwalifikowana, transport, szpital specjalistyczny (izba przyjęć, diagnostyka, oddział intensywnej terapii, ewentualnie sala operacyjna).

### Ocena oznak życia [5]

Tabela 1. przedstawia klasyfikację stanu nieprzytomności GCS (*Glasgow Coma Scale*). Skala sumy punktów mieści się w przedziale od 4 do 15. Przy sumie mniejszej niż 11 wskazany jest transport poszkodowanego karetką pogotowia.

Tabela 1. Klasyfikacja stanu nieprzytomności GCS

Reakcja/odpowiedź	Liczba punktów
Otwieranie oczu	
– spontaniczne	4
– na głos, zawołanie	3
– na ból	2
– nie występuje	1
Ruchowa	
– odpowiednia do poleceń	6
– celowa, na bodziec	5
– odruch na lokalizację bólu	4
– zgięciowa odruchowa	3
– wyprostna odruchowa	2
Słowna	
– z orientacją miejsca, czasu i własnej osoby	5
– mowa chaotyczna, uwaga zachowana	4
– mowa bez związku, krzyk	3
– dźwięki niezrozumiałe, pojękiwanie	2
– żadna	1

Tabela 2. Skala ciężkości urazów

Skala ciężkości urazów	Liczba punktów
Częstość oddechów [liczba/min]	
10-24	4
25-35	3
>35	2
<10	1
brak	0
Skurczowe ciśnienie krwi [mm Hg]	
>90	4
70-90	3
50-70	2
<50	1
brak	0
Wysiętek oddechowy	
prawidłowy	1
nadmierny	0
Czas ponownego wypełnienia łożyska włósczkowego [s]	
≤2	2
>2	1
brak	0
Wartość GCS	
14-15	5
11-13	4
8-10	3
5-7	2
4	1

Tabela 3. Prawdopodobieństwo przeżycia, na podstawie [5]

Skala punktowa ciężkości urazów	Prawdopodobieństwo przeżycia
1	0,014
2	0,025
3	0,043
4	0,075
5	0,130
6	0,210
7	0,310
8	0,450
9	0,590
10	0,720
11	0,820
12	0,890
13	0,940
14	0,960
15	0,980
16	0,990

Klasyfikację ciężkości urazów przedstawiono w tab. 2. Skala punktowa mieści się w przedziale od 1 do 16, przy czym im większa punktacja, tym większe szanse na przeżycie (tab. 3.).

## 5. Czynniki psychologiczne następstwa katastrof

Katastrofa ma szczególnie dynamiczny charakter o nieprzewidywalnych skutkach w środowisku człowieka. Burzliwe sytuacje stwarzają anormalne warunki wszelkiego funkcjonowania. Wyróżnia się następujące sytuacje związane ze zdarzeniami niepożądanymi typu katastrofy [4, 13]:

- zagrożenia – pojawia się obawa o utratę wartości podstawowych, związanych z egzystencją materialną; ludzie, którzy przeżyli trudny okres nie mają poczucia bezpieczeństwa przez cały czas trwania akcji ratunkowej; dodatkowo przy braku właściwej informacji mogą wystąpić tzw. zagrożenia urojone, a istniejące mogą być wyolbrzymione,
- deprywacje – pojawiają się, gdy nie są zaspokojone podstawowe potrzeby życiowe (fizjologiczne, psychologiczne i społeczne) oraz gdy dochodzi do zagrożenia zdrowia i życia człowieka poprzez funkcjonowanie przy dużej intensywności działających bodźców; skutkuje obniżeniem sprawności organizmu w wyniku zachwiania równowagi metabolicznej; objawy deprywacji, tj. emocjonalne pobudzenie związane z zawężeniem się pola świadomości, nieprawidłowe postrzeganie, a nawet halucynacje, mogą prowadzić do poczucia braku sensu działania,
- przeciążenia – pojawiają się wtedy, gdy człowiek funkcjonuje na granicy wytrzymałości sił fizycznych i psychicznych; w niebezpieczeństwie przyływ adrenaliny powoduje, że człowiek potrafi znieść duże trudności, z czasem jednak w miarę wyczerpywania się energii organizmu, trwania napięć psychicznych oraz strachu możliwe są reakcje dwojakiego rodzaju: nadmierne pobudzenie i agresja bądź narastająca apatia i tzw. „ścięcie z nóg”,
- utrudnienia – mają wpływ na możliwości wykonywania zadań w sensie ujemnym poprzez pojawienie się czynników zbędnych lub braku czynników potrzebnych; ich właściwością jest możliwość kumulowania,
- konflikty – pojawiają się, gdy człowiek zmuszony jest dokonywać wyboru pomiędzy jednakowo dla niego ważnymi wartościami, np. czy posiadaną żywnością i wodą podzielić się z potrzebującymi, czy też zachować dla siebie i swoich bliskich; specyficznym konfliktem jest działanie ratowników w obliczu paniki, często podejmowane działania i decyzje stoją w opozycji do instynktów obronnych i samozachowawczych ludzi poszkodowanych.

Ogólnie rozróżnia się negatywne reakcje indywidualne i reakcje zbiorowe [7]. Reakcje indywidualne to: stany napięcia, depresji i bezsenności, uczucie



niepokoję strachu i lęku, rezygnacja, apatia, osłupienie, amok (pobudzenie psychoruchowe z zaburzeniem świadomości), majaczenie, urojenie. Reakcje zbiorowe to: wzrost reaktywności i niepokoję, podatności na plotki i panikę oraz patologii społecznej, zbiorowe halucynacje i iluzje, chwiejność zachowań. Doświadczenia dotyczące zachowania zbiorowości społecznych podczas katastrof wskazują, że bardzo często występuje zjawisko paniki. Panika to nagły i nieoczekiwany wybuch silnego i szybko rozprzestrzeniającego się zbiorowego strachu, wywołanego plotką o wyolbrzymionym niebezpieczeństwie, której towarzyszy zachwianie świadomości ulegających jej osób.

## 6. Zachowanie tłumu podczas nadzwyczajnych zagrożeń

Pojęcie tłumu oznacza zbiorowisko ludzi, niezależnie od ich narodowości, płci, wyznania oraz przyczyny, która je zgromadziła. Ciekawa jest analiza tłumu z pozycji psychologii. W tłumie zanika świadomość pojedynczych jednostek i następuje podporządkowanie uczuć i myśli jednokierunkowo całej zbiorowości. Charakterystyczne jest, że te swoiste zachowania to zbiór chwilowy, który tworzy niejako jeden organizm o cechach zupełnie innych niż te, jakie posiada samoistnie funkcjonująca jednostka. Okazuje się, że ludzie o różnych zasobach intelektualnych mają tożsame instynkty, namiętności i uczucia. Polega to na tym, że różnorodność na poziomie podświadomości dąży do jednorodności. Lapidarnie można stwierdzić, że tłum to nagromadzenie „miernoty” [15]. Przykłady zachowań stadnych można było zaobserwować po trzęsieniu ziemi w styczniu 2010 r. na Haiti – ludzie, którzy przeżyli bez żadnych skrupułów podejmowali anarchizujące działania w celu zdobycia pożywienia i wody dostarczonej przez akcje humanitarne.

Specyficzne cechy tłumu [7]

- jednostka w tłumie nabywa pewnego rodzaju pewności, tj. pozwala sobie na „upust namiętności”, które – będąc w osamotnieniu – zapewne by tłumiła; tłum jest bezimienny, a tym samym nieodpowiedzialny,
- w tłumie możliwe są zjawiska hipnotyczne,
- tłum jest łatwowierny, podatny na sugestie i stany fascynacji nadawane przez przywódców, cechuje go impulsywność, zmienność i drażliwość,
- charakteryzuje go nietolerancja, autorytaryzm i konserwatyzm w działaniu.

### Public relations w sytuacjach kryzysowych [5]

Przedstawiciele masowych środków przekazu najczęściej pytają o:

- liczbę poszkodowanych, ewentualnie ofiar,
- straty materialne,
- przyczyny sytuacji kryzysowej,

- akcje niesienia pomocy,
- sytuację kryzysową,
- sposoby ochrony przed zagrożeniem,
- wydarzenia towarzyszące,
- konsekwencje finansowe,
- działania prawne.

Reporterzy często chcą rozmawiać z osobami poszkodowanymi.

W sytuacji kryzysowej należy:

- podawać tylko sprawdzone informacje,
- informować media o akcjach niesienia pomocy,
- mieć mobilnego rzecznika prasowego,
- rejestrować pytania i informacje podawane przez media, aby szybko reagować w razie przekłamań.

W sytuacji kryzysowej nie należy:

- spekulować, jakie mogły być przyczyny powstałej sytuacji,
- spekulować o zewnętrznych przyczynach powstałej sytuacji,
- przeszkadzać w pracy, zgodnie z prawem dziennikarzy,
- próbować ukrywać informacje lub zwodzić media,
- szacować wielkości strat finansowych,
- pozwalać na niekompetentne komentarze.

## 7. Pomoc humanitarna

Pomocy humanitarnej w formie akcji ofiarom konfliktów wojennych i katastrof wywołanych przez siły przyrody udzielają różnego rodzaju organizacje pozarządowe i państwowe. Pomoc w takich przypadkach polega na różnorodnych działaniach, ale zawsze związana jest z dostawą żywności i wody [2].

### Przykłady akcji humanitarnych, w których realizowano misje projektów i programów wodnych

- 1972 r. Nikaragua – pomoc ofiarom trzęsienia ziemi,
- 1978 r. Zachodnia Afryka – pomoc dla uchodźców (Sudan, Zair, Dżibuti),
- 1980 r. Uganda – pomoc dla ofiar wojny domowej i suszy,
- 1984 r. Etiopia – program pomocowy dla ofiar głodu,
- 1987 r. Sudan – ratowanie przed głodem ludu Dinka,
- 1989 r. Armenia – pomoc ofiarom trzęsienia ziemi,
- 1990 r. Liberia – pomoc dla ludności zamieszkującej w głębi kraju,
- 1992 r. Somalia – pomoc ofiarom wojny domowej podczas klęski głodu,
- 1993 r. Burundi – pomoc dla uchodźców z Rwandy i Tanzani,
- 1995 r. Korea Północna – pomoc podczas i po zakończeniu powodzi,

- 1996 r. Czeczenia – pomoc po wojnie,
- 1998 r. Afganistan – program pomocowy po największych suszach i w czasie wojny,
- 2003 r. Irak – pomoc po wojnie,
- 2004 r. Sri Lanka – pomoc po tsunami,
- 2006 r. Sudan Południowy – pomoc po suszach i powodziach w czasie konfliktów zbrojnych,
- 2006 r. Liban – pomoc w czasie konfliktu izraelsko-libańskiego,
- 2008 r. Afganistan – pomoc w czasie wojny,
- 2010 r. Haiti – pomoc ofiarom trzęsienia ziemi.

Dostęp do wody zdatnej do picia jest niezbędnym warunkiem walki z ubóstwem. Bez zaspokojenia tej potrzeby sprawowanie opieki zdrowotnej jest niemożliwe. Obecnie uważa się, że ograniczenie dostępu do wody to podstawowy czynnik rozwarstwienia pomiędzy krajami bogatej Północy i biednego Południa. Problematykę tę w skali globalnej dostrzega ONZ. Zgromadzenie Ogólne ONZ ogłosiło 2008 r. Międzynarodowym Rokiem Higieny, lata 2005-2015 Międzynarodową Dekadą Działania „Woda dla życia”, a 22 marca każdego roku Światowym Dniem Wody. Regularny dostęp do wody do spożycia jest jednym z podstawowych praw człowieka, a podczas kryzysów humanitarnych staje się warunkiem przeżycia. O skali problemu świadczą następujące przykłady [8]:

- co minutę umiera 7 osób z powodu niedoboru czystej wody lub jej złej jakości,
- młode kobiety z krajów afrykańskich przemierzają dziennie 6 km, niosąc 20 l wody, by zaspokoić podstawowe potrzeby swoich rodzin,
- według Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) 1,1 mld ludzi nie ma dostępu do wody spełniającej podstawowe normy czystości, z czego 65% z Azji i 27% z Afryki cierpi z powodu niezaspokojenia pragnienia i chorób wywołanych spożywaniem zanieczyszczonej wody,
- w kolosach miejskich infrastruktura nie nadąża za przyrostem liczby mieszkańców i woda staje się towarem deficytowym, będącym przedmiotem spekulacji, np. w Delhi (Indie) jej cena na czarnym rynku niekiedy jest zawyżona nawet o 500 razy.

W sytuacjach kryzysowych związanych z zagrożeniem zdrowia i życia występuje fenomen splotu pozornych sprzeczności [4, 17]:

- ochotniczości i zawodowstwa w udzielaniu pomocy,
- indywidualizmu i działań zespołowych,
- bohaterstwa i anonimowości,
- metod tradycyjnych i nowoczesnych,
- hardości i posłuszeństwa,
- wolności i dobrowolnego uznania hierarchicznych struktur.

## 8. Podsumowanie

1. Współczesne katastrofy mają często charakter transgraniczny, dlatego też wymagają działań skoordynowanych i wielostronnych. Tsunami na Oceanie Indyjskim, zamachy w Bombaju i na wyspie Bali dotknęły zarówno ludność lokalną, jak i europejskich turystów, a epidemie chorób rozprzestrzeniają się między kontynentami.
2. Początków i wzorów logistyki kryzysowych dostaw wody należy się dopatrywać w działalności wojskowych służb logistycznych, które podczas misji wojskowych organizowanych w różnych skonfliktowanych częściach świata dostarczają wodę zdatną do spożycia w sposób adekwatny do potrzeb, z uwzględnieniem czynników humanitarnych.
3. Szybka reakcja na sytuację kryzysową niejednokrotnie ma na celu ocalenie i utrzymanie przy życiu ludzi. Zapobieganie lub ulżenie cierpieniu ludzkiemu z powodu braku wody staje się także priorytetem działania antykryzysowego. Różne przykłady zachowań ludzkich w walce o pozyskanie wody ujawniły się po katastrofalnym trzęsieniu ziemi na Haiti w styczniu 2010 r. Gotowość i zdolność do zewnętrznego reagowania na sytuację kryzysową ma miejsce, jeżeli miejscowe władze i inne podmioty lokalne nie są w stanie lub nie chcą podjąć stosownych działań. Zakres i charakter logistyki humanitarnych dostaw wody wymaga więc doraźnego, szybkiego i profesjonalnego działania, aby zaspokoić podstawowe potrzeby ludzi w rejonach kryzysowych, w warunkach wojny, klęski żywiołowej, katastrofy, przemocy, chorób, biedy, czystek etnicznych czy ataków terrorystycznych itp.
4. Szczegółowa analiza problemu wskazuje w większości przypadków na istnienie łańcucha dostaw wody dla życia w rejonie opanowanym przez kryzys. Nasuwa się więc pytanie, czy możliwe jest działanie odwrotne, tj. przemieszczanie ludzi do dóbr i usług związanych z wodą? Odpowiedzią na możliwość takiej „odwrotności” jest przykład zachowań społeczności i władz Nowego Orleanu w obliczu nadejścia huraganu Katrina. Jakkolwiek podstawowym motywem masowego exodusu ludności z miasta było bezpieczeństwo, to jednak nie bez znaczenia było przywiązanie mieszkańców Ameryki do komfortowego standardu życia, którego brak przewidywali po przejściu huraganu.
5. Pomoc humanitarna w zakresie dostawy żywności i wody jest obowiązkiem moralnym i wyrazem solidarności społeczności światowej z osobami poszkodowanymi. Współcześnie klęski żywiołowe są coraz częstsze i coraz dotkliwsze, konflikty zbrojne nadal powodują cierpienia ludzi (szczególnie najbardziej ubiedzonych). Rosnąca rywalizacja o dostęp do energii, wody i innych zasobów naturalnych oraz skrajne ubóstwo prowadzi do różnego rodzaju konfliktów. W takich sytuacjach kryzysowych ważną rolę odgrywają podmioty globalne (np. ONZ, UE), których pomoc humanitarna ofiarom powinna być skuteczna, a także mieć charakter prewencyjny w celu zmniejszenia w przyszłości podatności na zagrożenia.

6. Działania logistyczne związane z pomocą humanitarną są jednym z głównych obszarów polityki zewnętrznej UE i ONZ. Istniejący globalny konsensus w tej kwestii sprzyja propagowaniu działań spójnych, konsekwentnych i kompleksowych. Unia Europejska uznaje i wspiera kierowniczą rolę ONZ, a w szczególności Biura ds. Koordynacji Pomocy Humanitarnej (OCHA) w zakresie logistycznych działań międzynarodowych. W sposób ciągły prowadzona jest analiza zasobów logistycznych, w tym zamówień na artykuły pierwszej potrzeby (żywność, woda, lekarstwa) oraz metod ich przechowywania i transportu do miejsca przeznaczenia. Logistyka kryzysowa to koncepcja zarządzania przepływami dóbr i usług oraz informacji z tym związanych do oczekujących na nie lub/i koncepcja przemieszczania ludzi do tych dóbr i usług, zgodnie z zasadami humanitaryzmu, neutralności, bezstronności i niezależności.
7. Powódź aktywizuje patogeny w wyniku zniszczenia sieci kanalizacyjnej, zalewania szamb oczyszczalni ścieków, wysypisk śmieci, cementarzy poprzez rozprowadzenie ich po całym zalanym obszarze. Skażenia z tego powodu dotyczą także magazyny i sklepy z żywnością oraz infrastrukturą wodociągową (zalne studnie i ujęcia wód powierzchniowych).

#### Literatura

1. Deere D., Stevens M., Davison A., Helm G., Dufour A.: Management strategies, [in:] Water quality: guidelines, standards and health: Assessment of risk and risk management for water-related infectious disease, L. Fewtrell and J. Bartram (ed.), WHO, Geneva 2001, s. 257-289.
2. Domagała A.: Interwencja humanitarna w stosunkach międzynarodowych, Oficyna Wydawnicza Branta, Bydgoszcz–Wrocław 2008.
3. Howard G.: Water supply surveillance – a reference manual, WEDC, UK 2002.
4. Konieczny J.: Bezpieczeństwo publiczne w nagłych i nadzwyczajnych zagrożeniach środowiska, Wydaw. PAN OPTiKOŚ, Poznań 1995.
5. Konieczny J.: Zarządzanie w sytuacjach kryzysowych, wypadkach i katastrofach. Oficyna Wydawnicza GARMOND, Poznań–Warszawa 2001.
6. Konieczny J., Muszyński Z.: Wstęp do rozważań o podstawach naukowych i metodologii badań medycyny katastrof, mat. konf. „Placówki służby zdrowia wobec nadzwyczajnych zagrożeń zewnętrznych i wewnętrznych”, POLEKO, Poznań 1994, s. 67-84.
7. Le Bon G.: Psychologia tłumu, Wydaw. MON, Warszawa 1994.
8. Lindhe A.: Integrated and probabilistic risk analysis of drinking water systems, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden 2008.
9. Rak J.: Bezpieczna woda wodociągowa. Zarządzanie ryzykiem w systemie zaopatrzenia w wodę, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2009.
10. Rak J.: Metoda szacowania ryzyka globalnego skażenia wody wodociągowej, GWiTS, nr 4, Wydaw. Sigma-NOT, Warszawa 2007, s. 6-9.
11. Rak J.: Postępowanie przy skażeniu wody wodociągowej, Ochrona Środowiska, z. 5, BMP Sp. z o.o., 2008, s. 20-25.

12. Rak J.: Przegląd metod oceny ryzyka związanego z funkcjonowaniem systemów komunalnych, Instal, z. 6, Wydaw. Ośrodka Informacji „Technika instalacyjna w budownictwie”, Warszawa 2006, s. 54-56.
13. Rak J., Babiarczyk B.: Elementy ryzyka w zarządzaniu kryzysowym, Instal, z. 6, Wydaw. Ośrodka Informacji „Technika instalacyjna w budownictwie”, Warszawa 2007, s. 54-58.
14. Rak J., Pietrucha K., Tchórzewska-Cieślak B.: Kontrola jakości wody w aspekcie bezpieczeństwa użytkowników wodociągu, Instal, z. (279), Wydaw. Ośrodka Informacji „Technika instalacyjna w budownictwie”, Warszawa 2008, s. 75-78.
15. Szałek J.: Psychologia obrony cywilnej, Wydaw. MON, Warszawa 1988.
16. Tomaszewski T.: Człowiek i otoczenie, PWN, Warszawa 1975.
17. Tyrała P.: Zarządzanie kryzysowe, Wydaw. Adam Marszałek, Toruń 2003.

## PROCEDURES IN SUDDEN AND EXTRAORDINARY THREATS

### Abstract

Disaster is an exceptional event with a significant number of victims and large-scale ecological effects often of a transboundary nature. The paper presents the basic definitions related to poisoning, the scale of undesirable events and effects of chemical substances. Disaster medicine has been briefly characterized. Medical assistance for victims in the case of environmental contamination has been discussed. The following scales were presented: signs of life, injury severity and probability of survival. The dynamic nature of disaster affects the psychological factors of victims. Individual and collective reactions are distinguished. The collective reactions are related to the behaviour of the crowd during emergencies. Public relations in crisis situations were presented. The humanitarian aid operations carried out in the mission, projects and programs of water were discussed. The phenomenon of combination of apparent contradictions in crisis situations was shown: volunteerism and professionalism in helping, heroism and anonymity, pride and obedience, as well as freedom and voluntary recognition of hierarchical structures.

The paper provides an overview of procedures taken in sudden and extraordinary technical and environmental threats.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w kwietniu 2011 r.*

Marek Romuald RYNKIEWICZ  
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski

## WYKORZYSTANIE ZWIĄZKU MAGNEZU DO OCZYSZCZANIA WÓD OSADOWYCH POPRAZ STRĄCANIE STRUWITU

Reakcja wytrącania struwitu może zachodzić w sposób niekontrolowany i powodować zakłócenia w pracy oczyszczalni ścieków lub stanowić podstawę usuwania azotu amonowego i ortofosforanów ze ścieków. Niekontrolowane wytrącanie struwitu najczęściej jest następstwem zmniejszenia zawartości wolnego dwutlenku węgla, spadku temperatury osadów lub zmiany innego czynnika zaburzającego stan równowagi chemicznej w układzie. Efekt taki można również uzyskać, np. napowietrzając osady. Ponieważ stwierdzony w surowych osadach ściekowych stosunek azotu amonowego do ortofosforanów jest bardzo niekorzystny, ilość wytrącającego się struwitu (a jednocześnie azotu amonowego) jest bardzo mała, co ze względów eksploatacyjnych oczyszczalni ścieków może się wydawać nawet korzystne. Dopiero wprowadzanie do osadów ściekowych dodatkowych ilości ortofosforanów umożliwiło zwiększenie ilości usuwanego azotu amonowego. Przy uzyskanym w ten sposób stosunku stechiometrycznym  $Mg:N:P = 1,0:1,25:0,95$  i przy początkowym  $pH = 9,41$  maksymalnie usunięto 70,32% azotu amonowego i 98,4% ortofosforanów.

### 1. Wprowadzenie

Osady powstające w procesach oczyszczania ścieków charakteryzują się zazwyczaj bardzo niską zawartością suchej masy, dlatego procesy ich odwadniania stosowane w oczyszczalniach w różnych etapach są tak istotnym elementem ich przeróbki. W wyniku tych procesów powstają wody osadowe charakteryzujące się wysokim stężeniem zanieczyszczeń. Wody te, zwane również odciekami, zawierają wyjątkowo duże ilości związków biogenych (azotu i fosforu). Badania prowadzone w Polsce wskazują, że w zależności od miejsca pochodzenia ich zawartość może się wahać (odpowiednio) od 320 do 750 mg N/dm<sup>3</sup> i od 220 do 650 mg P/dm<sup>3</sup> [2]. Ponieważ większość zanieczyszczeń osiąga w odciekach wielokrotnie wyższe stężenia od tych występujących w ściekach surowych, gospodarka nimi może mieć kluczowe znaczenie w uzyskaniu odpowiednio wysokiej sprawności oczyszczania ścieków. Zatrzymanie ich w osadach jest możliwe tylko poprzez szybkie odwodnienie, z pominięciem procesu tleno-

wej czy beztlenowej stabilizacji. Ale nawet takie postępowanie nie gwarantuje uzyskania „czystych” odcieków [8].

Ilość wód osadowych, jaka może powstawać na oczyszczalni ścieków miejskich, jest niewielka i może się wahać od 1,0 do 2,9% ogólnej objętości oczyszczanych ścieków. Jednak często zwraca się uwagę na fakt, że wody osadowe mogą zwiększać stężenie azotu ogólnego w ściekach dopływających do oczyszczalni od 5,8% do 43,3%. Natomiast udział fosforu ogólnego wprowadzanego z tymi wodami może wahać się od 5,3% do 28,6%, w zależności od oczyszczalni [1]. Stanowi to poważną trudność, szczególnie w oczyszczalniach usuwających związki azotu i fosforu metodami biologicznymi, gdzie osady zawierają kilkakrotnie wyższe stężenia omawianych pierwiastków w porównaniu z osadami z układów konwencjonalnych. Uwzględniając przedstawione problemy, coraz częściej badane i rozwijane są nowatorskie metody usuwania zarówno związków azotu, np. w procesie DEAMOX, jak i fosforu [6, 11]. Inną możliwością jest jednoczesne zatrzymywanie związków azotu i fosforu poprzez ich wspólne strącanie w postaci struwitu. O ile struwit jako minerał występujący naturalnie w środowisku ma już dość długą historię, o tyle wytrącanie w tej formie związków azotu i fosforu ze ścieków wzbudziło większe zainteresowanie naukowców dopiero w ostatnich kilkunastu latach. Obecnie w produkcji tego związku, który jest wykorzystywany jako nawóz, najprawdopodobniej przoduje Japonia, gdzie do pozyskiwania tego minerału ze ścieków w procesie ich oczyszczania zostały uruchomione instalacje działające w skali technicznej [11]. Należy zwrócić uwagę, że jeszcze do niedawna był to związek niepożądany w oczyszczalniach, ponieważ wytrącał się w urządzeniach i rurociągach, powodując ich zatykanie, co nadal stanowi poważny problem eksploatacyjny. Ze względu na swoje właściwości struwit jest jednak doskonałym i bezpiecznym dla środowiska nawozem długodziałającym, dlatego także w Polsce należy wziąć pod rozwagę możliwość jego wytwarzania w procesie oczyszczania ścieków lub przeróbki osadów.

Jednak, jak wskazują dotychczasowe badania, wytrącanie się tego związku jest bardzo skomplikowane, kłopotliwe i wymaga spełnienia wielu warunków. Wielofazowy i polidispersyjny charakter osadów ściekowych uniemożliwia przewidywanie efektów tylko na podstawie założeń teoretycznych. Dlatego celem niniejszej pracy było określenie w warunkach laboratoryjnych efektywności wytrącania tego związku w osadach ściekowych, tak aby odpływające podczas ich odwadniania wody osadowe zawierały jak najmniejsze ilości związków azotu i fosforu.

## 2. Podstawy teoretyczne

Fosforan amonowo-magnezowy jest rzadkim minerałem występującym naturalnie w skorupie ziemskiej. W roztworach zasadowych jest praktycznie nie-



rozpuszczalny. Głównymi czynnikami wpływającymi na krystalizację struwitu są: odczyn, stopień nasycenia, temperatura, zawartość związków magnezu i pierwiastków biogennych oraz ich odpowiedni stosunek. Wytrącanie fosforanu amonowo-magnezowego zachodzi spontanicznie, gdy stosunki molowe  $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$  w roztworze są w przybliżeniu równe 1:1:1 [5]. Reakcja wytrącania struwitu jest następująca [7, 3]:



W literaturze można znaleźć również inną reakcję powstawania kryształów amonowo-magnezowych, która opiera się na założeniu, że skoro wytrącanie się struwitu redukuje pH, to w reakcji bierze udział  $\text{HPO}_4^{2-}$  [4]:



Precypitacja struwitu zachodzi, kiedy stężenie jonów  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  przewyższa stałą rozpuszczalności struwitu  $K_{sp}$ , która określana jest wzorem:

$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}] \quad (3)$$

Stosowanie  $\text{MgSO}_4$ , jako źródła magnezu przy równomolowym stosunku składników oraz w optymalnych warunkach, jakie można uzyskać przy stosowaniu czystych roztworów, pozwala na uzyskanie skuteczności wytrącania w granicach 97,8-98,4%. Proces ten zachodzi również w warunkach niedoboru reagentów.

### 3. Metodyka badań

Osady ściekowe wykorzystywane w badaniach pochodziły z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków „Łyna” w Olsztynie. W oczyszczalni tej zastosowano wysoko sprawne oczyszczanie ścieków z trójstopniowym układem usuwania związków węgla, azotu i fosforu.

Osady ściekowe powstające na tej oczyszczalni poddawane są procesowi przeróbki, opartej na beztlenowej fermentacji metanowej, która przebiega w warunkach mezofilowych (32-36°C). Po przeprowadzonym procesie prefermentowane osady są kierowane do otwartych basenów fermentacyjnych, w których zachodzą dalsze procesy ich stabilizacji. Charakterystykę użytych w badaniach osadów oraz uzyskiwanych wód osadowych zaprezentowano w tab. 1.

Symultaniczne wytrącanie azotu amonowego i ortofosforanów w osadach ściekowych prowadzono w warunkach laboratoryjnych w reaktorach modelowych. Eksperyment prowadzono w temperaturze otoczenia w granicach 18-21°C.

Tabela 1. Skład fizyczno-chemiczny osadów ściekowych oraz wód osadowych

Wskaźnik	Jednostka	Stężenie
Odczyn	pH	7,10-7,40
Uwodnienie	[%]	99,63-99,73
Sucha masa	[% s.m.]	2,74-3,68
Pozostałość po prażeniu	[% s.m.]	37,67-40,53
Substancje lotne	[% s.m.]	59,47-62,33
<b>Wody osadowe</b>		
Azot amonowy	[mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	546,2-776,0
Fosforany	[mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup> ]	280,5-419,4

Podczas prowadzenia badań dawki reagentów określano w zależności od stężenia początkowego poszczególnych składników w osadach ściekowych. Źródłem magnezu był 20% roztwór siarczanu (VI) magnezu [MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O], a jako źródła fosforu używano roztworu fosforanu (V) potasu [K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O]. Korekty odczynu dokonywano przed wprowadzeniem reagentów roztworem 30% wodorotlenku sodu [NaOH].

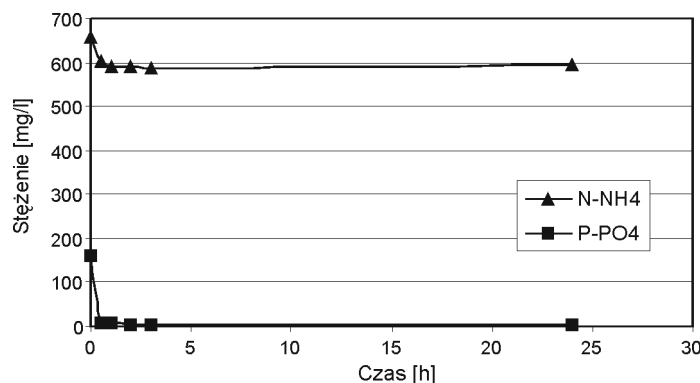
Pobierane do badań próby osadów poddawano wirowaniu, a w uzyskanych wodach osadowych oznaczano zawartość azotu amonowego metodą destylacji (PN-ISO 5664:2002) i ortofosforanów metodą z molibdenianem amonowym i kwasem askorbinowym (PN-89/C-04537/03) oraz odczyn.

#### 4. Omówienie i dyskusja wyników

Wody osadowe uzyskiwane z osadów podczas badań zawierały 658,3 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup> oraz 159,4 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/dm<sup>3</sup>. Do osadów tych wprowadzono siarczan magnezu w dawce 250 mg Mg/dm<sup>3</sup>, wcześniej zmieniając ich pH do wartości 9,0. W ten sposób w osadach uzyskano stosunek molowy Mg:N-NH<sub>4</sub>:P-PO<sub>4</sub> wynoszący 1:4,57:0,5. Otrzymane wyniki wskazują, że dodatek magnezu powodował szybkie i skuteczne usunięcie ortofosforanów, natomiast zawartość azotu amonowego ulegała tylko stosunkowo niewielkiemu zmniejszeniu (rys. 1.). Zakładając, że przebieg wytrącania struwitu jest zgodny z reakcją (1), to przy zastosowanej dawce siarczanu magnezu powinno się wytrącić ok. 144 mg N oraz 318,5,0 mg P. Natomiast zawarta w osadach surowych ilość ortofosforanów wynosiła tylko 159,4 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/dm<sup>3</sup>. Przy tej ilości fosforu w reakcji wytrącania struwitu mogło uczestniczyć maksymalnie 72,13 mg azotu amonowego, co jest zgodne z rzeczywistymi uzyskanymi wynikami.

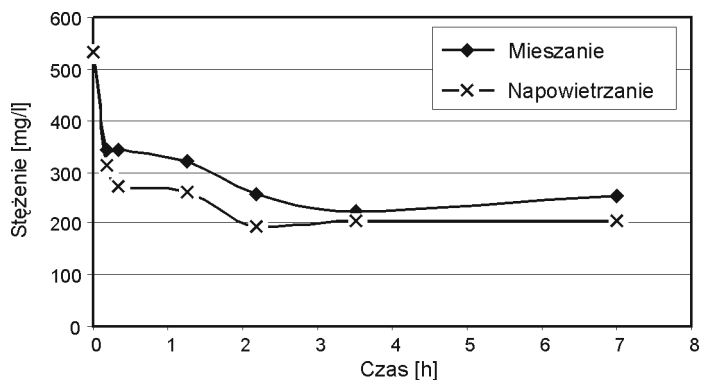
W opisanych warunkach sprawność usuwania azotu amonowego wynosiła tylko 11,1%. Wyniki te wskazują na niską efektywność procesu strącania struwitu przy naturalnej ilości azotu i fosforu w osadach ściekowych. Przyczyną niskiej efektywności jest niekorzystny stosunek azotu do fosforu, którego wartość

w tym przypadku wynosiła 1:0,11. Niekorzystny stosunek stechiometryczny związków biogennych może dotyczyć znacznej większości osadów, jakie powstają w oczyszczalniach ścieków. Korzystając z wyników zawartych w pracy Boruszko [1, 2], dotyczących zawartości związków biogennych w wodach osadowych, określono, że stosunek ten może się wahać od 1:0,06 do 1:0,39. Jednocześnie ten niekorzystny stosunek stechiometryczny prawdopodobnie zapobiega nadmiernemu samoistnemu wytrącaniu się struwitu i osadzaniu w urządzeniach czy rurociągach, stosowanych np. w transporcie osadów.

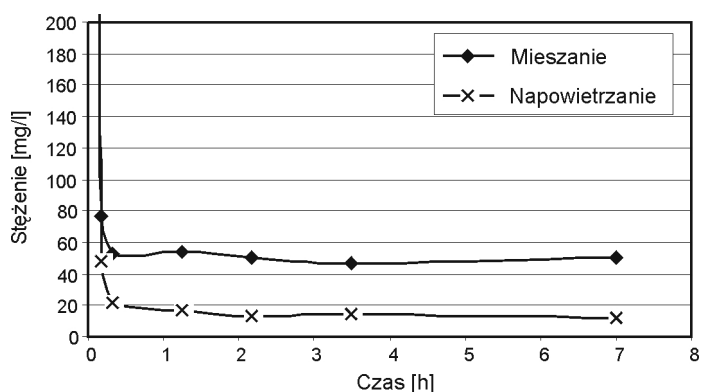


Rys. 1. Wpływ wprowadzania siarczanu magnezu ( $250 \text{ mg Mg/dm}^3$ ) na zawartość azotu amonowego i ortofosforanów,  $\text{pH} = 9,0$

Ponieważ pierwiastkami limitującymi proces wytrącania struwitu jest zarówno magnez, jak i fosfor, podczas dalszych badań – wraz z siarczanem magnezu – do osadów dodatkowo wprowadzano ortofosforany. Aby poprawić warunki przebiegu procesu, podczas badań osady mieszano mechanicznie lub napowietrzano. W serii tej do osadów zawierających w wodach osadowych  $572,7 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{dm}^3$  azotu amonowego oraz  $99,82 \text{ mg P-PO}_4^{3-}/\text{dm}^3$  ortofosforanów wprowadzano jednorazowo siarczan (VI) magnezu w ilości  $990,0 \text{ mg Mg/dm}^3$  oraz  $990,0 \text{ mg P/dm}^3$  w postaci fosforanu (V) potasu. Po dodaniu związków magnezu i fosforu w osadzie uzyskano stosunek molowy  $\text{Mg:N-NH}_4\text{:P-PO}_4 = 1,0:1,0:0,88$ . Początkowy naturalny odczyn osadów wynosił  $7,45 \text{ pH}$ . Otrzymane wyniki zaprezentowano na rys. 2. i 3. W przeciągu 7 godzin badań zawartość azotu amonowego uległa znacznemu obniżeniu, zarówno w próbach mieszanych mechanicznie, jak i napowietrzanych (rys. 2.). Lepsze wyniki uzyskano jednak w osadzie napowietrzanym, gdzie po 2 godzinach zawartość azotu amonowego obniżyła się nawet do  $192,8 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{dm}^3$ , a sprawność usuwania azotu amonowego osiągnęła wartość  $66,33\%$ .



Rys. 2. Wpływ mieszania i napowietrzania na stężenie azotu amonowego (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) w wodach osadowych



Rys. 3. Wpływ mieszania i napowietrzania na stężenie ortofosforanów (P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) w wodach osadowych

Na skutek intensywnego napowietrzania następuje obniżenie ciśnienia, co powoduje zmniejszenie zawartości dwutlenku węgla w osadach ściekowych. Konsekwencją tego zjawiska jest podwyższenie odczynu, co z kolei wpływa na stan równowagi chemicznej i sprzyja wytrącaniu zarówno azotu amonowego, jak i jonów fosforanowych. Podwyższenie odczynu może powodować również częściowe usuwanie azotu amonowego z osadów ściekowych poprzez jego wydychanie w postaci amoniaku.

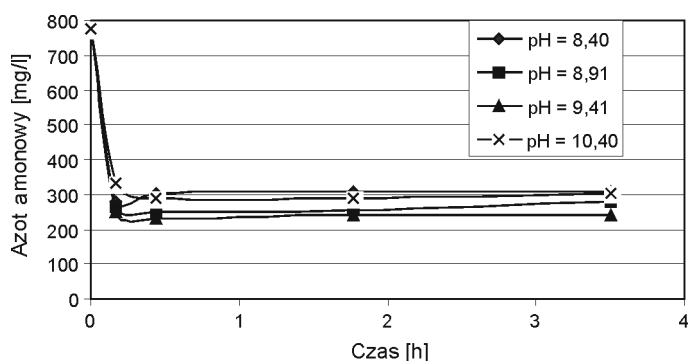
W tych samych próbach stężenie ortofosforanów w wodach osadowych z układu z mieszaniem mechanicznym zmniejszyło się do 50,67 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/dm<sup>3</sup> i 13,04 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/dm<sup>3</sup> w osadzie napowietrzonym za pomocą sprężonego powietrza (rys. 3). Sprawność usuwania ortofosforanów po ponad 1 godzinie od wprowadzenia reagentów wynosiła 95,51% dla osadów mieszanych mechanicznie i 98,51% dla osadów napowietrzanych.

Innym zagadnieniem jest czas przebiegu reakcji. Jak wynika z przebiegu krzywych wytrącania azotu amonowego, największe zmiany zawartości obserwowano w pierwszych 2 godzinach badań. Natomiast spadek zawartości ortofosforanów przebiegał znacznie szybciej i praktycznie po ok. 20 minutach ulegał już niewielkim wahaniom. Według badań przeprowadzonych przez Shin i Lee [9] minimalny wymagany czas do wytrącenia kryształów struwitu przy odpowiedniej ilości jonów będących jego budulcem to 10 min. Brali oni pod uwagę również pH roztworu, które oscyloowało w granicach optymalnego (od 8 do 9,4) dla procesów wytrącania struwitu. Jak wskazują zaprezentowane wyniki, spadek stężenia azotu amonowego jest znacznie dłuższy, co może być związane ze złożonym charakterem osadów, jak również z wahaniami pH osadów, ponieważ wraz ze zmianą odczynu zmienia się jego rozpuszczalność i kinetyka procesu wytrącania struwitu. Jednocześnie ocenia się, że wzrost kryształów struwitu w warunkach laboratoryjnych może przebiegać nawet 3 godziny, przy czym w miarę upływu czasu tempo procesu znacznie maleje [10].

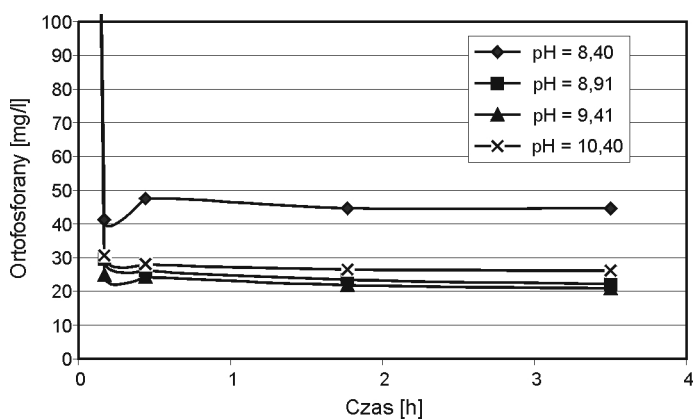
Oprócz odpowiedniego stosunku stechiometrycznego związków biorących udział w wytrącaniu struwitu innym istotnym czynnikiem wpływającym na sprawność procesu jest odczyn. W licznych badaniach eksperymentalnych starano się ustalić optymalny zakres pH roztworu, przy którym następuje skuteczne wytrącanie struwitu. Uzyskane wyniki nie definiują jednoznacznie, jakie pH jest optymalne, jednak określają przedział, w którym strącanie zachodzi najefektywniej. Dlatego w kolejnych badaniach odczyn osadów ściekowych zmieniano z 8,40 na 10,40 pH. Początkowe stężenie azotu amonowego w filtracie otrzymywanym z takich osadów ściekowych wynosiło  $776,0 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{dm}^3$ , a ortofosforanów –  $136,72 \text{ mg P-PO}_4^{3-}/\text{dm}^3$ . Natomiast dawki siarczanu (VI) magnezu oraz fosforanu (V) potasu wynosiły odpowiednio  $1080,0 \text{ mg Mg}/\text{dm}^3$  i  $1170,2 \text{ mg P}/\text{dm}^3$ . Po ich wprowadzeniu w osadach uzyskano stosunek stechiometryczny  $\text{Mg:N-NH}_4^+:\text{P-PO}_4^{3-} = 1,0:1,25:0,95$ . Reagenty zostały wprowadzone do osadów jednorazowo na początku badań. Otrzymane wyniki zaprezentowano graficznie na rys. 4. i 5. Sugerują one, że czas reakcji jest dosyć krótki w badanym zakresie pH. Po około 10 min od wprowadzenia reagentów nie obserwowano większych zmian stężenia azotu amonowego i ortofosforanów. Różnice w zawartości azotu amonowego w poszczególnych próbach są również niewielkie (rys. 4.). Jednak najwyższą sprawność usuwania azotu amonowego uzyskano dla osadów o początkowym pH = 9,41, przy którym maksymalnie usunięto 70,32% azotu amonowego.

Podobnie przebiegały zależności podczas wytrącania ortofosforanów (rys. 5.). Różnice zawartości ortofosforanów w badanym zakresie odczynu były niewielkie, biorąc pod uwagę ich początkową, bardzo wysoką zawartość wynoszącą  $1306,92 \text{ mg P-PO}_4^{3-}/\text{dm}^3$ . Największą ich ilość usunięto w początkowym odczynie osadów pH = 9,41, przy którym sprawność wynosiła 98,4%. Najmniejsze

ilości wytrącały się przy  $\text{pH} = 8,4$ , a maksymalna sprawność dla tej próby to 96,85%.



Rys. 4. Wpływ odczynu oraz czasu reakcji na stężenie azotu amonowego ( $\text{mg N-NH}_4^+/\text{dm}^3$ ) w wodach osadowych



Rys. 5. Wpływ odczynu na stężenie ortofosforanów ( $\text{P-PO}_4^{3-}$ ) w wodach osadowych

Porównanie efektywności przebiegu procesu wytrącania azotu i fosforu przy różnym odczynie osadów sugeruje, że po ok. 25 min od wprowadzenia reagentów rozbieżność w sprawności wytrącania azotu amonowego pomiędzy skrajnymi wartościami wynosi  $100 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{dm}^3$  (12,89%). W przypadku ortofosforanów różnice te są znacznie mniejsze. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że związek ten może się wytrącać również bez udziału azotu amonowego.

## 5. Podsumowanie

Wytrącanie struwitu może zachodzić w sposób niekontrolowany, powodować zakłócenia pracy oczyszczalni ścieków lub może stanowić podstawę usuwania azotu amonowego i ortofosforanów ze ścieków. Najczęściej niekontrolowane wytrącanie struwitu jest następstwem zmniejszenia zawartości wolnego dwutlenku węgla, spadku temperatury osadów lub zmiany innego czynnika zaburzającego stan równowagi chemicznej w układzie. Taki efekt można uzyskać, np. napowietrzając osady. Zmiana pH prowadzi do przesunięcia równowagi dysocjacji jonów fosforanowych obecnych w roztworze w kierunku tworzenia jonów  $\text{HPO}_4^{2-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$ , które są substratami w reakcji wytrącania struwitu. Jednocześnie osady naturalne zawierają bardzo niekorzystny stosunek stechiometryczny azotu amonowego do ortofosforanów, co w przypadku kosztów eksploatacyjnych jest korzystne, ponieważ zapobiega niekontrolowanemu wytrącaniu się tego związku w znacznych ilościach. Wprowadzenie do ścieków dodatkowych ilości ortofosforanów w postaci fosforanu potasu wykazało, że jednocześnie znacznie wzrasta ilość usuwanego azotu amonowego. Przy uzyskanym w osadach stosunku  $\text{Mg:N:P} = 1,0:1,25:0,95$  i przy początkowym  $\text{pH} = 9,41$  maksymalnie usunięto 70,32% azotu amonowego i 98,4% ortofosforanów.

## Literatura

1. Boruszko D.: Gospodarka wodami osadowymi – aspekty techniczno-ekonomiczne, Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej, Inżynieria Środowiska, z.16, 2003, s. 258-267.
2. Boruszko D., Wierzbicki T.L.: Charakterystyka wód nadosadowych powstających na oczyszczalniach ścieków oraz ich wpływ na pracę oczyszczalni i środowisko, Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Nowe technologie w uzdatnianiu wody, oczyszczaniu ścieków i gospodarce osadowej”, Politechnika Częstochowska, nr 15, 1997, s. 165-172.
3. Doyle J.D., Parsons S.A.: Struvite formation, control and recovery, Water Research, nr 36, 2002, s. 3925-3940.
4. Durrant A.E., Scrimshaw M.D., Stratfuland I., Leter J.N.: Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by the phosphate industry, Environmental Technology, no 20, 1999, s. 749-758.
5. Jaffer Y., Clark T.A., Pearce P., Parsons S.A.: Assessing the potential of full scale phosphorus recovery by struvite formation, 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on Recovery of Phosphates from sewage and animal wastes, Holland 2001, s. 142-146.
6. Masłoń A., Tomaszek J.A.: Anaerobic ammonium nitrogen oxidation in Deamox process, Environ. Prot. Eng., no 35(2), 2009, s. 123-130.
7. Parsons S.A., Wall F., Doyle J., Oldring K., Churchley J.: Assessing the potential for struvite recovery at sewage treatment works, Environmental Technology, no 22, 2001, s. 1279-1286.
8. Pitman A.R.: Management of biological nutrient removal plant sludge – change the paradigms, Water Research, no 33(5), 1999, s. 1141-1146.

9. Shin H.S., Lee S.M.: Removal of nutrients in wastewater by using magnesium salts, *Environmental Technology*, no 19, 1998, s. 283-290.
10. Stratful I., Scrimshaw M.D., Lester J.N.: Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate, *Water Research*, no 35, 2001, s. 4191-4199.
11. Tomaszek J.A.: Azot i fosfor w środowisku i technologiach środowiskowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2006, s. 1-319.

#### **APPLICATION OF MAGNESIUM COMPOUNDS IN THE PURIFICATION OF SLUDGE WATERS THROUGH PRECIPITATION WITH MAGNESIUM AMMONIUM PHOSPHATE (STRUVITE)**

##### **Abstract**

Struvite precipitation may occur spontaneously and disturb the functioning of waste-water treatment plants or it may result in the removal of ammonium nitrogen or orthophosphates from sewage. This uncontrolled precipitation of struvite is most frequently the result of a reduction in the content of free carbon dioxide and the sludge temperature or a change in another factor disturbing the chemical equilibrium in the system. Since the ammonium nitrogen-to-orthophosphate ratio found in the raw sludge waters is very unfavourable, the amount of precipitating struvite (including ammonium nitrogen) is very small. This is quite desirable in respect to exploitation of a waste-water treatment plant. Only after the introduction of additional amounts of orthophosphates into waste sludge was the removal of increased amounts of ammonium nitrogen possible. At a stoichiometric ratio of Mg:N:P = 1,0:1,25:0,95, and an initial pH = 9,41, a maximum of 70,32% of ammonium nitrogen and 98,4% of orthophosphates were removed.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*



Wilhelm Jan TIC  
Joanna GUZIAŁOWSKA-TIC  
Politechnika Opolska

## BADANIA NAD TECHNOLOGIĄ WYTWARZANIA KATALIZATORÓW EKOLOGICZNEGO SPALANIA CIĘŻKICH OLEJÓW OPAŁOWYCH

W pracy przedstawiono wyniki badań wytwarzania katalizatorów metalicznych na bazie soli żelazowych i żelazowo-cerowych kwasów tłuszczowych rozpuszczonych w oleju opałowym. Sole metali kwasów tłuszczowych charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością w oleju opałowym, a uzyskane roztwory katalizatora wykazują małą lepkość. Wytworzone katalizatory metaliczne zastosowano w testach spalania mazutu. Uzyskano ograniczenie emisji  $\text{NO}_x$  i dodatkowy uzysk ciepła w wyniku pełnego spalania paliwa.

### 1. Wprowadzenie

W procesach spalania paliw płynnych do atmosfery emitowane są zanieczyszczenia w postaci niespalonych pozostałości organicznych, tlenków azotu i tlenków siarki. Wielkość emisji do powietrza gazów w procesach technologicznych i operacji technicznych oraz dopuszczalne poziomy zanieczyszczeń substancji w powietrzu są normowane aktami prawnymi. Po przystąpienia Polski do Unii Europejskiej dopuszczalne ilości niektórych zanieczyszczeń w powietrzu powinny być ograniczone [7, 8]. Jedną z możliwości jest zastosowanie w procesach spalania paliw płynnych katalizatorów metalicznych, które umożliwiają znaczne ograniczenie zanieczyszczeń z lokalnych źródeł ich emisji. Wymiernym efektem zastosowania katalizatorów metalicznych w procesach spalania paliw ciekłych jest dodatkowy uzysk ciepła wynikający z pełnego spalania ciężkich składników paliwa.

W światowej energetyce zawodowej znane są różne modyfikatory, które umożliwiają poprawę warunków spalania paliw. Są to głównie modyfikatory, których działanie ma prowadzić do oczyszczenia powierzchni ogrzewalnych kotła oraz ograniczenia emisji  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  i niespalonych pozostałości organicznych. Modyfikatory te podawane są głównie do komory paleniskowej w postaci sypkiej lub emulsji [1-3, 6].

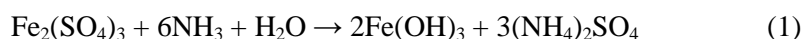
Według opisów literaturowych efektywne katalizatory stanowią np. tlenki magnezu, które występują w formie zawiesiny w oleju ciężkim lub mogą być zdyspergowane w oleju za pośrednictwem środków powierzchniowo czynnych. Innym rozwiązaniem jest zastosowanie chlorków Fe, Mg i Cu w postaci zawiesiny w oleju. W przypadku zastosowania wymienionych katalizatorów mogą się jednak pojawić poważne trudności we wprowadzaniu katalizatorów do oleju i ze stabilnością otrzymanych zawiesin. Inną grupę katalizatorów stanowią głównie sole metaloorganiczne metali ziem rzadkich, głównie Ce, Pr, Nd, które są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych typu aromatycznego. Sole te otrzymywane są w reakcji rozpuszczalnej w wodzie soli metalu lub wodorotlenku metalu z kwasami karboksylowymi zawierającymi 7-8 atomów węgla w cząsteczce. W literaturze opisane są próby zastąpienia części drogiego metalu ziem rzadkich tańszymi (np. Mg, Fe, Ca) bez wyraźnej utraty korzystnych właściwości katalizatorów. Katalizatory wprowadzane są do paliwa ciekłego w ilościach od 10 do 100 ppm w przeliczeniu na metal. W przypadku spalania, np. oleju grzewczego zawierającego duże ilości asfaltenów, katalizator zostaje zaabsorbowany na jego powierzchni i umożliwia pełne jego spalanie [4, 5, 7-9].

Wysoką koncentrację metalu w rozpuszczalniku organicznym uzyskano przez wytworzenie mydeł metali, które umożliwiły dalsze zemulgowanie metali znajdujących się w postaci ich wodorotlenków. W przypadku wysokiej koncentracji metali w rozpuszczalniku organicznym (170 g Fe/dm<sup>3</sup> i 60 g Ce/dm<sup>3</sup>) konieczne jest, aby ok. 25% metalu występowało w formie mydeł, a pozostała część metalu w postaci wodorotlenku była zawieszona w rozpuszczalniku w formie koloidu [5].

## 2. Część doświadczalna

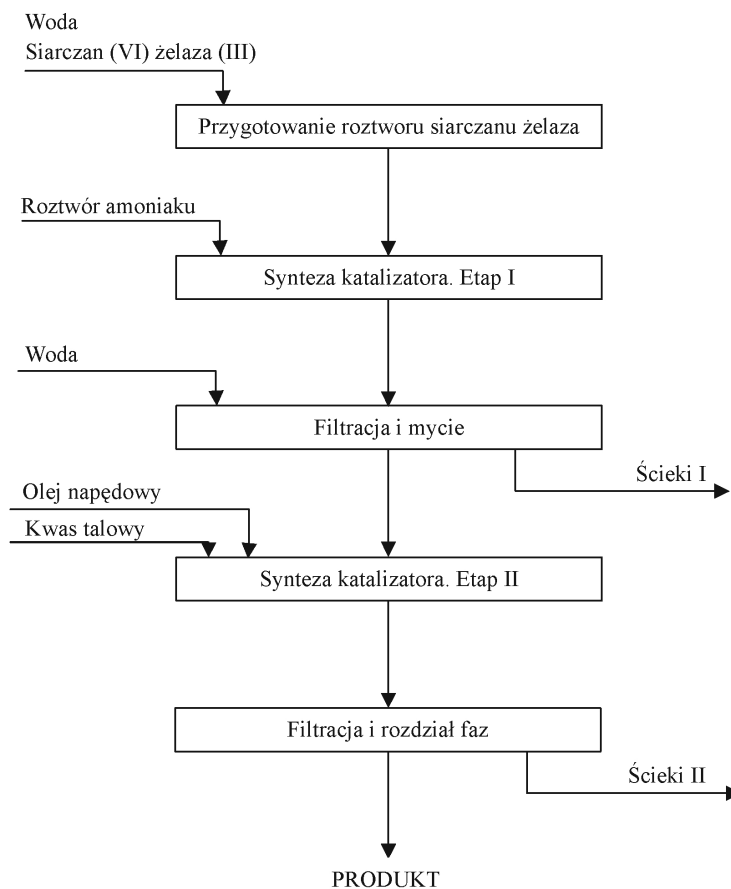
W badaniach zastosowano: uwodniony siarczan żelaza (III), uwodniony azotan ceru (III), kwasy tłuszczowe, roztwór NH<sub>3</sub> (25%), olej napędowy. Do oceny wpływu katalizatora na efekt spalania paliwa stosowano mazut według normy PN-76/C-96024.

Synteza katalizatorów metalicznych przebiega w dwóch etapach, zgodnie z reakcjami:



Katalizatory metaliczne otrzymano z rozpuszczalnych w wodzie soli Fe<sup>3+</sup> i Ce<sup>3+</sup>. W etapie I do roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie w wodzie soli metali dodano wody amoniakalnej. Do tak przygotowanego roztworu dodano roztwór otrzymany przez rozpuszczenie w oleju napędowym kwasów tłuszczo-

wych. Mieszaninę ogrzewano w temperaturze ok. 80°C przez 5 h przy intensywnym mieszaniu. Po reakcji oddzielono fazę organiczną od wodnej. Faza organiczna stanowi katalizator (rys. 1.).



Rys. 1. Schemat otrzymywania katalizatorów metalicznych

Ścieki wodne pochodzące z rozdziału fazy organicznej i wodnej zawierają głównie siarczan amonu, który można odzyskać przez odparowanie wody. Inną metodą neutralizacji ścieku wodnego może być reakcja z CaO i przetwarzanie siarczanu amonu do uwodnionego siarczanu wapnia, czyli gipsu.

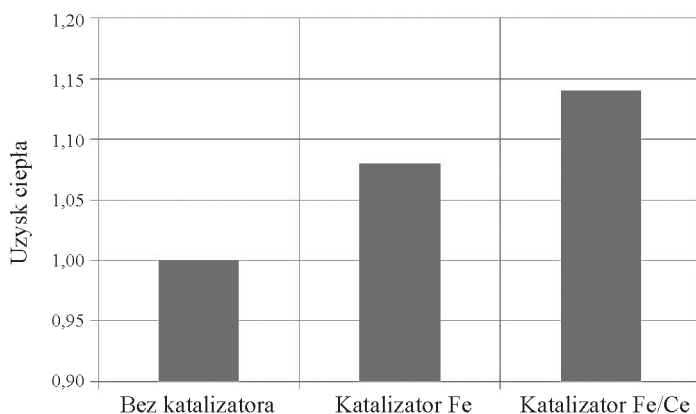
W próbach wytwarzania katalizatora dimetalicznego Fe/Ce postępowano podobnie jak poprzednio, z tym że w miejsce siarczanu żelaza(III) stosowano mieszaninę siarczanu żelaza(III) i azotanu ceru(III). Katalizatory Fe i Fe/Ce charakteryzują się niewielką lepkością i dużą stabilnością w czasie. Katalizator monometaliczny zawierał 200 g Fe/dm<sup>3</sup>, a dimetaliczny 150 g Fe i 50 g Ce

w 1 dm<sup>3</sup> roztworu. Roztwory katalizatora są dobrze rozpuszczalne w badanym paliwie i nie ulegają rozwarstwianiu.

Ocena efektywności katalizatorów przeprowadzona została w testach spalania na układzie pomiarowym do kalorymetrowania paliw. Aparaturę do badań wyposażono w kalorymetr przepływowy typu Junkers oraz układ pomiarowy ciągu przepływu paliwa płynnego i spalin. Zastosowany układ pozwala na wyznaczenie bilansu cieplnego procesu spalania paliwa z zastosowaniem katalizatora i bez udziału katalizatora oraz bilansu masowego procesu spalania.

W badaniach zastosowano paliwo bez katalizatora oraz z dodatkiem katalizatora monometalicznego (Fe) i dimetalicznego (Fe/Ce). Parametry wykonania testów spalania mazutu były następujące: stężenie metalu w spalonym paliwie wynosiło 60 ppm, natężenie przepływu mazutu – 1200 cm<sup>3</sup>/h, a krotność nadmiaru powietrza – 2.

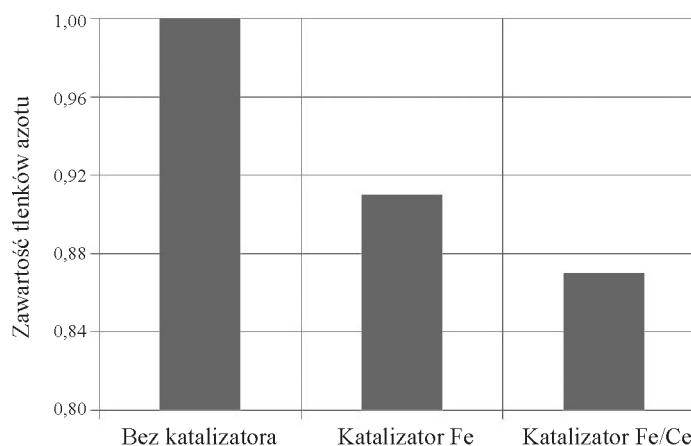
Zastosowanie katalizatorów metalicznych w procesach spalania mazutu umożliwia bardziej efektywne spalanie paliwa, co uwidoczni się w dodatkowym uzysku ciepła z jednostki masy paliwa. Na rysunku 2. porównano wielkości uzysku ciepła w procesie spalania mazutu z zastosowaniem katalizatora na bazie Fe i Fe/Ce.



Rys. 2. Uzysk ciepła w procesie spalania mazutu

Wielkość uzysku ciepła ze spalania jednostki masy mazutu bez udziału katalizatora przyjęto za 1. Zastosowanie katalizatora monometalicznego na bazie Fe prowadzi do dodatkowego uzysku ciepła w ilości ok. 8%. Katalizator dimetaliczny Fe/Ce jest bardziej aktywny w reakcji utleniania zawartych w paliwie ciężkich pozostałości organicznych. W tym przypadku dodatkowy uzysk ciepła wynosi ok. 14%.

Na rysunku 3. porównano wielkość emisji  $\text{NO}_x$  w procesie spalania mazutu bez udziału katalizatora i z zastosowaniem katalizatora mono- i dimetalicznego. Zastosowanie katalizatora metalicznego (60 ppm Fe) w procesie spalania mazutu ogranicza o ok. 9% wielkość emisji  $\text{NO}_x$  w gazach odlotowych. W przypadku katalizatora dimetalicznego (45 ppm Fe i 15 ppm Ce) ograniczenie emisji  $\text{NO}_x$  w odgazach wynosi ok. 13%.



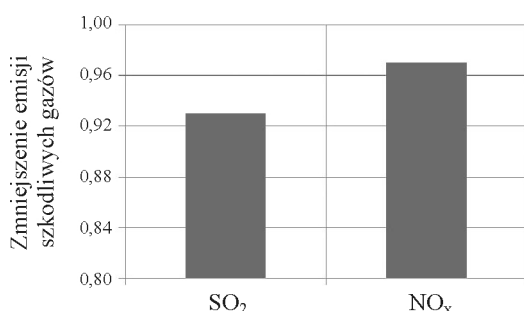
Rys. 3. Zawartość tlenków azotu w odgazach z procesu spalania mazutu

### 3. Badania w skali pilotowej

Proponowane katalizatory dopalania mają zastosowanie przy spalaniu takich paliw płynnych, jak: olej opałowy lekki, olej opałowy ciężki (tzw. mazut), paliwa okrętowe, mieszanki paliwowe przygotowywane głównie na potrzeby rafinerii. Szacuje się, że w Polsce spala się ok. 3,5 tys. ton/rok olejów opałowych. Roczne zużycie ciężkich olejów opałowych wynosi ok. 1 500 tys. ton, z czego 2/3 produkuje Orlen.

Wymienione paliwa charakteryzują się obecnością w swojej budowie dużej ilości trudno palnych ciężkich parafin i związków smolistych. Spalanie tych paliw bez uprzedniego ich przygotowania powoduje znaczne przekroczenia emisji do otoczenia, głównie benzopirenu i pyłu. Uszlachetnienie omawianych paliw ciężkich przez dodanie katalizatora w znacznym stopniu poprawia proces ich spalania, co daje zmniejszenie emisji niepożądanych substancji. Ze wstępnych badań wynika, że zastosowanie katalizatorów w testach spalania tzw. oleju opałowego średniego umożliwia wyraźne ograniczenie ilości powstającego popiołu i ograniczenie emisji  $\text{SO}_2$  o 7% i  $\text{NO}_x$  o 3% (rys. 4.), zwiększenie sprawności kotła o 4% oraz ograniczenie ilości powstających osadów na ruszcie i w komo-

rze spalania. Omawiane próby rozpoznawcze przeprowadzono na palniku i w kotle olejowym nośnika ciepła firmy Weishaupt o mocy 400 KW.



Rys. 4. Zmniejszenie emisji szkodliwych gazów do atmosfery przy zastosowaniu katalizatorów

Rezultaty zastosowania katalizatorów w operacjach spalania ciężkich olejów są następujące:

- utrzymanie stałej sprawności kotła,
- wydłużenie pracy kotła oraz zmniejszenie kosztów związanych z remontami,
- bardziej efektywne spalanie poprzez ograniczenie ilości węglowodorów w gazach odlotowych (większy uzysk ciepła z jednostki masy paliwa),
- zmniejszenie emisji szkodliwych gazów do atmosfery (CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, pył, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne),
- brak osadzania się części niespalonych w postaci nagaru w komorze spalania, a w związku z tym – zwiększenie się wydajności kotła,
- ograniczenie korozyjności spalin,
- zwiększenie ilości ciepła w wyniku pełnego spalania paliwa.

#### 4. Podsumowanie

Katalizator Fe i Fe/Ce, o zawartości 230 g metalu w 1 dm<sup>3</sup> oleju opałowego, uzyskano przez wytworzenie mydeł metalicznych, które umożliwiają zemulgowanie dalszych ilości metali w postaci ich wodorotlenków. Dla uzyskania tak dużej koncentracji metali w oleju opałowym konieczne jest, aby ok. 25% metalu występowało w formie mydeł rozpuszczonych w rozpuszczalniku organicznym, a pozostała część metalu zawieszona była w rozpuszczalniku w postaci wodorotlenku. W próbach spalania mazutu z zastosowaniem opracowanych katalizatorów uzyskano dodatkowe ilości ciepła w wysokości 8% (katalizator Fe) i 14% (katalizator Fe/Ce) oraz ograniczenie emisji NO<sub>x</sub> o 9 i 13% odpowiednio dla prób z zastosowaniem katalizatora mono- i dimetalicznego.

Przeprowadzono również badania w skali pilotowej na palniku i kotle olejowym nośnika ciepła firmy Weishaupt o mocy 400 KW. W trakcie przeprowadzonych badań uzyskano ograniczenie ilości powstającego popiołu i emisji SO<sub>2</sub> o 7% i NO<sub>x</sub> o 3% oraz zwiększenie sprawności kotła o 4% i ograniczenie ilości powstających osadów na ruszcie i w komorze spalania.

#### Literatura

1. Chmielewski A., Tymiński B., Pawelec A.: Reaktor do oczyszczania spalin metodą radiacyjną, *Przemysł Chemiczny*, nr 2003, s. 1013-1015.
2. Kaźmierczak M.: Całkowite utlenianie organicznych związków siarki, *Przemysł Chemiczny*, nr 82, 2003, s. 1029-1031.
3. Kók M.V., Iscon A.G.: Catalytic effects of metallic additive on the combustion properties of crude oils by thermal analysis techniques, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, no 64, 2003, s. 1311-1318.
4. Pat. EP 0946681 (1999 r.).
5. Pat. US 6096104 (2000 r.).
6. Paullikkas A.: Cost-benefit analysis for the use of additives in heavy fuel oil fired boilers, *Energy Conversion and Management*, no 45, 2004, s. 1725-1734.
7. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie dopuszczalnych poziomów substancji w powietrzu, *Dz.U. z 2002 r. Nr 97, poz. 796*.
8. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie emisji do powietrza gazów z procesów technologicznych i operacji technicznych, *Dz.U. z 2001 r. Nr 87, poz. 957*.
9. Zvereva E.R., Ganina L.V.: Effects of additives on the working properties of furnace heavy fuel oil, *Chemistry and Technology of Fuels and Oil*, no 45(5), 2009, s. 349-353.

#### REASERCHES OF CATALYSTS PRODUCTION TECHNOLOGY FOR AN ECOLOGICAL COMBUSTION OF HEAVY FUEL OILS

##### Abstract

Findings of research on the manufacture of metallic catalysts based on iron salts and iron-and-cerium salts of fatty acids, dissolved in fuel oil, are presented. Fatty acid metal salts are characterized by good solubility in fuel oil and the resulting catalyst solutions show low viscosities. The obtained metallic catalysts were used in mazout combustion tests in which reduced emissions of NO<sub>x</sub> and additional heat recovery were obtained as the result of complete fuel combustion.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*

Wilhelm Jan TIC  
Joanna GUZIAŁOWSKA-TIC  
Opole University of Technology

## PRODUCTS OF ISOBUTYL ALDEHYDE CONDENSATION AS ECOLOGICAL SOLVENTS AND COALESCENTS IN PAINTS AND VARNISHES

The great variety of existing chemically diversified volatile organic compounds and coalescents are being replaced by so-called „green” solvents or high-boiling liquids of natural origin. The requirement to reduce the emissions of volatile organic compounds (VOC’s) is imposed by the laws of the European Union and addressed, first of all, to the manufacturers of paints and varnishes. The level of VOC’s in paints may be reduced by various methods, e.g., by developing paint formulations that contain coalescents and solvents other than those classified as VOC’s. A method to achieve the above objective is to replace alkyl ethers (classified as VOC’s) that are commonly used in water-based paint and varnish formulations, with hydroxyester HE-1, which is not prohibited. The concept for development of production of the hydroxyester HE-1 in Poland is based on the possibility of management of the existing raw material base and technological facilities of the Oxo Plant in the “Kędzierzyn” Nitrogen Works, Kędzierzyn-Koźle. The product is safe in use, not classified as VOC, and shows no toxicological or ecotoxicological properties.

### 1. Introduction

Solvents are predominantly used for making protective coatings. From the point of view of chemistry, there are a wide range of such coatings, including liquid hydrocarbons and chloroorganic derivatives, which are a serious burden to the natural environment due to their physical and chemical properties. Such solvents are being regularly replaced by new generation products, which are more environmentally friendly. The tendency is based on the EU legislation, intended to reduce the emissions of volatile organic compounds (VOC’s), including a new regulation in the matter of registration, evaluation and authorization of chemicals in the light of the requirements of REACH.

Consequently, it is expected that major restructuring processes will be required in the solvent manufacturing industry, resulting from changes in the



structure of their consumption in the paint and varnish industry, which is the key industry for the solvents market, and from other factors.

Starting from the 1<sup>st</sup> of January 2007, the so-called “Decopaint Directive” (European Directive 2004/42/EC) came into force [3]. The Directive relates to reduction of the emissions of solvents from decorative paints and automotive varnishes which were not covered in the previous directive (1999/13/EC), limiting solvent emissions. Restrictions of the levels of VOC’s were imposed in the directive and they are implemented in two steps: in the year 2007 and in the year 2010 (Fig. 1 and Fig. 2).

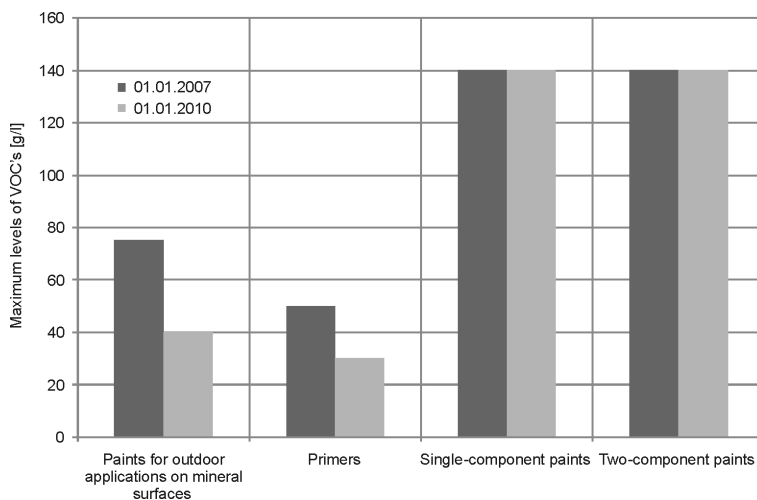


Fig. 1. Maximum levels of VOC’s in water-based paint formulations

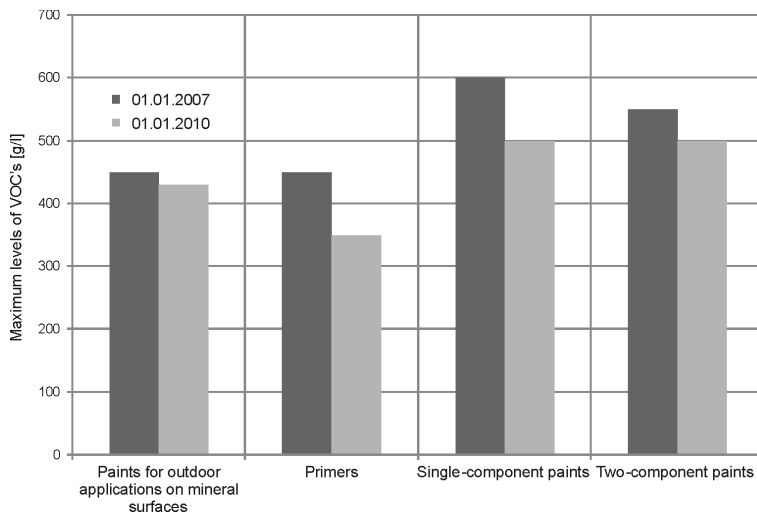


Fig. 2. Maximum levels of VOC’s in solvent-based paint formulations

According to the Directive 2004/42/EC, every substance that has an initial boiling point at a temperature of 250°C or lower, as measured at 101.3 kPa, is classified as a Volatile Organic Compound (VOC).

The environmental burden on the part of VOC's results from the fact that they tend to react with the stratospheric ozone in the stratosphere, thus depleting the ozone layer, a natural UV filter. When in the troposphere, at elevated temperatures and in the presence of solar radiation, the VOC react with nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), generating the tropospheric ozone, which is a component of the smog. Regulations have been established to reduce the emissions of VOC from various sources, including products that contain solvents, in order to reduce the volume of the tropospheric ozone generated.

## 2. Substitution of hydrocarbon and chloroorganic solvents

The main alternative for the hydrocarbon solvents or their chloroorganic derivatives in the paint and varnish industry is oxygen-based alkyl-ether organic solvents. This is connected, among other things, with a dynamic growth in the share of production of water-based paints at the cost of solvent-based paints.

Alkyl ether solvents are a group of more than 30 compounds. As a rule, they are characterized by excellent biodegradability although their toxicological profiles are highly various. Taking into account EU legislation, the use and evaluation of glycol ethers ought to be viewed in the light of the European Directive 76-769 that relates to "limitations in the trade and use of hazardous substances and preparations", taking into consideration Categories 1 and 2 of products that are classified as being "toxic for reproduction". Part of the alkyl ether products under consideration belong in this class of products.

Manufacturers of paints are required to modify their product formulations in response to the requirements of restrictive laws, limiting the level of VOC's. This is one of the decisive criteria determining the directions of growth in the area, in addition to the economic factor.

There are three methods to reduce the level of VOC's in paints:

- developing paint formulations that contain coalescents other than those classified as VOC's (e.g., by using derivatives of iso-butyric aldehyde, such as Hydroxyester HE-1),
- developing paint formulations that contain coalescents and glycols classified as VOC's, in levels up to the limits established in applicable laws,
- developing paint formulations that contain no coalescents, by using alternative technologies for bonding the coating.

Paint formulations obtained without the use of coalescents are based on polymeric additives with low film formation temperatures ( $T_g$ ) or on cross-linking polymers. On the other hand, production technologies for paints containing cross-linking polymers in the place of the coalescents are usually much more

expensive, compared with traditional resins while affecting the coating life as well as the toxicological parameters, and also they show other disadvantages of paints that contain polymers with low  $T_g$ . According to the published comprehensive comparison of the performance of water-based decorative paints, prepared by the Paint Research Association Coating Technology Centre as an independent, leading international organization in the paint and varnish industry, it is shown without doubt that the quality of coalescent-free paints is much deteriorated [1].

As an alternative to typical coalescent solvents, the market has offered so-called reactive coalescents that contain polyunsaturated fatty acid residues (e.g., those of sunflower oil). The solution is based on the concept of incorporation of the reactive coalescents in the structure of the coating formed by means of double bonds, rather than evaporation from the surface after the film formation. Archer RC from Archer Daniels Midland Company (ADM), USA, is the first and best known representative of the reactive coalescents for latex paints. From the point of view of chemistry, Archer RC is an ester of propylene glycol and sunflower oil acids. The reactive coalescent is safe for human health and is not classified as a VOC. However, the possibility of cross-linking the double bonds in the coating is questioned and there is evidence of serious deterioration of the quality of the resulting paint product, according to published literature reports. As a matter of fact, they serve as plasticizers rather than coalescents.

A majority of conventional coalescents that are present in the market have boiling points below the VOC criterion of 250°C, thus being classified as the VOC category which involves applicable quantitative limitations. Several new products that are also offered have boiling points above the VOC criterion (Fig. 3).

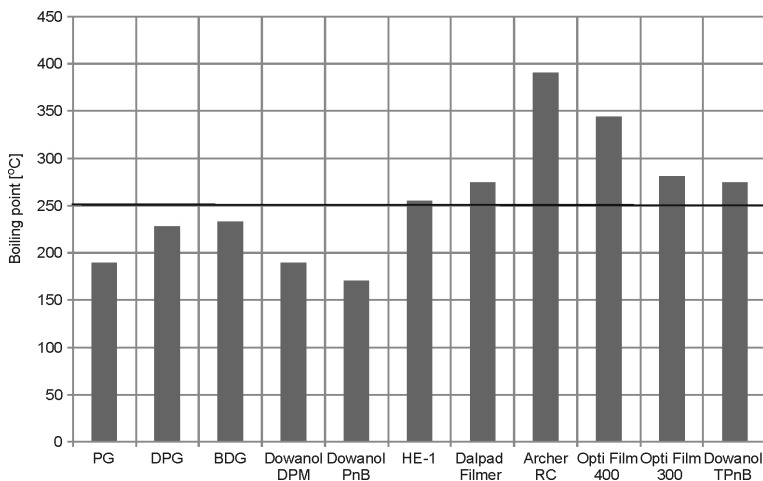


Fig. 3. Major organic solvents, used as coalescents in paint and varnish formulations

Hydroxyester HE-1 is the best identified new type of a coalescent which satisfies requirements for VOC's and of which the properties have been described in a most detailed manner. New proposals for coalescents having elevated boiling points, such as Dalpad Filmer, Opti Film 400, or Opti Film 300, are more expensive alternatives with shorter traditions of use. The paint quality may also be compromised in this case.

### **3. Legislation relating to the use of chemicals (reach)**

Laws requiring reductions of the emissions of VOC's, imposed by the Council Directives 1999/13/EC and 2004/42/EC, have enabled reduction of the emissions of volatile solvents having boiling points of less than 250°C. Other regulations relate to improvements in human health condition and environmental protection against the risks created by chemical substances, implementation of new methods for safety evaluation, and improvement in the scope of the safe use of and trading in chemical substances by all industries [5]. Thus, the new REACH regulation (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) of the European Parliament and the Council that came into force on 1 June 2007 (1907/2006/EC – REACH) relates to the safe use of chemical substances.

The new regulation introduces rules of registration and evaluation of chemical products and, in certain cases, also rules of authorization, restrictions, and use. According to the provisions of the EU Treaty, the REACH regulation is a direct obligation of every member state without having to include such regulations in their respective legislations. Before the REACH legislation package came into force, evaluation of the risk involved in the use of chemical substances, as well as preparation of information on the safety of their use were responsibility of state agencies and Community agencies. At present, this is a responsibility of respective industries. Manufacturers and importers of chemical substances are now obliged to evaluate information on the properties of their products and report such information (starting from 1 June 2008) to the central data base, operated by the European Chemicals Agency, based in Helsinki.

The REACH system is basically intended to make sure that chemicals used in consumer goods are safe for the human health and natural environment. More information about chemical compounds and their safe use ought to be collected to achieve the objective. Under the REACH system, manufacturers and importers of chemical compounds are required to register such compounds, report information about their uses, and provide evidence that it is possible to use them in a safe manner.

The following conditions must be satisfied in order to make REACH the first step to making Europe a safe and healthy environment:

- replacement of hazardous chemicals with their safer substitutes, if there are any,
- provision of relevant data on the safety of use of such chemicals and their substitutes,
- providing that the chemical industry shall be responsible for the safety of its products,
- establishing the consumer rights to information about any chemicals present in the products they buy.

Starting with the beginning of the year 2009, the entities concerned in a given chemical substance will establish a forum for exchange of information and then will be able to register such substances jointly, acting as members of a consortium, following evaluation of registration documents, specifically proposals to make extra tests. The agency will prepare decisions in the matter (starting with end of 2011), providing supplementary evaluation of high-risk substances.

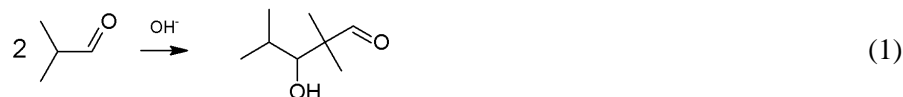
Certain uses of those substances that create the highest risk to human health and life will be subject to authorization starting from 2012. Applications for authorization must comprise an analysis of the possibilities and schedule for the substitution of a given chemical, or a R&D plan intended to select an alternative substance or technology (that raises a lesser amount of concern), as well as a social and economic analysis of the chemical substance.

The REACH system is not intended to require the registration of all chemical substances. Exceptions from the obligation to register chemical substances have been made for some industries, e.g., the food processing industry because the issue is addressed by Community legislation. For instance, food components that are subject to Regulation 178/2002 are not required to be registered under REACH, however, the use by the food processing industry of other chemical substances, such as those used for food packaging or purification, is subject to registration under REACH.

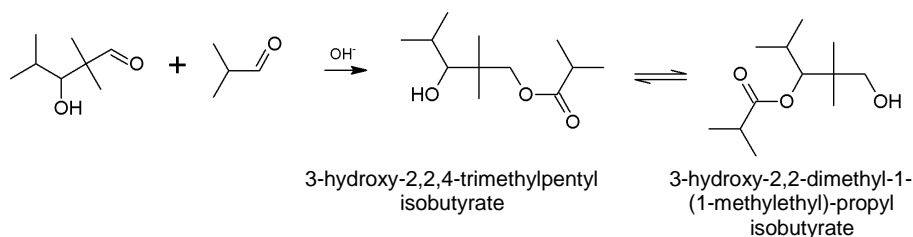
#### 4. A concept to launch production of advanced coalescent solvents

Hydroxyester HE-1 has been developed as an alternative to toxic solvents and coalescent used in the production of paints and varnishes. HE-1 is obtained from isobutanal in a sequence of chemical reactions (1, 2) in which isobutyric aldehyde (isobutanal) is the basic raw material in the process of aldol condensation followed by the Cannizzaro and Tiszczenko's reaction:

- aldol condensation of 2 molecules of isobutanal



- condensation and disproportioning of isobutanal and aldol obtained in Step 1, according to the Canizzaro-Tiszczenko's mechanism



The hydroxyester HE-1 is an isomeric, equimolar mixture of 3-hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate and 3-hydroxy-2,2-dimethyl-1-(1-methylethyl)-propyl isobutyrate (1). It is a highly competitive coalescent for emulsion paints both in the aspects of economics and performance.

According to a commercially viable process of technology, this valuable chemical is obtained by catalytic trimerisation of isobutanal according to the Tiszczenko condensation reaction, referred to earlier in this paper.

HE-1 is a hydrophobic organic solvent which is mainly used as a coalescent in formulations of water-based paints for architectural coatings. The level of the coalescent in water-based paints is usually in the range from 2 to 5% [8].

Depending on the formal definitions and methods and criteria of evaluation, HE-1 is classified in various regions of the world either as VOC or not VOC. According to the EU Directive 2004/42/EC, adopting a boiling point of more than 250°C for classification as other than VOC's, the Hydroxyester HE-1 is not classified as a Volatile Organic Compound. In the Chinese market, HE-1 is classified as a safe and environmentally friendly product. In the United States, HE-1 is regarded as a 100% Volatile Organic Compound according to the EPA standard, Method 24 [2, 7].

The concept to manufacture safe solvents and coalescents is based on the possibility of management of existing raw materials and facilities of the Oxo Plant in the "Kędzierzyn" Nitrogen Works in Kędzierzyn-Koźle. Given the expected limitations in the use of phthalate solvents made from isobutyric aldehyde, restructuring of the manufacturing process may be based on the use of isobutyric aldehyde to obtain the hydroxyester HE-1 [10].

The existing raw materials and facilities of the "Kędzierzyn" Nitrogen Works are sufficient to cover the entire national demand on advanced coalescents, which is assessed to be a minimum of 5,000 tones per year, plus exports. The assumption that HE-1 will be processed to obtain further derivatives justifies production growth to as many as several dozen thousand tons per year for the market of advanced solvents, plasticizers, and surfactants. The products concerned are the diester HE-1 with isobutyric acid, synthesis of isobutyl isobu-

tyrate, pentanediol, ethoxylated derivatives, and other products [9]. The target is launching an entire production complex for processing isobutyric aldehyde to obtain a number of advanced chemicals on which there is a great demand in the market.

Given the very good ecological evaluation of the said derivatives as well as the fact that requirements imposed by the EU legislation are fulfilled by such products, there exist conditions for the existing manufacturing potential and the available volumes of isobutyric aldehyde to be used in making advanced chemicals based on innovative Polish technology.

Two research projects relating to the subject are well under way in the Opole University of Technology, based on the raw materials and facilities of the Oxo Plant in the "Kędzierzyn" Nitrogen Works. It is planned that production of HE-1 is to be launched in two steps: the starting of a 2-3 thousand tons/year plant by the year 2010, followed by expansion of the plant capacity to 10 thousand tons/year at a later date.

This would enable replacement of alkyl ether-type of coalescent solvents having boiling points of less than 250°C, and imports of less of the high volumes of such products being purchased outside the European Union at present.

The target is a more advanced technology, better product offer for the advanced chemical industry, and cutting emissions of the harmful chemicals classified as Volatile Organic Compounds by several to a dozen or so thousand tons per year.

In view of its envisaged marketing, the product is also subject to registration under REACH. As part of the R&D projects, toxicological and ecotoxicological tests are being made as necessary for the product registration, to comply with OECD requirements. The results so far indicate that the product has no toxic properties and is safe for use. The product was used as a coalescent in water-based paints formulations. Test results have been compared with those obtained for typical coalescents, and the performance results are evaluated as similar.

As part of evaluation of the toxicological and ecotoxicological properties of the Hydroxyester HE-1, tests that are required for the product certification under REACH [4, 6] have been carried out in the Institute for the Organic Industry, Department of Toxicological and Ecotoxicological Studies in Pszczyna, according to OECD guidelines. The scope of the tests included determination of the properties that are necessary for product registration.

Based on the test results it has been found that the test substance – Hydroxyester HE-1 – should be classified as one of Category 5 according to the rules of the Global Harmonised System (GHS). Based on the tests results obtained for the Hydroxyester HE-1 it was found that after running the test for 28 days the product was found to be 61.9% biodegradable, which is sufficient.

## References

1. California Air Research Board and the California Environmental Protection Agency. Development of Improved VOC Analysis Method for Architectural Coatings. Quarterly Progress Report on Standard Agreement, no 04-329, 2006, for the period November 1, 2005 through February 28.
2. Chang J.C.S., Fortmann R., Roache N., Lao H.C.: Evaluation of low-VOC latex paints, Indoor Air H, no 9(4), 1999, s. 253-258.
3. Decopaint Directive (2004/42/EC) of 1 January 2007.
4. Magnusson B., Kligman A.M.: Allergic contact dermatitis in the guinea pig, Published by Charls C. Thomas, Springfield, Illinois 1970.
5. Michalik J.S.: Wdrożenie postanowień rozporządzenia REACH, Bezpieczeństwo Pracy, vol. 6, 2008, s. 6.
6. OECD: Harmonized integrated hazard classification system for human health and environmental effects of chemical substances, 28<sup>th</sup> Joint Meeting of the Chemical Committee and Working Party of Chemicals, November 1998.
7. Sparks L.E., Guo Z., Chang J.C., Tichenor B.A.: Volatile organic compound emissions from latex paint, part 2, Test House Studies and Indoor Air Quality (IAQ) Modeling Indoor Air, vol. 9 (1), 1999, s. 18-25.
8. Testa C., Winter T.: The role of coalescents in architectural coatings, Surface Coatings International, vol. 2, 2007, s. 76-83.
9. Tic W.J.: Conversion of 2-methylpropanal toward aliphatic solvents and plasticizers for polymers, Przemysł Chemiczny, vol. 84, 2005, s. 32.
10. Tic W.J.: Possible outlets for 2-methylpropanal – by-product from OXO alcohols plants, Zeszyt Naukowy Politechniki Opolskiej: Inżynieria Środowiska, z. 6, 2005.

*This research work was financed as a R&D project of Inicjatywa Technologiczna I No 13856, support was granted in the years 2007-2010.*

## **PRODUKTY KONDENSACJI ALDEHYDU IZOMASŁOWEGO JAKO EKOLOGICZNE ROZPUSZCZALNIKI I KOALESCENTY FARB I LAKIERÓW**

### Streszczenie

Obszernie zróżnicowane chemicznie lotne związki organiczne i koalescenty zastępowane przez tzw. „zielone” rozpuszczalniki lub ciecze naturalnego pochodzenia o wysokiej temperaturze wrzenia. Wymagania dotyczące redukcji emisji lotnych związków organicznych (VOC) zostały narzucone przez prawo Unii Europejskiej i są adresowane przede wszystkim do producentów oraz importerów farb i lakierów. Poziom VOC w farbach może być zmniejszony poprzez stosowanie w recepturach farb rozpuszczalników i koalescentów nieklasyfikowanych jako VOC. Aby to osiągnąć, alkiloetery (klasyfikowane jako VOC) powszechnie stosowane w recepturach farb i lakierów wodorozcieńczalnych można zastąpić hydroksyesterem HE1, który nie jest zabroniony. Koncepcję uruchomienia produkcji bezpiecznych rozpuszczalników i koalescentów oparto na możliwości zagospodarowania istniejących zasobów surowcowych i zaplecza technicznego instalacji Oxo w Zakładach Azotowych Kędzierzyn S.A. Zaproponowany produkt jest bezpieczny w stosowaniu (nieklasyfikowany jako VOC) oraz nie wykazuje właściwości toksykologicznych i ekotoksykologicznych.

*Received in July 2011.*



Anna TOKARSKA  
Ida MAŁOPOLSKA  
Jolanta WARCHOŁ  
Politechnika Rzeszowska

## SORPCJA PLUTONU I AMERYKU NA ŻYWICY POLIAMINO-EPICHLOROHYDRYNOWEJ

Praca stanowi przegląd literatury na temat sorpcji jonów metali ciężkich i pierwiastków radioaktywnych z roztworów wodnych na żywicach poliamino-epichlorohydrynowych (PE). Przedstawiono syntezę żywicy poliamino-epichlorohydrynowej (PE) oraz jej formy magnetycznej. Scharakteryzowano ich właściwości sorpcyjne i możliwość zastosowania do usuwania plutonu i ameryku.

### 1. Wprowadzenie

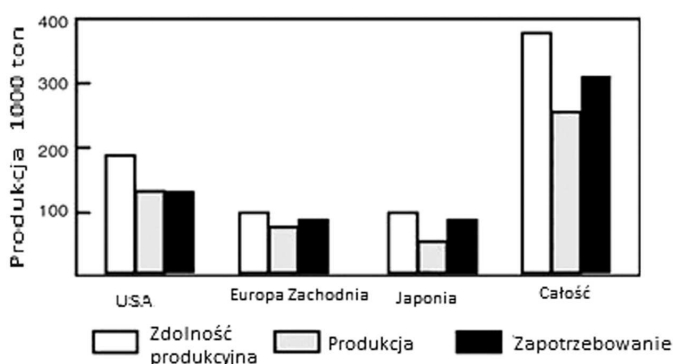
Wśród zanieczyszczeń antropogenicznych występujących w wodach naturalnych szczególnie uciążliwe są metale ciężkie i pierwiastki radioaktywne. Działają szkodliwie na organizmy żywe, zakłócają równowagę biologiczną środowiska wodnego i utrudniają oczyszczanie wody. Do tej grupy metali zalicza się pluton i ameryk.

Pluton występuje w zewnętrznych warstwach Ziemi w ilościach śladowych w rudach uranu (izotop  $^{239}\text{Pu}$ ). Ilości rzędu ton wytwarza się w reaktorach jądrowych.  $^{239}\text{Pu}$  jest stosowany jako materiał rozszczepialny w reaktorach i bombach jądrowych, a w niewielkich ilościach jako źródło promieniowania  $\alpha$  w przyrządach izotopowych. Pluton jest srebrzystobiałym metalem. Jest aktywny chemicznie: utlenia się na powietrzu, rozkłada wodę, rozpuszcza się w kwasach. Ze względu na silną emisję promieniowania  $\alpha$  pluton i jego związki są substancjami zabójczymi. Dopuszczalne stężenie plutonu w wodzie i powietrzu jest około miliona razy mniejsze od dopuszczalnego stężenia najsilniejszych trucizn nieorganicznych.

Ameryk również jest srebrzystobiałym, kowalnym metalem. Jednak w porównaniu z plutonem nie występuje w przyrodzie. Został wytworzony sztucznie w wyniku bombardowania uranu cząstkami  $\alpha$ . Ilości rzędu ułamek grama otrzymuje się w reaktorach jądrowych. Ameryk jest pierwiastkiem aktywnym chemicznie: reaguje energicznie z wodorem, w powietrzu się utlenia. Izotop

<sup>241</sup>Am jako źródło promieniowania  $\alpha$  jest stosowany do leczenia nowotworów tarczycy oraz w przyrządach izotopowych [12]. Nawet minimalne stężenie metali toksycznych w organizmie powoduje zaburzenia metaboliczne, zmniejszenie wydolności organizmu, osłabienie procesów immunologicznych i enzymatycznych, co w rezultacie prowadzi do wielu chorób, a nawet może stać się przyczyną śmierci [16].

Sorpcja jest jedną z nielicznych metod zapewniających selektywne usunięcie metali ciężkich, nawet tych występujących w ilościach śladowych. Powszechnie stosowanym sorbentem jest węgiel aktywny. Na rysunku 1. przedstawiono podaż/popyt węgla aktywnego w trzech głównych regionach świata (dane z 1996 r.) [9]. Jak widać, zapotrzebowanie na WA przewyższa jego produkcję. Światowa produkcja węgla aktywnych może nie zaspokoić wzrastającego rynkowego zapotrzebowania na adsorbenty węglowe.

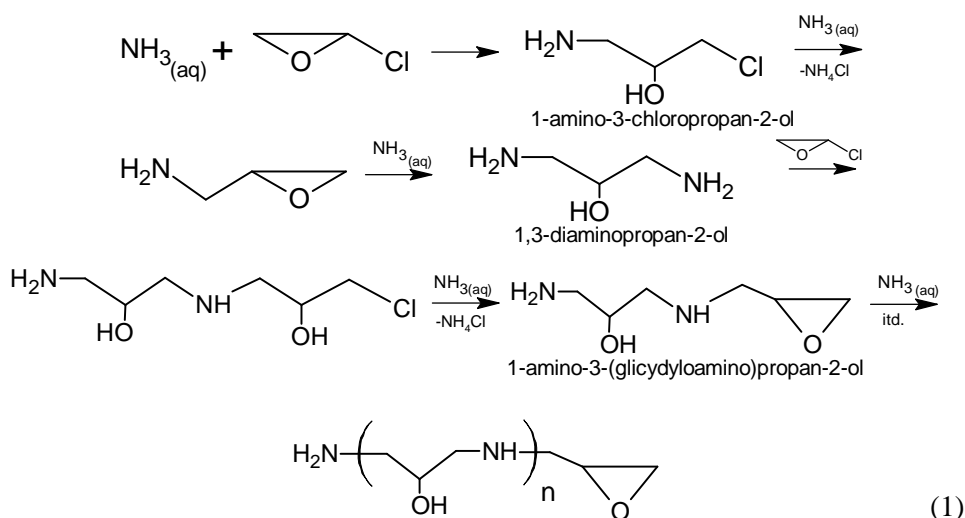


Rys. 1. Podaż/popyt węgla aktywnego w trzech głównych regionach świata

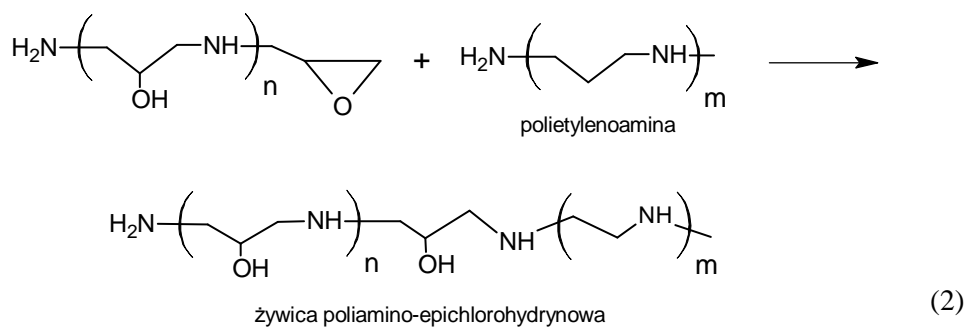
Należy również dodać, że WA jest stosunkowo drogi i mało selektywny. Dlatego też poszukuje się alternatywnych sorbentów, które charakteryzują się wysoką selektywnością, tak aby sorpcja zanieczyszczeń zachodziła bez naruszenia naturalnej równowagi jonowej wody. Ich zastosowanie jest uzasadnione, jeśli bilans kosztów ich wytworzenia, aplikacji i utylizacji wykaże rzeczywisty zysk. W ostatnich latach ukazało się kilka publikacji przeglądowych dotyczących możliwości praktycznego wykorzystania wielu materiałów sorpcyjnych, zarówno naturalnych, jak i syntetycznych [1, 8, 14]. Ich zastosowanie do sorpcji wybranych zanieczyszczeń jak dotąd znajduje się w obszarze badań naukowych.

## 2. Synteza żywicy poliamino-epichlorohydrynowej (PE)

Proces syntezy żywic epichlorohydrynowych składa się z dwóch etapów [2]: syntezy polimeru amina-epichlorohydryny – etap I, oraz syntezy żywicy poliamino-epichlorohydrynowej (PE) – etap II. Etap I przeprowadza się w kolbie trójszyjnej wyposażonej w mieszadło mechaniczne, termometr oraz wkraplacz. Do wodnego roztworu amoniaku dodaje się kroplami epichlorohydrynę. Ze względu na egzotermiczny charakter reakcji roztwór ten utrzymuje się w temperaturze ok. 90°C. W wyniku reakcji tworzy się przezroczysty polimer, który należy schłodzić do temperatury otoczenia [3, 6, 7, 10, 11]:



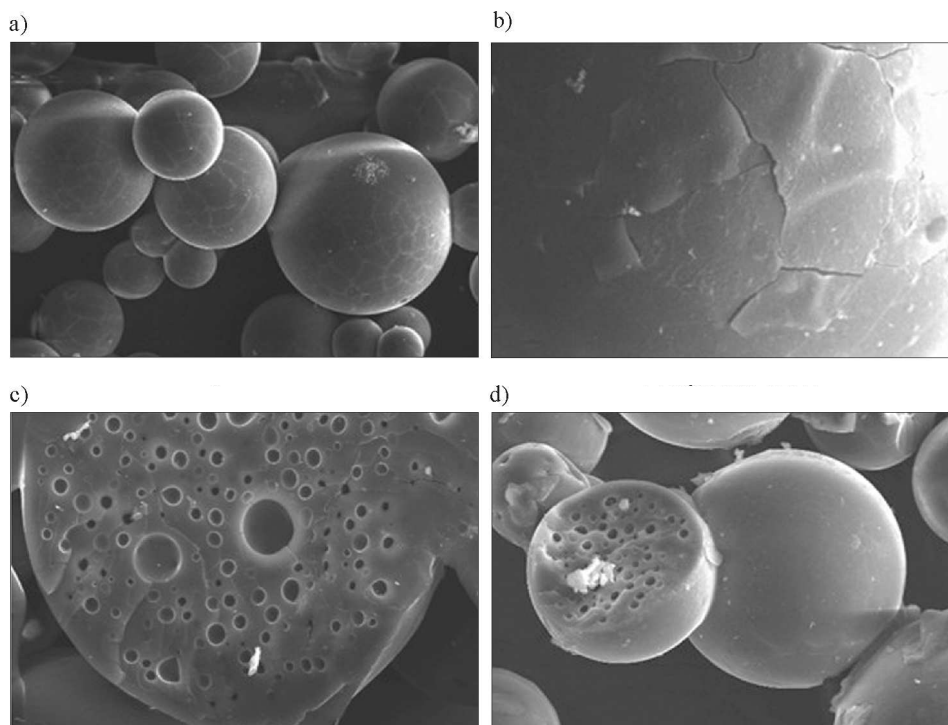
W etapie II następuje reakcja wytworzonego w etapie I polimeru z polietylenoaminą. Proces ten przeprowadza się w kolbie wyposażonej w czaszę grzejną, termometr, mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną oraz skraplacz. W czasie trwania reakcji dodaje się toluen wraz ze środkiem powierzchniowo czynnym (np. Aerosol GPG) i epichlorohydrynę. Proces prowadzi się przez 4,5 h, aż do usunięcia nadmiaru wody. W tym czasie podnosi się temperaturę mieszaniny do 85°C. Produktem syntezy jest żywica poliamino-epichlorohydrynowa (PE) powstająca według reakcji [3, 6, 7, 10, 11]:



Możliwe jest, że w dalszym etapie syntezy zachodzi częściowe sieciowanie cząsteczek żywicy.

### 3. Charakterystyka żywicy poliamino-epichlorohydrynowej

Żywica poliamino-epichlorohydrynowa (PE) występuje w postaci granulek o średnicach 0,063-0,125 mm [3, 6, 7]. Na rysunku 2. przedstawiono zdjęcia



Rys. 2. Zdjęcia skaningowe żywicy PE w różnych przybliżeniach; powiększenie: a) 1:200, b) 1:2000, c) 1:400, d) 1:400

granulek żywicy PE wykonane mikroskopem skaningowym SEM JEOL 840A z przystawką OXFORD ISIS 300. Żywica charakteryzuje się regularnym, sferycznym kształtem. W stanie suchym (rys. 2a) ziarna żywicy mają gładką powierzchnię zewnętrzną, natomiast w stanie wilgotnym powierzchnia jest popękana (rys. 2b) [10, 11]. Powierzchnia wewnętrzna żywicy (rys. 2c, d) jest mocno porowata, zatem proces sorpcji zachodzi głównie na powierzchni wewnętrznej kanałów sorpcyjnych.

#### 4. Magnetyczna żywica poliamino-epichlorohydrynowa (MPE)

Istnieje możliwość syntezy żywicy poliamino-epichlorohydrynowej o właściwościach magnetycznych (MPE). W tym celu do reakcji syntezy dodaje się ferryt (aktywowany magnetyt), który przyłącza się do zewnętrznej powierzchni ziaren żywicy [3, 6, 7, 13]. Ze względu na synergizm pomiędzy zewnętrznym polem magnetycznym a właściwościami jonowymiennymi żywicy, żywica MPE skuteczniej usuwa aktywność i metale ciężkie (kobalt, miedź, arsen, chrom, srebro, ołów, rtęć, kadm itp.) niż żywica PE [3, 6, 7]. Wykazano, że zastosowanie do syntezy związków o mieszanych wartościowościach tlenków żelaza lub ferrytów zwiększa efektywność usuwania metali ciężkich i zawiesin z roztworów wodnych [6, 7]. Magnetyt ( $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ ) lub ferryt żelaza ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) są minerałami, które naturalnie występują w przyrodzie, można je również syntezować [13]. Ze względu na wyjątkową strukturę chemiczną ferryty mogą zawierać jeden lub więcej atomów żelaza, które częściowo są wymienne na jony obecne w roztworze zewnętrznym [6, 7]. W ten sposób sorbent nie tylko pełni funkcję matrycy magnetycznej, ale także jest aktywnym sorbentem zanieczyszczeń [13].

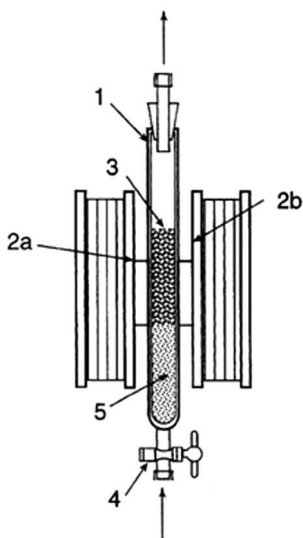
Wytworzone przez matrycę pole magnetyczne jest stosunkowo słabe (0,3 Tesla), jednak zdolność sorpcyjna względem plutonu ( $^{239}\text{Pu}$ ) i ameryku ( $^{241}\text{Am}$ ) jest pięciokrotnie większa niż przy braku pola magnetycznego [3, 6, 7, 13]. Uważa się, że usuwanie jonów zachodzi według mechanizmu wysoko gradientowej separacji (HGMS).

W metodzie HGMS używa się nierdzewnej waty stalowej do utworzenia matrycy magnetycznej w zasięgu pola prądu, przez które przepływa roztwór zawierający rozdzielane składniki. Cząstki ferromagnetyczne lub paramagnetyczne przesuwają się w kierunku rosnącego gradientu magnetycznego i są przyciągane do siatki ze stali nierdzewnej znajdującej się pod napięciem. Diamagnetyczne materiały przemieszczają się zaś w kierunku malejącego gradientu magnetycznego i są zasadniczo odpychane od siatki. Aby ten mechanizm mógł być zastosowany do usuwania jonów metali ciężkich, do roztworu należy dodać środki strącające lub kłaczkujące (flokulanty). Wytworzone cząstki będą wtedy wystarczająco duże, aby separacja była wydajna. Ponieważ ferryty są rozpusz-

czalne tylko w mocnych kwasach, metoda HGMS może być używana do oczyszczania ścieków zasadowych [3, 13].

Zwiększenie efektywności procesu uzyskuje się poprzez zastąpienie ferrytu żywicą MPE. Nieregularna powierzchnia ziaren żywicy MPE umożliwia swobodne przemieszczanie cząstek koloidalnych. Gdy magnes jest włączony, cząstki magnetytu ulegają indukcji, wytwarzając pole lub wywołując lokalne momenty magnetyczne. Jeśli siła magnetyczna jest większa od sił ruchów Browna, van der Waalsa, elektrostatycznych czy lepkości, wytworzone pole przyciąga cząstki. Jeśli pole magnetyczne jest wyłączone, nanocząstki są uwalniane i ulegają w roztworze rozproszeniu pod wpływem ruchów termicznych [3, 13].

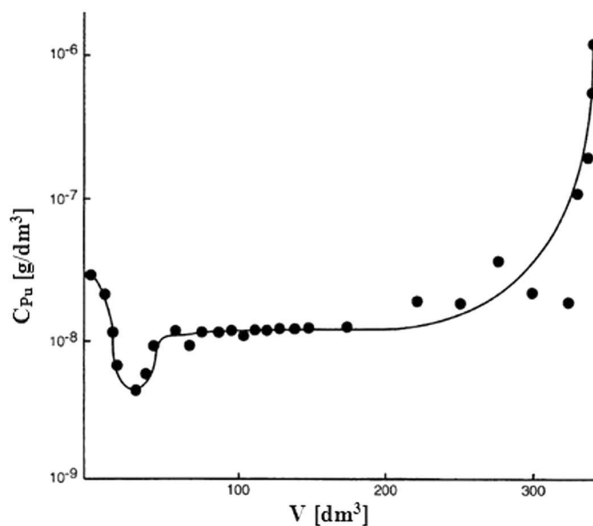
Na rysunku 3. przedstawiono schemat instalacji do sorpcji aktywności na żywicy MPE i PE. Szklana kolumna (1) wypełniona jest nierdzewną watą stalową (3), która jest nieprzepuszczalna dla ziaren żywicy MPE, a jest przepuszczalna dla cieczy. Kolumna umieszczona jest pomiędzy powierzchniami biegunów elektromagnesu (2a, b). Roztwór zawierający jony plutonu i ameryku podawany jest od dołu za pomocą pompy ciśnieniowej. Przed umieszczeniem w kolumnie granulki żywicy MPE aktywowano roztworem  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  i  $\text{NaOH}$ . Największą efektywność usuwania plutonu ( $^{239}\text{Pu}$ ) uzyskano w zakresie pH 11,0-13,5 [3, 6, 7]. Wraz ze wzrostem odczynu pH do 6,9 zwiększa się ujemny ładunek magnetytu (punkt izoelektryczny). W punkcie tym dodatnie i ujemne ładunki cząsteczek równoważą się wzajemnie. Cząsteczki nie poruszają się w żadnym kierunku po umieszczeniu w polu elektrycznym. Po obniżeniu pH poniżej punktu izoelektrycznego ładunek powierzchniowy magnetytu staje się dodatni i następuje uwalnianie kationów [6, 7].



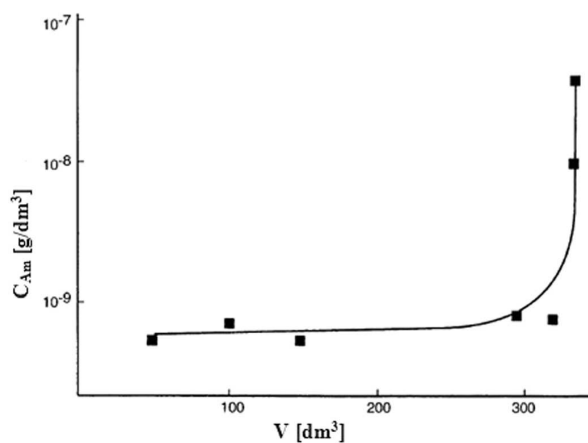
Rys. 3. Schemat instalacji do sorpcji aktywności na żywicy MPE i PE; 1 – szklana kolumna, 2a, b – elektromagnesy, 3 – nierdzewna wata stalowa, 4 – zawór, 5 – żywica MPE

Po zakończeniu procesu sorpcji ziarna żywicy MPE mogą być oczyszczone i ponownie wykorzystane. W tym celu granulki MPE traktuje się kwasem mineralnym, aby zmienić znak na dodatni. Stwierdzono, że efektywność regeneracji zależy od rodzaju zastosowanego kwasu mineralnego [6, 7].

Na rysunkach 4. i 5. przedstawiono wyniki sorpcji plutonu ( $^{239}\text{Pu}$ ) i ameryku ( $^{241}\text{Am}$ ) na żywicy MPE w warunkach przepływowych. Początkowe stężenie plutonu przed procesem wynosiło  $1,28 \cdot 10^{-4} \text{ g/dm}^3$ , a ameryku  $3,57 \cdot 10^{-7} \text{ g/dm}^3$ . Efektywność usuwania plutonu wynosiła 99,98%, natomiast ameryku 99,8% [3, 6, 7].

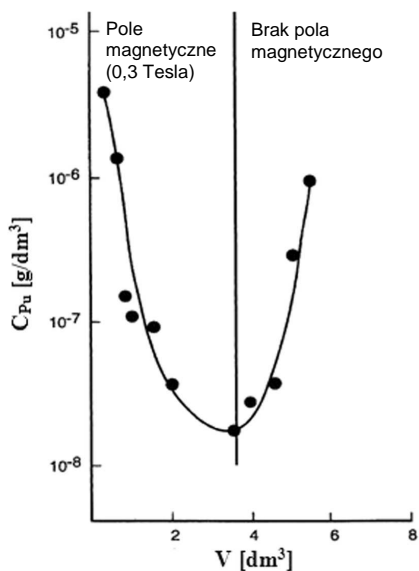


Rys. 4. Krzywa przebiecia złoza uzyskana dla sorpcji plutonu ( $^{239}\text{Pu}$ ) na żywicy MPE

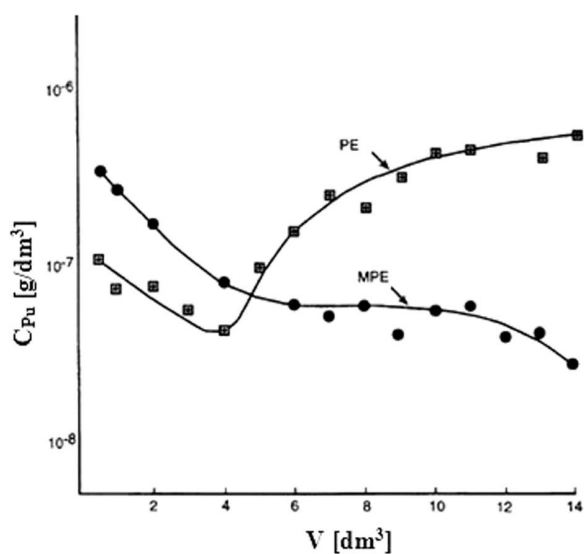


Rys. 5. Krzywa przebiecia złoza uzyskana dla sorpcji ameryku ( $^{241}\text{Am}$ ) na żywicy MPE

Na rysunku 6. porównano efektywności usuwania plutonu ( $^{239}\text{Pu}$ ) na żywicy MPE w obecności pola magnetycznego i przy jego braku. Początkowo pod wpływem pola magnetycznego następuje stopniowy wzrost efektywności usuwania plutonu. Po przepuszczeniu przez kolumnę ok.  $4 \text{ dm}^3$  roztworu wyłączono pole magnetyczne, co skutkowało gwałtownym spadkiem pojemności sorpcyjnej żywicy MPE [3, 6, 7].



Rys. 6. Porównanie efektywności usuwania plutonu ( $^{239}\text{Pu}$ ) na żywicy MPE w obecności pola magnetycznego i przy jego braku



Rys. 7. Porównanie efektywności usuwania plutonu ( $^{239}\text{Pu}$ ) na żywicach PE i MPE w obecności pola magnetycznego



Rysunek 7. przedstawia porównanie efektywności usuwania plutonu ( $^{239}\text{Pu}$ ) na żywicach PE i MPE w warunkach przepływowych, w obecności pola magnetycznego (0,3 T). Jak widać z przebiegu krzywych, obie żywice początkowo usuwają pluton z porównywalną efektywnością. Po przepuszczeniu przez kolumnę ok. 4 dm<sup>3</sup> roztworu z prędkością 2,1 m/h ilość plutonu w wycieku z kolumny wypełnionej żywicą PE zaczyna wzrastać. Natomiast w przypadku żywicy MPE obserwuje się ciągle obniżanie stężenia plutonu [3, 6, 7].

## 5. Podsumowanie

Żywice poliamino-epichlorohydrynowe stosowano już w latach 50. XX w. Wykorzystywano je w przemyśle papierniczym do obniżenia higroskopijności papieru [4]. Obecnie trwają badania nad możliwością zastosowania żywic poliamino-epichlorohydrynowych (PE) do usuwania metali ciężkich i pierwiastków radioaktywnych z roztworów wodnych. Poddanie żywicy działaniu pola magnetycznego (MPE) w znacznym stopniu poprawia efektywność sorpcji Pu i Am [3, 6, 7, 13].

Zastosowanie żywicy do oczyszczania wody przeznaczonej do celów pitnych wymaga uzyskania od instytucji upoważnionych do oceny jakości towarów odpowiednich atestów. Epichlorohydryna jest bowiem substancją toksyczną, silnie drażniącą i uczulającą. Jest prawdopodobnie rakotwórcza dla ludzi (grupa 2A wg IARC) [5]. Maksymalna dopuszczalna zawartość epichlorohydryny w wodzie wynosi 0,10 µg/dm<sup>3</sup>. Wartość ta odnosi się do stężenia pozostałości monomeru w wodzie, obliczonego zgodnie ze specyfikacjami maksymalnego uwalniania z odpowiedniego polimeru w kontakcie z wodą [15].

## Literatura

1. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D.: A review of potentially low-costs sorbents for heavy metals, *Water Research*, no 33(11), 1999, s. 2469-2479.
2. Bower B.K.: Process for making epichlorohydrin resins, United States Patent, no 5,714,552, February 3, 1998.
3. Ebner A.D., Ritter J.A., Ploehn H.J., Kochen R.L., Navratil J.D.: New magnetic field-enhanced process for the treatment of aqueous wastes, *Separation Science and Technology*, no 34(6&7), 1999, s. 1277-1300.
4. Fischer S.A., Grinstein R.H.: Wet strength resin composition and method of making same, United States Patent 5,120,773, June 9, 1992.
5. [Http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol71/volume71.pdf](http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol71/volume71.pdf).
6. Kochen R.L., Navratil J.D.: Method for regenerating magnetic polyamine-epichlorohydrin resin, United States Patent, no 5,652,190, July 29, 1997.
7. Kochen R.L., Navratil J.D.: Removal of radioactive materials and heavy metals from water using magnetic resin, United States Patent, no 5,595,666, January 21, 1997.

8. Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., W.H, Babel S.: Comparisons of low-costs adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals, *Science of the Total Environment*, no 366(2-3), 2006, s. 409-426.
9. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F.: *Activated carbon*, Oxford 2006, s. 465
10. Matejko P.: Usuwanie arsenu z roztworów wodnych przy użyciu żywicy poliamino-epichlorohydrynowej, Rzeszów 2008 (praca niepublikowana).
11. Matejko P.: Usuwanie boru z roztworów wodnych przy użyciu żywicy poliamino-epichlorohydrynowej, Rzeszów 2008 (praca niepublikowana).
12. Mercik A., Mercik S.: *Słownik pierwiastków chemicznych*, Racibórz 1994, s. 26-27, 154-155.
13. Navratil J.D., Cotton G.B., Bradley Eldredge H.: Magnetic adsorption method for treatment of metal contaminated aqueous waste, Presented at Waste Management '99 Conference, Tucson, Arizona 1999.
14. Petrus R., Warchoń J.: Tanie sorbenty używane do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych, *Ecological Chemistry and Engineering*, no 7(7), 2000, s. 763-772.
15. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. z 2010 r. Nr 72, poz. 466).
16. Seńczuk W.: *Toksykologia współczesna*, Warszawa 2005/2006, s. 362

## **SORPTION OF PU AND AM ONTO POLYAMINO-EPICHLOROHYDRINE RESIN**

### **Abstract**

The synthesis of both polyamine-epichlorohydrin resin (PE) and its magnetic form (MPE) has been presented. The sorption property of obtained materials as well as their application to removal of radionuclides of plutonium and americium has been explained. Subjecting the resin to a magnetic field significantly improves the efficiency of plutonium and americium sorption. However, using the resin in water treatment processes requires the suitable attestation from institutions, which are empowered to assess the quality of the goods.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w kwietniu 2011 r.*

**Aleksandra TOMASIK**  
Studentka Politechniki Rzeszowskiej  
**Jolanta WARCHOŁ**  
Politechnika Rzeszowska

## **METODY ODZYSKU SUBSTANCJI BIOAKTYWNYCH Z ODPADÓW ROŚLINNYCH**

Ze względu na ilość cennych substancji bioaktywnych znajdujących się w odpadach roślinnych istotne jest zastosowanie efektywnych metod ich odzysku. Wybór metody uzależniony jest od rodzaju substancji, stopnia jej odzysku oraz czystości uzyskanego produktu. Omówiono wady i zalety zastosowania różnych metod, a także możliwość wtórnego wykorzystania odzyskanych substancji w przemyśle.

### **1. Wprowadzenie**

W każdym etapie procesu przetwórstwa spożywczego, zaczynając od produkcji, transportu, magazynowania, a kończąc na dystrybucji, wytwarzanych jest wiele produktów ubocznych, które wymagają dalszego zagospodarowania lub utylizacji [11]. Obok odpadów stałych, tj. opakowania, części roślin, kości, tłuszcze zwierzęce, powstają ścieki oraz liczne zanieczyszczenia gazowe emitowane do atmosfery [3]. Odpady stałe poddaje się biodegradacji na prostsze składniki chemiczne pod wpływem organizmów żywych, takich jak bakterie, pierwotniaki, promieniowce, grzyby, glony, robaki. Stopniowy rozkład przebiegający w środowisku naturalnym można przyspieszyć poprzez kompostowanie. Jest to najprostsza, najtańsza i zgodna z naturalnymi procesami metoda zmniejszania ilości odpadów biologicznych. Procesowi temu poddawane są odpady roślinne, przede wszystkim: resztki roślinne, chwasty, popiół drzewny (wprowadza potas), torf, papier (niezadrukowany), fusy, darń, osady denne z sadzawki, liście i skoszona trawa (tylko w cienkich warstwach i podwiędnięta), kora drzew, trociny, drobne lub rozdrobnione gałęzie. Nie można natomiast kompostować odpadów, które zawierają składniki toksyczne, roślin porażonych chorobami grzybowymi, bakteryjnymi i wirusowymi, materiałów skażonych metalami ciężkimi, pozyskiwanych np. z okolic dróg o dużym nasileniu ruchu, oraz materiałów wcześniej konserwowanych chemicznie, np. skórki pomarańczy, bana-

nów i innych cytrusów [1]. Ponadto proces biologicznego rozkładu wymaga stosunkowo długiego czasu kompostowania.

Inną metodą utylizacji odpadów roślinnych jest spalanie lub piroliza. Ze względu na ilości powstających popiołów jest to metoda mało opłacalna (ilość odpadów poddawanych w ten sposób utylizacji w miastach wynosi 924,224 Mg/rok, a na wsi – 620,009 Mg/rok; odpady powstałe z obiektów infrastruktury wynoszą 326,850 Mg/rok) [17]. Ponadto metoda ta prowadzi do całkowitej destrukcji spalanej materii. Należy zauważyć, że produkty uboczne z zakładów przetwórstwa spożywczego zawierają znaczne ilości wysokowartościowych substancji, które mogą być wykorzystane w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym lub kosmetycznym [13]. Należą do nich: pektyna, destylaty owocowe, witaminy, kwas cytrynowy, aromaty, barwniki oraz wiele substancji bioaktywnych. Sposób ich zagospodarowania dotyczy sprzedaży na pasze, nawozy, komponenty do kompostu, a także jako surowiec do produkcji alkoholu, kwasów organicznych, środków nawilżających oraz komponentów leków [4]. Szczególnie cenne są substancje bioaktywne. Nie są one konieczne do życia, ale wpływają na fizjologiczną i biologiczną aktywność, a ich stosowanie jest bardzo korzystne dla zdrowia [10]. Dlatego badania naukowe skupiają się na poszukiwaniu efektywnych i zarazem ekonomicznych metod ich odzysku.

## 2. Podział i źródła substancji bioaktywnych

Substancje bioaktywne obecne w odpadach roślinnych to m.in.: witaminy, substancje fitochemiczne, składniki mineralne, stanole i sterole roślinne, substancje fitochemiczne, prebiotyki oraz synbiotyki mające częste zastosowanie w profilaktyce chorób nowotworowych oraz żołądkowo-jelitowych. Prebiotyki są to składniki pokarmowe, które nie podlegają trawieniu, a ich korzystny wpływ polega na stymulowaniu wzrostu i aktywności probiotyków. Natomiast probiotyki to żywe mikroorganizmy, które po spożyciu stanowią część flory okrężnicy i utrzymują ją w równowadze. Przede wszystkim umożliwiają jelitu grubemu pełnienie jego funkcji oczyszczającej i detoksykacyjnej organizmu, poprawiając perystaltykę jelit, oraz regulują stan zapalny błony śluzowej jelita. Liczba zastosowań probiotyków w leczeniu chorób przewodu pokarmowego, także modulacji śluzówki jelit oraz zakażeń jelitowych jest bardzo duża. Prowadzone są badania nad działaniem probiotyków w leczeniu różnych chorób jelita, które dają bardzo obiecujące wyniki. Najcenniejsze spośród nich to inulina, fruktooligosacharydy i galaktooligosacharydy, których korzystne działanie zostało potwierdzone badaniami. Synbiotyki, tj. związki zawierające probiotyki i prebiotyki, działają synergistycznie, przez co przywracają prawidłową pracę flory jelitowej.

Źródłem substancji bioaktywnych są m.in.:

- **aloes** – zawiera on: salicylany, mleczan magnezu, acemannan, lupeol, campesterol, kwas  $\beta$ -sitosterolowy, kwas  $\gamma$ -linolenowy, aloctin A i antrachinon; jest powszechnie stosowany jako składnik wielu produktów dostępnych w aptece, zarówno w postaci żelu, jak i eksudatu z liści, oraz w medycynie; roślina ta ma zastosowanie w leczeniu chorób przewodu pokarmowego, wykazuje działanie przeciwzapalne, przeciwbólowe i kojące,
- **soja** – bogata w izoflawony jest źródłem inhibitora trypsyny, fosfatydyloinozytolu, saponiny i sfingolipidy; substancje te pomagają w zwalczaniu raka piersi, prostaty i jelita grubego oraz zapobiegają chorobie niedokrwiennej serca i regulacji układu immunologicznego,
- **czosnek** – wykazuje właściwości antynowotworowe (dzięki zawartości prebiotyków frukto-oligosacharydowych oraz przeciwutleniaczy) i przeciwmiażdżycowe, zmniejsza ryzyko zawału serca, ma działanie naturalnego antybiotyku niszczącego bakterie chorobotwórcze w układzie pokarmowym i oddechowym oraz zawiera wiele witamin,
- **wyciąg z kory sosny** – zwany Pycnogenolem, otrzymuje się przez ekstrakcję świeżej kory sosny z wodnym roztworem NaCl; uzyskany produkt jest mieszaniną głównie flawonoidów, monomerów, takich jak: katechyna, epikatechyna i taksyfolin oraz polimerów czy procyjanidyny; mieszanina ta ma właściwości przeciwutleniające i może działać jako modulator metabolicznych enzymów, zmieniając czynności makrofagów oraz produkcję tlenu azotu; ekstrakt z kory sosnowej stosuje się w leczeniu chorób przewodu pokarmowego,
- **kurkuma** zawiera żółty barwnik o nazwie kurkumina, jest powszechnie stosowana jako przyprawa w kuchni indyjskiej i tajskiej; kurkuma i jej ekstrakty mają korzystny wpływ na przewód pokarmowy; zmniejszają rozprzestrzenianie się raka okrężnicy HT-29 oraz działają ochronnie na jelito grube,
- **drzewo Bael** – rośnie w tropikalnych i subtropikalnych krajach, stosowane jest w medycynie ajurwedyjskiej oraz w leczeniu np. biegunki, czerwonki i objawów dyspepsji; marmelosin wyizolowany z rośliny Bael ma właściwości robakobójcze i bakteriobójcze,
- **Sangre de grado** – to drzewo pochodzące z Ameryki Południowej, nazywane też smoczą krwią ze względu na czerwony płyn wydobywający się po nacięciu kory, mający właściwości lecznicze; stosowany jest w leczeniu wrzodów żołądka, wszelakich infekcji jelitowych czy stanów zapalnych [6].

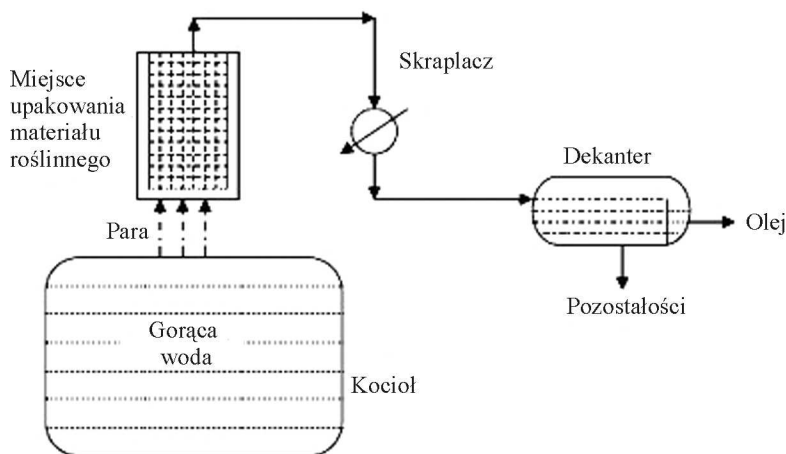
### 3. Metody odzysku substancji bioaktywnych

#### 3.1. Destylacja

Do odzysku substancji bioaktywnych z odpadów roślinnych stosuje się kilka metod. Jedną z nich jest destylacja. Metoda ta jest powszechnie stosowana w praktyce laboratoryjnej i w różnych gałęziach przemysłu, głównie spożywczego i chemicznego. Jest to proces fizykochemiczny polegający na przeprowadzeniu substancji ciekłych w stan pary, skropleniu par przez oziębienie i zebraniu skroplin. To metoda rozdzielania mieszanin, której podstawą jest różnica w składzie pary i cieczy [18].

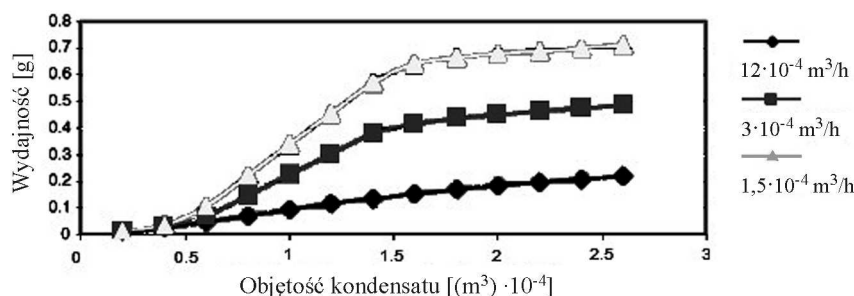
##### Destylacja z parą wodną

Destylacja z parą wodną jest procesem destylacji materiału roślinnego za pomocą wygenerowanej pary. Substancje nierozpuszczalne lub słabo rozpuszczalne w wodzie przeprowadza się w stan pary za pomocą strumienia pary wodnej. Pod ciśnieniem atmosferycznym materiał roślinny podgrzewany jest do temperatury niższej niż 100°C, zatem nie powinien ulegać degradacji termicznej, a ilość wytwarzanej pary można łatwo kontrolować. W nowoczesnych aparatach wykorzystywana jest para pod wyższymi ciśnieniami rzędu 0,3-0,4 MPa, w związku z czym wartości temperatury są odpowiednio wyższe. Schemat destylacji z parą wodną przedstawiono na rys. 1. Para jest produkowana w kotle parowym i przechodzi przez zbiornik, w którym szczelnie upakowano materiał roślinny. Para wodna zawierająca pary oleju skrapla się w chłodnicy rurowej. Następnie poprzez dekantację olej jest oddzielany [15].



Rys. 1. Schemat destylacji z parą wodną

Metodę tę zastosowano m.in. do odzysku olejku z bylicy. Stwierdzono, że efekt procesu zależy od temperatury i ciśnienia. Wydajność procesu maleje wraz ze wzrostem szybkości przepływu pary oraz wzrasta wraz ze wzrostem objętości kondensatu (rys. 2.).



Rys. 2. Wpływ szybkości przepływu pary na efektywność odzysku olejków z bylicy

Wykorzystanie pary pod wysokim ciśnieniem pozwala znacznie szybciej i pełniej wyselekcjonować pożądane związki oraz zwiększa wydajność procesu. Jednak metoda ta wymaga wyższych nakładów inwestycyjnych niż destylacja pod ciśnieniem normalnym [15].

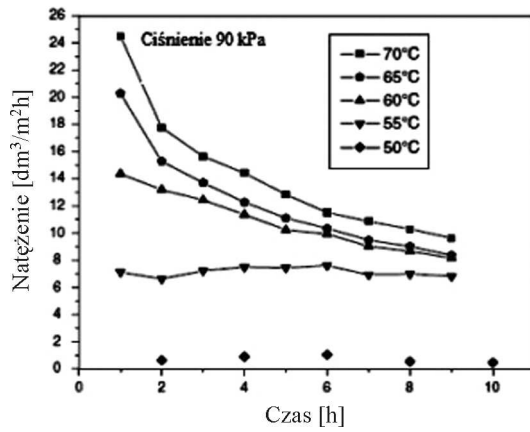
### Destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem (destylacja próżniowa)

Zaletą destylacji próżniowej jest stosowanie niższych ciśnień, a więc także niższych wartości temperatury pracy. Umożliwia to odzysk substancji charakteryzujących się małą odpornością na działanie wysokiej temperatury. Metodę tę zastosowano do odzysku glikoprotein z żeń-szenia [22]. Badania prowadzono w temperaturze 50-70°C, pod ciśnieniem 90 kPa oraz w zakresie ciśnień 73-88 kPa w temperaturze 70°C. Uzyskane wyniki zamieszczono na rys. 3. i 4.

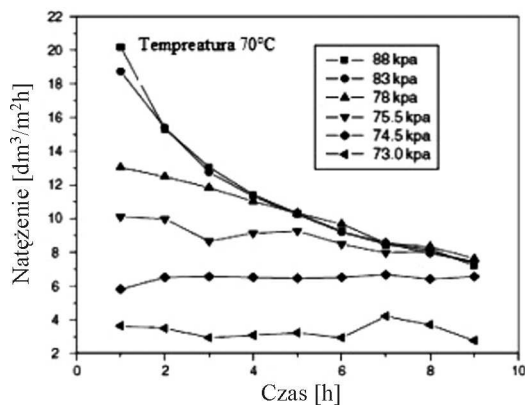
Obniżenie temperatury, jak i ciśnienia umożliwia zastosowanie większych natężeń przepływu strumienia wodnego roztworu żeń-szenia. Z kolei obniżenie natężenia przepływu roztworu żeń-szenia zwiększa efektywność odzysku glikoprotein (rys. 5.) [22].

### 3.2. Ekstrakcja

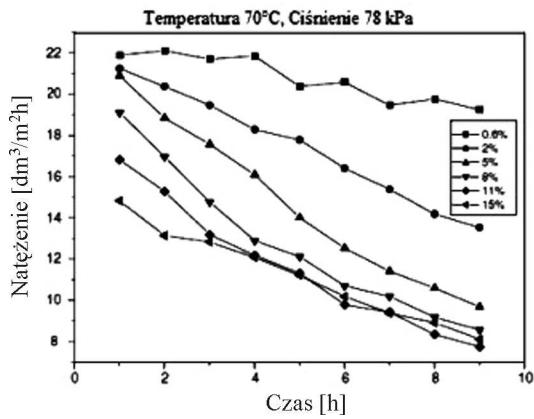
Ekstrakcja jest metodą wyodrębniania składników z mieszanin ciekłych lub stałych za pomocą odpowiednio dobranych, selektywnych rozpuszczalników o różnej zdolności rozpuszczania poszczególnych składników lub określonych ich grup. Istotą tego procesu jest ograniczona wzajemna rozpuszczalność ekstraktu i rafinatu, czyli istnienie dwóch faz, które można mechanicznie rozdzielić. Ekstrakcja jest oparta na procesach fizycznych, w których istotną rolę odgrywa



Rys. 3. Wpływ natężenia przepływu strumienia roztworu żeń-szenia w funkcji temperatury



Rys. 4. Wpływ natężenia przepływu strumienia roztworu żeń-szenia w funkcji ciśnienia



Rys. 5. Wpływ natężenia przepływu strumienia wodnego roztworu żeń-szenia na efektywność odzysku gliko-protein



dyfuzja [19]. Stwierdzono, że efektywność procesu zależy od zastosowanego rozpuszczalnika. Wybierając rozpuszczalnik, należy uwzględnić:

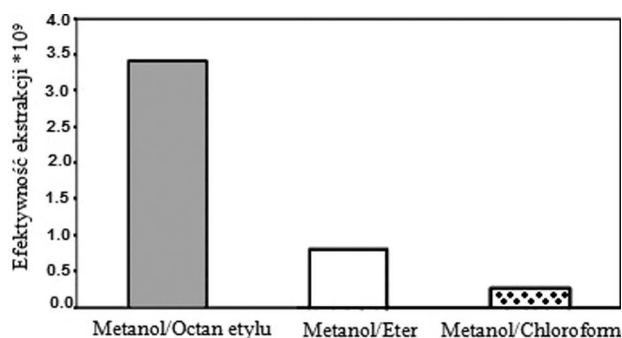
- selektywność, ponieważ tylko aktywne, pożądane składniki powinny być uzyskiwane z surowców roślinnych,
- temperaturę wrzenia, która powinna umożliwiać łatwe usunięcie rozpuszczalnika z produktu,
- polaryzację,
- reaktywność z oddzielnym składnikiem oraz lepkość,
- chemiczną i termiczną stabilność,
- różnicę gęstości fazy organicznej i fazy wodnej.

Rozpuszczalnik nie powinien powodować korozji, stwarzać ryzyka zatrucia ani zagrożenia dla środowiska [7].

### Ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami

Technika ekstrakcji za pomocą ultradźwięków oparta jest na interakcji pomiędzy związkami chemicznymi obecnymi w roślinach a substancjami, które mają być wyselekcjonowane. Stwarza to możliwość większej penetracji rozpuszczalnika oraz zwiększenie powierzchni kontaktu [14]. Działanie ultradźwiękami jest pomocne w przyspieszaniu różnych etapów procesu analitycznego, pozwala na wyodrębnienie analitów z różnych matryc w krótszym czasie niż inne techniki ekstrakcji [21]. Badania nad wyizolowaniem związków bioaktywnych z szafranu dowiodły, że proces jest uzależniony od zastosowanego rozpuszczalnika, jego polaryzacji oraz lepkości. Najwyższą wydajność procesu uzyskano dla pary rozpuszczalników metanol-octan etylu, ponieważ mają one najwyższą polaryzację (najwyższy moment dipolowy), octan etylu posiada zaś najwyższą lepkość spośród badanych trzech rozpuszczalników (rys. 6.) [8].

Rys. 6. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na efektywność ekstrakcji substancji bioaktywnych z szafranu



Efektywność metody zależy również od temperatury procesu, czasu jego prowadzenia i stężenia zastosowanego rozpuszczalnika. Optymalne warunki

ekstrakcji flawonoidów z *Selaginella Doederleinii Hieron*, przy użyciu ultradźwięków o częstotliwości 40 kHz oraz zastosowaniu etanolu jako rozpuszczalnika uzyskano dla temperatury 65°C, stężenia etanolu 70% oraz czasu 50 min (tab. 1.) [14].

Tabela 1. Wpływ parametrów procesu na wydajność odzysku flawonoidów z *Selaginella Doederleinii Hieron*

Numer	Parametry			Wydajność [mg/g]
	T [°C]	C [% etanolu]	t [min]	flawonoidy ogółem
1	55	70	70	2,213
2	65	70	50	3,682
3	65	80	30	2,593
4	75	60	50	1,897
5	75	80	50	2,346
6	65	60	30	1,01
7	65	70	50	3,776
8	65	80	70	2,806
9	55	80	50	2,686
10	75	70	30	2,171
11	65	70	50	3,775
12	65	70	50	4,414
13	65	60	70	1,511
14	55	60	50	1,158
15	55	70	30	1,964
16	75	70	70	2,542
17	65	70	50	3,791

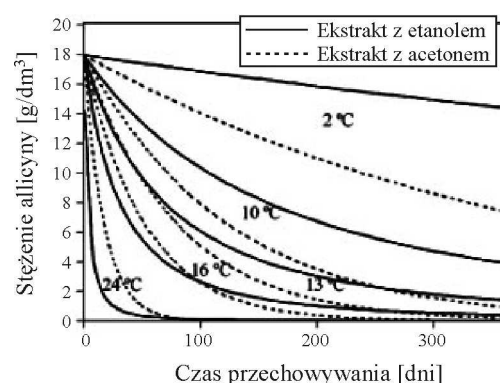
### Ekstrakcja rozpuszczalnikami organicznymi

Proces ekstrakcji w rozpuszczalnikach organicznych polega na rozdzieleniu substancji rozpuszczonej od stałej mieszaniny za pomocą odpowiednich rozpuszczalników organicznych. Proces jest skuteczniejszy, gdy przeprowadza się go kilkakrotnie, stosując małe porcje rozpuszczalnika. Zastosowanie acetonu jako rozpuszczalnika umożliwia odzyskanie składników zarówno bardziej, jak i mniej polarnych. Uzyskany ekstrakt osusza się w próżni (w celu usunięcia acetonu) i rozpuszcza w wodzie. Aby zwiększyć rozpuszczalność substancji mniej polarnych, np. kwasów tłuszczowych, wykonuje się rozdział fazy wodnej za pomocą octanu etylu, a następnie butanolu. Kolejnym etapem jest zagęszczenie badanej próbki w próżni i poddanie jej dalszym procesom oczyszczania.

Badając wpływ temperatury i rodzaju użytego rozpuszczalnika na stabilność allicyny z czosnku, stwierdzono, że roztwór allicyny jest bardziej stabilny

w ekstrakcie z acetonem w temperaturze niższej niż 10°C, w przedziale zaś temperatury 10-16°C allicyna szybciej ulega rozpadowi w etanolu (rys. 7.) [2].

Wybór między poszczególnymi rozpuszczalnikami organicznymi w znacznym stopniu zależy od właściwości próbki początkowej. W przypadku surowca zawierającego wodę zaleca się stosowanie ekstrakcji z użyciem acetonu (miesza się z wodą). Stosowanie rozpuszczalnika niepolarnego zaleca się dla suchego materiału wyjściowego [12].



Rys. 7. Wpływ temperatury na efekt odzysku allicyny z czosnku

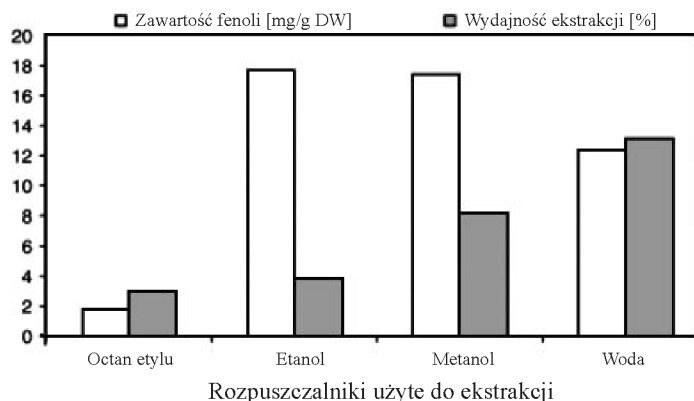
Metody ekstrakcji z rozpuszczalnikami organicznymi są proste, ekonomicznie opłacalne i zapewniają wysoką efektywność. Jednak stosowanie niektórych rozpuszczalników organicznych, takich jak heksan, aceton czy metanol, do wyselekcjonowania substancji bioaktywnych jest ograniczone ze względu na ich toksyczność [7].

#### Ekstrakcja w warunkach podwyższonego ciśnienia

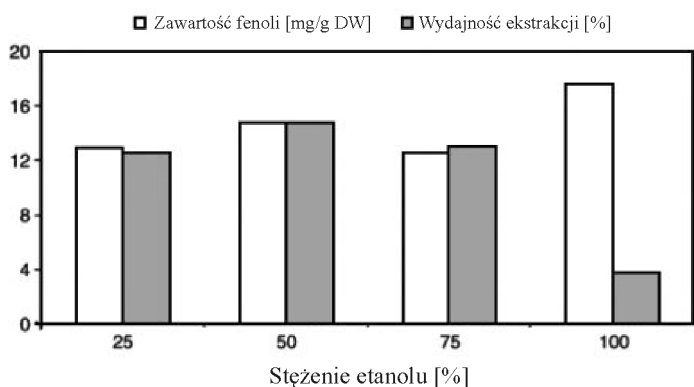
Ekstrakcja w warunkach podwyższonego ciśnienia polega na zastosowaniu wysokiego ciśnienia w granicach od 100 do 800 MPa lub nawet ponad 1000 MPa. Wysokie ciśnienie może spowodować pewne zmiany strukturalne w żywności, takie jak deformacje komórkowe, uszkodzenia błony komórkowej czy denaturacje białek. Z drugiej strony wysokie ciśnienie poprawia szybkość transportu masy, zwiększa przepuszczalność rozpuszczalnika przez komórki oraz dyfuzję wtórnego metabolitu. Przy wyodrębnianiu substancji bioaktywnych z owoców tropikalnych Longan brano pod uwagę takie czynniki, jak: rodzaj rozpuszczalnika, jego stężenie oraz ciśnienie i temperaturę procesu [16]. W badaniach użyto 4 rozpuszczalników: octanu etylu, etanolu, metanolu i wody (rys. 8.).

Największe ilości związków fenolowych uzyskano dla etanolu oraz metanolu. Wynika to z różnicy polarności obu rozpuszczalników. Ponieważ etanol jest jednak mniej toksyczny niż metanol i łatwy do recyklingu, w praktyce zale-

canie jest stosowanie tego pierwszego. Badanie wpływu stężenia etanolu na wydajność procesu wskazuje, że najwyższą efektywność uzyskano dla stężenia 45-50% (rys. 9.).



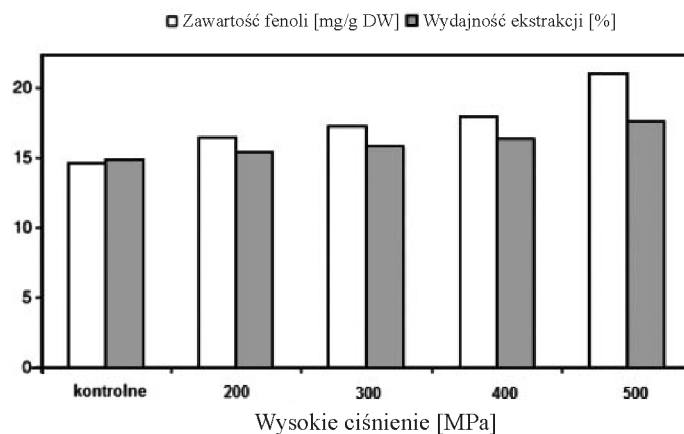
Rys. 8. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na zawartość fenoli i wydajność ekstrakcji z owoców Longan



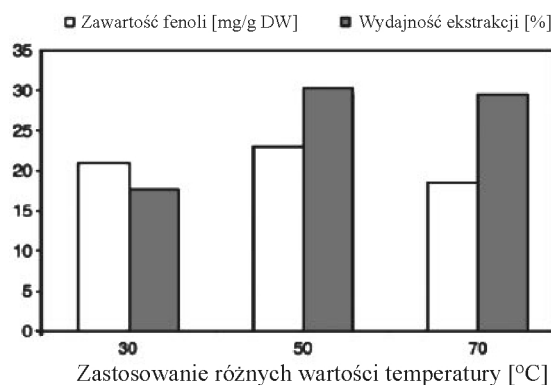
Rys. 9. Wpływ stężenia etanolu na zawartość fenoli i wydajność ekstrakcji z owoców Longan

Wzrost ciśnienia ma korzystny wpływ na proces, ponieważ zwiększa szybkość przenoszenia masy oraz prowadzi do wysokiej przepuszczalności. Najlepszą wydajność oraz dużą zawartość związków fenolowych uzyskano dla wysokiego ciśnienia rzędu 500 MPa (rys. 10.). Z kolei stosowanie zbyt wysokich wartości temperatury prowadzi do uszkodzenia struktur związków i zmniejszenia selektywności procesu (rys. 11.). Zastosowanie techniki ekstrakcji w warunkach podwyższonego ciśnienia do odzysku substancji bioaktywnych z roślin

daje większą wydajność oraz wymaga krótszego czasu niż zastosowanie innych technik ekstrakcyjnych [16].



Rys. 10. Wpływ ciśnienia na zawartość fenoli i wydajność ekstrakcji z owocni owoców Longan

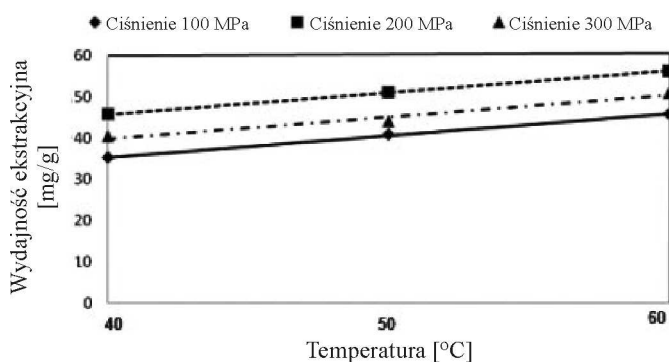


Rys. 11. Wpływ temperatury na zawartość fenoli i wydajność ekstrakcji z owocni owoców Longan

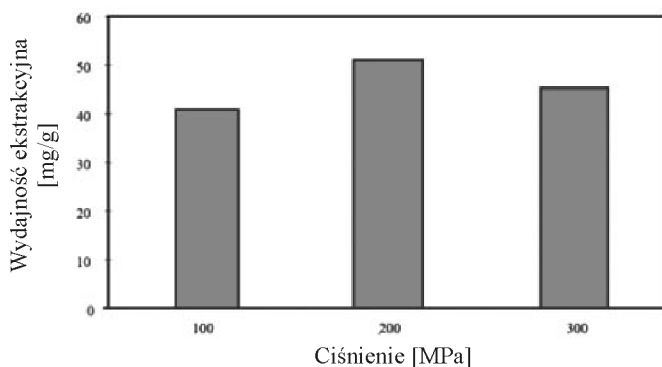
### Ekstrakcja w warunkach nadkrytycznych

Ekstrakcja w warunkach nadkrytycznych to metoda, w której zasadniczą rolę odgrywa wykorzystanie gazów powyżej ich punktu krytycznego do selektywnego wyodrębnienia składników z surowców. Jako rozpuszczalnik najczęściej stosowany jest ditlenek węgla, ponieważ jest fizjologicznie nieszkodliwy, bezpieczny dla środowiska, niewybuchowy i łatwo go oddzielić od produktu.

Przytoczono przykład badania ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych z zastosowaniem CO<sub>2</sub>. Badano wpływ ciśnienia, temperatury oraz czasu ekstrakcji na wyselekcjonowanie substancji bioaktywnych (głównie flawonoidów) z liści mięty. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury rośnie rozpuszczalność substancji, a więc też wydajność procesu (rys. 12.) [20]. Jednak przy wzroście ciśnienia do 200 MPa wydajność procesu wzrasta. Powyżej 200 MPa następuje spadek wydajności spowodowany mniejszą gęstością CO<sub>2</sub> (rys. 13.). Badania nad wpływem czasu ekstrakcji substancji bioaktywnych z liści mięty dowiodły, że efektywność procesu rośnie liniowo wraz z upływem czasu ekstrakcji (rys. 14.).



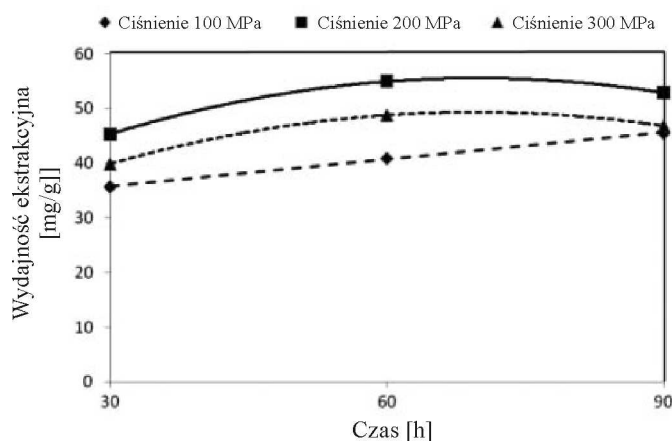
Rys. 12. Wpływ temperatury na wydajność ekstrakcji substancji bioaktywnych z liści mięty przy stałym ciśnieniu



Rys. 13. Wpływ ciśnienia CO<sub>2</sub> na wydajność ekstrakcji substancji bioaktywnych z liści mięty

Ekstrakcja za pomocą nadkrytycznego CO<sub>2</sub> znajduje częste zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu (wydzielanie aromatów, barwników czy rozdział

kwasów tłuszczowych). Nadkrytyczny CO<sub>2</sub> poprawia czystość składników oraz jakość otrzymanego produktu. Wadą tej metody jest wysoki koszt instalacji oraz przenoszenia znacznych nakładów energii na sprężanie rozpuszczalnika [9].



Rys. 14. Wpływ czasu ekstrakcji na wydajność ekstrakcji przy stałym ciśnieniu

### 3.3. Macerowanie

Maceracja polega na kontakcie odpadów roślinnych z różnymi rozpuszczalnikami (alkoholem etylowym, glikolem propylenowym, olejem roślinnym) w temperaturze pokojowej przez kilkanaście godzin/dni. W tym czasie następuje przejście cennych składników do rozpuszczalnika. Tak otrzymany roztwór, nazywany maceratem, odsącza się i wyciska w prasie. Metoda ta jest stosowana głównie w przemyśle zielarskim, farmaceutycznym, perfumeryjnym i spożywczym [20]. Zastosowano ją do odzysku substancji bioaktywnych (witaminy C, polifenoli, antocyjanów) z owoców derenia właściwego. Analiza wyników wskazuje, że wydłużenie czasu maceracji miazgi dereniowej ma negatywny wpływ na zawartość składników bioaktywnych (tab. 2.).

Tabela 2. Zawartość wybranych składników bioaktywnych w funkcji czasu maceracji soków z derenia

Składnik	15 min	2 h
Witamina C [g/m <sup>3</sup> ]	367	323
Polifenole ogółem [g/m <sup>3</sup> ]	2618	2514
Antocyjany [g/m <sup>3</sup> ]	540	468

Istotne znaczenie ma również czas przechowywania soku w różnych zakresach temperatury otoczenia. Zaobserwowano, że wzrost temperatury i czasu składowania wpływa negatywnie na zawartość substancji bioaktywnych. Po czterech miesiącach przechowywania w sokach pozostało średnio: 10-50% początkowej zawartości antocyjanów, 60-70% wyjściowej zawartości witaminy C oraz 80-85% polifenoli (tab. 3.) [5].

Tabela 3. Wpływ czasu przechowywania soku z owoców derenia w różnych zakresach temperatury otoczenia

Składnik	15 min				2 h			
	1 m-c		4 m-ce		1 m-c		4 m-ce	
	7°C	20°C	7°C	20°C	7°C	20°C	7°C	20°C
Witamina C [g/m <sup>3</sup> ]	314	295	260	230	293	271	235	205
Polifenole ogółem [g/m <sup>3</sup> ]	2375	2248	2248	2156	2121	2064	2052	1925
Antocyjany [g/m <sup>3</sup> ]	466	160	264	59	328	130	225	37

#### 4. Podsumowanie

Do odzysku substancji bioaktywnych z odpadów roślinnych można zastosować kilka metod: destylację (z parą wodną, pod zmniejszonym ciśnieniem), ekstrakcję (ultradźwiękami, w rozpuszczalnikach organicznych, w warunkach podwyższonego ciśnienia, w warunkach nadkrytycznych) oraz macerowanie. Każda z tych metod ma swoje wady i zalety. Zalety wynikają z prostoty tych procesów, wysokiej wydajności oraz dużej czystości otrzymanych produktów. Natomiast wady dotyczą głównie kosztów przeprowadzenia procesu (inwestycyjnych, zużycia energii, zachowania ścisłych reżimów technologicznych). Wybór uzależniony jest od rodzaju substancji, którą chce się wyselekcjonować, ilości jej odzysku oraz czystości uzyskanego produktu. Biorąc pod uwagę wymienione kryteria, można przypuszczać, że ekstrakcja w rozpuszczalnikach organicznych jest najbardziej efektywną metodą. Należy jednak podkreślić, że odzysk substancji bioaktywnych z odpadów roślinnych z zastosowaniem opisanych metod jest na etapie badań naukowych.

#### Literatura

1. Arvanitoyannis I.S., Tserkezou P.: Wheat, barley and oat waste: a comparative and critical presentation of methods and potential uses of treated waste, *International Journal of Food Science and Technology*, no 43(4), 2008, s. 694-725.



2. Cañizares P., Gracia I., Gómez L.A., Garcia A., de Argila C.M., Boixeda D., de Rafael L.: Thermal degradation on the inhibition of the vitro growth of *Helicobacter pylori*, *Biotechnology Progress*, no 20, 2004, s. 32-37.
3. Darlington R., Staikos T., Rahimitard S.: Analytical methods for wastes minimization in the convenience food industry, *Waste Management*, no 29, 2009, s. 1274-1276.
4. Federici F., Favo F., Kalogerakis N., Mantzavinos D.: Valorisation of agro-industrial by – products, effluents and wastes: concept, opportunities and the case of olive mill wastewaters, *Society of Chemical Industry*, no 84, 2009, s. 895-900.
5. Gasik A., Mitek M., Kalisz S.: Wpływ procesu maceracji oraz warunków przechowywania na aktywność przeciwutleniającą i zawartość wybranych składników w soku z owoców derenia (*Cornus Mas*), *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość*, nr 5(60), 2008, s. 161-167.
6. Ghosh S., Playford R.J.: Bioactive natural compounds for the treatment of gastrointestinal disorders, *Clinical Science*, no 104, 2003, s. 547-556.
7. Handa S.S., Khanuja S.P.S., Longo G., Rakesh D.D.: Extraction technologies for medicinal and aromatic plants, *International Centre for Science and High Technology*, 2008, s. 46-126.
8. Jalali-Heravi M., Parastar H., Ebrahimi-Najafabadi H.: Characterization of volatile components of Uranian saffron Rusing factorial-based response surfach modeling of ultrasonic extraction combined with gas chromatography-mass spektrometry analysis, *Journal of Chromatography A*, no 1216, 2009, s. 6088-6097.
9. Janiszewska E., Witrowa-Rajchert D.: Ekstrakcja nadkrytyczna w przemyśle spożywczym, *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość*, nr 4(45), 2005, s. 5-16.
10. Kris-Etherton P.M., Lefevre M., Beecher G.R., Gross M.D., Keen C.L., Etherton T.D.: Bioactive copmounds in nutrition and health – research methodologies for establishing biological function: the antioxidant and anti-inflammatory effects of flavonoids on atherosclerosis, *Annual Review of Nutrition*, no 24, 2004, s. 511-538.
11. Kroyer G.T.: Impact of food processing on the environment – an overview, *Institute of Food Chemistry and Technology, Technical University Vienna, Austria*, no 28, 1995, s. 547-551.
12. Lanzotti V.: The analysis of onion and garlic, *Journal of Chromatography A*, no 1112, 2006, s. 3, 5-6, 20.
13. Laufenberg G., Kunz B., Nystroem M.: Transformation of vegetable waste into value added products: (A)he upgrading concept; (B) practical implementations, *Bioresource Technology*, no 87, 2003, s. 167-170.
14. Li S., Zhu R., Hong M., Hang Y., Huang K., Zha X., Fu S.: Effects of ultrasonic-assistant extraction parameters on total flavones field of *Selaginella doederleinii* and its antioxidant activity, *Journual of Medicinal Plants Research*, no 4(17), 2010, s. 1743-1750.
15. Masango P.: Cleaner production of essentials ols by steam distillation, *Journal of Cleaner Production*, no 13, 2005, s. 833-839.
16. Prasad K.N., Yang E., Yi Ch., Zhao M., Jiang Y.: Effects of high pressure extraction on the extraction field, total phenolic content and antioxidant activity of longan fruit pericarp, *Innovative Ford Science and Emerging Technologies*, no 10, 2009, s. 155-159.

17. Wiącek J., Grądziel A., Sadecki J., Mróz M., Morawski J.: Plan gospodarki odpadami, Tarnobrzeg 2004, s. 13.
18. Wojnowski J.: Wielka encyklopedia PWN, t. 7, Warszawa 2002, s. 114.
19. Wojnowski J.: Wielka encyklopedia PWN, t. 8, Warszawa 2002, s. 136.
20. Wojnowski J.: Wielka Encyklopedia PWN, t. 16, Warszawa 2002, s. 363.
21. Zhang L., Shan Y., Tang K., Putheti R.: Ultrasound-assisted extraction flavonoids from Lotus (*Nelumbo nucifera* Gaertn) leaf and evaluation of its anti-fatigue activity, *International Journal of Physical Science*, no 4(8), 2009, s. 418-422.
22. Zhao Z.P., Ma F.W., Liu W.F., Liu D.Z.: Concentration of ginseng extracts aqueous solution by vacuum membrane distillation. Part 1: Effects of operating conditions, *Science Direct*, no 234, 2008, s. 152-157.

## **RECOVERY METHODS OF BIOACTIVE SUBSTANCES FROM THE PLANT WASTES**

### **Abstract**

There are various methods to recovery of valuable bioactive compounds involve in plant wastes, including distillation, extraction and maceration. The selection of suitable method depends on quality and quantity of the compound as well as purity of the obtained product. Advantages and disadvantages of a particular method have been discussed. The possibility of further industrial application of obtained products has been suggested.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w kwietniu 2011 r.*

**Marcin K. WIDOMSKI**

**Małgorzata IWANEK**

**Ireneusz KRUKOWSKI**

**Iwona LONKWIC**

Lublin University of Technology

## **APPLICATION OF DYNAMIC GENERATION COST FINANCIAL ANALYSIS METHOD TO DESIGNING OF SANITARY SANITATION SYSTEMS IN RURAL SETTLEMENTS**

Several problems encountered during rural sanitation designing are caused by: low population density, spatially dispersed development, low volume of discharged sewage, high inequality of outflow and limited financial resources of rural communities. Thus, the financial and technical analysis conducted during concept designing becomes required. Recently, in connection to investments co-financing by EU funds, the method of financial analysis, Dynamic Generation Cost (DGC) has gained the growing popularity. This paper presents the DGC method as a manner of investments financial assessment, its advantages and disadvantages as well as the attempt of its practical application in obtaining the optimal environmental effect.

### **1. Introduction**

Sustainable development as a multidimensional concept presents three major priorities: ecological sustainability, economic development and social justice, both among the subsequential generations and inside one generation [19]. The social justice among subsequential generations means meeting the needs of the present generation without the compromising the ability of future generations to meet their own needs [22]. The above means first of all: production and delivery of drinking water and conduction of treatment of sewage, thus ensuring the basic needs of population as vital needs of a biological society, and limiting the degeneration of environment as securing the societies form the current and future risks [10, 11]. The degradation of environment leading to pollution of available aquifers reflects in limiting the accessibility of water sources for current and future generations. The limited water resources are not only dependant to natural

precipitation or surface and ground retention but also to the pollution by products of human domestic, agrarian or industrial activities [6].

Meanwhile, the current data presented by Polish Central Statistical Office concerning the development of centralized sanitation in rural parts of Poland show that only 24.4% of rural communities populations, by the end of 2008, had access to centralized sanitation systems. The total length of sanitation systems constructed in Polish countryside was at the end of 2008 equal to 37 011.1 km and transporting  $114\,154.4 \text{ dam}^3 \text{ year}^{-1}$  of wastewater generated by population of 3 047 160 people. The sewages were transferred to 1815 municipal wastewater treatment plants of total capacity 4 302 516 RLM. The density of sanitation network in countryside, equal to 18.6 km versus  $100 \text{ km}^2$ , in comparison to water supply network density 74.3 km vs.  $100 \text{ km}^2$  may be described as insufficient, however one may note the positive changes since 1990 [2].

The rest of Poland's rural population uses decentralized methods of wastewater transport and treatment covering individual drainage sewage treatment plants, septic tanks of uncontrolled sealing quality and ordinary infiltration tanks. The risk for local surface water, groundwater and soil environment is obvious – e.g. values of well water pollution indicators reported by Jaszczynski et al. (2006) [3]. Thus, sustainable development of rural areas requires sustainable wastewater management [5, 24]. Development of centralized sanitation systems may also improve the economic situation and quality of life of rural populations by increased productivity, development of local trade and services, tourism or industry – the basic Sustainable Development Indicators (SDI) [4, 8, 10, 11].

Yet, development of sanitary wastewater systems in rural settlements encounters many problems resulting from: low population density, spatially dispersed development and, finally, limited financial resources of rural communities. According to the limited financial resources of Polish countryside its modernization should be supported by EU co-financing funds [4]. Then, economic analyses of conceptual designs required by the implementing institutions of EU's grants become necessary. Economic assessment was also described as one of main factors of sustainable water and wastewater management [10, 11].

There are several different methods of financial analyses applied to designing of water and wastewater systems, the most popular groups of methods are [21, 23]: Cost – Effectiveness Analyses (CEA), Cost – Benefits Analysis (CBA) and Multigoal Analysis.

The Dynamic Generation Cost is a method concerning costs and effectiveness of the investments (CEA). It was developed and applied in co-financing of environmental investments by German Bank KfW [9, 15]. It was also used by Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) funds as a standard tool. Then, the DGC method was adopted in Poland and advised as a main tool of economic effectiveness analyses by Polish Ministry of Regional Development [9]. Nowa-

days its application to feasibility studies is required by most of Polish implementing institutions of EU funds (e.g. [7, 13, 14, 16, 25]).

The DGC method is based on comparison of total discounted costs (*DCT*) of investment and its discounted revenues (incomes – *DR*). This means that total discounted value of incomes higher, or at least equal, to the discounted costs of the investments is required to ensure profitability of the investment.

$$DR = DTC \quad (1)$$

The total discounted costs of investment may be calculated as follows:

$$DTC = \sum_{t=0}^{t=n} \frac{IC_t + EC_t}{(1+i)^t} \quad (2)$$

where:  $IC_t$  – investment cost in given year,  $EC_t$  – exploitation cost in given year,  $t$  – year of investment operational time from 0 to  $n$ , the last year of investment activity,  $i$  – discount rate.

The discounted revenues of the investments cover profits obtained by the ecological effect. Its price needs to be assumed as constant during the whole period of analysis:

$$DR = p_{EE} \sum_{t=0}^{t=n} \frac{EE_t}{(1+i)^t} \quad (3)$$

where:  $p_{EE}$  – price of ecological effect unit,  $EE_t$  – ecological effect in given year.

Thus, the following equation (2) and (3):

$$\sum_{t=0}^{t=n} \frac{IC_t + EC_t}{(1+i)^t} = p_{EE} \sum_{t=0}^{t=n} \frac{EE_t}{(1+i)^t} \quad (4)$$

makes possible the definition of Dynamic Generation Cost (DGC):

$$DGC = p_{EE} = \frac{\sum_{t=0}^{t=n} \frac{IC_t + EC_t}{(1+i)^t}}{\sum_{t=0}^{t=n} \frac{EE_t}{(1+i)^t}} \quad (5)$$

The above formula (5) is true when the time of analysis is equal to the time of investment operation. In the other case, the sum of discounted costs should be decreased or increased by the discounted remaining value.

The DGC is thus equal to the price allowing to obtain the discounted revenues equal to the discounted costs so DGC reflects the technical cost of ecological effect unit. In case of our studies covering sewerage networks the considered ecological effect may be applied as volume of transported/treated sewage, thus the unit of DGC will be PLN m<sup>-3</sup>. Implementation of DGC to investment assessment is rather easy. The rule is simple: the investment is more acceptable economically when we get the lower value of DGC [7, 13, 14, 16, 25].

Calculation of DGC requires the following data: investment and exploitation costs, ecological effect (e.g. volume of supplied drinking water, transported wastewater, deposited municipal solid wastes), investment's time horizon and discount rate.

The cost analysis based on DGC method covers the whole period of investment operation so application of the different values of investment and exploitation costs as well as ecological effect and generated incomes, in following years are possible. The method is based on discounted costs so, the changes in "money value" is reflected in the analysis. Thus, DGC method is easily intelligible for designers, decision makers and authorities or representatives of local societies because it shows the technical costs of investments presented in the popular, easily understandable units which may be applied to decision making during the conceptual stage of technical designing.

But one need to remember that DGC does not reflect the actual price of service (water supply, sewage treatment, solid waste disposal) and should not be used in assessment of investments' productivity. Moreover DGC method does not reflect many technical and technological characteristics of investments assuring the required ecological effect, e.g. the hydraulic conditions of transported media flow and the reliability characteristics of designed systems.

This paper presents the attempt of practical application of DGC method to designing process of sanitary system for rural settlement in Poland. Four variants of possible technical solutions of sanitation development resulting in achieving the same ecological effect were considered.

## **2. Materials and methods**

### **Object description**

The rural settlement Tereszyn, Konopnica, Lubelskie voivodeship, deprived of any type of sanitation system was selected as a subject of our study. Tereszyn is located at Równina Bełżycka (Bełżyce Plain). The ground elevation along the trace of studied sanitation variants was between 223,00 m and 236,00 m above sea level. Groundwater surface was observed between 5,1 m and 7,5 m below the ground level and freezing depth was assumed as 1.0 m (3<sup>rd</sup> climatic zone)

[12]. Soil cover in the region is consisting of sandy clay and sand of different composition, thus appropriate to engineering investments.

Our study covered 48 households and one stone – cutting facility. The total population of rural settlement considered in our study was equal to 200 people.

### Designing and economic analysis assumptions

The following assumptions were adopted in our study [17]: population: 200; number of employees in stone facility: 20; unit volume of household sanitary sewage:  $160 \text{ dm}^3 \text{ day}^{-1} \text{ person}^{-1}$ ; unit volume of stone-cutting facility sanitary sewage:  $60 \text{ dm}^3 \text{ day}^{-1} \text{ person}^{-1}$ ; daily inequality factor  $N_d = 2.0$ ; and hourly inequality factor  $N_h = 4.0$ .

The maximum daily and hourly volume of sanitary sewage generated in the region covered by our project was equal to, respectively,  $64 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$  and  $3,69 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  (including sewage generated in services facility and accidental water).

Four different exemplary variants of centralized and decentralized sanitary wastewater system in Tereszyn were developed (see also Tab. 1):

- variant I – gravitational sanitation system equipped with pumping station transporting wastewater to existing sanitation system and wastewater treatment plant in Marynin capable enough to treat sewages inflowing through new system of sanitation,
- variant II – mixed, gravitational and pressured sanitary wastewater system, equipped with 5 household pumping stations and two stations directing sewage to existing sanitation system and wastewater treatment plant in Marynin,
- variant III – mixed, gravitational and pressured sanitary wastewater system, equipped with 5 household and one network pumping stations, additionally supported by local container WWTP of capacity  $RLM = 250$  – treated wastewater are to be discharged to soil through infiltration drainage,
- variant IV – 48 local infiltrational wastewater treatment plants based on  $2 \text{ m}^3$  volume of septic reactor-tank and 48 m of drainage pipes length, supplied by household pumping systems required by spatial layout of the settlement (distances of drainage to buildings, wells, septic tankst etc.) under Polish standards [18, 20]; according to the limited time of operation and domestic WWTPs sellers' suggestions, drainage pipelines and gravel bed renovation were assumed after each 10 years (the lifespan of all variants needs to be the same to successful application of DGC method), sanitary waste management in stone-cutting facility was obtained by a single septic tank.

Local terrain configuration excluded traditional, conventional system of sanitary wastewater network, based solely on gravitational movement of trans-

ported media. In development of all considered variants the actual and up-to-date materials and technological solutions were adopted – polymer materials were selected for designed sanitary sewage and drainage pipes, revision and junction chambers, septic tanks etc.; automatic control of any pumping devices etc. The precise details of assumed conceptual variants of sanitation system in Tereszyn are presented in Tab. 1.

Table 1. Characteristics of studied variants of rural sanitation

Variant	Gravitational pipes	Pressure pipes	Network pumping stations	Household pumping stations	Capacity of WWTPs	Drainage pipes
I	2100 m PVC-U DN200 and DN250	220 m PE100 DN125	1	0	0	0
II	1800 m PVC-U DN200 and DN250	550 m PE100 DN40 and DN50	2	5	0	0
III	1800 m PVC-U DN200 and DN250	330 m PE100 DN40 and DN50	2	5	1 RLM = 250	2200 m
IV	849 m PVC-U DN110 and DN160	2666 m PE100 DN 50	–	48	48 RLM=192	2304 m

The economic factors, necessary to conduct the DGC analyses for all studied variants covered: investments costs (materials, equipments and manpower – investments in all variants are assumed to be constructed during the same duration of time, except required regular renovation of wastewater drainage pipes in Variant IV), yearly exploitation costs (electric energy, renovation services, technical management and control, screenings removal and environmental fee), operational period of the investment and discount rate. The economic data concerning exploitation costs were estimated according to public financial information published by rural communities of Lubelskie voivodeship. The assumed data applied to our studies are presented in Tab. 2.

Table 2. Assumed values for economic calculations

Economic factor	Variant I	Variant II	Variant III	Variant IV
Total investment costs [PLN]	936420	952114	1580421	2708546
Average exploitation cost per year [PLN]	22821	28183	48483	25178
Lifespan of the investment [yr]	30			
Discount rate [%]	5			
Ecological effect [ $\text{m}^3 \cdot \text{yr}^{-1}$ ]	68 640			



### 3. Results and discussion

The results of calculations, presented in Tab. 3 show that, according to recent guidelines (e.g. [7, 13, 14, 16, 25]), Variant I should be selected because of its lowest value of DGC factor.

Table 3. Results of DGC calculation for each studied variant

Variant	DGC [PLN m <sup>-3</sup> ]
I	18,42
II	20,11
III	28,16
IV	34,44

The strict application of the DGC lowest value may in some cases support the simplest systems of wastewater management in rural conditions. The lowest value of DGC in our studies was observed for the simplest gravitational sanitation system equipped in one sewage pumping station. However, we also observed the high DGC value for the decentralized system based on individual treatment tanks and sewage drainage. In this case, the achieved level of DGC value depends on increased investment costs caused by the necessity to sustain the investment in operation – the renovation of drainage pipes and gravel bed were required after at least each 10 years and energy costs of pumping sewage [1].

It's visible that the more sophisticated proposed system is, the highest investment and operation costs are (resulting from materials, equipment, workload and power consumption). Thus, the obtained value of DGC for the constant value of ecological effect and life span of the investment, in comparison to conventional sanitation systems or local decentralized investments, according to actual EU co-financing standards and requirements would not favor unconventional sanitation system or decentralized location of WWTPs. DGC based analyses, unsupported by technical and reliability studies, prefer the cheapest solutions giving the same ecological effect regardless of technologies applied and reliability assured. One may easily state, basing on our studies, that the gravitational system will always obtain lower value of DGC than unconventional designs, modern, sophisticated systems offering higher flexibility, clear and proven resilience to daily and hourly variations of generated sewage inflow and strongly better hydraulic conditions of sewage flow.

#### 4. Summary

The Dynamic Generation Cost was presented in our study. According to strict requirements of feasibility studies composition for EU's FP7 co-financing of investments in Poland, DGC method is being more and more popular. Its main advantages are reflecting the whole period of investment operation life-span, investment and exploitation costs for the whole period of analysis and presenting the easily understandable discounted cost of investment's ecological effect. These make it easily adopted for governmental and non-governmental decision makers, representatives and authorities even at the lowest level (i.e. rural community). On the other side, this method shows some serious disadvantages – the method considers only the cost efficiency of the investments except for any other important technical feature applied to achieve the given ecological effect. For instance our case study showed that the hydraulic conditions of sewage flow, self-purification velocity and system reliability are not considered in case of sanitary sanitation systems. The DCG method applied into the feasibility studies of investments co-financed by EU grants may, in certain situations [7, 13, 14, 16, 25], favors the simplest and cheapest solutions without any reference to their technological and technical abilities and characteristics. In our opinion application of DGC method to financial analyses in designing process and feasibility studies of co-financing applications should be included into multi variant analyses covering also, at least, reliability and technical studies. Otherwise, the implementation of technical progress and advanced technical solutions may be difficult as not supported by the decisional process.

#### Bibliography

1. Dawidowicz J., Szeroki A.: *Poradnik Kanalizacja ciśnieniowa w systemie Wilo-Emu*, 2008.
2. Górz B., Kurek W.: Variations in technical infrastructure and private economic activity in the rural areas of Southern Poland, *GeoJournal*, vol. 46, 1999, s. 231-242.
3. Jaszczyński J., Sapek A., Chrzanowski S.: Wskaźniki chemiczne wody do picia z ujęć własnych w gospodarstwach wiejskich w otulinie Biebrzańskiego Parku Narodowego, *Woda – Środowisko – Obszary Wiejskie*, vol. 18, nr 6, z. 2, 2006, s. 129-142.
4. Kärman E.: Strategies towards sustainable wastewater management, *Urban Water*, vol. 3, 2001, s. 63-72.
5. Kłodziński M.: Czynniki i bariery dywersyfikacji gospodarczej obszarów wiejskich w Polsce, *Woda – Środowisko – Obszary Wiejskie*, vol. 12, nr 4, z. 2b, 2004, s. 21-36.
6. Mariolakos I.: Water resources management in the framework of sustainable development, *Desalination*, vol. 213, 2007, s. 147-151.
7. *Metodologia opracowania studium wykonalności – analiza ekonomiczno-finansowa na potrzeby Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Dolnoślą-*

- skiego 2007-2013, Departament Regionalnego Programu Operacyjnego, Urząd Marszałkowski Województwa Dolnośląskiego, Wrocław 2008.
8. Munitlak Ivanovic O.D., Golusin M.T., Dodic S.N., Dodic J.M.: Perspectives of sustainable development in countries of Southeastern Europe, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, 2009, s. 2079-2087.
  9. Narodowe Strategiczne Ramy Odniesienia 2007-2013. Wytyczne w zakresie wybranych zagadnień związanych z przygotowaniem projektów inwestycyjnych, w tym projektów generujących dochód, Minister Rozwoju Regionalnego, MRR/H/14(1)09/2007.
  10. Palme U., Lundin M., Tillman A.M., Molander S.: Sustainable development indicators for wastewater systems – researchers and indicator users in a co-operative case study, *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 43, 2005, s. 293-311.
  11. Palme U., Tillman A.M.: Sustainable development indicators: how are they used in Swedish water utilities, *Journal of Cleaner Production*, vol. 16, 2008, s. 1346-1357.
  12. PN-EN 1997-1:2008: Projektowanie geotechniczne. Część 1: Zasady ogólne.
  13. Program Regionalny Narodowa Strategia Spójności. Wytyczne do sporządzenia Studium Wykonalności dla projektów realizowanych w ramach Wielkopolskiego Regionalnego Programu Operacyjnego na lata 2007-2013: Priorytet III Środowisko przyrodnicze – Działanie, Gospodarka wodno-ściekowa, Zarząd Województwa Wielkopolskiego, Poznań 2008.
  14. Program Regionalny Narodowa Strategia Spójności. Wytyczne. Projekty dotyczące infrastruktury wodno-ściekowej, Urząd Marszałkowski Województwa Podkarpackiego, Rzeszów 2008.
  15. Rączka J.: Analiza efektywności kosztowej w oparciu o wskaźnik dynamicznego kosztu jednostkowego. Transform advice programme – Investment in environmental infrastructure in Poland, Warszawa 2002.
  16. Regionalny Program Operacyjny Województwa Lubelskiego 2007-2013. Wytyczne tematyczne do studiów wykonalności dla projektów w ramach RPO województwa lubelskiego w zakresie ochrony przyrody, Urząd Marszałkowski Województwa Lubelskiego w Lublinie, Departament Strategii i Rozwoju Regionalnego, Lublin 2007.
  17. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 14 stycznia 2002 r. w sprawie określenia przeciętnych norm zużycia wody, (Dz.U. Nr 72, poz. 747 z dnia 31 stycznia 2002 r.).
  18. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 12 kwietnia 2002 r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (Dz.U. Nr 75, poz. 690 z dnia 15 czerwca 2002 r.).
  19. Sarzała D.: Sustainable development jako alternatywa koncepcyjna rozwoju cywilizacyjnego, [w:] Filozoficzne i społeczne uwarunkowania zrównoważonego rozwoju, A. Pawłowski (ed.), *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, vol. 16, 2003, s. 83-98.
  20. Ustawa z dnia 7 lipca 1994 Prawo budowlane (tekst jednolity), (Dz.U. z 2003 r. Nr 207, poz. 2016 z późn. zm.).
  21. Ward F.A.: Economics in integrated water management, *Environmental Modelling & Software*, vol. 24, 2009, s. 948-958.
  22. WCED our common future, World Commission of Environment and Development Oxford University Press, Oxford 1987.

23. Weimer D., Vinning A.: Policy analysis: concepts and practice, Prentice Hall, Englewood Cliffs 1989.
24. Wierzbicki K., Krajweski K.: Kierunki rozwoju infrastruktury technicznej obszarów wiejskich w Polsce, Woda – Środowisko – Obszary Wiejskie, vol. 12, nr 4, z. 2b, 2004, s. 9-20.
25. Wytyczne do przygotowania inwestycji w zakresie środowiska współfinansowanych przez Fundusz Spójności i Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego w latach 2007-2013, Ministerstwo Rozwoju Regionalnego, Warszawa 2009.

## **ZASTOSOWANIE METODY ANALIZY FINANSOWEJ DYNAMIC GENERATION COST W PROJEKTOWANIU KANALIZACJI SANITARNEJ DLA WIEJSKICH JEDNOSTEK OSADNICZYCH**

### **Streszczenie**

Podstawowe problemy pojawiające się na etapie projektowania kanalizacji sanitarnej w wiejskich jednostkach osadniczych związane są z małą gęstością zaludnienia, dużymi odległościami pomiędzy obsługiwanymi obiektami, niewielką ilością odprowadzanych ścieków i dużą nierównomiernością ich dopływu oraz ograniczonymi środkami finansowymi gmin będących inwestorami. Dlatego też uzasadnione jest przeprowadzenie analizy techniczno-ekonomicznej poszczególnych rozwiązań na etapie projektowania. Obecnie, w związku ze współfinansowaniem inwestycji przez UE, coraz częstsze zastosowanie w przeprowadzaniu tego typu analiz ma metoda Dynamic Generation Cost (DGC). W niniejszej pracy przedstawiono metodę DGC jako sposób finansowego oszacowania kosztów inwestycji, zaprezentowano wady i zalety tej metody oraz podjęto próbę praktycznego jej wykorzystania w projektowaniu kanalizacji sanitarnej w wiejskiej jednostce osadniczej w celu uzyskania optymalnego pod względem środowiskowym rozwiązania.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*