

**ZESZYTY NAUKOWE
UNIWERSYTETU ZIELONOGÓRSKIEGO
NR 141**

INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – 21

ZIELONA GÓRA • 2011

REDAKCJA ZESZYTU NAUKOWEGO:

dr hab. inż. Andrzej Greinert, prof. nadzw. (*Redaktor Naczelny*)

Redaktorzy tematyczni:

prof. dr hab. inż. Andrzej Jędrzak

dr hab. Urszula Kołodziejczyk, prof. nadzw.

dr hab. Zofia Sadecka, prof. nadzw.

dr hab. Marlena Piontek, prof. nadzw.

dr hab. Zygmunt Lipnicki, prof. nadzw.

RADA WYDAWNICZA:

dr hab. Krzysztof Urbanowski, prof. UZ (*Przewodniczący*),

mgr Ryszard Błażyński (*Sekretarz*),

Członkowie: prof. zw. dr hab. inż. Marian Adamski; dr Rafał Ciesielski;

dr hab. inż. Michał Drab, prof. UZ; prof. zw. dr hab., Andrzej Maciejewski;

dr hab. inż. Maria Fic, prof. UZ; prof. zw. dr hab. Beata Gabryś;

dr hab. Bohdan Halczak, prof. UZ; prof. zw. dr hab. Janusz Matkowski;

dr hab. inż. Anna Walicka, prof. UZ; dr hab. Zdzisław Wołek, prof. UZ

Wydano za zgodą J.M. Rektora Uniwersytetu Zielonogórskiego

ISSN 1895-7323

Skład komputerowy: dr hab. inż. Andrzej Greinert, prof. nadzw.

SPIS TREŚCI

Monika Gałwa-Widera, Marcin Milczarek, Mariusz Kowalczyk – Możliwości przyrodniczego wykorzystania osadów z przemysłu mleczarskiego.....	4
Zofia Sadecka, Sylwia Myszograj – Realizacja Krajowego Programu Oczyszczania Ścieków na przykładzie wybranych gmin	15
Andrzej Greinert, Sebastian Fórmanowicz – Ścieżki rowerowe jako element przestrzeni miejskiej – główne problemy lokalizacji i konstrukcji	27
Aleksandra Sieciechowicz – Osady ściekowe na plantacji wierzby energetycznej.....	41
Dariusz Zdebik, Marcin Głodniok – Badania podatności ścieków na rozkład biologiczny na przykładzie oczyszczalni pracującej w technologii sekwencyjno-przepływowej	53
Monika Suchowska-Kisielewicz – Rola tlenowego rozkładu odpadów przed ich składowaniem w przebiegu procesów zachodzących na składowiskach	65
Magdalena Kaszubowska, Joanna Majtacz, Jacek Mąkinia, Krzysztof Czerwionka, Eliza Kulbat – Badania kinetyczne procesu denitryfikacji z dawkowaniem zewnętrznego źródła węgla z postaci produktów odpadowych z produkcji alkoholu.....	78
Marzena Smol, Maria Włodarczyk-Makula – Możliwości usuwania WWA ze ścieków w procesach fizyczno-chemicznych.....	87
Mariusz Kowalczyk, Tomasz Kamizela, Kamila Parkitna, Marcin Milczarek – Zastosowanie reakcji Fentona w technologii osadów ściekowych.....	98
Zofia Sadecka, Ewelina Płuciennik-Koropczuk, Aleksandra Sieciechowicz – Modele biokinetyczne ASM.....	113
Izabela Krupińska – Koagulanty wstępnie zhydrolizowane.....	126
Ireneusz Nowogoński – Przelewy burzowe – kluczowe elementy sieci kanalizacyjnej miasta Głogowa	137

**MONIKA GAŁWA-WIDERA, MARCIN MILCZAREK,
MARIUSZ KOWALCZYK***

MOŻLIWOŚCI PRZYRODNICZEGO WYKORZYSTANIA OSADÓW Z PRZEMYSŁU MLECZARSKIEGO

Streszczenie

Artykuł zawiera wyniki badań prowadzonych w Instytucie Inżynierii Środowiska Politechniki Częstochowskiej dotyczących możliwości kompostowania osadów ściekowych komunalnych i z przemysłu mleczarskiego z innymi substratami z utrzymaniem jakości pozwalającej na rolnicze wykorzystanie otrzymanego produktu. Przeprowadzono dwa eksperymenty, gdzie udział osadów przemysłowych wynosił 10% a udział osadów komunalnych 20 i 35%, pozostały udział stanowiły dodatki materiału strukturotwórczego w postaci trocin oraz odpady zielone. Proces prowadzono przez 30 dni w skali laboratoryjnej. Spadek C/N wskazuje, że proces kompostowania prowadzony był poprawnie jednak nie osiągnął wystarczająco niskich wartości i wymagana jest dalsza stabilizacja produktów. Stwierdzono, że osiągnięty poziom temperatury był wystarczający do pełnej higienizacji uzyskanych kompostów. Wstępne badania wskazują na słuszność stosowania procesu kompostowania jako metody na zagospodarowanie osadów ściekowych i zawrótzenie cennych substancji organicznych w nich zawartych do środowiska.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, kompost, kompostowanie

WPROWADZENIE

Osady ściekowe powstają w oczyszczalniach ścieków jako specyficzny odpad procesów oczyszczania ścieków. Dotąd najczęściej trafiały na składowiska, lub do środowiska w postaci ustabilizowanej (np. po stabilizacji tlenowej, bez-tlenowej lub stabilizacji wapnem). Zawsze jednak stanowią dość istotny problem techniczny ze względu na duże uwodnienie i masę oraz niebezpieczeństwo sanitarne. Najnowsze przepisy wymuszają na wytwórcach (oczyszczalniach)

* Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska

zmianę tych niekorzystnych właściwości. Osady ściekowe są coraz częściej używane do użytkowania terenów rolniczych i leśnych oraz do rekultywacji terenów zdewastowanych. Obok zawartości materii organicznej, osady ściekowe zawierają wiele związków i pierwiastków koniecznych do wzrostu i rozwoju roślin oraz mikroorganizmów. Czynnikiem ograniczającym stosowanie osadów do użytkowania i rekultywacji gleb, jest wysoka zawartość metali ciężkich jak również obecność szeregu organizmów niebezpiecznych dla człowieka i środowiska. Skład chemiczny osadów ściekowych jest bardzo zmienny i zależy od wielu czynników między innymi od rodzaju oczyszczanych ścieków oraz stosowanych procesów ich oczyszczania. Udział ścieków przemysłowych w ściekach komunalnych oraz charakter tych ścieków może mieć decydujący wpływ na jakość powstających osadów ściekowych. Azot w osadach występuje w dużej ilości w postaci związków łatwo przyswajanych, które stanowią od 30 do 50% zawartości całkowitej tego składnika. Są to główne połączenia amonowe. Pozostała część azotu zawarta jest w połączeniach organicznych. Ilość substancji organicznej w osadach ściekowych waha się do 22,5 do 60,8% w suchej masie, przy średniej zawartości 45%. Zawartość makro- i mikroelementów w osadach jest bardzo zmienna [Bień 2007]. Wysoka zawartość azotu, fosforu, magnezu w osadach ściekowych stwierdzona przez wielu autorów [Manczarski 2007] może wpływać na bilans składników pokarmowych roślin w układzie: gleba-roślina, przyczyniając się do pełnego, względnie częściowego zaspokojenia potrzeb nawozowych roślin na składniki pokarmowe, głównie azot i fosfor [Sidelko 2005]. Wykorzystanie wartości nawozowej osadów ściekowych ma ogromne znaczenie w przypadku ochrony środowiska. Intensywny rozwój gospodarczy spowodował wzrost ilości ścieków przemysłowych i komunalnych [Jędrzak 2007, Schegiel 2004]. W rolnictwie nie mogą być stosowane osady zawierające substancje toksyczne, szkodliwe dla człowieka, które akumulują się w glebie i w roślinach, które zawierają bakterie chorobotwórcze, metale ciężkie, wirusy, jaja pasożytów. Najbardziej przydatne są osady ściekowe przemysłu spożywczego i rolnego, bytowo-gospodarcze. Istotnym elementem oceny przydatności osadów ściekowych jako nawozu organicznego jest porównanie działania nawozowego tej substancji z innymi nawozami organicznymi. Doświadczenia porównawcze osadów ściekowych z obornikiem wykazują, że właściwości nawozowe osadów są porównywalne z działaniem obornika, a czasem nawet większe.

Jednym z możliwych rozwiązań problemu z zagospodarowaniem osadów ściekowych są instalacje do przeróbki osadów ściekowych na nawóz organiczno-wapniowy [Bień 2007, RMRiRW 2001]. Osady ściekowe o uwodnieniu 70-85% nie zawierające metali ciężkich w ilościach przekraczających dopuszczalne poziomy, podaje się do mieszalnika łopatkowego. Równocześnie do tego mieszalnika dozuje się wapno palone w ilościach niezbędnych do higienizacji osadów. Dokładnie wymieszane wszystkie komponenty opuszczają mieszalnik

w postaci zgrudkowanej (granulatu) o uziarnieniu 4,10 mm. Świeży produkt po mieszalniku powinien przez kilka godzin leżakować w pryzmie. W czasie leżakowania, w utworzonej mieszaninie przebiega proces higienizacji (niszczenia patogenów) głównie pod wpływem podwyższonej temperatury i pH. Po okresie leżakowania produkt ma postać sypkiego, zgrudkowanego materiału – wygodnego w stosowaniu nawozu. Surowce stosowane w procesie to: osady ściekowe, różne gatunki wapna odpadowego, rozdrobnione bioodpady, pyliste wapno palone oraz czynnik higienizujący. Produkt końcowy jest nawozem organiczno-wapniowym służącym do odkwaszenia gleb, poprawiającym strukturę gleb, a także dostarczającym roślinom niezbędnych składników odżywczych w ilościach porównywalnych z innymi nawozami organicznymi typu: obornik, gnojowica, kompost itp. Jest całkowicie bezpieczny sanitarnie. W okresach martwych rolniczo może być przechowywany (pod wiatą) bez pogorszenia jego właściwości użytkowych. Technologia pozwala przetwarzać uciążliwe osady ściekowe na przydatny w rolnictwie nawóz.

TECHNOLOGIA PRYZMOWEGO KOMPOSTOWANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Jedną z metod stosowanych do unieszkodliwiania osadów ściekowych jest, technologia pryzmowego kompostowania osadów ściekowych. Głównym elementem technologii kompostowania osadów ściekowych jest bakteryjno-enzymatyczny preparat. Jest to biopreparat przeznaczony do rozkładu różnego rodzaju biomasy odpadów. Powoduje szybkie uruchomienie procesów biodegradacji związków organicznych i w zależności od warunków technicznych prowadzenia procesu dalszy sprawny, kontrolowany ich przebieg. Preparat stosowany jest: na składowiskach odpadów w celu przyspieszenia rozkładu części organicznej, zwiększenia produkcji biogazu, wydłużenia czasu eksploatacji składowiska; do kompostowania odpadów komunalnych metodą kontenerową, pryzmową; do kompostowania odpadów domowych, do kompostowania osadów ściekowych. Technologia kompostowania pryzmowego prowadzi do: higienizacji, skrócenia czasu prowadzenia procesu, eliminacji zapachów, uzyskania kompostu wysokiej jakości.

BADANIA MODELOWE. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Badania prowadzono przy użyciu osadów komunalnych z oczyszczalni ścieków WARTA w Częstochowie i osadów pochodzących z przemysłu mleczarskiego. Do badań wykorzystano osady ściekowe ustabilizowane i odwodnione mechanicznie na prasach. Odpady zielone (trawa z terenów zieleni miejskiej)

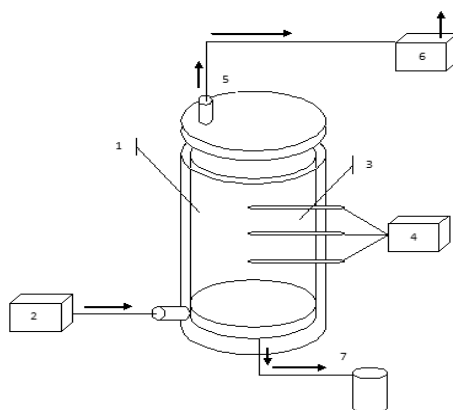
stanowiły uzupełnienie zawartości węgla organicznego, azotu i fosforu. Jako materiał strukturotwórczy wykorzystano trociny.

Poszczególne oznaczenia składu fizyczno-chemicznego przeprowadzono według polskich norm:

- straty przy prażeniu – według normy PN – EN 12879,
- sucha pozostałość i zawartości wody – według normy PN – EN 12880,
- azotu ogólnego – według normy PN – EN 13342 (metodą Kjeldahla),
- fosfor ogólny – według normy PN – EN 14672,
- oznaczanie pH – według normy PN – EN 12176,
- węgiel organiczny – na automatycznym urządzeniu TOC Analytik Jena Multi N/C 2100,
- metale ciężkie i alkaliczne metodą chromatografii gazowej na atomowym spektrometrze emisyjnym z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ICP-AES.

Opis stanowiska badawczego

Badania prowadzono w laboratoryjnym bioreaktorze do kompostowania o objętości 45 dm³, wyposażonym w system czujników, umożliwiający monitoring procesu oraz pompę ssąco-tłoczącą pracującą z wydajnością 60 dm³/h (rys. 1).



1- izolowana komora stabilizacji, 2 - regulator natężenia przepływu, 3 – system pomiaru temperatury,
4 - zbiornik, 5 - kolumna osuszająca, 6 - miernik przepływu, 7 - system pomiarowy gazów.

1 –composting reactor, 2-aeration pump and regulating valve of the aeration intensity, 3 - temperature sensors, 4 – temperature control system, 5 – gas removal system, 6 – gas analyzer, 7 – lechate removal system

Rys. 1. Schemat bioreaktora do kompostowania z systemem pomiarowym

Fig. 1. Chart bioreactor composting system of measurement

Analiza bakteriologiczna

Dla oceny sanitarnej przeprowadzono następujące badania mikrobiologiczne substratów i produktów procesu:

- liczbę bakterii psychrofilowych i termofilowych metodą płytkową Kocha,
- liczbą żywych jaj helmitów wg PN-Z-19000-4:2001,
- obecność *Salmonella s.p.* wg PN-ISO 6579:1998,
- miano *E.Coli* wg PN-75/C-04615.05.

WYNIKI BADAŃ I ICH INTERPRETACJA

Procesowi kompostowania poddano substrat składający się z mieszaniny przemysłowych osadów ściekowych z przemysłu mleczarskiego z komunalnymi osadami ściekowymi. Odpady przemysłowe stanowiły 10% mieszaniny, zmieniono natomiast udział osadów komunalnych i odpadów zielonych. Skład mieszaniny poddanej procesowi stabilizacji przedstawiono w tabeli 1. Proces kompostowania prowadzono przez okres jednego miesiąca.

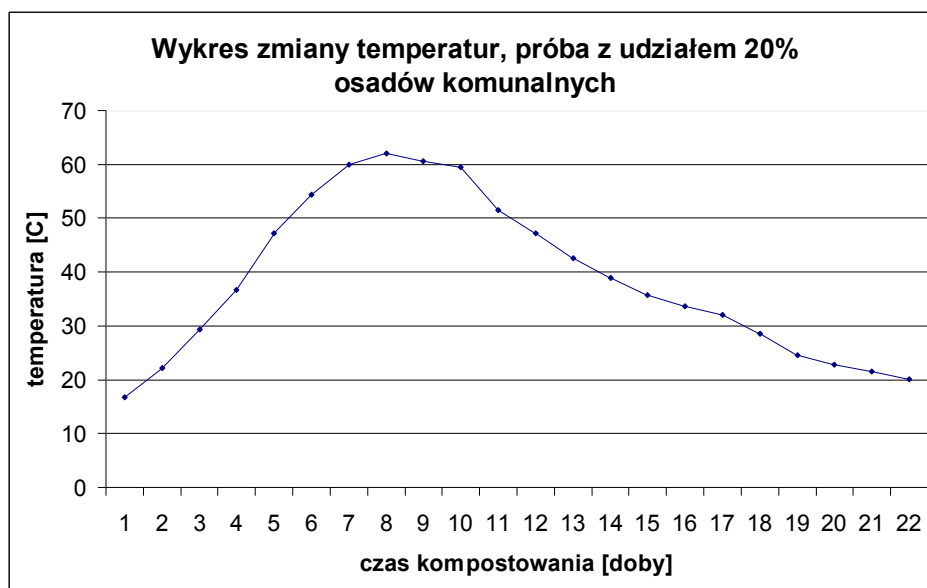
Tab. 1. Skład wsadu do kompostowania

Tab. 1. The composition of the charge for composting

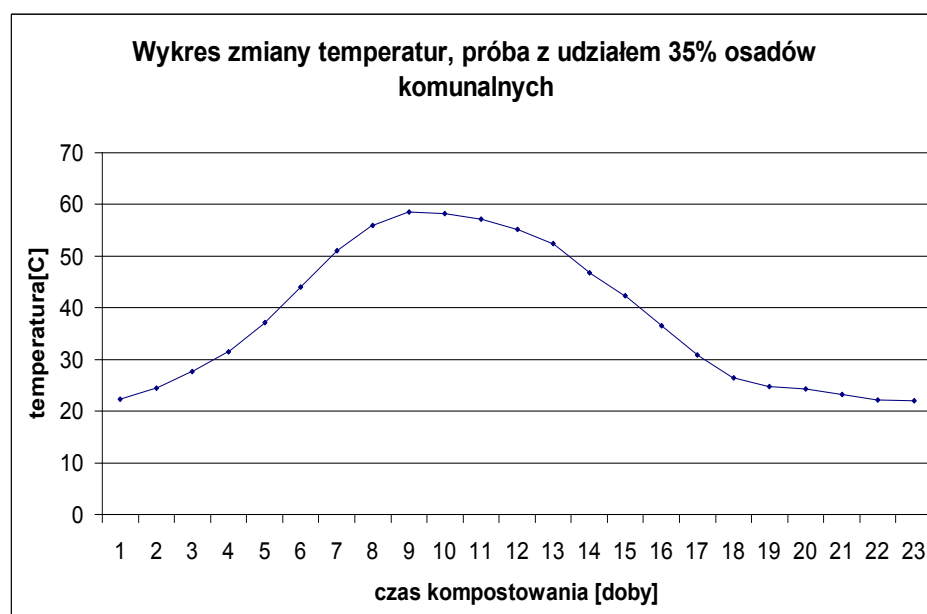
Nr próby	Udział osadów komunalnych %	Udział osadów przemysłowych %	Udział odpadów zielonych %	Udział materiału strukturotwórczego %
I	20	10	65	10
II	35	10	44	10

Zmiany temperatur kompostu I i II w czasie eksperymentu przedstawiono na rys. 2 i 3.

W obu przypadkach zaobserwowano szybki wzrost temperatury w pierwszych dobach trwania procesu. Maksymalną temperaturę kompostowania uzyskano w dziewiątej dobie procesu. W przypadku kompostu I najwyższa temperatura wynosiła 61°C, natomiast dla kompostu II – 59°C. W kolejnych dobach następował systematyczny spadek temperatury, aż do ustabilizowania się jej na poziomie ok. 20°C w dwudziestej dobie procesu.



Rys. 2. Rozkład temperatur w czasie procesu kompostowania próby nr I
Fig. 2. The distribution of temperatures during the composting process, the sample II



Rys. 3. Rozkład temperatur w czasie procesu kompostowania próby nr II
Fig. 3. The distribution of temperatures during the composting process, the sample II

Zawartość metali ciężkich

W osadach jak i w mieszaninie poddawanej stabilizacji określono zawartość metali ciężkich. W osadach stężenie metali jest dość wysokie, dodatkowo zielone części roślin mogą również akumulować metale. Dlatego też istotny jest wybór miejsca pobrania odpadów zielonych. Wyniki badań zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych, oraz w uzyskanych kompostach przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Zawartość metali ciężkich
Tab. 2. The content of heavy metals

metal	Jednostka	Osady przemysłowe	Osady komunalne	Kompost I	Kompost II
Pb	mg/kg s.m.	0,17	0,62	0,07	0,25
Cd	mg/kg s.m.	0,01	0,031	0,003	0,013
Ni	mg/kg s.m.	0,47	1,7	0,28	0,57
Cr	mg/kg s.m.	53,2	50,4	45,5	53,2
Hg	mg/kg s.m.	0,3	0,2	0,2	0,1

Z przeprowadzonych badań wynika, że zarówno kompost I jak i II spełnia wymagania określone przez Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi [2008] dla nawozów organicznych.

Parametry fizyczno-chemiczne

Substraty wykorzystane do badań i uzyskane produkty poddano analizie fizyczno-chemicznej. Badania prowadzone były głównie pod kątem zawartości związków organicznych, fosforu i azotu, oraz określenia ilorazu C/P i C/N, parametrów określających efektywność procesu oraz jakość kompostu. Oznaczono procentową zawartość suchej masy i suchej masy organicznej; parametry te świadczą o stopniu dojrzałości produktu. W tabeli 3 zestawiono wyniki badań fizyczno-chemicznych mieszaniny poddawanej procesowi kompostowania oraz uzyskanych kompostów. Wyniki wskazują, że podczas prowadzenia procesu kompostowania w obu przypadkach nastąpił spadek wilgotności kompostu w stosunku do wartości początkowej, spowodowany utratą wody poprzez parowanie. Zaobserwowano również spadek stężenia azotu, fosforu i węgla organicznego oraz zmniejszenie się wartości suchej masy organicznej.

Wartości ilorazu węgla do azotu w kompoście wskazują, że ze względu na niską zawartość azotu mineralizacja mogła być hamowana. Przedział w jakim powinien być iloraz C/N to 25/1 – 60/1. Stosunek C/P wskazuje na niską zawartość fosforu. Optimum tego parametru na początku procesu powinno wynosić C/P=100.

Tab. 3. Wyniki badań fizyczno-chemicznych
 Tab. 3. Results of physic-chemical tests

Parametr	Jednostka	Mieszana I	Kompost I	Mieszana II	Kompost II
Sucha masa	%s.m	39	57	32	43
Sucha masa organiczna	% s.m.	7,9	64	48	34
pH	-	61	7,6	8,11	7,74
Wilgotność	%	53	48	68	57
C	%sm	54	33	59	45
N	% s.m	2,96	2,87	2,9	2,72
P	% s.m	0,67	0,57	0,75	0,48
C/N	-	18,2	11,8	21,0	20,9
C/P	-	80,6	58	78,7	93,8

Badania mikrobiologiczne i parazytologiczne

Badania mikrobiologiczne prowadzono w warunkach laboratoryjnych metodą posiewów na odpowiednio spreparowanych podłożach. Badania parazytologiczne pod kątem obecności żywych jaj pasożytów prowadzone były z uwagi na udział osadów ściekowych. Uzyskane wyniki badań przedstawiono w tabeli 4. W żadnej próbce kompostu nie stwierdzono obecności żywych jaj pasożytów.

Miano *Coli* w próbce I wynosiło 0,01, a w próbce II 0,001. W obu przypadkach wykryto obecność bakterii psychrofilowych i termofilowych. Nie stwierdzono obecności bakterii *Salmonella*. Ilość żywych jaj *Ascaris* w próbie I wynosiła 63, w próbce II – 55. Liczba jaj *Trichuris* w przypadku próbki I wynosiła 67, w próbce II 52. Liczba jaj *Toxocara* w próbce I – 125, w próbce II – 120. Po procesie kompostowania uzyskano produkty, w których stwierdzono zmniejszenie się liczby bakterii psychrofilowych i termofilowych oraz nie stwierdzono obecności bakterii kałowych oraz jaj pasożytów. Higienizacja jest spowodowana wzrostem temperatury powyżej 60°C i utrzymującej się przez ok. 3 dni. Większość bakterii zostaje dezaktywowana w wysokotemperaturowym etapie procesu. Ponadto wraz z upływem czasu kompostowania maleje zawartość składników odżywczych.

Tab. 4. Wyniki analiz mikrobiologicznych i parazytologicznych
 Tab. 4 Microbiological and parasitological tests results

Parametr	Mieszana I	Kompost I	Mieszana II	Kompost II
Bakterie termofilne – ilość żywych bakterii w 1 ml próbki	$5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^3$
Bakterie psychrofilne – ilość żywych bakterii w 1 ml próbki	$7 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^3$
Miano <i>E. Coli</i>	10^{-2}	nie stwierdzono	10^{-3}	nie stwierdzono
<i>Salmonella s.p.</i>	nie stwierdzono	nie stwierdzono	nie stwierdzono	nie stwierdzono
Żywe jaja <i>Ascaris s.p.</i> [liczba jaj /kg s.m]	63	nie stwierdzono	55	nie stwierdzono
Żywe jaja <i>Toxocara s.p.</i> [liczba jaj /kg s.m]	125	nie stwierdzono	120	nie stwierdzono
Żywe jaja <i>Trichuris s.p.</i> [liczba jaj /kg s.m]	67	nie stwierdzono	52	nie stwierdzono

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące unieszkodliwiania komunalnych osadów ściekowych z dodatkiem osadów z przemysłu mleczarskiego w procesie kompostowania. Sporządzono dwie próby, które poddano procesowi kompostowania. W każdym eksperymencie udział osadów przemysłowych wynosił 10%, natomiast zmieniał się udział komunalnych osadów ściekowych w próbie I – 20%, a w próbie II – 35%. Uzyskane wyniki badań pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- Uzyskany kompost charakteryzował się zbyt wysoką wilgotnością rzędu 48-58%. Spowodowane to było niedostatecznie długim czasem leżakowania kompostu. Konieczne jest poddanie uzyskanego produktu dalszej stabilizacji.
- W badanych próbach zaobserwowano nieprawidłowy stosunek C/N i C/P świadczący o niskim stężeniu azotu i fosforu oraz konieczności uzupełnienia wsadu składnikami bogatymi w te pierwiastki. Większe zawartości tych składników zawierają osady ściekowe pochodzące ze spółdzielni mleczarskiej, co wskazuje na konieczność zmniejszenia udziału komunalnych osadów ściekowych, natomiast zwiększenia ilości osadów przemysłowych.
- Uzyskana i utrzymująca się przez kilka dni wysoka temperatura masy kompostowej spowodowała zmniejszenie się liczby bakterii termofilowych i psychrofilowych, a także na pełną higienizację w zakresie *Salmonelli*, bak-

terii kałowych i jaj pasożytów *Ascaris*, *Trichuris* i *Toxocara* otrzymanych kompostów.

- Otrzymane komposty z komunalnych osadów ściekowych i przemysłowych osadów ściekowych mogą być w pełni wykorzystane na cele rolnicze po okresie dojrzewania, spełniając wymagania określone w Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu, Dz.U. 2008 nr 119, poz. 765, 2008.

LITERATURA

1. BIEŃ J.B.: *Osady ściekowe. Teoria i praktyka*. Wydawnictwa Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007
2. MANCZARSKI P.: *Forum Technologii Ochrony środowiska nt. Kompostowanie odpadów komunalnych*, Poleko. Poznań 2007
3. SIDEŁKO R.: *Kompostowanie – optymalizacja procesu i prognoza jakości produktu*. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2005
4. JĘDRCZAK A.: *Biologiczne przetwarzanie odpadów*. PWN. Warszawa, 2007
5. SCHEGIEL H.G.: *Mikrobiologia ogólna*. Wyd. nauk. PWN Warszawa. 2004
6. USTAWA o nawozach i nawożeniu. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 1 czerwca 2001 w sprawie wykonania niektórych przepisów Ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. Nr 60, poz 615)
7. STROCZYŃSKA M, KŁAPEĆ T.: *Wytyczne metodyczne (mikrobiologiczne i parazytologiczne) do oceny sanitarnej gleby*. Instytut Medycyny Wsi. Lublin 1995
8. HERNANDEZ T., MASCIANDARO G., MORENO J.I., GARCIA C., *Changes in organic matter composition during composting of two digested sewage sludges*, Waste Management 26, 1370-1376, Elsevier 2006
9. MAĆKOWIAK C.: *Nawozowa użyteczność osadów ściekowych w świetle badań IUNG*. Mat. nt. Przyrodnicze użytkowanie osadów ściekowych. IUNG, Puławy
10. ROZPORZĄDZENIE Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu, Dz.U. 2008 nr 119, poz. 765, 2008

THE POTENTIAL FOR AGRICULTURAL UTILIZATION OF SLUDGE FROM THE DAIRY INDUSTRY

S u m m a r y

This article contains the results of research conducted at the Institute of Environmental Engineering Technical University of Czestochowa for the possibility of composting municipal sewage sludge, and the dairy industry sludge with other substrates to maintain quality allowing for agricultural use of the resulting product. Two mixtures with variables addition of sewage sludge, industrial sewage sludge, grass and bulking agent were composted in lab-scale bioreactors during 30 days. Decrease in the C/N ratios indicates that the composting process ran correctly however it didn't reach low enough values. It was found that the temperature level achieved was sufficient to fully hygienization in obtained composts. Preliminary studies indicate the validity of the composting process as a method for zdisposal sludge and recycling of valuable organic substances contained in them into the environment.

Keywords: sewage sludge, compost, composting

ZOFIA SADECKA, SYLWIA MYSZOGRAJ*

REALIZACJA KRAJOWEGO PROGRAMU OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW NA PRZYKŁADZIE WYBRANYCH GMIN

Streszczenie

Krajowy Program Oczyszczania Ścieków Komunalnych określa przedsięwzięcia w zakresie budowy, rozbudowy i/lub modernizacji zbiorczych sieci kanalizacyjnych oraz oczyszczalni ścieków komunalnych, a także terminy ich realizacji. Wypełnianie tych zobowiązań przedstawiono na przykładzie wybranych gmin.

Słowa kluczowe: Krajowy program oczyszczania ścieków komunalnych (KPOŚK), gmina

WPROWADZENIE

Największe znaczenie w implementacji Dyrektywy 91/271/EWG przypisane jest osiągnięciu odpowiednich standardów wyposażenia w zbiorcze systemy kanalizacyjne i oczyszczalnie ścieków aglomeracjom powyżej 15 000 RLM. Realizacja Krajowego programu oczyszczania ścieków komunalnych [KPOŚK 2010] obejmować będzie:

- budowę 30 641 km sieci kanalizacyjnej,
- modernizację 2 883 km sieci kanalizacyjnej,
- modernizację lub rozbudowę 569 oczyszczalni ścieków,
- budowę 177 nowych oczyszczalni.

Nakłady finansowe na realizację zakresu rzeczowo-finansowego przedsięwzięć zestawionych w załączniku 1 KPOŚK 2009 szacowane są na kwotę: 31,9 mld zł, w tym: na systemy kanalizacyjne 19,2 mld zł, na oczyszczalnie ścieków 11,4 mld zł, na zagospodarowanie osadów 1,3 mld zł. Realizacja KPOŚK 2009 zapewni do 2015 r. obsługę systemami kanalizacyjnymi i oczyszczalniami ścieków ok. 28,7 mln mieszkańców Polski, w tym blisko 100% ludności miejskiej i ok. 60% ludności wiejskiej.

* Uniwersytet Zielonogórski, Wydział Inżynierii Łądowej i Środowiska

Celem trzeciej Aktualizacji Programu (zatwierdzona przez Radę Ministrów w dniu 1 lutego 2011 r. (AKPOŚK 2010)) było ustalenie realnych terminów zakończenia inwestycji w aglomeracjach, które ze względu na opóźnienia inwestycyjne nie zrealizują zaplanowanych zadań do końca 2010 r. W wyniku analizy stanu zaawansowania realizacji inwestycji oraz przyczyn zaistniałych opóźnień ustalono, że sytuacja dotyczy 126 aglomeracji.

KPOŚK jest również instrumentem wdrażania dyrektywy Rady 91/271/EWG w odniesieniu do obniżenia poziomu zanieczyszczeń biodegradowalnych w oczyszczalniach < 2000 RLM oraz redukcji związków azotu i fosforu. Dla potrzeb wypełnienia pozostałych wymagań dyrektywy 91/271/EWG opracowano:

- program wyposażenia w oczyszczalnie ścieków aglomeracji < 2000 RLM, posiadających w dniu przystąpienia Polski do UE systemy kanalizacji sanitarnej;
- program wyposażenia zakładów przemysłu rolno-spożywczego o wielkości 4000 RLM, odprowadzających ścieki bezpośrednio do wód, w urządzenia zapewniające wymagane przez polskie prawo standardy ochrony wód.

Nadrzędnym, strategicznym celem polityki ekologicznej państwa jest zapewnienie bezpieczeństwa ekologicznego kraju (mieszkańców, zasobów przyrodniczych i infrastruktury społecznej) i tworzenie podstaw do zrównoważonego rozwoju społeczno - gospodarczego.

Główną ustawą regulującą te kwestie jest ustawa Prawo wodne [Dz.U z 2005, Nr 239, poz. 2019 z późn. zm.]

Kluczowe zapisy dla podjętego tu tematu zawierają artykuły 42 ust. 1 i 4 tejże ustawy, gdzie zapisano, że:

- wprowadzający ścieki do wód lub do ziemi są zobowiązani zapewnić ochronę wód przed zanieczyszczeniem, w szczególności przez budowę i eksploatację urządzeń służących tej ochronie. Wybór miejsca i sposobu wykorzystania albo usuwania ścieków powinien minimalizować negatywne oddziaływanie na środowisko.
- w miejscach, gdzie budowa systemów kanalizacyjnych nie przyniosłaby korzyści dla środowiska lub powodowałaby nadmierne koszty, należy stosować systemy indywidualne.

Realizację wyżej wymienionych zadań stawianych w Krajowym Programie Oczyszczania Ścieków Komunalnych przedstawiono na przykładzie wybranych gmin.

REALIZACJA KPOŚK W GMINIE BYTNICA

Wybrana gmina Bytnica liczy 13 miejscowości, w tym 7 sołectw. Liczba ludności wynosi 2722 osób (na dzień 02.01.2008 roku), a gęstość zaludnienia 13,04 osób/km². Struktura zamieszkania ludności w miejscowościach gminy

jest bardzo zróżnicowana. Jak wskazują dane statystyczne najczęściej, 1087 osób zamieszkuje Bytnicę. W gminie z systemu zbiorowego zaopatrzenia w wodę korzysta obecnie 2478 osób (Bytnica, Budachów, Dobrosułów, Gryżyna, Grabin, Głębokie, Drzewica) co daje 91,0% zwodociągowania gminy [Sadecka i Myszograj 2008, dane eksploatacyjne] (tabela 1).

Tab. 1. Zaopatrzenie w wodę w gminie Bytnica

Tab. 1. Water supply in the Bytnica municipality

Liczba mieszkańców wg danych statystycznych	Liczba mieszkańców podłączonych do sieci wodociągowej	Sprzedaż wody ogółem w 2007 r. (m ³ /rok)	% zwodociągowania	Długość sieci w km razem
2722	2478	56699	91,0	27,9

Ze zbiorowego systemu kanalizacji (tabela 2) w gminie Bytnica korzystają 1142 osoby, co stanowi 42% mieszkańców gminy. Długość sieci sanitarnej w gminie wynosi 13,2 km.

Tab. 2. Sieć kanalizacyjna i oczyszczalnia ścieków w gminie Bytnica

Tab. 2. Sewage system and sewage treatment plant in the Bytnica municipality

Liczba mieszkańców wg danych statystycznych	Liczba mieszkańców podłączonych do sieci kanalizacyjnej	Produkcja ścieków (m ³ /rok)	% skanalizowania	Długość sieci w km razem
2722	1142	25800	41,9	13,2
Typ oczyszczalni	Planowana wydajność oczyszczalni (m ³ /d)	Aktualne dociążenie oczyszczalni (m ³ /d)	Gospodarka osadami	Odbiornik ścieków
Mechaniczno – biologiczna BIOVAC SBR 1215-2	258	141,5	wywóz	Rzeka Biela

Ścieki oczyszczane są w oczyszczalni ścieków Bytnica [Operat wodnoprawny, 2002] pracującej w technologii osadu czynnego w systemie Sekwencyjnych Reaktorów Biologicznych (SBR).

Miejscowości Grabin i Struga ze względu na znaczne oddalenie od funkcjonującej oczyszczalni ścieków oraz konieczność prowadzenia sieci kanalizacyjnej przez obszary zalesione nie będą włączane do oczyszczalni ścieków w Bytnicy. Planuje się włączenie tych miejscowości do systemu kanalizacyjnego Krosna Odrzańskiego. Miejscowości te nie są obecnie wyposażone w infrastrukturę kanalizacyjną.

Odbiornikiem ścieków jest rzeka Biela przepływająca przez Jezioro Bytnickie położone w centrum wsi Bytnica. Wartości parametrów charakteryzujących ścieki oczyszczone odprowadzane do rzeki Biela na podstawie analiz wykonanych w latach 2006-2007 przez WIOŚ w Zielonej Górze [dane eksploatacyjne] zestawiono w tabeli 3.

Tab. 3. Wartości parametrów charakteryzujących ścieki oczyszczone
Tab. 3. The values of parameters characterizing the treated sewage

Wskaźnik	Jednostka	Ścieki oczyszczone			
		2006 r.		2007 r.	
		min.	max.	min.	max.
pH	-	7,2	7,7	7,4	7,7
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	6,1	20,8	18,1	46,7
ChZT – Cr	mg O ₂ /dm ³	49,6	114,0	56,0	123,0
OWO	mg C/dm ³	19,4	69,2	24,7	82,4
Azot amonowy	mg N-NH ₄ /dm ³	1,26	50,5	1,73	56,9
Azot Kjeldahla	mg N/dm ³	2,88	84,0	8,73	64,4
Azot ogólny	mg N/dm ³	12,4	84,5	13,3	65,2
Fosfor ogólny	mg P/dm ³	0,8	8,26	0,46	2,2
Zawiesina og.	mg/dm ³	6,0	92,0	8,5	21,0

Analiza danych zestawionych w tabeli 3 wykazuje, że ścieki oczyszczone odprowadzane do rzeki nie odpowiadają standardom zawartym w pozwoleniu wodno-prawnym. Przekroczenie wartości poszczególnych wskaźników zaznaczono w tabeli czcionką pogrubioną. Należy przypuszczać, że w oczyszczalni nie jest zachowany reżim do przeprowadzania procesów jednostkowych związanych z usuwaniem azotu i fosforu.

Narastającym gwałtownie w ostatnich latach problemem jest pogłębiająca się dysproporcja pomiędzy stopniem zwodociągowania wsi, a jej wyposażeniem w sieć kanalizacyjną. W przypadku gminy Bytnica mamy do czynienia ze strukturą osadniczą w której zwodociągowanie miejscowości jest na poziomie 91%, natomiast skanalizowanie nie przekracza 45%. Taka sytuacja jest charakterystyczna dla warunków w Polsce. Należy zaznaczyć, że władze gminne poczyniły w tym zakresie czynności zmierzające do poprawy tej sytuacji. Uzyskano pozwolenia na:

- budowę sieci kanalizacji grawitacyjno-tłocznej dla miejscowości Dobrosułów i Drzewica,
- sieci kanalizacyjnej tłocznej przesyłowej z miejscowości Głębokie do miejscowości Bytnica,
- sieci kanalizacji sanitarnej w miejscowości Budachów.

Realizacja tych inwestycji wsparta odpowiednim dofinansowaniem przyczyni się do wzrostu skanalizowania gminy do poziomu >80% (tabela 4).

Tab. 4. Perspektywiczne skanalizowanie gminy Bytnica

Tab. 4. The perspective allows channeling the Bytnica municipality

Liczba mieszkańców wg danych statystycznych	Liczba mieszkańców podłączonych do sieci kanalizacyjnej (perspektywa)	% skanalizowania	Długość sieci w km razem (perspektywa)
2 722	2 233	82,0	ok.40,0

Planowanie i realizacja przedsięwzięć inwestycyjnych z zakresu gospodarki ściekowej wymaga uwzględnienia aspektów zarówno przyrodniczych, jak i technicznych oraz ekonomicznych. Drugim czynnikiem brany pod uwagę jest negatywny wpływ ścieków na jakość wód. Dopływ ze ściekami znacznych ilości związków biogennych: azotu i fosforu przyczynia się do eutrofizacji wód. Za kolejny wskaźnik potrzeb w zakresie gospodarki wodno-ściekowej przyjmuje się udział poszczególnych form ochrony przyrody w powierzchni gminy. Duży udział obszarów ochrony przyrody wskazuje na cenne walory przyrodniczo-krajobrazowe, które należy chronić m.in. poprzez ochronę środowiska gruntowo-wodnego.

Dotyczy to przede wszystkim budowy kanalizacji i przystosowania oczyszczalni ścieków do wysokoefektywnego oczyszczania z usuwaniem związków azotu i fosforu, łącznie z rozwiązaniem sposobu ostatecznego zagospodarowania osadów ściekowych. Analizując powyższe należy uwzględnić walory przyrodnicze w gminie Bytnica i w celu ich ochrony:

- zrealizować inwestycje związane z zaplanowaną budową sieci kanalizacyjnej. Ograniczy to gromadzenie ścieków w szambach przydomowych, okresowe ich opróżnianie i wywóz taborem asenizacyjnym. Przyczyni się to do wyeliminowania negatywnego wpływu ścieków na środowisko gruntowe i wodne, ustabilizowania pracy oczyszczalni ścieków.

Prawidłową pracę oczyszczalni ścieków utrudnia duża nierównomierność dopływu powodowana dowozem fekaliów przez tabor asenizacyjny. W przypadku ścieków z małych miejscowości należy się liczyć z innymi niż podaje literatura stężeniami zanieczyszczeń szczególnie w odniesieniu do zawartości związków biogennych. Bieżącym zadaniem gminy jest zoptymalizować technologicznie oczyszczalnię ścieków do przyjęcia większego ładunku zanieczyszczeń.

Taką interpretację należy przeprowadzić w gminie Bytnica przed przystąpieniem do rzeczowej optymalizacji ciągu technologicznego oczyszczalni, ponieważ w nowym układzie oczyszczalnia będzie obsługiwała RLM =2700.

Równoległe z optymalizacją ciągu technologicznego oczyszczalni należy przeprowadzić analizę metod ostatecznego zagospodarowania osadów ściekowych.

Dane dotyczące jakości osadów ściekowych (tabela 5) wykazują, że osady ściekowe z oczyszczalni w Bytnicy nie zawierają metali ciężkich w stężeniach przekraczających dopuszczalne wartości [Rozp. *Komunalne osady ściekowe*, 2010] w zależności od sposobu ostatecznego zagospodarowania. Mogą być więc stosowane w rolnictwie oraz rekultywacji gruntów na cele rolnicze, do rekultywacji terenów na cele nie rolne oraz na cele pozostałe, czyli do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nie przeznaczonych do spożycia i produkcji pasz.

Należy rozpoznać możliwości zagospodarowania osadów ściekowych w gminie np. do nawożenia szkółek leśnych produkujących sadzonki drzew i krzewów, czy też produkcji kompostu w połączeniu z odpadami drzewnymi z tartaku.

Tab. 5. Ilość metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków w Bytnicy

Tab. 5. Heavy metals in sewage sludge from wastewater treatment plants in Bytnica

Metale	Ilość metali ciężkich w mg/kg suchej masy osadu	
	Data badań 25.04.2007 r.	Data badań 28.06.2007 r.
Ołów	17,4	107,0
Kadm	2,32	9,0
Rtęć	0,3	0,4
Nikiel	18,7	5,6
Cynk	722	792
Miedź	165	166
Chrom	17,2	53,4

REALIZACJA KPOŚ W GMINIE SZLICHTYNGOWA

Gmina Szlichtyngowa to gmina miejsko-wiejska w województwie lubuskim, w powiecie wschowskim. Obszar gminy wynosi 99,74 km² (15,96% powierzchni powiatu). Obszar w 63% zdominowany jest przez użytki rolne, co nadaje gminie typowo rolniczy charakter. Dominują gospodarstwa indywidualne, w których stosuje się głównie uprawę zbóż i roślin okopowych. Około 28% terenów stanowią lasy. Gminę Szlichtyngowa zamieszkuje 5157 mieszkańców [dane GUS 2009].

W gminie funkcjonują 2 wodociągi publiczne, zlokalizowane w Starych Drzewcach i Szlichtyngowej. Poza wymienionymi wodociągami mieszkańcy miejscowości Kowalewo i Jędrzychowie korzystają z wody produkowanej przez wodociąg w Kandlewie (gmina Wschowa). Wielkość zużycia wody jest deter-

minowana przez gospodarstwa domowe i wynosiła 98%. W gminie 79,8% ludności odprowadza ścieki do oczyszczalni.

Grupowa oczyszczalnia ścieków zaprojektowana została w celu oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych, pochodzących od mieszkańców miasta oraz z wiosek gminy Szlichtyngowa. Ścieki na oczyszczalnię dopływają kanalizacją oraz dowożone są wozami asenizacyjnymi. Oczyszczalnia ścieków została zaprojektowana na 5150 MR, jako mechaniczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków pracująca w technologii niskoobciążonego osadu czynnego z biologicznym usuwaniem związków organicznych oraz azotu i fosforu i strącaniem chemicznym fosforu (rys. 1).



Fot. 1. Widok na oczyszczalnię ścieków
Phot. 1. Wastewater treatment plant

Odbiornikiem ścieków oczyszczonych jest rzeka Rów Krzycki. Z uwagi na brak informacji o klasie czystości Krzyskiego Rowu przyjmuje się drugą klasę czystości wód.

W projekcie przyjęto następujące wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach surowych i wyznaczone na ich podstawie ładunki:

BZT ₅	= 492 mg O ₂ /dm ³	BZT ₅	= 309,00 kg O ₂ /d
zawiesina og.	= 385 mg/dm ³	zawiesina og.	= 241,90 kg/d
azot całk.	= 90,2 mg N/dm ³	azot całk.	= 56,70 kg N/d
fosfor og.	= 19 mg P/dm ³	fosfor og.	= 11,94 kg P/d

Ciąg technologiczny oczyszczalni został zaprojektowany z uwzględnieniem usuwania związków azotu i fosforu.

Zgodnie z danymi uzyskanymi od zleceniodawcy średniodobowa ilość ścieków dopływająca do oczyszczalni wynosiła w latach 2006/2009 odpowiednio:

321,7 m³/d - 2006 r.
 356,7 m³/d - 2007 r.
 429,8 m³/d - 2008 r.
 529,1 m³/d - 2009 r.

Oczyszczalnia została zaprojektowana na przepustowość:

$$Q_{\text{sr.d.}} = 628,1 \text{ m}^3/\text{d}$$

$$Q_{\text{max.d.}} = 819,0 \text{ m}^3/\text{d}$$

$$Q_{\text{sr.h.}} = 34,1 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$Q_{\text{max.h.}} = 68,2 \text{ m}^3/\text{h},$$

stąd obecnie (przyjmując dane z 2009 r.) przyjmuje ok. 84% zakładanej ilości ścieków.

Ilość ścieków bytowo-gospodarczych przyjętą do obliczeń modernizacji oczyszczalni wyznaczono na podstawie wymaganej przez Eksploatatora **RLM = 7000 MR** i przyjętego zużycia wody $Q_j = 120 \text{ l/MRd}$.

Docelowa przepustowość oczyszczalni wynosić będzie:

- przepływ średnio dobowy : $Q_{\text{sr.d.}} = 840,0 \text{ m}^3/\text{d}$
- przepływ średni godzinowy: $Q_{\text{sr.h.}} = 35,0 \text{ m}^3/\text{h}$
- przepływ maksymalny godzinowy $Q_{\text{dśr.}}/10 = 84,0 \text{ m}^3/\text{h}$

Wartości wskaźników zanieczyszczeń oznaczone w laboratorium Instytutu Inżynierii Środowiska w średniodobowych zlewanych proporcjonalnie do przepływu próbkach ścieków surowych pobranych w oczyszczalni ścieków w Szlichtyngowej w lipcu 2010 r. (pogoda sucha) zestawiono w tabeli 6.

Tab. 6. Wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach surowych oraz dobowe ilości ścieków

Tab. 6. Values of pollutants in raw wastewater and daily quantity of wastewater

Wskaźnik	jednostka	Ścieki surowe		
		14.07.2010 Qd = 411,1 m ³ /d	15.07.2010 Qd = 397,6 m ³ /d Q _a = 18m ³	16.07.2010 Qd = 486 m ³ /d
pH	-	7,43	7,32	7,25
zasadowość,	mval/dm ³	14,4	15,2	15,4
przewodność,	mS/cm ³	2,11	2,22	2,11
zawiesina og.	mg/dm ³	427	598	490
ChZT _{Cr}	mg O ₂ /dm ³	772	930	940
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	490	586	592,0
OWO	mg C/dm ³	258	207	239
Azot amonowy	mg N/dm ³	101	101	82
Azot Kjeldahla	mg N/dm ³	168	140	112
Azot azotanowy	mg N/dm ³	7	9	11
Azot całkowity	mg N/dm ³	175	149	123
Fosfor min.	mg P/dm ³	4,06	4,13	4,35
Fosfor całk.	mg P/dm ³	6,85	12,11	10,94

Ścieki oczyszczone odprowadzane z oczyszczalni mają spełniać warunki dopuszczalnych stężeń zanieczyszczeń, określonych na podstawie decyzji wodno-prawnej: $BZT_5 < 25,0 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, $ChZT < 125,0 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, zawiesina ogólna $< 35,0 \text{ g}/\text{m}^3$. Termin ważności pozwolenia wodno-prawnego na odprowadzenie ścieków oczyszczonych z oczyszczalni w Szlichtyngowej (Decyzja Nr SOB 6223/21/2004) z dnia 16.09.2004 r. ustalono do dnia 31.08.2014 r. Wymagania narzucone decyzją pozwolenia wodno-prawnego są zgodne z obecnie obowiązującym: Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w (Dz.U. 2006 nr 137 poz. 984). Dane dotyczące jakości ścieków oczyszczonych uzyskane od eksploatatora, na podstawie rocznych raportów zestawiono w tabeli 7, a wyznaczony efekt ekologiczny przedstawiono w tabeli 8.

Tab. 7. Wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych
Tab. 7. Values of pollutants in treated sewage

Wskaźnik	Jednostka	2006 r.	2007 r.	2008r.	2009 r.
BZT ₅	mgO ₂ /dm ³	1,2-14,3	3,3-8,5	12 - 23,4	4,5-7,3
ChZT	mgO ₂ /dm ³	28,5-60,2	28,9-45,8	37-65,2	37-59,0
Zawiesina ogólna	mg /dm ³	1,9-5,9	0,1-4,8	4,0-8,8	3,5-15,6

Tab. 8. Efekt ekologiczny oczyszczalni Szlichtyngowa
Tab. 8. The ecological effect of wastewater treatment plant in Szlichtyngowa

Wskaźnik	Jedn.	04.03.2009			14.05.2009		
		Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone	Stopień usuwania %	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone	Stopień usuwania %
BZT ₅	kg O ₂ /d	743	4,0	99,5	76	2,5	96,7
ChZT	kg O ₂ /d	2746	33,0	98,8	2267	27,0	98,8
Zawiesina ogólna	kg /d	1655	8,7	99,5	1283	3,3	99,7
Wskaźnik	Jedn.	21.07.2009			01.12.2009		
		Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone	Stopień usuwania %	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone	Stopień usuwania %
BZT ₅	kg O ₂ /d	3064	3,3	99,9	137	2,6	98,1
ChZT	kg O ₂ /d	2944	23,0	99,2	322	22,5	93,0
Zawiesina ogólna	kg /d	2571	7,0	99,7	111	2,0	98,2

Wartości wskaźników zanieczyszczeń oznaczone w laboratorium Instytutu Inżynierii Środowiska w średniodobowych zlewanych proporcjonalnie do przepływu próbkach ścieków oczyszczonych pobranych w oczyszczalni ścieków w Szlichtyngowej w lipcu 2010 r. (pogoda sucha) zestawiono w tabeli 9.

Tab. 9. Wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych

Tab. 9. Values of pollutants in treated sewage

Wskaźnik	Jednostka	Ścieki oczyszczone		
		14.07.2010	15.07.2010	16.07.2010
pH	-	7,5	7,5	7,3
zasadowość	mval/dm ³	12,0	12,2	13,2
przewodność	mS/cm ³	2,05	2,07	2,10
zawiesina og.	mg/dm ³	14	12	16
ChZT _{Cr}	mgO ₂ /dm ³	64	62	66
BZT ₅	mgO ₂ /dm ³	17	18	17
OWO	mgC/dm ³	34	20	18
Azot amonowy	mgN/dm ³	64	64	63
Azot Kjeldahla	mgN/dm ³	69	67	64
Azot azotanowy	mgN/dm ³	18	25	28
Azot całkowity	mgN/dm ³	87	92	92
Fosfor min.	mgP/dm ³	0,12	0,25	0,11
Fosfor og.	mgP/dm ³	0,86	1,50	1,18

Zgodnie z danymi zamieszczonymi w tabelach 7,8,9 ścieki oczyszczone spełniają wymagania określone w obowiązującym Rozporządzeniu Ministra, Dz. U. 2006 nr 137 poz. 984 oraz w wydanym pozwoleniu wodno-prawnym.

Stan techniczny obiektów nie pozwala jednak na ich dalszą eksploatację z zachowaniem stawianych wymagań mechanicznego oczyszczania ścieków.

W modernizowanym układzie dla efektywnego oczyszczania mechanicznego ścieków surowych należy zastosować kratę rzadką, gęstą i piaskownik. Układ może być wyposażony w alternatywne urządzenie zblokowane. Awaryjność urządzeń, a przede wszystkim systemu napowietrzania doprowadziły do obniżenia sprawności oczyszczania ścieków i stało się niemożliwe kontrolowanie pracy oczyszczalni.

Informacje uzyskane od eksploatatora oraz wizja lokalna wykazują, że stan techniczny obiektów i urządzeń wyposażenia części biologicznej i przeróbki osadów uniemożliwia ich dalszą efektywną eksploatację.

Wykonane obliczenia wykazały, że przy założeniu stężenia osadu w reaktorze 3,15 kg/m³, objętość istniejących komór zapewni utrzymanie warunków pracy osadu czynnego. Należy uwzględnić możliwość zmiany udziału objętości komory denitryfikacyjnej w całkowitej objętości komór osadu czynnego, zmianę systemu napowietrzania w komorach osadu czynnego, oraz zmianę istniejącego osadnika wtórnego pionowego na osadnik wtórny radialny.

W projekcie modernizacji oczyszczalni ścieków w Szlichtyngowej należy uwzględnić zastosowanie urządzeń o wysokiej jakości, bezawaryjnych z możliwością ich automatycznego sterowania. Ważna jest również optymalizacja procesów biologicznego oczyszczania ścieków przez zastosowanie nowoczesnego systemu automatyki i sterowania.

PODSUMOWANIE

Realizacja KPOŚK w przykładowych gminach jest bardzo różna. Stopień zwodociągowania gmin jest wysoki i nie odbiega od danych krajowych. Stopień skanalizowania jest rzędu 40%, ale po zrealizowaniu inwestycji budowy kanalizacji np. w gminie Bytnica osiągnie poziom ok. 80%. Eksploatowane oczyszczalnie ścieków wymagają modernizacji i przygotowania do przyjęcia większej ilości ścieków. W oczyszczalni w Bytnicy należy uzupełnić ciąg technologiczny w stację zlewną i/lub zbiornik wyrównawczy w celu zapewnienia prawidłowej wysokoefektywnej pracy reaktorów SBR. Oczyszczalnia w Szlichtyngowej z 2004 r. wymaga bardzo gruntownej modernizacji. Awaryjność urządzeń, stan techniczny obiektów nie pozwala na ich dalszą eksploatację z zachowaniem wymagań stawianych ściekom oczyszczonym. W tych oczyszczalniach należy zapewnić usuwanie związków azotu i fosforu ze ścieków. Oczyszczalnie te były zaprojektowane w technologii z usuwaniem tych związków, ale w rzeczywistości w czasie eksploatacji nie uzyskiwano obniżenia stężeń szczególnie związków azotu. W obu gminach nie jest rozwiązany problem ostatecznego zagospodarowania (unieszkodliwienia, zdeponowania w środowisku) osadów ściekowych.

LITERATURA

1. SADECKA Z, MYSZOGRAJ S.: *Stan gospodarki wodno-ściekowej w gminie Bytnica*, Zielona Góra, 2008
2. KRAJOWY Program Oczyszczania Ścieków Komunalnych, Ministerstwo Środowiska, Warszawa, 2006
11. KRAJOWY Program Oczyszczania Ścieków Komunalnych, Warszawa, 2010
3. ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, (Dz. U. 2006 nr 137 poz. 984).
4. ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód

- lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.; (Dz. U. 2009 nr 27poz. 169).
5. ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA w sprawie komunalnych osadów ściekowych, 2010
 6. USTAWA z 18 lipca 2001 r. Prawo wodne (Dz.U z 2005, Nr 239, poz. 2019 z późn. zm)
 7. USTAWA z dnia 27 kwietnia 2001 roku Prawo ochrony środowiska (Dz.U. nr 129, poz. 902 z 2006 r. ze zmianami)
 8. WYNIKI OKRESOWYCH pomiarów ilości i jakości ścieków z lat 2004-2010 uzyskane od eksploatatora Oczyszczalni ścieków
 9. OPERAT WODNO-PRAWNY na eksploatację mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków w m. Bytnica i odprowadzenie ścieków do rzeki Biela. Zielona Góra, listopad 2002
 10. PARAMETRY techniczno-technologiczne oczyszczalni ścieków w Szlichtyngowej, na podstawie Instrukcji obsługi oczyszczalni
 11. OPERAT wodno-prawny dla mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków dla miejscowości Szlichtyngowa eksploatowanej przez: Zakład Gospodarki Mieszkaniowej i Komunalnej w Szlichtyngowej, 2004

IMPLEMENTATION OF THE NATIONAL PROGRAMME OF WASTEWATER TREATMENT

S u m m a r y

National Programme for municipal wastewater treatment determines the project for the construction, expansion and/or modernization of sewage collecting and waste water treatment plant, as well as deadlines for their implementation. Comply with these obligations is shown in the example of some municipalities.

Key words: National Programme for municipal wastewater treatment (KPOŚK), municipality

ANDRZEJ GREINERT^{*}, SEBASTIAN FÓRMANOWICZ^{}**

ŚCIEŻKI ROWEROWE JAKO ELEMENT PRZESTRZENI MIEJSKIEJ – GŁÓWNE PROBLEMY LOKALIZACJI I KONSTRUKCJI

Streszczenie

W dokumentach Unii Europejskiej i jej agend zapisano komunikację rowerową jako pełnoprawny element współczesnych systemów komunikacyjnych. Tym samym powstał problem organizacji tras rowerowych – funkcjonalnych i bezpiecznych. W Polsce problem bezpieczeństwa rowerzystów poruszających się po drogach jest bardzo istotnym, na co wskazują statystyki policyjne, odnotowujące w latach 2007-2009 32865 kolizji, w wyniku których zmarło 1354 osób. Wiele nowych realizacji tras rowerowych w Polsce budzi kontrowersje, pod względem przebiegu, konstrukcji, oświetlenia, oznakowania i innych elementów. W pracy przedstawiono szereg rozwiązań ukierunkowanych na poprawę istniejącej sytuacji.

Słowa kluczowe: ścieżki rowerowe, drogi miejskie, gospodarka komunalna

WPROWADZENIE

Współczesne miasto, podobnie jak tereny pozamiejskie są zorientowane na komunikację samochodową, z odsunięciem idei wielokierunkowego rozwoju systemów komunikacji. Narusza to w zdecydowany sposób zasadę zrównoważonego rozwoju przestrzeni, rozumianą jako konieczność pozostawienia ich przyszłym pokoleniom w stanie umożliwiającym im godziwy byt [Newman i Kenworthy 1999]. O ile w kategoriach transportu towarów oraz komunikacji długodystansowej czytelna jest konieczność kontynuacji przyjętej koncepcji, o tyle komunikacja na krótki dystans może być dywersyfikowana, z nastawieniem na ułatwienia dla ruchu pieszego i rowerowego.

* Uniwersytet Zielonogórski; Instytut Inżynierii Środowiska: Zakład Ochrony i Rekultywacji Gruntów

** absolwent PWSZ w Sulechowie i UZ w Zielonej Górze

Budowa i utrzymanie ścieżek rowerowych to zarówno działanie poszerzające możliwości sieci transportowej, jak też zorientowane na rzecz poprawy zdrowia publicznego i środowiska przyrodniczego. Poruszanie się rowerem, jako działanie prozdrowotne i proekologiczne jest współcześnie postrzegane w krajach zamożnych jako modne. Przynosi to skutek w intensyfikacji prac rozszerzających sieć rowerową, np. Montréal chce podwoić swoją infrastrukturę rowerową do roku 2020 w stosunku do obecnie posiadanych 425 km tras [Ville de Montreal 2008, Larsen i El-Geneidy 2011]. Również polskie miasta wykazują się nowym podejściem do opisywanego problemu. Nawiązując do zapisów Ustawy o samorządzie lokalnym (Dz.U.2001.142.1591), w ostatnich latach samorządy gminne znacząco rozbudowują systemy sieci dróg rowerowych [UM Gdańsk 2007, UM Zielona Góra 2010, RM Wrocławia 1999]. Na taką potrzebę wskazują statystyki informujące, że 65,8% polskich gospodarstw domowych posiada rower, z czego większość w gospodarstwach z dziećmi [GUS 2010].

Powszechnym problemem lokalnych decydentów jest, poza kwestiami ekonomicznymi, wkomponowanie szlaków rowerowych w istniejącą przestrzeń miast, czyniąc je maksymalnie funkcjonalnymi przy jednoczesnym zachowaniu zasad bezpieczeństwa. W celu wygenerowania optymalnej wizji planistycznej dotyczącej przebiegu tras rowerowych w mieście przyjmowane są w świecie różne modele, oparte o rozszerzanie funkcjonalności ulic (rozumiane jako działania standardowe) oraz połączenie głównych obiektów – celów rowerzystów. Takimi obiektami są najczęściej: parki, szkoły, centra handlowe i miejsca pracy [Rybarczyk i Wu 2010]. Każda z tych koncepcji ma swoje pozytywne i negatywne strony – pierwsza (pasywna), generuje nowe kierunki podróży rowerem bez pewności co do rzeczywistej trafności działań, druga (aktywna), podnosi intensywność i bezpieczeństwo ruchu na newralgicznych i już dobrze rozpoznanych kierunkach nie otwierając nowych możliwości.

Wiele nowych tras rowerowych musi być wkomponowanych w już istniejący układ przestrzenny dróg, zabudowy i przestrzeni otwartych. Rodzi to problemy nie tylko względem przebiegu tras rowerowych, miejsc kolizyjnych z innymi formami funkcjonalnymi, ale także ze względu na istniejące wyposażenie terenów o dotąd innej funkcjonalności.

Celem opracowania jest przedstawienie głównych zasad planowania i konstrukcji miejskich ścieżek rowerowych. Ukazane będą także newralgiczne elementy sieci tras rowerowych, konieczne z punktu widzenia optymalnego korzystania z komunikacji tego rodzaju.

PLANOWANIE PRZEBIEGU TRAS ROWEROWYCH

Współczesne ścieżki rowerowe sytuowane są jako obiekty wydzielone z ruchu innych rodzajów, części pasa drogowego odseparowane fizycznie od części

dla samochodów oraz odcinki wspólne z oznaczeniem pionowym lub poziomym. Rowerzyści korzystają z poszczególnych wariantów z różną częstotliwością, w zależności od celu podróży i jej długości [Larsen i El-Genedy 2011]. Cytowani autorzy zauważyli istotny przyrost osób korzystających z wydzielonych tras rowerowych przy podróżach na dystansie 1 km w stosunku do tych o połowę krótszych. Sugerują, że przyczyn tego zjawiska nie należy jednak szukać specjalnie głęboko – zwiększenie dystansu, zdaniem autorów sprawia przy małym pokryciu powierzchni trasami rowerowymi, że rowerzysta natrafi na tego typu obiekt. Autorzy zwracają jednak uwagę, że przy długich podróżach (powyżej 5 km) rowerzyści wybierają wyodrębnione trasy bez względu na warunki korzystania z nich. Drogi rowerowe z punktu widzenia ich usytuowania w przekroju drogi konstruowane są jako ścieżki rowerowe – prowadzone jako samodzielne drogi rowerowe niezależnie od przebiegu drogi lub prowadzone w pasie drogowym ale wyodrębnione w sposób fizyczny od ruchu pieszego i rowerowego (wymagają oznakowania poziomego i pionowego) oraz ciągi pieszo-rowerowe – prowadzone wspólnie z ciągami przeznaczonymi dla ruchu pieszego, z wyodrębnieniem wyłącznie oznakowania poziomego i pionowego.

Zaleca się sytuowanie ścieżek rowerowych jako:

- drogi dla rowerów, całkowicie oddzielone zarówno od ruchu samochodowego jak i pieszego;
- drogi dla rowerów, częściowo oddzielone – tylko od ruchu samochodowego;
- drogi dla rowerów nie oddzielone zarówno od ruchu samochodowego, jak i pieszego.

Zaleca się następujące usytuowanie ciągów pieszo-rowerowych:

- ciąg pieszo-rowerowy oddzielony od ruchu samochodowego (z wykorzystaniem pasa zieleni);
- ciąg pieszo-rowerowy nie oddzielony od ruchu samochodowego.

Klasyfikacja pasów dla rowerów:

- jednostronny, jednokierunkowy pas dla rowerów, wyznaczony na jezdni przy jednej krawędzi;
- obustronne, jednokierunkowe pasy dla rowerów, wyznaczone na jezdni przy obu krawędziach;
- kontrapas, wyznaczony na ulicach jednokierunkowych z ruchem rowerowym skierowanym przeciwnie w stosunku do ruchu samochodowego;
- jednostronny pas dwukierunkowy, wyznaczany na jezdni wzdłuż lewej krawędzi.

KONSTRUKCJA ŚCIEŻEK ROWEROWYCH

W 1996 roku holenderska organizacja standaryzacyjna CROW wydała podręcznik pt *Sign Up For The Bike* [CROW 1996]. Zawarte w nim informacje są

przez CROW systematycznie nowelizowane – ostatnia publikacja: *Design Manual for Bicycle Traffic* [CROW 2007]. Autorzy zebrali podstawowe wytyczne projektowania infrastruktury rowerowej i sformułowali pięć podstawowych wymogów, które muszą być zawsze spełnione na odpowiednim poziomie:

- **spójność** – łatwa identyfikacja trasy i jej pełna integracja z innymi trasami rowerowymi i drogami ogólnodostępnymi,
- **bepośredniość** – minimalna liczba objazdów,
- **wygoda** – minimalna ilość pochyłości i różnicy poziomów, łatwość i lekkość w poruszaniu się, dobra nawierzchnia jak również dobre utrzymanie,
- **bezpieczeństwo** – minimalna ilość punktów kolizyjnych z ruchem samochodowym i pieszym, ujednoczenie prędkości,
- **atrakcyjność** – trasa wraz z całym układem komunikacyjnym dobrze powiązana z funkcjami różnych obszarów.

Projektowana trasa rowerowa musi, zdaniem CROW uwzględniać:

- długodystansowe podróże turystyczne,
- sport kolarski,
- indywidualne i rodzinne podróże rekreacyjne,
- krótkie przejażdżki rowerowe,
- podróże kurierów i dostawców,
- podróże studentów na uczenie,
- podróże dzieci i młodzieży do szkoły,
- podróże do pracy i z pracy.

W Polsce kwestie zasad konstrukcji tras rowerowych i ich ulokowania regulowane są przez Rozporządzenie Ministra Transportu i Gospodarki Wodnej z dnia 2 marca 1999 r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać drogi publiczne i ich usytuowanie (*Dz. U. Nr 43, poz.430*). Zapisy rozdziału 9 *Ścieżki rowerowe* informują:

§ 46.1. Usytuowanie ścieżki rowerowej względem jezdni powinno zapewnić bezpieczeństwo ruchu.

§ 47.1. Szerokość ścieżki rowerowej powinna wynosić nie mniej niż:

- 1) 1,5 m – gdy jest ona jednokierunkowa,
- 2) 2,0 m – gdy jest ona dwukierunkowa,
- 3) 2,5 m – gdy ze ścieżki jednokierunkowej mogą korzystać piesi.

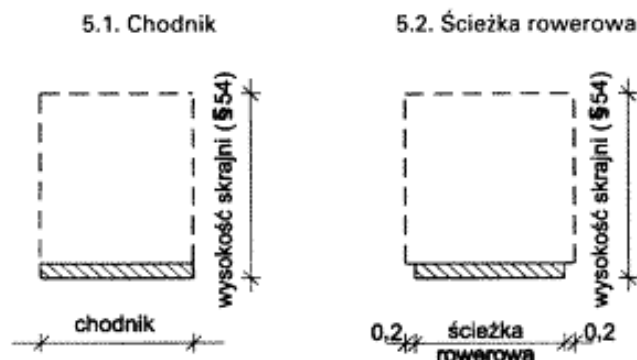
§ 47.2. Szerokość ścieżki rowerowej należy ustalić indywidualnie, jeżeli oprócz prowadzenia ruchu rowerowego pełni ona inne funkcje.

§48.1. Pochylenie podłużne ścieżki rowerowej nie powinno przekraczać 5%. W wyjątkowych wypadkach dopuszcza się większe pochylenia, lecz nie większe niż 15%. Wysokość progów i uskoków na ścieżce rowerowej nie powinna przekraczać 1 cm.

§48.2. Pochylenie poprzeczne ścieżki rowerowej powinno być jednostronne i wynosić od 1% do 3%, w zależności od rodzaju nawierzchni, i powinno umożliwiać sprawny spływ wody opadowej.

§54.1. Nad drogą powinna być zachowana wolna przestrzeń, zwana dalej "skrajnią drogi", o wymiarach określonych w załączniku nr 1.

§54.4. Wysokość skrajni nad chodnikiem lub ścieżką rowerową powinna być nie mniejsza niż 2,50 m, a w wypadku ich przebudowy albo remontu może być zmniejszona do 2,20 m.



Główne elementy sytuujące ścieżki rowerowe są w Polsce regulowane przez w dużej mierze precyzyjne przepisy prawne, jednakże doświadczenie pokazuje, że nie każdy inwestor ich przestrzega, co uwidacznia fot. 1 (vs. fot. 2).



Fot. 1-2. Wysokość progów ścieżki rowerowej sprzeczna z zapisami prawnymi (Zielona Góra) i zgodna z nimi (Wrocław)

Phot. 1-2. Bike path curb height contradictory with the law regulations (Zielona Góra) and complying with them (Wrocław)

Innym problemem są niepożądane obiekty, zlokalizowane na ścieżkach rowerowych, jak: studzienki kanalizacyjne, kwietniki, słupki, słupy latarni i sieci przesyłowych, a nawet przystanki autobusowe i ławki (fot. 4).



Fot. 3-4. Poprawnie wydzielony pas rowerowy we Frankfurcie nad Menem – czytelny układ, brak przeszkód, dobra nawierzchnia vs. kuriozum przestrzenne
Phot. 3-4. Properly separated bike lane in Frankfurt am Main – clear layout, the lack of obstacles, good surface vs. space oddity

Nie bez znaczenia dla komfortu jazdy rowerem jest nawierzchnia ścieżek rowerowych. W Polsce często obserwowana jest metoda budowania ścieżek rowerowych z pol-bruku. Ścieżki budowane z kostki pol-brukowej sprawiają iż rowerzysta poruszający się po nawierzchni z kostki napotyka opory toczenia o 30-40% większe niż w przypadku nawierzchni asfaltowej. Całkowity koszt położenia nawierzchni ścieżki z asfalta-betonu wynosi 31,50 zł/m² podczas gdy koszt zakupu kostki „Pol-bruk” to 34 zł/m². Kostka polbrukowa jest też znacznie mniej trwała od asfaltu, przy założeniu zastosowania prawidłowej technologii. Stosownie do art. 28 ust. 3 pkt.1 Ustawy z dnia 26 listopada 1998 r. o finansach publicznych, wydatki publiczne powinny być dokonywane w sposób celowy i oszczędny, z zachowaniem zasady uzyskiwania najlepszych efektów z danych nakładów. Nie ulega wątpliwości, iż stosowanie na drogach rowerowych, zamiast powierzchni bitumicznej, droższej w realizacji i charakteryzującej się niższymi walorami użytkowymi nawierzchni z kostki betonowej, nie ma racjonalnego uzasadnienia i stanowi naruszenie przywołanego przepisu.

KIEROWCY KONTRA ROWERZYŚCI

Większość ludzi uważa, że stosunek kierowców do rowerzystów jest lekceważący, co doprowadza do niebezpiecznych sytuacji drogowych. Wymuszają pierwszeństwo i wyprzedzają tak blisko, że często kończy się to wypchnięciem rowerzysty na krawężnik bądź do rowu. Stanowczo za rzadko kierowcy samochodów karani są mandatami za wymuszanie pierwszeństwa na rowerzyście czy parkowanie na ścieżce rowerowej. Z obawy przed jazdą po ulicy, nawet przy wyznaczonym pasie dla rowerzystów, wielu rowerzystów porusza się chodnikami wśród pieszych. Ten negatywny obraz potwierdzają statystyki policyjnego

Systemu Ewidencji Wypadków i Kolizji. W okresie 2007-2009 odnotowano w nim w Polsce 32865 zdarzeń z udziałem rowerzystów, zakończonych śmiercią na miejscu 786 osób, śmiercią w ciągu 30 dni od wydarzenia 568 osób, ciężkim ranieniem 3962 osób i lekkim ranieniem 10237 osób [SEWiK 2011]. Przytłaczająca liczba zdarzeń ma miejsce przy świetle dziennym – 82,4%, natomiast o świcie i zmroku 6,2%, nocą na drogach oświetlonych 6,2% i nocą na drogach nieoświetlonych 5,2%. Przy tym 1238 zdarzeń odnotowano na przejściach dla pieszych, a 781 przy wjazdach i wyjazdach z posesji lub pól, a 1514 na zakrętach i łukach. Wśród przyczyn kolizji 42,2% stanowiło nieudzielenie pierwszeństwa przejazdu, 9,6% nieprawidłowe wyprzedzanie i 9,6% nieprawidłowe skręcanie. Do 7,6% zdarzeń doszło z udziałem sprawcy pod wpływem alkoholu.

ROWERZYŚCI KONTRA PIESI

Wielu pieszych chodzi zupełnie nieświadomie po ścieżkach rowerowych, ponieważ są one słabo oznakowane. Piesi nie są też nauczeni tego, że do chodzenia jest oddzielny pas. Jest to wina przede wszystkim polskiej mentalności, w której przepisy prawne są dla innych. Winę ponoszą także osoby zajmujące się budową i rzekomą konserwacją ścieżek, którzy bardzo rzadko odnawiają znaki poziome wskazujące którydy przebiega droga rowerowa.

Często też ścieżki rowerowe wydziela się z chodnika „na siłę”, aby wykazać postęp w kilometrażu tych ścieżek. Piesi chodzą po nich, gdyż nie mieszczą się na „pieszej” części chodnika. Trzeba przy tym pamiętać, że chodnik to też miejsce ulokowania słupków, słupów, znaków, koszy na odpady, ławek i szeregu innych elementów dodatkowo zawężających pas chodnikowy.

Wadliwych sytuacji nie brakuje też po stronie zachowań rowerzystów, którzy teren chodnika traktują niekiedy jak poligon zmagania ze sprzętem i miejsce jazdy wyczynowej. Rowerzysta poruszając się szybko stanowi element trudno przewidywalny dla pieszego, przy tym posiadający energię kinetyczną mogącą przełożyć się na ciężkie obrażenia osób w efekcie kolizji. Szereg młodych ludzi specjalnie ubiera się do jazdy rowerem, używając kasków, nałokietników i nakolanników oraz innych elementów chroniących. Piesi są takich elementów pozbawieni, stąd ich urazy są na ogół cięższe. Sprawia to, że wielu decydentów gminnych nie chce zezwolić na wjazd rowerami do nieseparowanych sektorów miejskich – na przykład na Starówki, czy do centrów.

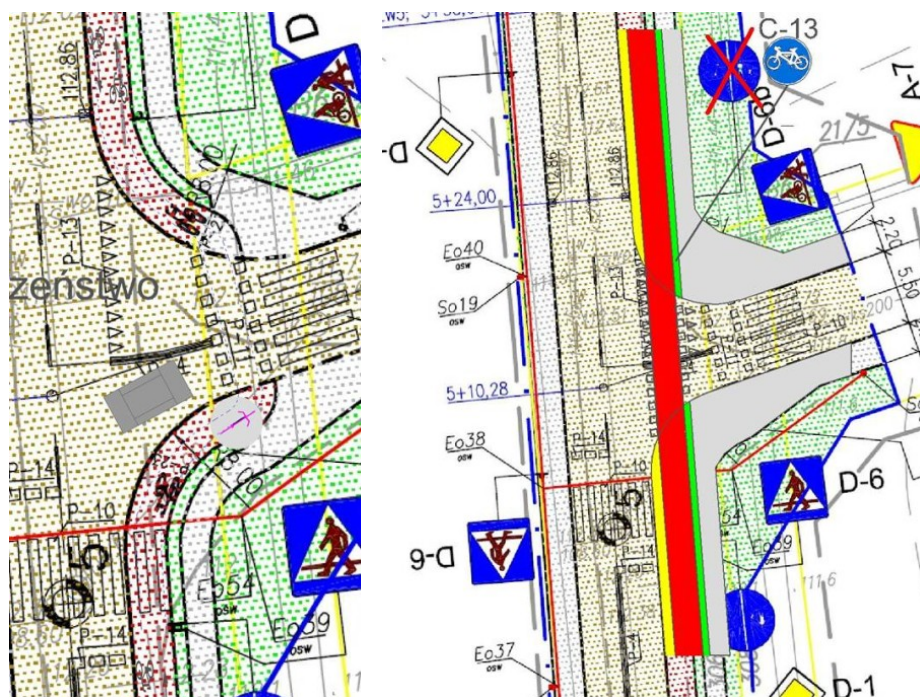
NGOs w ŚWIECIE ROWEROWYM

W Polsce XXI wieku wiele elementów życia publicznego znalazło się w kręgu zainteresowań organizacji pozarządowych (NGOs – non-governmental organisations). Sytuują one swoje działania w szeroko pojmowanej poprawie życia społecznego i kondycji obywateli, działając co ważne w bezpośrednim kontakcie z odbiorcami działań. Stowarzyszenia działające na rzecz komunikacji rowerowej i poprawy sytuacji rowerzystów są obecne w wielu ośrodkach Polski, a także w sieci internetowej, np. Polskie Stowarzyszenie Rowerowe, sieć „Miasta dla rowerów”, Stowarzyszenie Rowerowy Szczecin, Stowarzyszenie „Rowerem do przodu” z Zielonej Góry, Stowarzyszenie Rowerowy Toruń, Gdańska Kampania Rowerowa, Wrocławska Inicjatywa Rowerowa, Sekcja Rowerzystów Miejskich z Poznania, Stowarzyszenie Rowerowy Wałbrzych i wiele innych. Organizują one wiele spotkań, rajdów, wykonują też opracowania dla stworzenia pewnego rodzaju lobby rowerowego w terenie.

Analogiczne działania odnaleźć można w tzw. „świecie zachodnim”. League of American Bicyclists, Bicycle Federation of America i liczne grupy rowerowe w praktycznie każdym stanie i wielu miastach USA koordynują imprezy rowerowe, przeprowadzają szkolenia, lobbują za ułatwieniami dla rowerzystów i budową nowych dróg rowerowych. Wiele organizacji ekologicznych, działaczy społecznych oraz urbanistów wspiera komunikację rowerową, z uwagi na ochronę środowiska, promowanie zdrowego stylu życia, odkrywania krajobrazu miejskiego, a także efektywne działanie na rzecz zmniejszenia zatłoczenia dróg [Pucher i in. 1999]. Jazda na rowerze jest również tańsza niż z użyciem innych środków, a więc przystępna nawet dla ludzi mniej majątnych. Wreszcie, zdaniem ekspertów fitness i służby zdrowia, jazda na rowerze przyczynia się do poprawy zdrowia, zwłaszcza w kontekście niedobrej sytuacji ciągłego wzrostu zachorowań na choroby związane z zaburzeniami funkcjonowania układu krążenia.

Działania społecznych grup propagujących komunikację rowerową znalazły oddźwięk także w bardziej sformalizowanych formach. Na wzór państw zachodniej Europy pojawiły się w polskich miastach etaty oficerów rowerowych (Cycle Officer), pełnomocników prezydentów miast ds. polityki rowerowej itp. formalnie usytuowane formy udziału rowerzystów w gospodarce przestrzeni miejską. Działania te wpłynęły też na działania szczebla centralnego, czego efektem są ostatnie zmiany w prawie polskim, przyjęte w tym roku na pos. Parlamentu nr 89 dn. 01-04-2011 w postaci nowelizacji Ustawy Prawo o ruchu drogowym oraz Ustawy o kierujących pojazdami; podpisane przez Prezydenta R.P. 22-04-2011 i opublikowane w Dz.U. Nr 92, poz. 530. Nowe regulacje zakładają jednoznaczne pierwszeństwo dla rowerzystów jadących drogą rowerową wzdłuż drogi głównej nad samochodami skręcającymi w drogi podporządkowane oraz z nich wyjeżdżającymi. Polska była ostatnim krajem w Europie, w którym rowerzyści jadący drogą dla rowerów musieli ustępować pierwszeń-

stwa samochodom wjeżdżającym lub zjeżdżającym z położonej obok drogi głównej. Co więcej, dotychczasowy przepis był niezgodny z ratyfikowaną przez Polskę Konwencją Wiedeńską. Likwidowane są też prawne absurdy, takie jak: zakaz przewożenia dzieci w przyczepce rowerowej, zakaz jazdy rowerów na oponach z kolcami, które znacząco podnoszą bezpieczeństwo zimą, czy zakaz jazdy rowerzystów parami, gdy nie przeszkadza to innym użytkownikom drogi [PO 2010]. Organizacje rowerowe zwracają niejednokrotnie uwagę na niespójność założeń planistycznych dotyczących ścieżek rowerowych z możliwościami percepcji rowerzysty i kierującego pojazdem samochodowym. Przykładem wskazywanym przez Stowarzyszenie Rowerowy Szczecin jest konstrukcja przejazdu rowerowego na przedłużeniu ścieżki rowerowej przez skrzyżowanie ul. Kredowej z ul. Podbórzeńską. Rowerzysta aby przejechać ulicę najpierw skręcić musi w prawo, a potem ostro w lewo, toteż kierowca nie wie o co chodzi rowerzyście, a ten nie ma możliwości obserwowania ruchu samochodów za jego plecami (rys. 1). Zaproponowano wyprostowywanie przejazdów w takich okolicznościach przestrzennych – rys. 2 [Rowerowy Szczecin 2011].



Rys. 1-2. Wadliwe rozwiązanie przejazdu rowerowego przez skrzyżowanie i propozycja jego korekty [Rowerowy Szczecin 2011]

Fig. 1-2. Faulty solution of cycling passage across the intersection and the proposal for its correction [Rowerowy Szczecin 2011]

Przedstawiciele tych organizacji zapraszani są też przez wielu decydentów lokalnych do udziału w opiniowaniu nowych inwestycji drogowych, związanych z sytuowaniem tras rowerowych. To nie tylko ważne z punktu widzenia spojrzenia odbiorcy na proponowaną mu nową formę usługową, lecz także kształtowania społeczeństwa obywatelskiego.

ELEMENTY INFRASTRUKTURY ROWEROWEJ

Do podstawowych elementów infrastruktury rowerowej zaliczane są:

- parkingi dla rowerów,
- stojaki rowerowe,
- przechowalnie dla rowerów,
- prowadnice i pochylnie na schodach,
- oświetlenie dróg rowerowych,
- oznakowanie ścieżek rowerowych.



Fot. 7-8. Kolidujące sytuacje wspólnego korzystania z przestrzeni przez rowerzystów, pieszych i kierowców samochodów (fot. Amsterdam Bicycles 2009, Cascadia Report 2011)

Phot. 7-8. Conflict situations of shared use of space by the cyclists, pedestrians and car drivers (phot. Amsterdam Bicycles 2009, Cascadia Report 2011)

Podróżując rowerem po mieście, czy poza jego terenem, każdy człowiek chciałby móc bezpiecznie zostawić rower bez opieki i bez nerwów pozalatawać swoje sprawy, wrócić, wsiąść na swoje dwa kółka i wrócić do domu. Niestety jest to mało realne. W całym kraju brakuje elementów dzięki którym poruszanie się rowerem byłoby łatwiejsze, a sam rower stał się funkcjonalniejszym środkiem transportu. Jeśli już znajdujemy stojaki rowerowe przed szkołą, zakładem pracy, sklepem czy urzędem, są to takie wyroby, które pozwalają jedynie na przypięcie do niego koła. Współczesne rowery umożliwiają odpięcie kół jednym pociągnięciem dźwigni – w ciągu kilku sekund. Tym samym takie stojaki nie spełniają swojej roli, gdyż potencjalny złodziej zabrać może ramę bez koła,

które nie stanowi zbyt dużego kosztu. Problem ten można bardzo łatwo rozwiązać poprzez postawienie stojaków pozwalających na przypięcie ramy roweru lub stworzenie strzeżonych lub monitorowanych parkingów rowerowych, jak np. przy hipermarkecie Auchan w Warszawie.

Parkingi powinny być lokalizowane w łatwo dostępnych miejscach, dobrze widocznych i oświetlonych. Powinny także mieć powiązanie z istniejącym układem dróg rowerowych jak również dawać możliwość zaparkowania odpowiedniej liczby rowerów dla danej okolicy. Zasadniczo wyróżniane są cztery rodzaje parkingów rowerowych (tab. 1).

Tab. 1. Rodzaje i lokalizacje parkingów dla rowerów

Tab. 1. The types and locations of parking lots for bicycles

Typ parkingu	Liczba stojaków	Liczba miejsc parkingowych	Zalecana lokalizacja	Dodatkowe wyposażenie
Mini	1-2	2-4	Przystanki autobusowe	brak
Mały	3-10	6-20	Urzędy, kina, muzea, supermarkety	brak
Średni	11-50	22-100	Szkoły, uczelnie, hipermarkety, kościoły	Kompresor, pompka
Duży	<100	<40	Dworce kolejowe, stadiony	Kompresor, pompka, podstawowe narzędzia

W wielu miejscach miasta, zwłaszcza przy sklepach, urzędach, szkołach, przychodniach i innych obiektach użyteczności publicznej powinny być lokalizowane stojaki na rowery. Ich wykonanie i sposób zamocowania muszą zapewnić odporność na warunki atmosferyczne i przejawy wandalizmu. Zaleca się, aby stojaki były lokalizowane w dobrze oświetlonych miejscach, ruchliwych i widocznych, w miarę możliwości zadaszonych i monitorowanych. Przy tym jednak nie mogą one stwarzać niebezpieczeństwa dla pieszych i innych użytkowników przestrzeni miejskiej. Każde to sytuować je poza głównym biegiem chodnika, z ominięciem przejść i przejazdów.

W miejscach gdzie rowery są pozostawione na dłuższy czas i w większej liczbie, np. na stacjach, przy szkołach czy uczelniach, wskazane jest organizowanie przechowalni rowerów w postaci zamkniętych pomieszczeń. Dostęp do przechowalni powinien być w miarę łatwy, bez wnoszenia rowerów po schodach, a przyjmowanie i wydawanie należałoby identyfikować z konkretnym właścicielem. W każdej przechowalni powinna znaleźć się pompka, kompresor czy podstawowe inne narzędzia udostępniane rowerzystom.

Na schodach, w miejscach publicznych powinno się stosować metalowe rynny o przekroju litery U, które umożliwiłyby transport po nich roweru. Zaleca się, aby nie stosować ich tam, gdzie istnieją analogiczne rozwiązania dla

wózków dziecięcych lub dla osób niepełnosprawnych. Ważne jest aby kąt nachylenia schodów nie był większy niż 25 stopni.



Fot. 9-10. Stojak rowerowy w Świnoujściu (z lewej); bardzo ładny i neutralny krajobrazowo stojak w Fürstenwalde – niestety zapewniający bardzo ograniczoną ochronę sprzętu (z prawej)

Phot. 9-10. Bicycle stand in Świnoujście (left); a very nice and neutral stand in Fürstenwalde – unfortunately, provides very limited equipment protection (right)

Ulice, na których jest intensywny ruch rowerowy powinny być oświetlone dobrej jakości, mocnym światłem polichromatycznym, a słupki i elementy wystające ponad powierzchnię, należałoby wyposażyć elementy odblaskowe, ułatwiające orientację nawet przy słabym świetle.

Przy drogach można spotkać wiele znaków, w których powinien orientować się każdy rowerzysta. Wyróżniamy znaki:

- ostrzegawcze,
- zakazu,
- nakazu,
- informacyjne,
- kierunku i miejscowości,
- uzupełniające.

WNIOSKI

Z przeprowadzonej analizy wynikają następujące wnioski:

- rowery są współcześnie pełnoprawnym środkiem komunikacji miejskiej, przeżywającym szczyt swojej popularności;
- budowa ścieżek rowerowych jest przyjmowana przez większość gmin jako ważne zadanie własne;
- wydzielenie ścieżek rowerowych od ruchu samochodowego jest koniecznością z racji wysokiej wypadkowości dzisiejszych rozwiązań;

- o jakości rozwiązań odnośnie ścieżek rowerowych decydują zarówno usytuowanie, konstrukcja, jak też wyposażenie tras.

LITERATURA

1. CROW: *Sign Up for the Bike: Design Manual for a Cycle-Friendly Infrastructure*. Centrum voor Regelgeving en Onderzoek in de Grond-, Water- en Wegenbouw. (C.R.O.W.). Netherlands 1996
2. CROW: *Design Manual for Bicycle Traffic*. Centrum voor Regelgeving en Onderzoek in de Grond-, Water- en Wegenbouw. (C.R.O.W.). REC25, Netherlands 2007, ss. 388
3. GUS: *Turystyka i wypoczynek w gospodarstwach domowych w 2009 r.* Informacje i opracowania statystyczne, warszawa 2010
4. LARSEN J., EL-GENEIDY A.: *A travel behavior analysis of urban cycling facilities in Montréal Canada*. Transportation Research Part D 16, 2011, 172-177
5. NEWMAN P., KENWORTHY J.R.: *Sustainability and cities: Overcoming automobile dependence*. Island Press 1999
6. PO: *Rowerzyści, nadchodzą zmiany*. Portal Platformy Obywatelskiej. <http://www.platforma.org/pl/aktualnosci/newsy/art1844,roverzysci-nadchodza-zmiany.html>, 2010
7. PUCHER J., KOMANO C., SCHIMEK P.: *Bicycling renaissance in North America? Recent trends and alternative policies to promote bicycling*. Transportation Research Part A 33, 1999, 625-654
8. RM WROCŁAWIA: *Uchwała nr XII/396/99 Rady Miejskiej Wrocławia z dnia 23 września 1999 roku w sprawie polityki transportowej Wrocławia*. Biuletyn Urzędowy RMW z 30 września 1999 r. Nr 8, poz. 354
9. ROWEROWY SZCZECIN: *Jak urzędnicy popsuli projekt ul. Kredowej*. Portal Stowarzyszenia. http://www.roverowy.szczecin.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=1487:jak-urzdniczy-popsuli-projekt-ul-kredowej &catid=141:opisy-ulic-placow-ddr, maj 2011
10. RYBARCZYK G., WU C.: *Bicycle facility planning using GIS and multi-criteria decision analysis*. Applied Geography 30, 282-293
11. SEWIK (*System Ewidencji Wypadków i Kolizji*): Komenda Główna Policji, dane opubl. przez sieć Miasta dla Rowerów. <http://www.roverowy.bialystok.pl/sewik/index.php>, maj 2011
12. UM GDAŃSK: *Rozwój Komunikacji Rowerowej Aglomeracji Trójmiejskiej w latach 2007-2013*. Projekt w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego dla Województwa Pomorskiego na lata 2007-2013, Gdańsk 2007

13. UM ZIELONA GÓRA: *Koncepcja rozbudowy ścieżek rowerowych*. Miejskie inwestycje. Zielona Góra Biznes. http://biznes.zielona-gora.pl/PL/412/60/koncepcja_rozbudowy_sciezek_rowerowych/, luty 2010
14. VILLE DE MONTRÉAL: *Plan de Transport*. Montréal 2008

BICYCLE PATHS WITHIN THE URBAN AREA – MAIN PROBLEMS OF THEIR LOCATION AND CONSTRUCTION

S u m m a r y

In the documents of the European Union and its agencies has been recorded communication by bike as a rightful part of modern communication systems. Thus arose the problem of cycling organization – functional and safe. In Poland the problem of safety of cyclists traveling on the roads is very important, as indicated by police statistics that record in 2007-2009 32,865 collisions, resulting in 1,354 people died. Many of the new implementation of bike routes in Poland is controversial, in terms of location, design, lighting, signage and other elements. The paper presents a range of solutions aimed at improving this situation.

Key words: bike paths, urban roads, municipal economy

ALEKSANDRA SIECIECHOWICZ*

**OSADY ŚCIEKOWE NA PLANTACJI
WIERZBY ENERGETYCZNEJ**

Streszczenie

W pracy podano analizę danych literaturowych dotyczącą ilości produkowanych osadów ściekowych i możliwości ich ostatecznego zagospodarowania. W metodach zwrócono uwagę na wykorzystanie osadów ściekowych jako nawozu pod uprawę wierzby energetycznej.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, wierzba energetyczna

WPROWADZENIE

Osady ściekowe, których ilość wynosi 1-3% ogólnej objętości ścieków dopływających do oczyszczalni, wciąż stanowią poważny problem eksploatacyjny i ekonomiczny. Koszty budowy oraz eksploatacja urządzeń służących do przeróbki osadów mogą osiągnąć nawet 50% ogólnych kosztów oczyszczalni. Aby odzyskać chociaż małą część poniesionych nakładów, osady ściekowe należy traktować jako surowiec o pewnej wartości energetycznej czy nawozowej.

Według KPOŚK [2010], prognozowana na 2015 r. ilość suchej masy osadów ustabilizowanych, które powstaną w komunalnych oczyszczalniach ścieków wyniesie 642,4 tys. ton.

Szacuje się, że w 2015 r. ok. 58% ogólnej ilości osadów wytwarzanych w Polsce, powstanie w aglomeracjach o RLM >100000, ok. 29% w aglomeracjach o RLM 15000-100000 i ok. 13% w aglomeracjach 2000-15000.

W Polsce stosuje się kilka metod zagospodarowania osadów i należą do nich [Rozporządzenie Ministra Środowiska 2010]: przyrodnicze wykorzystanie, składowanie, termiczne przekształcanie oraz rekultywacja terenów. Ograniczenia w składowaniu i przyrodniczym wykorzystaniu osadów determinują poszukiwanie innych metod zagospodarowania osadów. Optymistyczne prognozy zakładają, że dominującym sposobem ostatecznego zagospodarowaniem osa-

* studentka studiów doktoranckich, Instytut Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Zielonogórski

dów będzie termiczne przekształcanie i do roku 2018 ma ono stanowić ok. 60% [KPGO 2010].

IŁOŚCI I ZAGOSPODAROWANIE OSADÓW ŚCIEKOWYCH

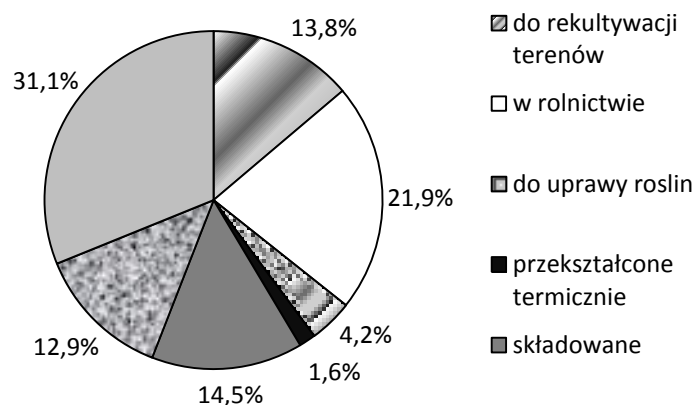
Dane statystyczne GUS [2010] wykazują, że w polskich oczyszczalniach w 2009r. (tabela 1) wytworzono 563,1 tys. ton suchej masy osadów.

Tab. 1. Ilości wytwarzanych i zagospodarowywanych osadów w 2009 r. w Polsce i woj. lubuskim [GUS 2010]

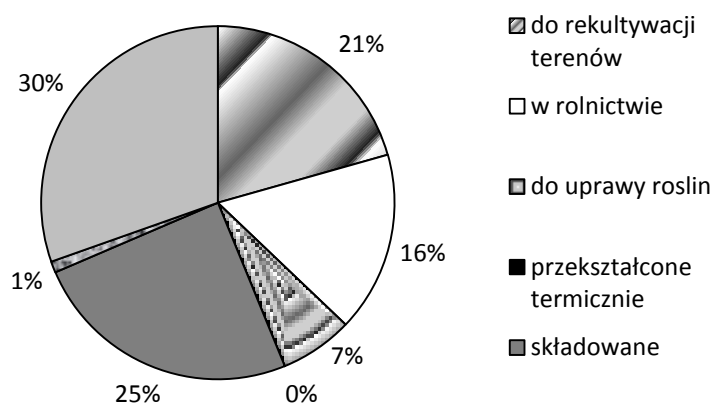
Tab. 1. The quantity of sewage sludge produced and utilised in poland and in lubuskie region during 2009 [GUS 2010]

Obszar	Osady wytworzone w ciągu roku									
	Ogółem	w tym							Magazynowane czasowo	Inne
		Stosowane			Przekształcone termicznie	Składowane				
		Do rekultywacji terenów	W rolnictwie	Do uprawy roślin		Razem	Na terenie zakładu			
w tys. ton suchej masy										
Osady ogółem										
Polska	908,1	164,7	166,1	24	50,4	181,4	128,6	98,1	223,4	
Lubuskie	22,5	4,9	3,2	1,3	2,1	4,8	3,8	0,2	6	
Osady z komunalnych oczyszczalni ścieków										
Polska	563,1	77,8	123,1	23,5	8,9	81,6	45,4	72,9	175,3	
Lubuskie	19,4	4	3,2	1,3	-	4,8	3,8	0,2	5,9	

Zagospodarowanie osadów przez składowanie wynosiło 14,5%, wykorzystanie osadów do rekultywacji terenów było na poziomie 13,8%, a w rolnictwie wykorzystywano 21,9% osadów. Metody termiczne stanowiły 1,6%, a w zagospodarowaniu osadów dominowały (31,1%) tzw. inne metody (rys. 1).



Rys. 1. Zagospodarowanie osadów ściekowych z komunalnych oczyszczalni ścieków w 2009 r. w Polsce [GUS 2010]
 Fig. 1. Final management of sewage sludge generated by municipal wastewater treatment plant in Poland during 2009



Rys. 2. Zagospodarowanie osadów ściekowych z komunalnych oczyszczalni ścieków w 2009 r. w woj. lubuskim [GUS 2010]
 Fig. 2. Final management of sewage sludge generated by municipal wastewater treatment plant in lubuskie region during 2009

Metody ostatecznego zagospodarowania osadów ściekowych w woj. lubuskim (rys. 2), odbiegają od danych krajowych: 25% osadów służy do rekultywacji terenów, 21% osadów wykorzystuje się w rolnictwie, w tym 7% pod uprawy roślin. Podobnie jak w kraju, na terenie

województwa lubuskiego dominującym sposobem ostatecznego zagospodarowania osadów (30%) są tzw. inne metody. Zagospodarowanie osadów ściekowych należy uznać za jeden z najbardziej poważnych do rozwiązania problemów krajowej gospodarki odpadami [KPGO 2010, Bień 2007]. Przyrodnicze wykorzystanie osadów ściekowych w Polsce (obok składowania) jest obecnie najprostszą i najtańszą metodą ich ostatecznego unieszkodliwiania.

Dlatego bardzo istotne jest nie przekraczanie nawozowych dawek osadów, ponieważ zawarte w nich substancje chemiczne (szczególnie metale ciężkie) łatwo kumulują się w środowisku i mogą spowodować jego wtórne zanieczyszczenie. Substancje biogenne zawarte w osadach znacznie wpływają na plony roślin uprawnych oraz przyczyniają się do zwiększenia aktywności biologicznej gleb. Dawki oraz częstotliwość nawożenia osadami ściekowymi uzależnione są od typu i przeznaczenia uprawy [Rozporządzenie Ministra Środowiska 2010, Bień 2007].

Obecnie coraz bardziej powszechne staje się uprawianie roślin energetycznych na polach nawożonych osadami ściekowymi. Takie rozwiązanie pozwala na zagospodarowanie znacznych ilości osadów jak również przyczynia się do rozwoju energetyki odnawialnej.

Strategia Unii Europejskiej zakłada wzrost udziału energii elektrycznej z odnawialnych źródeł energii (OZE). W projekcie Polityki energetycznej Polski do 2030 roku za główny cel uznano wzrost wykorzystania źródeł energii odnawialnej w bilansie energii finalnej do 15% w roku 2020 i 20% w roku 2030. W priorytetowych celach projektu znalazła się również ochrona lasów przed nadmiernym eksploataowaniem w celu pozyskiwania biomasy, zrównoważone wykorzystanie obszarów rolniczych na cele odnawialnych źródeł energii, w tym biopaliw, tak aby nie doprowadzić do konkurencji pomiędzy energetyką odnawialną i rolnictwem [Ustawa o odpadach 2001, KPGO 2010, Sadecka, Myszograj 2007].

WPLYW OSADÓW ŚCIEKOWYCH NA ROŚLINY ORAZ GLEBĘ

Komunalne osady ściekowe ze względu na dużą ilość składników nawozowych i próchnicotwórczych, mogą zostać wykorzystane w rolnictwie do celów nawozowych, ale i także w procesach rekultywacji terenów, gleb zdegradowanych oraz w kształtowaniu szaty roślinnej nieużytków. Osady ściekowe zawierają duże ilości substancji organicznej. Wprowadzone do gleb podwyższają w nich zawartość próchnicy, fosforu, azotu, wapnia oraz magnezu. Dzięki stosowaniu osadów ściekowych wzrasta pH w większości gleb, a także poprawia się pojemność sorpcyjna gleby oraz wysycenie kompleksu sorpcyjnego zasadami. Przyrodnicze wykorzystanie osadów może jednak przyczynić się do wtórnego zanieczyszczenia środowiska przez substancje o działaniu toksycznym, które zazwyczaj występują w osadach ściekowych. Nawożenie oraz użyźnianie

gleb osadami ściekowymi może mieć duże znacznie, ponieważ ich wartość rolnicza określana współczynnikiem humifikacji materii organicznej kwalifikuje je do cennych nawozów organicznych [Bień 2007, Greinert i Greinert 1999]. Osady poza korzystnymi właściwościami mają też szereg wad, które uniemożliwiają ich wykorzystanie do celów rolniczych. Są to między innymi podwyższona zawartość metali ciężkich, mikroorganizmy chorobotwórcze, jak też silnie toksyczne związki chemiczne pochodzenia organicznego, którymi są między innymi: pestycydy, polichlorowane bifenyle, chloroform [Bień 2007].

Tab. 2. Ilości metali ciężkich, które mogą być wprowadzone z komunalnym osadem ściekowym w ciągu roku do gleby [Rozporządzenie Ministra Środowiska 2010]

Tab. 2. The quantity of heavy metals that could be insert into soil from municipal sewage sludge during one year

Pierwiastek	Średnio w okresie 10 lat nie mogą przekroczyć: g/ha/rok
Ołów	1000
Kadm	20
Rtęć	10
Nikiel	200
Cynk	5000
Miedź	1600
Chrom	1000

Liczne doświadczenia związane z wykorzystaniem osadów ściekowych do nawożenia gleb, potwierdziły ich korzystny wpływ na wysokość plonów roślin uprawnych. Ich działanie plonotwórcze porównywalne jest z działaniem obornika [Greinert i Greinert 1999, Maćkowiak 2000]. Dawka osadów ściekowych stosowanych do nawożenia jest ściśle normowana ze względu na zawartość w nich m.in. metali ciężkich. Ogólna zawartość metali ciężkich, a szczególnie zawartość łatwo rozpuszczalnych form tych metali jest jednak dostateczną miarą zagrożenia roślin i gleby nawożonej osadami. Duże znaczenie ma również intensywność wprowadzania osadów ściekowych do środowiska – jednorazowo, czy stopniowo. Wśród metali ciężkich znajdują się zarówno te wykorzystywane przez rośliny jako składniki pokarmowe, jak i składniki toksyczne dla środowiska. Do najbardziej szkodliwych zalicza się: kadm, ołów, rtęć, również nadmierna zawartość cynku i miedzi jest niepożądana [Bień 2007, Greinert i Greinert 1999, Maćkowiak 2000].

W tabeli 2 zestawiono dane dotyczące ilości metali ciężkich, które mogą być wprowadzone z osadem ściekowym w ciągu roku do gleby, natomiast maksymalną ilość metali ciężkich w suchej masie osadów stosowanych między innymi do celów rolniczych zestawiono w tabeli 3.

Tab. 3. Ilość metali ciężkich w stosowanych komunalnych osadach ściekowych [Rozporządzenie Ministra Środowiska 2010]

Tab. 3. The quantity of heavy metals contains in municipal sewage sludge

Lp.	Metale	Ilość metali ciężkich w mg/kg suchej masy osadu nie większa niż:		
		przy stosowaniu komunalnych osadów ściekowych:		
		w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne	Do rekultywacji terenów na cele nierolne	Przy dostosowywaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nie przeznaczonych do spożycia i produkcji pasz
1	Ołów	500	1000	1500
2	Kadm	10	25	50
3	Rtęć	5	10	25
4	Nikiel	100	200	500
5	Cynk	2500	3500	5000
6	Miedź	800	1200	2000
7	Chrom	500	1000	2500

Dawki osadów ściekowych stosowanych do rekultywacji gruntów na cele rolnicze i nierolnicze, uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, a także utwardzania gruntów zestawiono w tabeli 4.

Dawki osadów, które mogą być stosowane do rekultywacji gruntów zależą od wielu czynników, do których zaliczyć można: zawartości metali ciężkich, konsystencja osadów, sposób użytkowania rekultywowanego gruntu. Osady mogą posłużyć do utrwalania powierzchni składowisk popiołów lotnych, odpadów pyłących jak również skarp. Głównym zadaniem rekultywacji jest ukształtowanie szaty roślinnej, której zadaniem jest ochrona powierzchni terenu przed niszczącym działaniem wody, wiatru oraz słońca. Zastosowanie osadów na składowisku powoduje ograniczenie pylenia i tworzy możliwość wykorzystania ich jako źródła składników nawozowych do intensywnej wegetacji roślin [Bień 2007, Greinert i Greinert 1999, Pałuch i in. 2006].

Tab. 4. Dawki komunalnych osadów ściekowych [Rozporządzenie Ministra Środowiska 2010]

Tab. 4. A dose of municipal sewage sludge

Lp.	Cel wykorzystania komunalnych osadów ściekowych		Dawki komunalnych osadów ściekowych w Mg sm./ha	Uwagi
1	Rolnictwo		do 10 dawka w ciągu 5 lat	zabieg jednokrotny lub dwukrotny
2	Rekultywacja:	gruntów na cele rolne	200 zależnie od pożądanej zawartości substancji organicznej w gruncie (do 3%)	zabieg jednokrotny z jedno- lub wielorazowym wprowadzaniem osadu do gruntu
		terenów na cele niewolne	do 200	zabieg jednokrotny z jedno- lub wielorazowym wprowadzaniem osadu do gruntu
3	Dostosowanie do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu		do 200	zabieg jednokrotny z jedno- lub wielorazowym wprowadzaniem osadu do gruntu
4	Uprawa roślin przeznaczonych do produkcji kompostu		do 250 dawka na pierwsze 3 lata	zabiegi wielokrotne
			do 10 dawka w kolejnych dalszych latach	
5	Uprawa roślin nie przeznaczonych do spożycia i produkcji pasz		do 250 dawka na pierwsze 3 lata	zabiegi wielokrotne
			do 10 dawka w kolejnych dalszych latach	

Graniczną zawartości metali ciężkich w wierzchniej warstwie gruntu po zastosowaniu nawożenia osadami zestawiono w tabeli 5.

Tab.5. Ilość metali ciężkich w wierzchniej (0-25 cm) warstwie gruntu przy stosowaniu komunalnych osadów ściekowych w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne [Rozporządzenie Ministra Środowiska 2010]

Tab. 5. The quantity of heavy metals in top layer of soil (0-25 cm) for sewage sludge utilize in agriculture and agriculture land reclamation

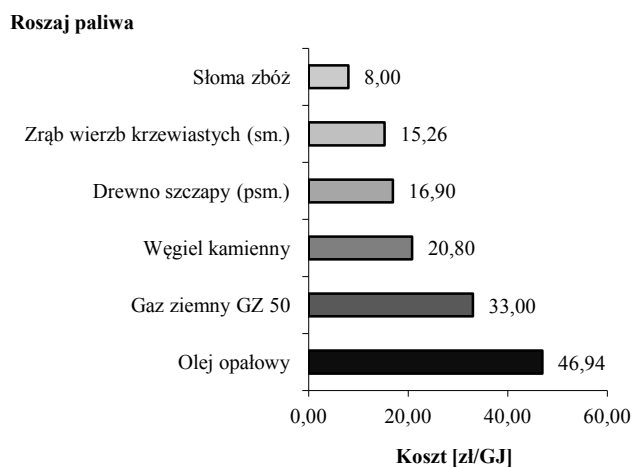
Lp.	Metale	Ilość metali ciężkich w mg/kg suchej masy gruntu nie większa niż:		
		przy gruntach:		
		lekkich	średnich	ciężkich
1	Ołów	40	60	80
2	Kadm	1	2	3
3	Rtęć	0,8	1,2	1,5
4	Nikiel	20	35	50
5	Cynk	80	120	180
6	Miedź	25	50	75
7	Chrom	50	75	100

Przyswajalność metali ciężkich dla roślin zależy od rodzaju metalu, całkowitej zawartości metali w glebie, zawartości w glebie pierwiastków w formie mobilnej, pH roztworu glebowego, zawartość substancji organicznej oraz frakcji ilastej, a także gatunku rośliny.

WIERZBA ENERGETYCZNA

Rośliny energetyczne, do których zalicza się między innymi wierzbę energetyczną, gatunki traw z rodzaju *Miscanthus*, ślazier pensylwański (*Sida hermaphrodita* Rusby) charakteryzują się szybkim wzrostem jak również łatwością przyswajania składników pokarmowych z gleby.

Uprawianie na plantacjach polowych szybko rosnące gatunki wierzby *Salix* sp., mogą dać nawet około 15 razy większe przyrosty niż w lesie naturalnym. (około 11,2 MJ/kg sm.). Biomasa w postaci zrębków wierzby krzewiastej jest konkurencją w stosunku do kopalnych surowców energetycznych. Koszt opalania zrębkami wierzbowymi (15,26 zł/GJ) jest około dwa razy niższy niż przy opalaniu gazem ziemnym i ponad 3-krotnie niższy niż przy użyciu oleju opałowego [Stolarski 2004, Tworkowski i in. 2005] (rys. 3). Rodzaj wierzby (*Salix* L), należy do rodziny wierzbowatych (*Saliceae*) i obejmuje gatunki dwupienne: drzewa, krzewy lub krzewinki. Do uprawy plantacyjnej najbardziej przydatna okazała się *Salix viminalis* – wierzba wiciowa (tzw. konopianka).



Rys. 3. Koszt wytworzenia ciepła z różnych paliw [Tworkowski i in. 2005]
 Fig. 3. A cost of heat generation from various fuels [Tworkowski i in. 2005]

Uprawa wierzby na plantacjach energetycznych może dać od kilku do ponad 25 ton suchej masy drewna z hektara w ciągu roku w zależności od odmiany, cyklu zbioru, stanowiska glebowego oraz od zabiegów agrotechnicznych. Dotychczasowe badania wykazały, że największy plon suchej masy drewna wierzbowego uzyskano z odmiany *Salix viminalis* 082 przy trzyletnim cyklu zbioru, który wyniósł 25,88 t/ha/rok [Stolarski 2004, Szczukowski 2006 Tworkowski i in. 2005] (tabela 6).

Tab.6. Plon suchej masy drewna wierzb krzewiastych w zależności od częstotliwości zbioru (t/ha/rok) [Stolarski 2004]

Tab. 6 The field of willow wood dry solids depending on frequency of harvest [Stolarski 2004]

Klon	Częstotliwość zbioru roślin		
	co rok	co dwa lata	co trzy lata
‘Rapp Valne’	12,77	14,79	19,39
‘Ulv Valne’	16,75	17,40	22,88
‘Orm Valne’	14,38	17,79	22,42
<i>Salix viminalis</i> 082	17,96	19,43	25,88
<i>Salix viminalis</i> var. <i>gigantea</i>	15,54	14,75	19,91
<i>Salix viminalis</i> ‘Piaskówka’	11,46	12,24	18,37
Średnio	14,81	16,07	21,47

Biomasa drzewna prawidłowo założonej plantacji może być pozyskiwana przez 20-25 lat w cyklach jednorocznych, dwu-, trzy- lub czteroletnich. Na plon suchej masy drewna wierzby ma również wpływ nawożenie. Plantacje mogą być nawożone nawozami mineralnymi, ściekami i osadami ściekowymi [Paluch i in. 2006, Sadecka, Myszograj 2007]. Wartość energetyczna jednej tony suchej masy drzewnej wynosi 4,5 MWh, co odpowiada wartości kalorycznej jednej tony niskiej jakości mialu węglowego lub 500 litrom oleju opałowego [Paluch i in. 2006, Tworowski i in. 2005].

Tab. 7. Wartość kaloryczna drewna wierzby, zawartość wody oraz popiołu [Tworowski i in. 2005]

Tab. 7. The willow wood calorific value, water contents and ash contents [Tworowski i in. 2005]

Zbiór w cyklach:	Wartość kaloryczna drewna, MJ/kg sm.	Zawartość wody w drewnie, %	Zawartość popiołu, %
Jednorocznym	18,56	53,15	1,89
Dwuletnim	19,25	50,14	1,37
Trzyletnim	19,56	45,98	1,28
Średnia	19,12	49,76	1,51

Podczas spalania gorszych gatunków węgla, zawartość popiołów może wynieść nawet 20% spalanej masy, natomiast zawartość popiołów w wyniku spalania drewna wierzby wynosi średnio 1,51%. Wartość kaloryczna drewna wierzby wynosi średnio 19,12 MJ/kg sm. (tabela 7).

W tabeli 8 zestawiono nakłady oraz energochłonność uprawy wierzby energetycznej w trzech cyklach zbioru [Szcukowski i in. 2006, Tworowski i in. 2005].

Tab. 8. Efektywność energetyczna uprawy wierzby w trzech cyklach zbioru

Tab.8. The energy efficiency of willow cultivation in three cycles of harvest

Lp.	Wyszczególnienie	Zbiór w cyklach:		
		jednorocznym	dwuletnim	trzyletnim
1.	Nakłady energetyczne na uprawę roślin, GJ/ha	12,2	18,4	30,1
2.	Energochłonność produkcji zrębów, GJ/t sm.	0,83	0,57	0,47
3.	Wartość energetyczna plonu, GJ/ha	275	618	1262
4.	Efektywność energetyczna	22,5	33,6	41,9

* efektywność energetyczna wyrażona stosunkiem wartości energetycznej plonu (3) do nakładów energetycznych poniesionych na uprawę (1)

Wierzba energetyczna doskonale rośnie w warunkach klimatycznych Polski. Bardzo dobrze rozwinięty system korzeniowy oraz łatwość pobierania z gleby składników pokarmowych pozwala na zakładanie plantacji na nieużytkach oraz terenach zdegradowanych. Plantacje zakłada się wczesną wiosną zarówno na glebach organicznych jak i mineralnych, gdy uwilgotnienie gleby jest bardzo dobre. Sadzonki, potocznie zwane szto Brami, którymi są odcinki pędów o długości 20-25 cm i średnicy ok. 1 cm, zebrane w zimie poprzedzającej sadzenie, umieszcza się w glebie ręcznie lub mechanicznie. Na obsadzenie 1 ha plantacji potrzeba 18-20 tyś. sadzonek. Ukorzenie ich następuje szybko i po 2-3 tygodniach od zasadzenia wiadomo, które się przyjęły. Zbiór wierzby przeprowadza się po okresie wegetacji, to jest po opadnięciu liści.

LITERATURA

1. KRAJOWY PROGRAM OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW KOMUNALNYCH, Warszawa, 2010
2. ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych
3. USTAWA z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach [Dz. U. Nr 62, poz. 628] z póź. zm
4. KRAJOWY PLAN GOSPODARKI ODPADAMI 2014, Warszawa, 2010
5. GŁÓWNY URZĄD STATYSTYCZNY. Ochrona Środowiska, 2010
6. BIENŃ J.: *Osady ściekowe, teoria i praktyka*. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2007
7. GRADZIUK P.: Alternatywne wykorzystanie gruntów rolnych- przegląd roślin energetycznych. *Czysta Energia* 10/2002, 24-26
8. GREINERT H., GREINERT A.: *Ochrona i rekultywacja środowiska glebowego*. Wyd. Politechniki Zielonogórskiej, Zielona Góra. 1999
9. HALICKA A., HEIDRICH Z.: *Ilości i kierunki zagospodarowania osadów ściekowych cz.II*. *Ochrona Środowiska* 1/2007, 40-45
10. MAĆKOWIAK C.: *Skład chemiczny osadów ściekowych i ich wartość nawozowa*. *Przegląd komunalny* 1/2000, 7-8
11. PALUCH J., PARUCH A., PULIKOWSKI K.: *Przyrodnicze wykorzystanie ścieków i osadów*. Wyd. Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Wrocław. 2006
12. SADECKA Z., MYSZOGRAJ S.: *Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych – rzeczywistość i perspektywa*. Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych pod redakcją naukową Sadeckiej Z., Myszgraj S. Wyd. Uniwersytet Zielonogórski, Zielona Góra, 2007, 5-12
13. STOLARSKI M.: *Produktywność i pozyskiwanie biomasy wierzby energetycznej*. *Czysta Energia* 10(36)/2004, 30-31

13. SZCZUKOWSKI S., STOLARSKI M., TWORKOWSKI J.: *Wierzba energetyczna*. Wyd. Plantpress, Kraków 2006
14. TWORKOWSKI J., SZCZUKOWSKI S., STOLARSKI M.: *Produktywność i wartość energetyczna wierzby*. *Czysta Energia* 9(49)/2005, 17-19

SEWAGE SLUDGES ON THE WILLOW PLANTATION

S u m m a r y

This paper presents literature data analysis concerning amount of sewage sludge produced in Poland and the way of sewage sludge final management. Utilisation of sewage sludge as an energy willow fertiliser was noticed in methods given in the paper.

Key words: sewage sludge, energy willow

DARIUSZ ZDEBIK, MARCIN GŁODNIOK*

**BADANIA PODATNOŚCI ŚCIEKÓW NA ROZKŁAD
BIOLOGICZNY NA PRZYKŁADZIE OCZYSZCZALNI
PRACUJĄCEJ W TECHNOLOGII SEKWENCYJNO-
PRZEPLYWOWEJ**

Streszczenie

W artykule opisano wyniki badań mających na celu określenie udziału frakcji ChZT w ściekach surowych, po oczyszczeniu mechanicznym oraz w ściekach oczyszczonych. Całkowite ChZT było analizowane w podziale na frakcję rozpuszczoną związków organicznych łatwo przyswajalnych, rozpuszczonych związków organicznych nierozkładalnych, zawiesin organicznych wolno rozkładalnych oraz zawiesin organicznych biologicznie nierozkładalnych. Omówiono zmiany udziału poszczególnych frakcji ChZT w ciągu doby. Przeprowadzone badania wykazały, że w części mechanicznej następuje duże zmniejszenie zawiesin organicznych wolno rozkładalnej frakcji ChZT, co ma wpływ na biologiczne procesy oczyszczania ścieków ze związków biogennych.

Słowa kluczowe: frakcje ChZT, technologia sekwencyjno-przeływowa

WSTĘP

Na efektywność biologicznego oczyszczania ścieków w dużym stopniu wpływa ich charakterystyka. Ma ona istotne znaczenie w projektowaniu obiektów służących do biologicznego usuwania związków biogennych ze ścieków. To czy będzie możliwe usuwanie fosforu i czy do prawidłowego przebiegu procesu denitryfikacji niezbędne będzie zewnętrzne źródło węgla organicznego zależy od zawartości łatwo przyswajalnego węgla w ściekach [Myszograj 2004]. Związki organiczne charakteryzowane jako łatwo przyswajalna frakcja ChZT (SS) są wykorzystywane przez denitryfikanty oraz bakterie fosforowe. Udział ich wpływ na wielkość beztlenowej i niedotlenionej komory osadu czynnego. Z frakcji wolno rozkładalnego ChZT (XS) można, w wyniku rozkła-

* Główny Instytut Górnictwa; Zakład Ochrony Wód, 40-166 Katowice, Pl. Gwarków 1; tel.: 032 259 24 80; fax: 032 259 21 54, e-mail: dzdebik@gig.eu, mglodniok@gig.eu

du, uzyskać ChZT łatwo przyswajalne. Proces ten może być prowadzony w komorze osadu czynnego (z zawiesiny nieopadającej) lub w fermenterze z osadu wstępnego. Frakcja nierozkładalna rozpuszczona (SI) obecna w ściekach nie jest usuwana w procesach biologicznych. Niekorzystny, dla procesów biologicznego oczyszczania, jest duży udział w ściekach nierozkładalnej zawiesiny (XI) ponieważ wbudowuje się ona w kłaczkę osadu czynnego, która stanowi inertny balast. Z tego powodu oznaczenie suchej masy osadu czynnego nie odzwierciedla rzeczywistej ilości materii aktywnej, biorącej udział w oczyszczaniu ścieków [Ekama 1986, IWA 2003, Kalinowska 2005, Oleszkiewicz 2007]. Badania frakcji ChZT wykonano zgodnie z wytycznymi ATV-131 [ATV-131, 2000]. Frakcje ChZT oznaczono metodą dwuchromianową [PN-74/C-04578/03]. ChZT ścieków, z podziałem na frakcje, można obliczać według zależności [Łomotowski i Szpindor 1999, IWA 2003]:

$$\text{ChZT} = S_s + S_l + X_s + X_l \quad (1)$$

gdzie:

- S_s - ChZT rozpuszczonych związków organicznych biologicznie łatwo rozkładalnych,
- S_l - ChZT rozpuszczonych związków organicznych biologicznie nierozkładalnych,
- X_s - ChZT zawiesin organicznych wolno rozkładalnych,
- X_l - ChZT zawiesin organicznych biologicznie nierozkładalnych.

TECHNOLOGIA SEKWENCYJNO-PRZEPLYWOWA

Technologia sekwencyjno-przeływowa BIODENITRO, lub BIOBENIPHO została opracowana w duńskiej firmie Krüger. Polega ona na przemiennej pracy pary komór, w których zachodzi usuwanie azotu. W technologii BIODENITRO w systemie czterofazowym, dopływ ścieków w fazie 1 następuje do komory A (denitryfikacja). W tym samym czasie w komorze B następuje nitryfikacja. Po upływie zadanego czasu w systemie sterowania rozpoczyna się faza 2, podczas której następuje przepływ ścieków z komory A (denitryfikacja) do komory B (nitryfikacja). Proces ten jest uzależniony od czasu nastawy. Faza 3 jest odwrotnością fazy 1, tzn. dopływ ścieków następuje do komory B (denitryfikacja), a w komorze A zachodzi nitryfikacja. W fazie 4 następuje przepływ ścieków z komory B do komory A. W systemie sześciofazowym, w komorach A i B zachodzi dodatkowa podwójna nitryfikacja, mająca na celu zmniejszenie ilości azotu amonowego w ściekach [Henze i in. 2000a; Klimiuk i Łebkowska 2004; Zdebik i in. 2010].

Technologia BIOBENIPHO jest technologią BIODENITRO uzupełnioną o komorę beztlenową zlokalizowaną przed komorami osadu czynnego, w której zachodzą procesy defosfatacji. Do komory beztlenowej oraz do reaktorów osad

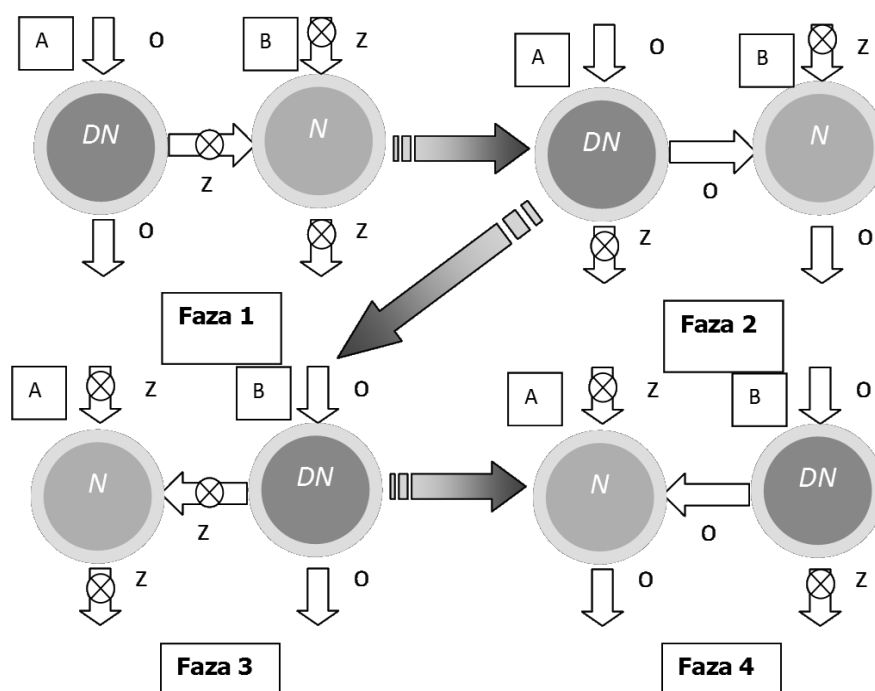
jest doprowadzany z osadników wtórnych przez pompownię osadu recyrkulowanego. Oczyszczalnia pracująca w technologii BIODENIPHO może pracować w układzie cztero- i sześciofazowym.

Czas czterofazowego cyklu wynosi:

- fazy od 1 i 3 – 30 min (maks. 90 min),
 - fazy od 2 i 4 – 60 min (maks. 120 min).
- Czas sześciofazowego cyklu wynosi:
- fazy od 1 i 4 – 30 min (maks. 90 min),
 - fazy od 2 i 5 – 120 min (maks. 120 min),
 - fazy od 3 i 6 – 30 min (maks. 120 min).

Czas ten podano dla rzeczywistych warunków pracy, jednak mogą one być wydłużone do czasu maksymalnego, na jaki pozwala układ technologiczny.

Schemat działania technologii BIODENITRO w układzie cztero- i sześciofazowym, z pominięciem komory beztlenowej, która jest częścią technologii BIODENIPHO, przedstawiono na rysunkach 1 i 2.

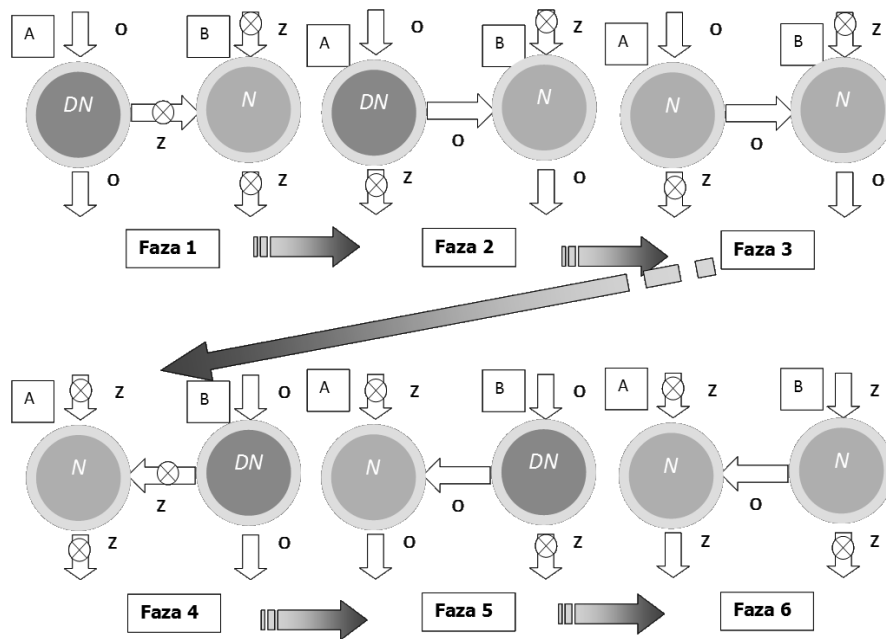


Rys. 1. Schemat technologii BIODENITRO® w układzie czterofazowym:

A, B – komory osadu czynnego, o – zasuwka otwarta, z – zasuwka zamknięta,

N – nityfikacja, DN – denityfikacja

Fig. 1. Scheme of the BIODENITRO® technology in the four-phase system:
A, B – activated sludge chambers, o – open valve, z – closed valve, N – nitrification,
DN – denitrification



Rys. 2. Schemat technologii BIODENITRO® w układzie sześciofazowym; oznaczenia jak na rys. 1

Fig. 2. Scheme of the BIODENITRO® technology in the six-phase system, denotations as in Fig. 1

WYNIKI BADAŃ

Badania dobowego rozkładu frakcji ChZT w ściekach surowych, po części mechanicznej i oczyszczonych wykonano w dwóch kolejnych dniach. W pierwszym dniu badań, o godzinie 8:00 pobrano pierwszą próbkę ścieków surowych (na wlocie), kolejną ścieków oczyszczonych w części mechanicznej (po osadnikach wstępnych) o godzinie 12:00, a ostatnią ścieków oczyszczonych (na wlocie) następnego dnia o godzinie 10:00. Podczas pobierania próbek uwzględniono średniodobowy czas przepływu ścieków przez obiekty oczyszczalni.

W czasie poboru próbek przepływ średniodobowy przez oczyszczalnię wynosił 16 050 m³/d, a w części mechanicznej pracowały trzy osadniki wstępne. Część biologiczna pracowała w cyklu 4-fazowym.

Wartości frakcji ChZT po kolejnych etapach oczyszczania ścieków przedstawiono w tabeli 1. W godzinach dziennych zwiększała się ilość frakcji biologicznie łatwo i wolno rozkładalnych (XS + SS), natomiast w godzinach nocnych ilość tych frakcji ulegała zmniejszeniu. Wynikało to z dobowego rozkładu ładunku zanieczyszczeń w ściekach [Zdebik 2010].

Tab. 1. Wartości frakcji ChZT po kolejnych stopniach oczyszczania – próbki chwilowe godzinowe

Tab. 1. The values of COD fractions after next treatment steps - hourly transient samples

Miejsce poboru	Fracja ChZT	Jedn.	Godzina poboru próbki					Średn.
			8:00 – 9:00	12:00 – 13:00	16:00 – 17:00	22:00 – 23:00	4:00 – 5:00	
Wlot (ścieki surowe)	S _I	mg/l	20,0	26,8	29,5	31,5	31,9	27,9
	X _I	mg/l	146,4	67,5	83,2	95,9	58,3	90,3
	S _S	mg/l	94,0	114,2	150,5	145,5	25,2	105,9
	X _S	mg/l	439,3	202,5	249,5	287,8	174,8	270,8
Po osadnikach wstępnych	S _I	mg/l	20,0	26,8	29,5	31,5	31,9	27,9
	X _I	mg/l	50,6	47,6	52,7	43,4	32,4	45,3
	S _S	mg/l	115,0	107,2	158,5	136,5	61,1	115,7
	X _S	mg/l	151,7	142,8	158,2	130,2	97,2	136
Wylot (ścieki oczyszczone)	S _I	mg/l	20,0	26,8	29,5	31,5	31,9	27,9
	X _I	mg/l	0,5	0,4	0,4	0,5	0,6	0,5
	S _S	mg/l	2,4	2,0	2,0	2,2	2,7	2,3
	X _S	mg/l	1,6	1,3	1,3	1,5	1,8	1,5

Fracja S_I (frakcja rozpuszczona biologicznie nierozkładalna) w analizowanych próbkach utrzymywała stałą wartość. W ściekach surowych stanowiła ona około 6%, a w ściekach oczyszczonych około 87% ChZT całkowitego.

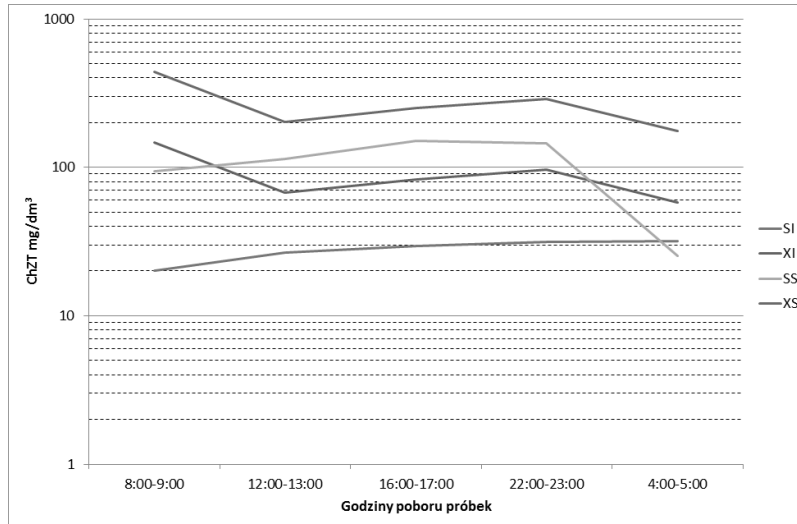
Fracja X_I (frakcja zawiesin biologicznie nierozkładalnych) była zatrzymywana głównie w części mechanicznego oczyszczania ścieków (piaskownik, osadniki wstępne) i jej zmniejszenie wynosiło około 50%. W części biologicznej (komory biologiczne, osadniki wtórne) następowało wbudowywanie i adsorpcja zawiesin wolno rozkładalnych w strukturę kłaczków osadu, a usunięcie jej wynosiło około 99%. W ściekach surowych frakcja ta stanowiła około 18%, a w ściekach oczyszczonych około 1% ChZT całkowitego.

W ściekach mechanicznie oczyszczonych nastąpił przyrost frakcji S_S (frakcja biologicznie łatwo rozkładalna) o około 9%, a w części biologicznej jej zmniejszenie o około 98%. W ściekach surowych stanowiła ona około 21%, a w ściekach oczyszczonych około 7% ChZT całkowitego.

Udział frakcji X_S (frakcja biologicznie wolno rozkładalna) w ściekach oczyszczonych mechanicznie wynosił około 50%. W części biologicznej, ze względu na wydłużony czas przebywania ścieków w komorach, frakcja X_S była wykorzystywana w około 99% do procesów biologicznego oczyszczania ścieków [Zdebek 2010b]. W ściekach surowych stanowiła ona około 55%, a w ściekach oczyszczonych około 5% oznaczanych frakcji.

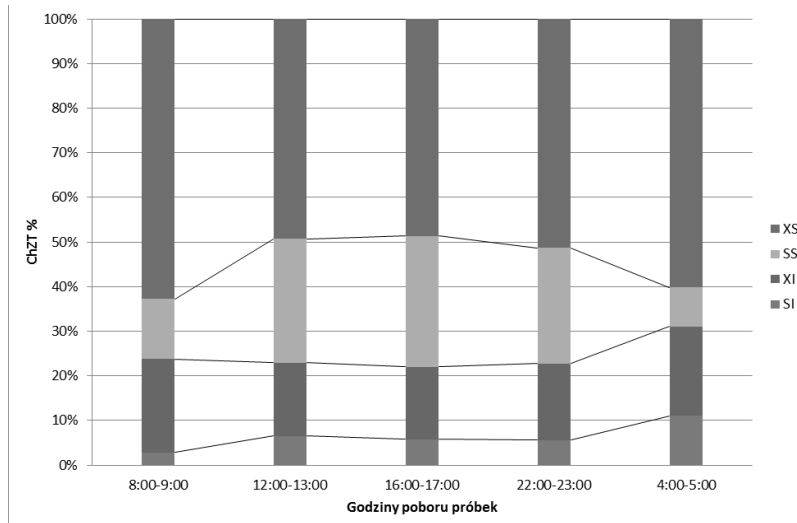
Na rysunkach 1-6 przedstawiono wahania frakcji ChZT w ciągu doby oraz ich procentowy udział:

- w ściekach surowych (rys. 1 i 2),
- po oczyszczeniu mechanicznym (rys. 3 i 4),
- w ściekach oczyszczonych (rys. 5 i 6).



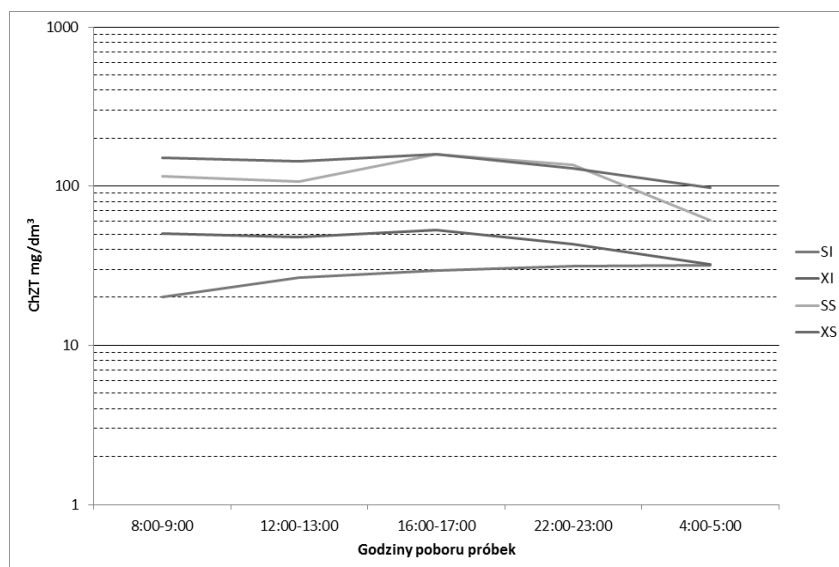
Rys. 1. Zmiany frakcji ChZT (S_b , X_b , S_s , X_s) w ściekach dopływających (skala osi rzędnych jest logarytmiczna)

Fig. 1. Change of COD fractions (S_b , X_b , S_s , X_s) in inflowing wastewater (axis of ordinates scale is logarithmic)



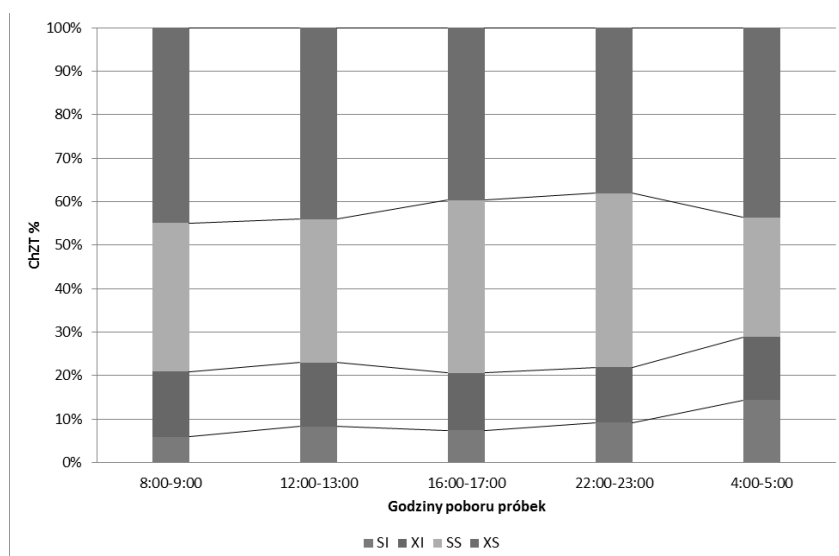
Rys. 2. Udział frakcji ChZT (S_b , X_b , S_s , X_s) w ściekach dopływających

Fig. 2. Part of COD fractions (S_b , X_b , S_s , X_s) in inflowing wastewater



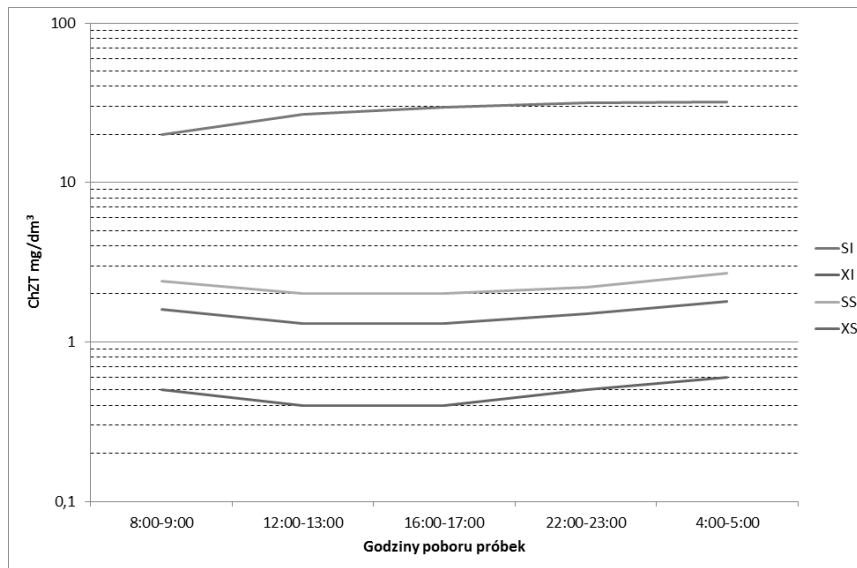
Rys. 3. Zmiany frakcji ChZT (S_I , X_I , S_S , X_S) w ściekach po oczyszczeniu mechanicznym (skala osi rzędnych jest skalą logarytmiczną)

Fig. 3. Change of COD fractions (S_I , X_I , S_S , X_S) in wastewater after mechanical treatment (axis of ordinates scale is logarithmic)



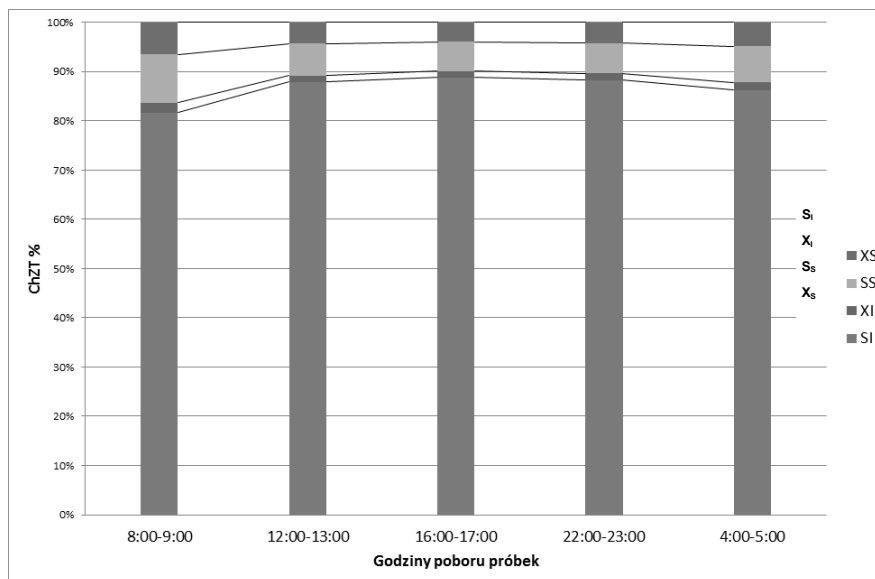
Rys. 4. Procentowy udział frakcji ChZT (S_I , X_I , S_S , X_S) w ściekach po oczyszczeniu mechanicznym – wartości średniodobowe – próbki chwilowe, godzinowe

Fig. 4. Proportional part of COD fractions (S_I , X_I , S_S , X_S) in wastewater after mechanical treatment – day average values – simple samples taken with 1 hour frequency



Rys. 5. Zmiany frakcji ChZT (S_I , X_I , S_S , X_S) w ściekach oczyszczonych (wylot) (skala osi rzędnych jest logarytmiczna)

Fig. 5. Change of COD fractions (S_I , X_I , S_S , X_S) in treated sewage (outlet) (axis of ordinates scale is logarithmic)



Rys. 6. Udział frakcji ChZT (S_I , X_I , S_S , X_S) w ściekach oczyszczonych (wylot)

Fig. 6. Part of COD fractions (S_I , X_I , S_S , X_S) in treated sewage (outlet)

Analizując rozkład frakcji ChZT w ściekach, w ciągu doby stwierdzono, że udział frakcji S_I w godzinach dziennych (12:00–13:00; 16:00–17:00) i nocnych (22:00–23:00) był stały. W godzinach rannych (8:00–9:00) ulegał zmniejszeniu, a w godzinach wczesnorannych (4:00–5:00) zwiększał się. Najmniej korzystny udział frakcji w ściekach następował w godzinach wczesnorannych (4:00–5:00), gdyż ścieki zawierały duże ilości frakcji rozpuszczonych nierozkładalnych biologicznie i w zawiesinie. W ściekach z godzin dziennych (12:00–13:00; 16:00–17:00) i nocnych (22:00–23:00) udział frakcji łatwo i wolno rozkładalnych dochodził do 80%, co korzystnie wpływało na przebieg procesów biologicznego oczyszczania ścieków.

Frakcje łatwo i wolno rozkładalne w ściekach oczyszczonych mechanicznie, które były wykorzystywane podczas biologicznego oczyszczania ścieków, w godzinach 8:00 do 23:00, stanowiły około 80% ChZT całkowitego. W godzinach wczesnorannych udział tych frakcji zmniejszał się do 70%, ze znaczącym wzrostem udziału frakcji wolno rozkładalnych. W tym okresie procesy biologicznego oczyszczania ścieków można wspomagać dozowaniem z zewnętrznego źródła węgla organicznego (ZZWO).

Analizując udział poszczególnych frakcji ChZT w ściekach oczyszczonych stwierdzono, że udział frakcji łatwo i wolno rozkładalnych w ściekach oczyszczonych był mały. Najefektywniej frakcje łatwo i wolno rozkładalne były usuwane w godzinach dziennych (od 10:00 do 22:00). W godzinach nocnych był obserwowany większy udział tych frakcji. Udział frakcji nierozkładalnej biologicznie w ściekach oczyszczonych wynosił około 87%.

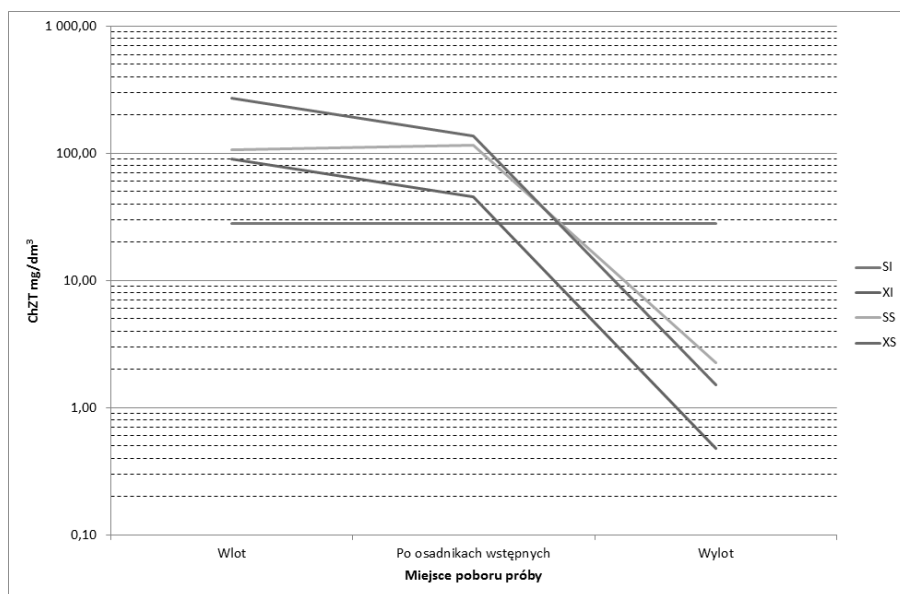
Średnie procentowe udziały poszczególnych frakcji ChZT w badanych ściekach (ścieki surowe, po oczyszczeniu mechanicznym, ścieki oczyszczone) przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Średnie udziały frakcji ChZT w badanych ściekach

Tab. 2. The average of the COD fraction in the tested wastewater

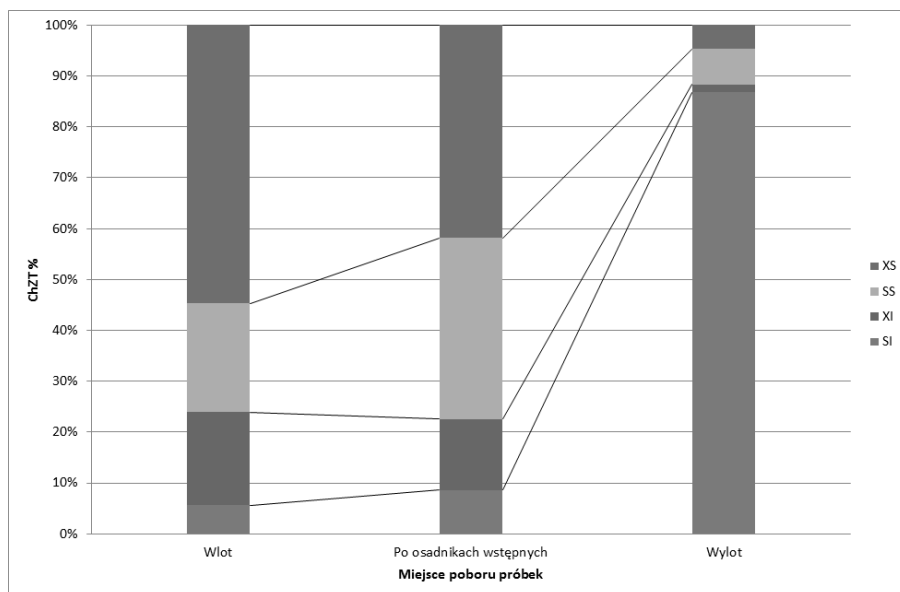
Frakcja	Ścieki surowe, %	Ścieki po oczyszczeniu mechanicznym, %	Ścieki oczyszczone, %
S _I	6,0	8,6	87,0
X _I	18,0	14,0	1,0
S _S	21,0	35,5	7,0
X _S	55,0	41,9	5,0

Uśrednione wartości frakcji ChZT w ściekach pobieranych po kolejnych stopniach oczyszczania przedstawiono na rysunku 7, a udział procentowy, obliczony w stosunku do ChZT całkowitego w próbce, na rysunku 8.



Rys. 7. Zmiany frakcji ChZT (S_I , X_I , S_S , X_S) po kolejnych stopniach oczyszczania (skala osi rzędnych jest skalą logarytmiczną)

Fig. 7. Change of concentrations of COD fractions (S_I , X_I , S_S , X_S) after succeeding stages of treatment (axis of ordinates scale is logarithmic)



Rys. 8. Udział frakcji ChZT (S_I , X_I , S_S , X_S) po kolejnych stopniach oczyszczania

Fig. 8. Part of COD fractions (S_I , X_I , S_S , X_S) after succeeding stages of treatment

PODSUMOWANIE

Analizując zmiany udziału poszczególnych frakcji ChZT w ściekach, po kolejnych etapach oczyszczania, stwierdzono, że:

- Podczas oczyszczania ścieków w części mechanicznej i biologicznej, udział procentowy frakcji SS i XS w ChZT całkowitym, które w sposób decydujący wpływają na przebieg procesów biologicznego usuwania biogenów, wynosił odpowiednio: około 53,3%, 47,1%.
- Po oczyszczaniu mechanicznym następowało duże zmniejszenie udziału frakcji rozpuszczonej łatwo rozkładalnej (SS) w odniesieniu do udziału ilościowego w ściekach surowych.
- Mały udział frakcji nierozpuszczonej, nierozkładalnej (XI) w ściekach oczyszczonych, świadczy o wbudowywaniu jej w kłaczkę osadu czynnego.
- Znaczący udział w ściekach oczyszczonych ma frakcja związków rozpuszczonych nierozkładalnych SI (87%).

Na podstawie przeprowadzonych badań, można stwierdzić, że w części mechanicznej oczyszczalni następuje duże zmniejszenie biologicznie wolno rozkładalnej frakcji ChZT (XS), co powoduje deficyt ładunku związków organicznych, jaki dopływa do procesu denitryfikacji. W technologii sekwencyjno – przepływowej, ścieki dopływają do fazy denitryfikacji, w której pożądana jest obecność łatwo przyswajalnego węgla w formie rozpuszczonej, jakiej zawiesin wolno rozkładalnych. Wyniki badań mogą być praktycznie wykorzystane do optymalizacji czasu zatrzymania ścieków w części mechanicznej poprzez wprowadzenie pracy na jednym, dwóch lub trzech osadnikach wstępnych.

LITERATURA

1. EKAMA G.A, DOID P.L., MARAIS G.v.R.: *Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems*. Water Science Technology Vol. 18, 1986
2. KALINOWSKA E., BONAR G., DUMA J.: *Zasady i praktyka oczyszczania ścieków*. Kraków, LEMTECH Konsulting, 2005
3. ŁOMOTOWSKI J., SZPINDOR A.: *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*. Warszawa, Wydaw. Arkady, 1999
4. IWA.: *Methods for Wastewater Characterization in Activated Sludge Modeling*. Water Environment Federation 2003
5. MYSZOGRAJ S., SADECKA Z.: *Frakcje ChZT w procesach mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków na przykładzie oczyszczalni ścieków w Sulechowie*. Rocznik Ochrony Środowiska T. 6, s. 233-244, 2004

6. OLESZKIEWICZ J.: *Warsztaty szkoleniowe, Podniesienie jakości odpływu do normatywu Unii Europejskiej: P<1 mg/l; N<10 mg/l*. Kraków, LEM-TECH Konsulting, 2007
7. PN-74/C-04578/03 *Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania na tlen metodą dwuchromianową*
8. Wytyczne ATV-DVWK-A 131P.: *Wymiarowanie jednostopniowych oczyszczalni ścieków z osadem czynnym*. Warszawa, Wydaw. Seidel-Przywecki, 2000
9. ZDEBIK D., KORCZAK K., GŁODNIOK M.: *Modelowanie usuwania biogenów w procesie biologicznego oczyszczania ścieków w technologii sekwencyjno-przepływowej*. Prace naukowe GIG Górnictwo i Środowisko Katowice, nr 2, 2010a
10. ZDEBIK D., GŁODNIOK M.: *Wyniki badań podatności ścieków na rozkład biologiczny – frakcje ChZT na przykładzie oczyszczalni ścieków w Rybniku*, Prace naukowe GIG Górnictwo i Środowisko Katowice, nr 4, 2010b

THE RESULTS OF STUDIES OF WASTEWATER SUSCEPTIBILITY ON BIOLOGICAL DECOMPOSITION ON AN EXAMPLE OF WASTE WATER TREATMENT PLANT OPERATED IN THE SEQUENTIAL-FLOW TECHNOLOGY

S u m m a r y

In this paper were described the results of research aimed at identifying the contribution fraction of COD in raw wastewater, after the mechanical treatment and in treated sewage. The total COD was analyzed by the fraction of dissolved organic compounds easily absorbed, persistent dissolved organic compounds, slowly degradable organic suspended solids and biologically non-degradable organic suspensions. Changes in the share of individual fractions of COD per day were discussed. The research indicated that in the mechanical part of WWTP provides a large reduction of organic suspensions - slowly biodegradable COD fraction, which affects the biological processes of reduction of biogenic compounds in wastewater.

Key words: COD fractions, sequential-flow technology

MONIKA SUCHOWSKA-KISIELEWICZ*

**ROLA TLENOWEGO ROZKŁADU ODPADÓW
PRZED ICH SKŁADOWANIEM W PRZEBIEGU PROCESÓW
ZACHODZĄCYCH NA SKŁADOWISKACH**

Streszczenie

Obecnie najpopularniejszą metodą zagospodarowania odpadów jest ich deponowanie na składowiskach. Tradycyjne składowiska charakteryzują się wysokim potencjałem do emisji zanieczyszczeń powodując długotrwałe zagrożenia dla środowiska naturalnego i zdrowia człowieka. Zagrożenia te można ograniczać stosując odpowiednie techniki przetwarzania odpadów przed ich składowaniem. W artykule przedstawiono, wpływ wstępnego tlenowego przetwarzania odpadów przed ich składowaniem na wielkość emisji zanieczyszczeń usuwanych w odciekach i w metanie. Badania wykazały, że całkowity ładunek ChZT, OWO, BZT₅ i LKT wymyty w całym okresie badań z odpadów przetworzonych tlenowo był niższy niż z odpadów nieprzetworzonych o: 21, 18, 6, 23%, odpowiednio, a produkcja metanu o 20%.

Słowa kluczowe: odpady, rozkład tlenowy, odcieki, mechaniczno-biologiczne przetwarzanie odpadów, składowiska

WPROWADZENIE

Najważniejszym zadaniem stawianym obecnie współczesnym systemom zarządzania gospodarką odpadami jest stosowanie efektywnych i ekonomicznie uzasadnionych technologii przetwarzania i składowania odpadów [Read i Hudgins 2001].

Obecnie w Polsce najpopularniejszą metodą zagospodarowania odpadów jest ich deponowanie na składowiskach. Składowiska te jeszcze wiele lat po ich zamknięciu wymagają długotrwałego i kosztownego monitoringu [Erses i in. 2008]. Procesy w nich zachodzące przebiegają wolno, a emisje zanieczyszczeń usuwanych wraz z odciekami i biogazem powodują długotrwałe zagrożenie dla

* Uniwersytet Zielonogórski, Instytut Inżynierii Środowiska

środowiska naturalnego i zdrowia człowieka sięgające nawet kilku dekad [Krummelbeck i Ehring 1999]. Związane są one przede wszystkim z produkcją odcieków o wysokich stężeniach zanieczyszczeń organicznych, metali ciężkich oraz patogenów stanowiących poważne zagrożenia dla wód gruntowych oraz z długotrwałą emisją metanu, odorów i lotnych komponentów organicznych [Read i Hudgins 2001]. Zagrożenia te można ograniczać stosując odpowiednie techniki przetwarzania odpadów przed ich składowaniem oraz prowadząc zabiegi eksploatacyjne intensyfikujące procesy rozkładu odpadów przebiegające w odpadach zdeponowanych na składowisku.

Na wielkość emisji zanieczyszczeń ze składowisk decydujący wpływ ma udział substancji organicznych w składowanych odpadach. Dyrektywa Rady Unii Europejskiej nr 1999/31/WE nałożyła na Polskę i inne kraje europejskie obowiązek ograniczenia ilości odpadów łatwo ulegających degradacji odprowadzanych na składowiska. W Polsce przyjęto harmonogram zmniejszenia ilości składowanych odpadów biodegradowalnych o: 25% do 2010, 50% do 2013 i 65% do 2020r. w odniesieniu do masy odpadów wytworzonych w 1995r. Technologią ukierunkowaną na osiągnięcie tych celów jest mechaniczno-biologiczne przetwarzanie odpadów przed ich składowaniem (MBP). Metoda ta została wskazana w KPGO 2014 jako zalecana dla regionów o liczbie od 150 do 300 tysięcy mieszkańców. Mechaniczno-biologiczne przetwarzanie odpadów obejmuje procesy: rozdrabniania, przesiewania, sortowania, klasyfikacji i separacji, oraz biologicznej stabilizacji odpadów, realizowane w różnorodnych konfiguracjach. Celem mechanicznego przetwarzania jest rozdzielenie strumienia odpadów na frakcje dające się w całości lub w części wykorzystywać materiałowo lub/i energetycznie oraz na frakcje odpadów przeznaczonych do biostabilizacji w warunkach tlenowych lub beztlenowych. Głównym zadaniem MBP, obok odzysku materiałowego i recyklingu, jest zmniejszenie emisji metanu, wielkości ładunku zanieczyszczeń emitowanych ze składowisk oraz zmniejszenie ich objętości i masy [Lornage 2007, Leikam i Stegmann 1995, Rieger i Bidingmaier 1995, Soyez i Plickert 2002].

W krajach rozwijających się zalecaną metodą biologicznej stabilizacji odpadów przed ich składowaniem jest rozkład tlenowy, który w porównaniu do procesów beztlenowych wymaga niższych nakładów inwestycyjnych i eksploatacyjnych [Fricke in. 2001]. Stosowanie tlenowej technologii stabilizacji odpadów w porównaniu do technologii beztlenowej przyczynia się do szybszego wpracowania stabilnych warunków metanowych w składowanych odpadach [Lornage 2007], szybszej redukcji ładunków zanieczyszczeń organicznych w odpadach i w konsekwencji szybszego zmniejszenia potencjału składowiska do emisji zanieczyszczeń [Rich 2008].

Według Spendlina [1991], w optymalnych warunkach tlenowej stabilizacji 90% poziom rozkładu substancji organicznych w odpadach można już uzyskać po 20 dniach napowietrzania. Höring i inni [1999] wyznaczyli wskaźniki emisji

węgla organicznego w gazie składowiskowym i odciekach oraz ładunki azotu ogólnego i chlorków usunięte w odciekach z odpadów nieprzetworzonych i przetworzonych tlenowo w reaktorach laboratoryjnych [Höring i in. 1999]. Autorzy stwierdzili, że emisje zanieczyszczeń z odpadów wstępnie tlenowo przetworzonych były kilkakrotnie niższe niż z odpadów nieprzetworzonych, co było wynikiem braku łatwo rozkładalnych substancji organicznych w tych odpadach. Niska zawartość substancji organicznych łatwo ulegających rozkładowi w odpadach po tlenowym ich przetworzeniu prowadzi do bardzo niskiej produkcji gazu i powolnego uwalniania substancji organicznej i azotu do odcieków.

Według badań Stegmann'a [1991], intensywne kompostowanie odpadów pozwala na zmniejszenie emisji gazu składowiskowego oraz azotu w odciekach, przy dobrze prowadzonym procesie kompostowania (16-30 tygodni), nawet o 80-90% w stosunku do jego emisji z odpadów nieprzetworzonych.

Koresponduje to ze spadkiem produkcji ilości wytworzonego biogazu nawet do 15-20 m³/Mg odpadów przetworzonych tlenowo, podczas gdy typowa produkcja biogazu z odpadów nieprzetworzonych wynosi 165 m³/Mg [Robinson i in. 2005].

Biologiczne procesy zachodzące na składowisku przebiegają fazowo. Każda z faz ma własne wymagania środowiskowe i substratowe oraz kończy się określonymi produktami końcowymi. Do opisu przebiegu rozkładu odpadów na składowiskach najczęściej wykorzystuje się podział czterofazowy, w którym wyodrębnia się: fazę hydrolizy, kwaśną, metanową niestabilną i metanową stabilną. Zmiany poszczególnych faz rozkładu można wyznaczyć na podstawie składu chemicznego odcieków oraz produkcji metanu. Czasowe rozróżnienie fazy hydrolizy i kwaśnej jest trudne ze względu na podobną charakterystykę zmian składu chemicznego odcieków. Faza hydrolizy i kwaśna charakteryzują się wysokimi stężeniami zanieczyszczeń w odciekach oraz produkcją metanu na minimalnym poziomie. Faza metanowa niestabilna reprezentuje okres gwałtownego spadku stężeń zanieczyszczeń w odciekach, sukcesywnego wzrostu pH i intensywnej produkcji metanu. Faza metanowa stabilna charakteryzuje się niskimi wartościami zanieczyszczeń w odciekach oraz niską produkcją metanu o stężeniach utrzymujących się na stałych poziomach z przedziału 60-70%.

W artykule przedstawiono, na podstawie badań własnych przeprowadzonych w reaktorach laboratoryjnych, wpływ wstępnego tlenowego przetwarzania odpadów na wielkość emisji zanieczyszczeń usuwanych w odciekach i metanie w ujęciu fazowości procesów występujących na składowiskach.

METODYKA BADAŃ. MATERIAŁ BADAWCZY

W badaniach użyto nieprzetworzone zmieszane odpady komunalne (ZOK) pochodzące z Zielonej Góry z zabudowy wysokiej z centralnym ogrzewaniem oraz odpady przetworzone tlenowe pochodzące z tego samego obszaru zbierania. Właściwości i skład morfologiczny odpadów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości i skład morfologiczny ZOK i BPOK

Table 1. The chemical properties and composition of MSW and BPSW

Wyszczególnienie	Rodzaj odpadów	
	ZOK	BPOK
Właściwości odpadów		
Wilgotność, %	40.2	34.5
Straty prażenia, % s.m.	58.5	52.2
Ogólny węgiel organiczny, kg/kg s.m.	0.38	0.27
Skład morfologiczny		
Odpady kuchenne i ogrodowe + frakcja 10-20 mm	42.5	32.6
Papier i tektura	17.5	14.9
Szkło	9.8	12.5
Tworzywa sztuczne	13.5	17.7
Tekstyli	2.5	2.9
Opakowania wielomateriałowe	2.5	3.6
Drewno	0.1	0.1
Metale	1.6	1.9
Odpady mineralne w tym frakcja < 10 mm	10.0	13.8
Razem	100	100

Tlenowe przetwarzanie odpadów prowadzono w obiektach Kompostowni Odpadów Komunalnych w Zielonej Górze. Ciąg technologiczny instalacji w Kompostowni składa się z czterech tlenowych, otwartych komór żelbetowych, między którymi odpady co 7-10 dni są przerzucane. Łączny czas stabilizacji odpadów wynosi około 5 tygodni. W kompostowni odpady napowietrza się poprzez odsysanie gazów z dna żelbetowych komór.

Próbki do określenia składu badanych zmieszanych odpadów komunalnych (ZOK) pobierano z losowo wybranych samochodów dostarczających odpady do zasobni kompostowni. Próbki tlenowo przetworzonych odpadów komunalnych (BPOK) pobierano losowo z wybranych partii przekompostowanych odpadów.

Właściwości badanych odpadów określono analizując po 10 próbek ZOK i BPOK. Oznaczenie składu morfologicznego polegało na przesianiu odpadów przez sito o wymiarach oczek: 10 mm i zważeniu otrzymanych frakcji: 0-10 mm i > 10 mm. Skład grupowy odpadów oznaczono we frakcji: > 10 mm. Analizie chemicznej poddano próbki odpadów pozbawione składników wielkogabarytowych i metali.

Stanowisko badawcze

Badania laboratoryjne prowadzono w dwóch reaktorach wykonanych z rur PVC o średnicy 0,15 m i wysokości 1,30 m. W dnie każdego reaktora zamontowano króciec (rura z zaworem) do odprowadzania odcieków, a w pokrywie górnej króciec do odprowadzenia biogazu, oraz króciec do dawkowania wody symulującej opady atmosferyczne. Ujmowane odcieki magazynowano w zbiorniku o pojemności 20 dm³. Króciec gazowy, w pokrywie górnej reaktora, połączono rurociągami elastycznymi, o średnicy 10 mm z biuretami gazowymi (cylindry o średnicy wewnętrznej 85 mm z podziałką).

Przed wypełnieniem reaktorów odpadami, na ich dnie ułożono 0,15 m warstwę żwiru oraz zamocowano termopary. Do każdego reaktora wprowadzono po 10 kg odpadów rozdrobnionych do wymiarów ziarna < 40 mm i dokładnie wymieszanych. Jeden reaktor wypełniono odpadami nieprzetworzonymi (S) drugi odpadami po tlenowym przetworzeniu (P). Odpady układano warstwami o grubości 0,15-0,20 m i ubijano ręcznie do gęstości 565 kg/m³. Powierzchnię odpadów pokryto 0,05 m warstwą żwiru o średnicy ziarna od 10 do 20 mm.

Prowadzenie badań

Po wypełnieniu reaktorów odpadami i szczelnym ich zamknięciu, w celu doprowadzenia odpadów do stanu nasycenia wodą, rozpoczęto dawkowanie do każdego z nich wody wodociągowej w ilości 1 dm³/d. Po pojawieniu się pierwszych ilości odcieków (po 7 dniach nawadniania), przystąpiono do codziennego dawkowania wody wodociągowej w ilości symulującej rzeczywiste objętości opadów atmosferycznych, których objętość ustalono na podstawie miesięcznych raportów opadów pochodzących z Instytutu Meteorologii w Zielonej Górze. W ciągu 51 tygodni trwania badań do reaktorów wprowadzono wodę w ilości odpowiadającej objętości opadów atmosferycznych zarejestrowanych na terenie Zielonej Góry z okresu 2,5 lat prowadzenia monitoringu (od czerwca 2003 do grudnia 2005 roku). Po dokonaniu przeskalowania procesu na warunki rzeczywiste, wynikającego ze stosunku dawkowanej wody do masy złoża odpadów (L/S 2,5), ustalono, że 1 tydzień badań odpowiadał 18,2 tygodniom prowadzenia procesu w warunkach rzeczywistych.

Kontrola procesu obejmowała ilość i jakość powstających w reaktorach odcieków i biogazu. Skład chemiczny odcieków (pH, ChZT, OWO, LKT, BZT₅, TKN i NH₄) i biogazu (CH₄, CO₂, O₂) badano raz w tygodniu. Wszystkie oznaczenia wykonano zgodnie z procedurami Standard Methods (APHA, 1995) oraz Normami Polskimi.

WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

Rzeczywiste zagrożenia związane z eksploatacją składowisk obrazują ładunki zanieczyszczeń emitowane z odpadów w odciekach i gazie składowiskowym. Ich wielkość zależy przede wszystkim od szybkości procesów przebiegających w złożu odpadów i w niewielkim stopniu od ilości powstających odcieków.

W tabeli 2 przedstawiono szybkość wymywania zanieczyszczeń z odpadów w reaktorach wstępnie przetworzonych i nie przetworzonych tlenowo w fazach: I – hydrolizy i kwaśnej, II – metanowej niestabilnej i III - metanowej stabilnej oraz w całym okresie badań.

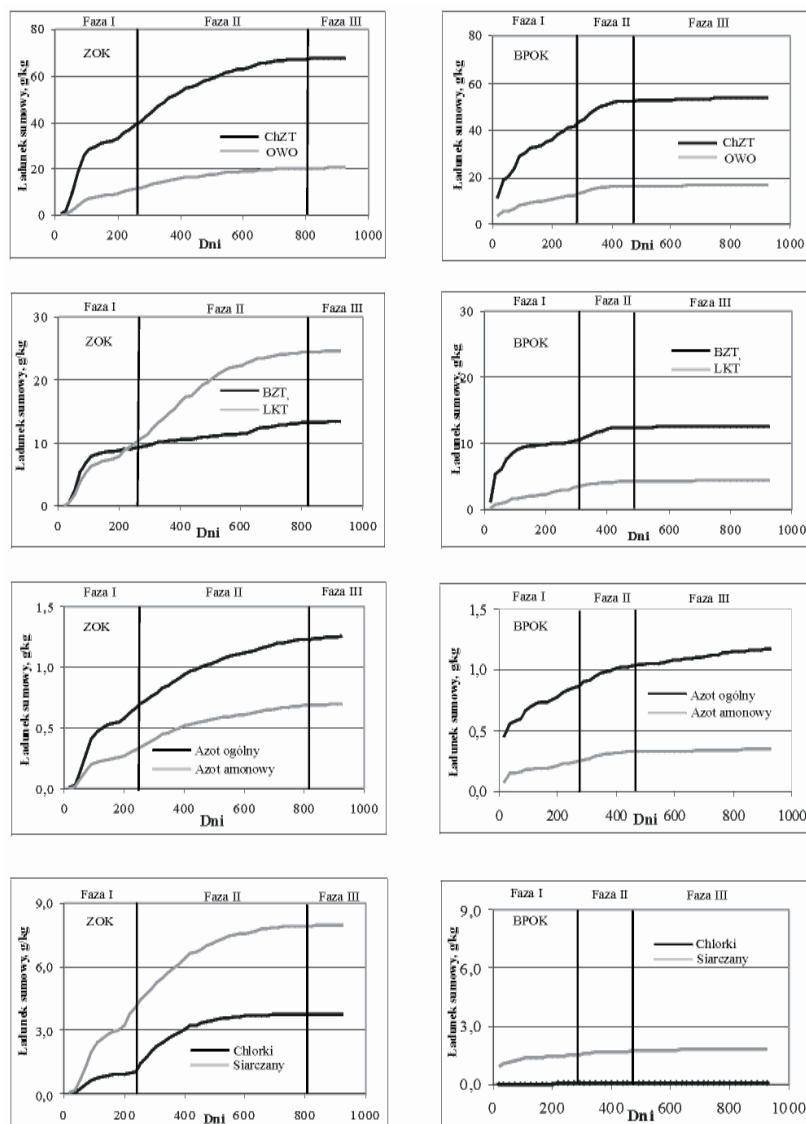
Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono wyższe szybkości wymywania zanieczyszczeń z BPOK niż ze ZOK (tabela 2). Korzystny wpływ wstępnej tlenowej stabilizacji odpadów przed składowaniem na wymywanie i „upłynnienie” (hydrolizę), w warunkach beztlenowych, pozostałych składników organicznych obecnych w odpadach potwierdził w swoich badaniach Capela i in. [1999].

Tabela 2. Szybkość wymywania zanieczyszczeń z odpadów w reaktorach S i P w wyróżnionych fazach przemian oraz w całym okresie badań

Table 2 The rate of leaching of pollutants from the waste stabilized in reactors S and P in the distinguished phases and in the entire study period

Reaktor	Fazy rozkładu	Szybkość wymywania zanieczyszczeń, mg/(kg d)					
		ChZT	OWO	BZT ₅	LKT	Azot ogólny	Azot amonowy
S	I	146	43.6	31.6	41.0	2.56	1.39
	II	43.1	13.2	6.39	23.5	0.86	0.51
	III	4.24	2.32	2.32	2.38	0.26	0.12
	I+II+III	75.9	22.9	15.0	27.5	1.41	0.78
P	I	166	48.5	42.0	52.8	3.50	0.97
	II	63.0	23.2	12.1	29.3	0.99	0.46
	III	3.37	1.12	0.46	0.59	0.30	0.05
	I+II+III	60.3	18.8	14.2	21.1	1.31	0.39

Na rys. 1 przedstawiono krzywe sumowe emisji zanieczyszczeń z BPOK i ze ZOK obrazujące wpływ tlenowego przetwarzania odpadów na szybkość wyczerpywania potencjału substancji podatnych na wymywanie obecnych w złożu odpadów.

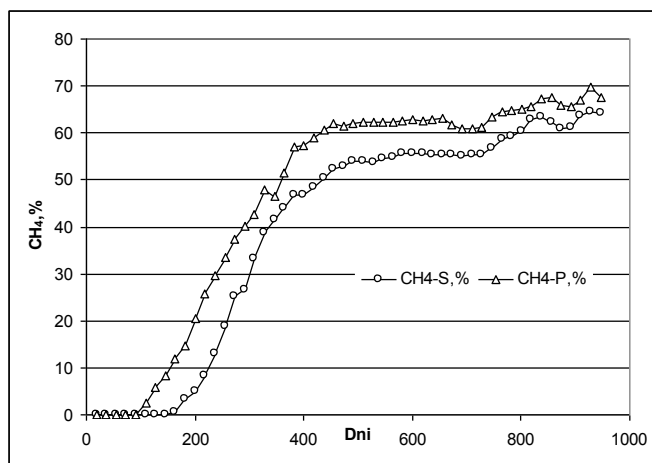


Rys. 1. Krzywe sumowe ładunków zanieczyszczeń usuniętych w odciekach z odpadów ZOK i BPOK

Fig. 1. Sum curves of pollutants removed in the leachate from the waste MSW and BPSW

Na podstawie zaobserwowanych zmian można stwierdzić, że spadek szybkości wymywania zanieczyszczeń ze złoża odpadów wstępnie tlenowo przetworzonych („wyplaszczanie krzywych sumowych”) rozpoczął się znacznie wcześniej niż zaobserwowany w odpadach nieprzetworzonych.

Wysoki stopień rozpuszczenia substancji organicznych występujących w BPOK oraz duża podatność na metanizację produktów ich hydrolizy wpłynęły korzystnie na rozwój populacji mikroorganizmów metanogennych czego efektem było szybsze wpracowanie stabilnej fazy metanowej charakteryzującej się stężeniem metanu w biogazie na stałym, wysokim poziomie (60-70%) (rys. 2).



Rys.2. Udział metanu w biogazie wyemitowanym z reaktorów S i P
Fig.2. The concentration of methane produced in reactors S and P

Wstępna tlenowa stabilizacja odpadów przyczyniła się również do przyspieszenia uruchomienia, w złożu BPOK, fazy fermentacji metanowej niestabilnej. Było to wynikiem usunięcia podczas tlenowego przetwarzania odpadów, łatwo rozkładalnych substancji organicznych, prowadzące do znacznego skrócenia trwania fazy kwaśnej. Faza metanowa niestabilna w reaktorze P pojawiła się 72 dni wcześniej niż w reaktorze S (rys. 2). Eliminacja łatwo rozkładalnych substancji organicznych przyczyniła się również do zmniejszenia ilości produkowanego metanu w reaktorze odpadów przetworzonych. Całkowita produkcja metanu w tym reaktorze była niższa o około 20% (w odniesieniu do s.m.) (tabela 3). Podobne zjawiska w swoich badaniach zaobserwowali Robinson i in. [2005].

Kolejną obserwacją wynikającą z badań było stwierdzenie szybszego wyczerpywania się pojemności metanowej złoża BPOK. W ostatnim tygodniu

szybkość produkcji biogazu ze ZOK była 2 krotnie wyższa niż z BPOK (tabela 3).

W tabeli 4 przedstawiono sumaryczne ładunki zanieczyszczeń usunięte z reaktorów S i P w wyróżnionych fazach rozkładu i w całym okresie badań oraz ich ilorazy dla reaktorów S/P.

Sumaryczny ładunek zanieczyszczeń wymyty w całym okresie badań z odpadów przetworzonych był niższy niż z odpadów nieprzetworzonych, odpowiednio o (tabela 4):

- ChZT, OWO, BZT₅ i LKT – 21, 18, 6, 23%,
- azot ogólny i amonowy – 7, 50%,
- chlorki i siarczany – 51, 45%.

Jednostkowe ładunki zanieczyszczeń wymyte z odpadów wstępnie tlenowo przetworzonych, w pierwszych dwóch fazach były niższe niż z odpadów nieprzetworzonych (poza azotem ogólnym w pierwszej fazie) jednak w fazie trzeciej przeważnie wyższe (oprócz BZT₅ w reaktorze P). Zjawisko to należy tłumaczyć:

- dużą szybkością rozkładu składników odpadów wstępnie przetworzonych zarówno łatwo, jak i trudno ulegających biodegradacji, stabilizowanych w optymalnych warunkach środowiskowych panujących w reaktorach laboratoryjnych;
- korzystnym wpływem wstępnej tlenowej stabilizacji odpadów na hydrolizę w warunkach beztlenowych stałych substancji organicznych obecnych w odpadach;
- większą podatnością na metanizację produktów powstających podczas hydrolizy odpadów wstępnie przetworzonych.

Tabela 3. Efektywność produkcji metanu z odpadów nieprzetworzonych i po biologicznym przetworzeniu

Table 3 Efficiency of methane production from waste raw and after biological treatment

Parametry	Jednostki	Reaktor	
		S	P
Łączna produkcja metanu	dm ³	230	202
Produkcja jednostkowa metanu	dm ³ /kg	23	20.2
	dm ³ /kg s.m.	38.5	30.8
Maksymalna szybkość produkcji metanu	dm ³ /kg s.m.	0.17	0.19
Szybkość produkcji metanu	dm ³ /(kg s.m.·d)	0.11	0.06

Tabela 4. Ładunki zanieczyszczeń usunięte w odciekach z reaktorów S i P w wyróżnionych fazach przemian i całym okresie badań oraz ich ilorazy dla reaktorów S/P

Table 4 Loads of pollutants removed in leachate from the waste stabilized in reactors P and S in the distinguished phases and in the entire study period, and their ratios for reactors with S/P

Reaktor	Fazy rozkładu	Sumaryczne ładunki zanieczyszczeń, g/kg					
		ChZT	OWO	BZT ₅	LKT	Azot ogólny	Azot amonowy
S	I	46.9	14.1	10.2	13.2	0.83	0.45
	II	20.4	6.23	3.02	11.1	0.40	0.24
	III	0.41	0.17	0.22	0.23	0.02	0.01
	I+II+III	67.7	20.5	13.4	24.5	1.25	0.70
P	I	39.2	11.5	9.96	12.5	0.83	0.23
	II	13.0	4.78	2.49	6.03	0.20	0.09
	III	1.51	0.50	0.21	0.27	0.13	0.02
	I+II+III	53.7	16.8	12.6	18.8	1.16	0.34
Ilorazy							
S/P	I	1.19	1.22	1.02	1.06	0.99	1.94
	II	1.57	1.30	1.21	1.84	1.99	2.53
	III	0.27	0.34	1.08	0.87	0.19	0.46
	I+II+III	1.26	1.22	1.06	1.31	1.07	2.00

WNIOSKI

Przeprowadzone badania potwierdziły korzystny wpływ tlenowego przetwarzania odpadów przed ich składowaniem na zmniejszenie potencjału składowisk do emisji zanieczyszczeń. Uzyskane wyniki badań pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- Ładunki zanieczyszczeń organicznych emitowane w odciekach z BPOK składowanych w reaktorach laboratoryjnych były wyższe niż usuwane w odciekach ze ZOK w fazie fermentacji kwaśnej i metanowej niestabilnej, a w fazie fermentacji metanowej stabilnej, zdecydowanie niższe. Jednak całkowite ładunki zanieczyszczeń organicznych usunięte w czasie badań w odciekach z reaktora ZOK były wyższe niż z BPOK.
- Produkcja metanu z BPOK była o 20% niższa niż ze ZOK.
- Tlenowa stabilizacja odpadów komunalnych przed składowaniem w związku z wyeliminowaniem łatwo rozkładalnych substancji organicznych przyspiesza uruchomienie w złożu fazy fermentacji metanowej niestabilnej i stabilnej.
- Badania potwierdziły korzystny wpływ wstępnej tlenowej stabilizacji odpadów przed składowaniem na „upłynnienie” (hydrolizę) i wymywanie, w warunkach beztlenowych, pozostałych składników organicznych obecnych w odpadach.

LITERATURA

1. READ, A., D., HUDGINS, M., PHILIPS, P. *Perpetual landfilling through aeration of waste lessons test cells in Georgia (USA)*, Waste Management 2001, 617-629
2. ERSES, A. ONAY T., YENIGUN O. *Comparison of aerobic and anaerobic degradation of municipal solid waste in bioreactor landfill*, Bioresource Technology 2008, 5418-5426
3. KRUEMPELBECK, I., EHRING, H.J. *Long term behavior of municipal solid waste in Germany*, Proceedings Sardinia 99, the senenth International Waste management and landfill Symposium, Cagliari 1999.
4. LORNAGE R., REDON E., LAGIER T., HEBE I., CARRE J. *Performance of low cost MBT prior to landfilling: Study of the biological treatment of size reduced MSW without mechanical sorting*, Waste Management 2007, 1755-1764
5. LEIKAM, K., STEGMANN, R. *The emission behavior of mechanically-biologically pretreated residual waste*, Waste Reports Emissionsverhalten von Restmull, ABF-BOKU, Vienna, Austria 1995

6. RIEGER, A., BIDLINGMAIER, W. *The reactivity of mechanically-biologically pretreated residual waste*. Waste Reports Emissionsverhalten von Restmüll, ABF-BOKU, Vienna, Austria 1995
7. SOYEZ, K., PLICKERT, S. *Mechanical-Biological Pretreatment of Waste-State of the Art and Potentials of Biotechnology*. Acta Biotechnologica 2002, 271-284
8. FRICKE K., SANTEN H., BIDLINGMAIER W. *Biotechnological process for solving waste management problems in less economical developed countries*. [W:] The Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, Sardinia 2001, 181-194
9. RICH, CH, GRONOW, J., VOULVOULIS, N. *The potential for aeration of MSW landfills to accelerate completion*. Waste Management 2008, 1039-1048
10. SPENDLIN H.H. *Untersuchungen zur frühzeitigen Initiierung der Methanbildung bei festen Abfallstoffen (Investigations regarding the early initiation of methane production of MSW)*. [W:] Hamburger Berichte, Bd 4, Abfallwirtschaft, Technische Universität Hamburg-Harburg; Stegmann, R., (Red.), Eigenverlag 1991
11. HÖRING K., KRUEMPELBECK I., EHRIG H.J. *Long term emission behavior of mechanical-biological pre-treated municipal solid waste*. [W:] Christensen T.H., Cossu R., Stegmann R. (Eds): Proc. Sardinia'99, 7, Int. Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari 1999, 409-418
12. STEGMANN R. *Vorteile der Restmüll – Aufbereitung zur Senkung der Gasemissionen von Deponien*. [W:] Aufbereitung fester Siedlungsabfälle vor der Deponierung, Zentrum für Abfallforschung, Technical University of Braunschweig 1991, 341-359
13. CAPELA I.F., AZEITEIRO C., ARROJA L., DUARTE A.C. *Effects of pre-treatment (composting) on the anaerobic digestion of primary sludges from a bleached kraft pulp mill*. [W:] Mata-Alvarez J., Tilche A., Cecchi F., (Red.), Proceedings of the International symposium on anaerobic digestion of solid waste, Barcelona 1999, 113-120
14. ROBINSON H.D., KNOX K., BONE B.D., PICKEN A. *Leachate quality from landfilled MBT waste*, Waste Management 2005, 383-391

THE INFLUENCE OF AEROBIC TREATMENT OF WASTE PRIOR ITS STORAGE ON THE PROCESSES OCCURRING IN LANDFILL

S u m m a r y

Currently, the most popular method of waste disposal is their deposition in landfills. Traditional landfills are characterized the high potential of pollutant emission causing long term risk to the environment and human health. These risks can be limited using the appropriate techniques of waste treatment prior it is landfilled. These risks can be limited using the appropriate techniques of waste treatment prior it is landfilled. In the article the impact of aerobic degradation of waste before its storage on decreased load of pollutant and biogas production are presented. The studies showed that the total loads of COD, TOC, BOD₅ and VFA eluted in the whole study period from waste after aerobic treatment were lower than from untreated waste on: 21, 18, 6, 23%, respectively, and methane production on 20%.

Key words: waste, aerobic degradation, leachate, mechanical-biological treatment, landfill

**MAGDALENA KASZUBOWSKA, JOANNA MAJTACZ,
JACEK MAKINIA, KRZYSZTOF CZERWIONKA,
ELIZA KULBAT***

**BADANIA KINETYCZNE PROCESU DENITRYFIKACJI
Z DAWKOWANIEM ZEWNĘTRZNEGO ŹRÓDŁA WĘGLA
Z POSTACI PRODUKTÓW ODPADOWYCH
Z PRODUKCJI ALKOHOLU**

Streszczenie

Celem badań była ocena możliwości zastosowania produktów odpadowych z produkcji alkoholu (olejów fuzlowych) jako alternatywnego źródła węgla w procesie denitryfikacji. Dla porównania, w badaniach wykorzystano również ścieki oczyszczone mechanicznie (bez podczyszczania oraz podczyszczone w procesie koagulacji-flokulacji), jak również dwa konwencjonalne zewnętrzne źródła węgla (kwas octowy i etanol). Badania laboratoryjne obejmowały „konwencjonalny” pomiar szybkości denitryfikacji (z ang. NUR). Pomiar wykonano wykorzystując specjalny zestaw laboratoryjny składający się z dwóch równoległych reaktorów przepływowych o pojemności 4 dm³ każdy. Badane oleje fuzlowe wpływały na poprawę szybkości procesu w stopniu porównywalnym do etanolu.

Słowa kluczowe: denitryfikacja, osad czynny, usuwanie azotu, źródła węgla

WPROWADZENIE

Proces denitryfikacji (redukcji utlenionych związków azotu), jest realizowana przez różne mikroorganizmy heterotroficzne, które w przypadku braku tlenu mogą wykorzystać azotany (NO₃) lub azotyny (NO₂) jako końcowe akceptory wodoru, przy czym mogą powstać różne produkty pośrednie, takie jak NO, N₂O lub też azot w postaci gazowej N₂. Jedną z podstawowych przyczyn niezadawalającej efektywności procesu denitryfikacji w oczyszczalniach z biologicznym usuwaniem związków biogenych jest niedobór łatwo rozkładalnych związków

* Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

organicznych, które prawie w całości zużywane są w komorze beztlenowej. W takich przypadkach może zachodzić konieczność dodawania zewnętrznych źródeł węgla, które można podzielić na konwencjonalne i alternatywne. Do pierwszej grupy zaliczane są produkty komercyjne, takie jak metanol, etanol, kwas octowy, octan sodu czy glukoza. Wśród nich metanol jest najczęściej stosowany i udokumentowany [WEF, 2005] [USEPA 1993] zaleca stosowanie metanolu ze względu na jego dostępność, stosunkowo niskie koszty produkcji, niską zawartość lotnych związków organicznych i brak azotu oraz fosforu. Podstawową wadą może być znaczne zwiększenie kosztów eksploatacyjnych, szczególnie w dużych oczyszczalniach ścieków. [Oleszkiewicz i in. 2004] oszacowali, że w oczyszczalni „Czajka” w Warszawie ($Q=580\ 000\ \text{m}^3/\text{d}$), do usunięcia $2-4\ \text{gN}/\text{m}^3$ (do limitu $10\ \text{gN}/\text{m}^3$) potrzebne byłoby dawkowanie 10% metanolu w ilości około 100-150 t/d. Przewidywany koszt takiej operacji wahałby się w granicach od 3600 do 5400 Euro/d. Istotnym problemem jest także konieczność adaptacji osadu, wynikająca z rozwoju szczególnych bakterii denitryfikacyjnych (tzw. metylotrofów), przystosowanych do rozkładu metanolu. Szybkość wzrostu tych bakterii jest jednak niewielka i adaptacja wymaga dłuższego okresu czasu, przynajmniej kilku dni [Nyberg i wsp. 1996]. Z kolei dawkowanie etanolu, stosowane w Skandynawii, powoduje niemal natychmiastowy wzrost szybkości denitryfikacji, co można wiązać ze wstępną adaptacją osadu do tego substratu. Jednak w celu uzyskania pełnej adaptacji, konieczny jest czas odpowiadający w przybliżeniu jednemu wiekowi osadu.

Drugą grupę zewnętrznych źródeł węgla, tzw. alternatywnych, stanowią produkty odpadowe i uboczne z przemysłu. Szczególnie przydatne mogą być odpady z przemysłu spożywczego ze względu na wysoki stosunek ChZT/N oraz wysoką zawartość łatwo rozkładalnych związków organicznych. Celem niniejszej pracy była ocena możliwości zastosowania produktów odpadowych z produkcji alkoholu (olejów fuzlowych) jako alternatywnego źródła węgla. Dla porównania, w badaniach wykorzystano również ścieki oczyszczone mechanicznie (bez podczyszczania oraz podczyszczone w procesie koagulacji-flokulacji), jak również dwa konwencjonalne zewnętrzne źródła węgla (kwas octowy i etanol). Badania laboratoryjne obejmowały „konwencjonalny” pomiar szybkości denitryfikacji (z ang. NUR).

METODYKA

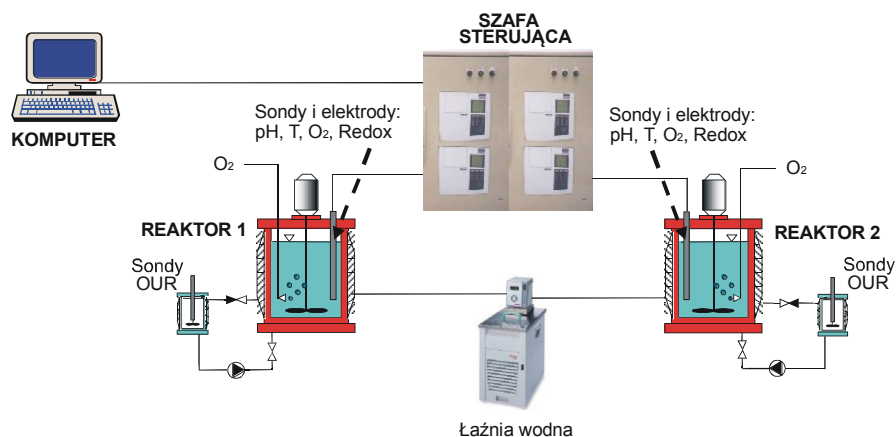
Pochodzenie ścieków i osadu czynnego

Do badań wykorzystano osad czynny i ścieki z oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku. Część biologiczna oczyszczalni obejmuje sześć równoległych bioreaktorów zaprojektowanych w tzw. zmodyfikowanym systemie

University of Cape Town (MUCT) oraz dwanaście radialnych osadników wtórnych. Oczyszczania przyjmuje ścieki pochodzące z Gdańska i okolic (około 570.000 mieszkańców). Średnia dobowa ilość dopływających ścieków wynosiła nieco ponad 80000 m³/d, jednak przy deszczowej pogodzie dzienny przepływ wzrastał nawet do 140000 m³/d. Około 11% całkowitej ilości ścieków pochodzi z różnych branż przemysłu, głównie spożywczego i stoczniowego. W ciągu ostatnich trzech lat średnie roczne stężenia azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych utrzymywały się na poziomie 10-11 g N/m³.

Zestaw laboratoryjny

Badania wykonano w specjalnym urządzeniu laboratoryjnym do pomiaru szybkości biochemicznych procesów oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego (rys. 1). Urządzenie składa się z trzech podstawowych elementów: dwóch równoległych reaktorów nieprzepływowych o pojemności 4 dm³ każdy, sterownika programowalnego, umieszczonego w szafie sterującej oraz komputera. W każdym reaktorze istnieje możliwość pomiaru stężenia rozpuszczonego tlenu szybkości zużycia w dodatkowych komorach pomiarowych, połączonych z głównymi reaktorami. Regulację i utrzymywanie stałej temperatury zapewnia łaźnia wodna połączona z płaszczem wodnym reaktorów. Ponadto, w reaktorach umieszczone są sondy pomiarowe odczynu pH i potencjału redox. Wyniki pomiarów są na bieżąco rejestrowane i archiwizowane w pamięci komputera.



Rys. 1. Schemat urządzenia badawczego do pomiaru szybkości procesów biochemicznych w komorach osadu czynnego [Mąkinia i wsp. 2010]

Fig. 1. Diagram showing the lab apparatus for measuring the rates of biochemical processes in activated sludge systems [Mąkinia i wsp. 2010]

ŹRÓDŁA WĘGLA ORGANICZNEGO W PROCESIE DENITRYFIKACJI

Charakterystykę wszystkich zastosowanych w badaniach źródeł węgla organicznego przedstawiono w tabeli 1. Terminem „wewnętrzne” źródła węgla określone są średniodobowe próbki ścieków po oczyszczeniu mechanicznym. Zewnętrzne źródła węgla sklasyfikowano jako „konwencjonalne” (kwas octowy i etanol) oraz tzw. „alternatywne”, będące odpadami poprodukcyjnymi z gorzelnii (olej fuzlowy). Oleje fuzlowe powstają w procesie rektyfikacji alkoholu, który polega na jego oczyszczaniu poprzez wieloetapową destylację frakcyjną, służącą usunięciu wody i niepożądanych związków. Destylowany alkohol surowy zawiera głównie alkohol etylowy, natomiast olej fuzlowy składa się z mieszaniny estrów, kwasów tłuszczowych oraz wyższych alkoholi (szczególnie izoamylu, izobutylu, aktywnego amylu, butylu i alkoholu propylowego), a także zawiera pewne szczególne aldehydy. Związki te są produkowane w procesie fermentacji i związane są z metabolizmem drożdży. Stanowią one dla gorzelnii niepożądaną pozostałość z procesu destylacji.

Tab. 1. Charakterystyka badanych źródeł węgla organicznego [Mąkinia i wsp. 2010]

Tab. 1. Characteristics of the examined carbon sources [Mąkinia i wsp. 2010]

Parametr	Jednostka	Wartość średnia (\pm odchylenie standardowe)			
		Ścieki ocz. mechanicznie	Kwas octowy	Etanol	Oleje fuzlowe
ChZT	g ChZT/m ³	574 \pm 59	913.000	1.598.000	1.989.000
ChZT _{rozp.}	g ChZT/m ³	164 \pm 35	913.000	1.598.000	1.809.000
N _{całk.}	g N/m ³	-	-	-	0,3
NH ₄ -N	g N/m ³	57,2 \pm 4,3	-	-	-
P _{całk.}	g P/m ³	14,7 \pm 1,2	-	-	0,2
Zawiesina ogólna	g/m ³	315 \pm 167	-	-	69
Zawiesina organiczna	g/m ³	205 \pm 90	-	-	68

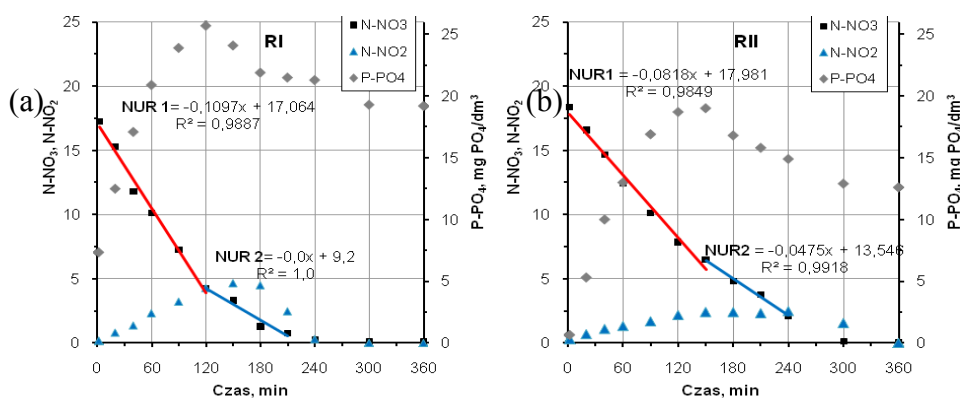
Pomiar szybkości denitryfikacji

W celu ustalenia wpływu różnych źródeł węgla na szybkość denitryfikacji osad recykulowany z oczyszczalni był rozcieńczany (do stężenia około 2,5

g/dm³) ściekami po oczyszczeniu mechanicznym bez podczyszczania i po koagulacji/flokulacji lub ściekami oczyszczonymi biologicznie z dodatkiem odpowiedniego źródła węgla zewnętrznego (etanol, kwas octowy i oleje fuzlowe). Pomiar stężenia biomasy osadu czynnego i ścieków po wymieszaniu w reaktorze odbywał się na początku oraz końcu doświadczenia, które prowadzono przez 6 h. Jednocześnie w celu podniesienia stężenia azotanów w reaktorze do 20 gN/m³ dodawano azotan potasu (KNO₃). Próbki o objętości 50 cm³ były pobierane z częstotliwością 15-30 min, filtrowane przez sączki typu Whatman GF/C i poddawane analizom laboratoryjnym w celu określenia stężeń NO₃-N, NO₂-N, PO₄-P i ChZT.

WYNIKI BADAŃ

W przypadku badań ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie zarówno bez korekty składu, jak i po przeprowadzeniu procesu koagulacji i flokulacji, oraz dodaniu zewnętrznego źródła węgla, zaobserwowano dwie szybkości denitryfikacji: łatwo- i wolno- rozkładalną. W badaniach ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie, szybkości denitryfikacji wynosiły odpowiednio 4,5 gN/(kg_{s.m.o.}·h) i 1,7 gN/(kg_{s.m.o.}·h) dla frakcji łatwo rozkładalnej i frakcji wolno rozkładalnej, podczas gdy stosunek $\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$ w pierwszej fazie wynosił 9,4 gChZT/gN. Szybkości denitryfikacji w obu fazach mieszczą się w przedziale literaturowym podanych przez [Naidoo i in. 1998] na podstawie podobnych pomiarów w 8 komunalnych oczyszczalniach ścieków w Europie.



Rys. 2. Wyniki szybkości denitryfikacji podczas „konwencjonalnego” pomiaru (a) ścieki oczyszczone mechanicznie ($T = 16,6$ °C), (b) ścieki oczyszczone mechanicznie po koagulacji/flokulacji ($T = 16,9$ °C)

Fig. 2. Results of the „conventional” denitrification rate rate measurement (a) settled wastewater ($T = 16,6$ °C), settled wastewater after coagulation-flocculation ($T = 16,9$ °C)

Tab. 2. Szybkości procesów denitryfikacji oraz proporcje $\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$ uzyskane podczas „konwencjonalnego” pomiaru z użyciem wewnętrznego źródła węgla
 Tab. 2. Denitrification rates and $\Delta\text{COD}:\Delta\text{N}$ ratios obtained during the “conventional” measurement with the use of internal carbon sources

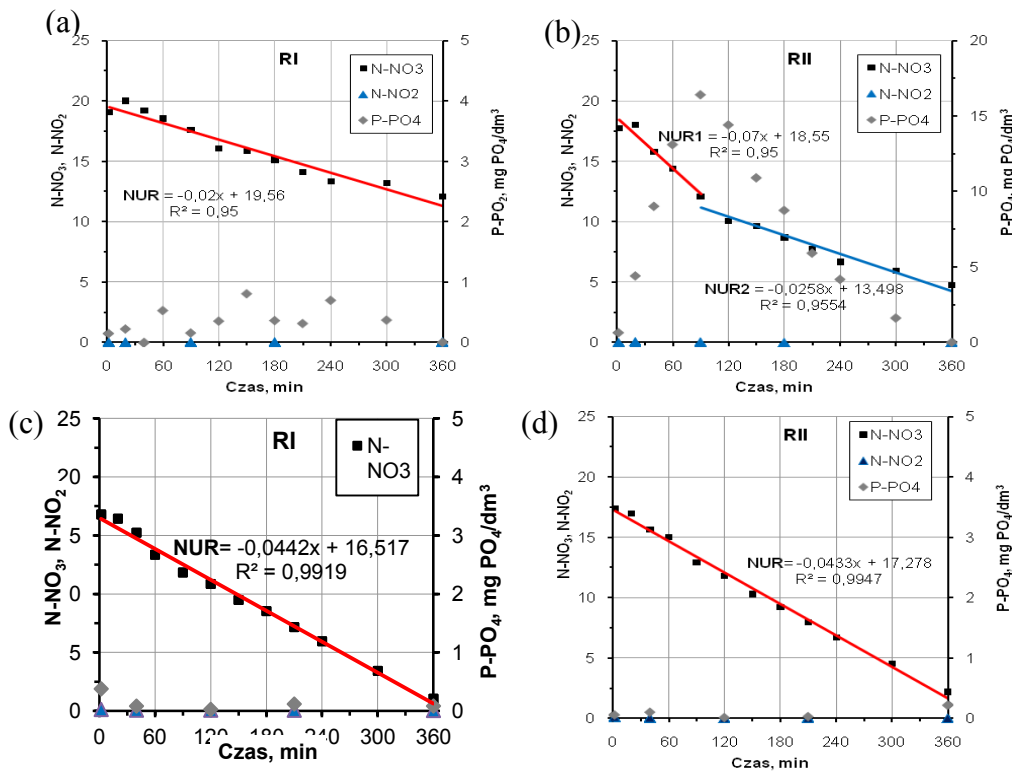
Źródło węgla	Seria	$\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$ gChZT/gN	Szybkość denitryfikacji	
			Fracja łatworozkładalna gN/(kg _{s.m.o.} ·h)	Fracja wolnorozkładalna gN/(kg _{s.m.o.} ·h)
Ścieki oczyszczone mechanicznie	Wiosenna	9,4	4,5	1,7
Ścieki oczyszczone mechanicznie po koagulacji/flokulacji		8,4	3,5	1,9
Ścieki oczyszczone mechanicznie	Zimowa	5,3	4,8	1,4
Ścieki oczyszczone mechanicznie po koagulacji/flokulacji		8,0	1,7	0,7

W badaniach ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie po procesie koagulacji i flokulacji prowadzonych równoległe do badań ze ściekami bez korekty składu wyniki szybkości denitryfikacji są niższe w obu fazach testu (tabela 2).

Podczas badań „konwencjonalnej” denitryfikacji z wewnętrznymi źródłami węgla, na początku badań zaobserwowano uwalnianie fosforanów, które trwało aż do momentu wyczerpania łatwo rozkładalnego substratu.

Tabela 3. Szybkości procesów denitryfikacji oraz proporcje $\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$ uzyskane podczas „konwencjonalnego” pomiaru z użyciem zewnętrznego źródła węgla
 Table 3. Denitrification rates and $\Delta\text{COD}:\Delta\text{N}$ ratios obtained during the “conventional” measurement with the use of external carbon sources

Źródło węgla	Seria	$\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$ gChZT/gN	Szybkość denitryfikacji gN/(kg _{s.m.o.} ·h)
Etanol	Wiosenna	9,1	0,6
Kwas octowy		8,5	1,8
Olej fuzlowy 1		5,3	1,3
Olej fuzlowy 2		4,9	1,3
Etanol	Zimowa	9,6	0,6
Kwas octowy		8,8	2,4
Olej fuzlowy 1		5,1	0,9
Olej fuzlowy 2		6,0	0,9



Rys. 2. Wyniki szybkości denitryfikacji podczas „konwencjonalnego” pomiaru (a) etanol ($T = 13,4$ °C), (b) kwas octowy ($T = 13,5$ °C), (c) olej fuzłowy 1 ($T = 17,4$ °C), (d) olej fuzłowy 2 ($T = 17,6$ °C)

Fig. 2. Results of the „conventional” denitrification rate rate measurement (a) ethanol ($T = 13,4$ °C), (b) acetic acid ($T = 13,5$ °C), (c) fusel oil 1 ($T = 17,4$ °C), (d) fusel oil 2 ($T = 17,6$ °C)

W przypadku badań ze ściekami oczyszczonymi biologicznie z dodatkiem olejów fuzłowych zaobserwowano pojedyncze szybkości denitryfikacji, co jest związane z wysoką zawartością określonego typu substratu. Szybkości obliczone na podstawie przeprowadzonych badań wynosiły 0,9-1,3 gN/(kg_{s.m.o.}·h) i były niższe w stosunku do wyników wcześniejszych badań, 1,4-1,7 gN/(kg_{s.m.o.}·h), uzyskanych w temperaturze 13,2-17,6 °C. Natomiast stosunek $\Delta\text{ChZT}:\Delta\text{N}$ dla olejów fuzłowych, wynoszący 4,9-5,3 gChZT/gN mieścił się w przedziale wartości uzyskanych we wcześniejszych badaniach 4,5-6,6 gN/(kg_{s.m.o.}·h). Wśród zewnętrznych źródeł węgla, najwyższe wartości szybkości denitryfikacji

(1,8-2,4 gN/(kg_{s.m.o.}·h)) zaobserwowano dla kwasu octowego, natomiast najniższe (0,6 gN/(kg_{s.m.o.}·h)) dla etanolu.

Podczas „konwencjonalnych” pomiarów szybkości denitryfikacji z zewnętrznymi źródłami węgla, tylko w przypadku kwasu octowego zaobserwowano uwalnianie fosforanów na początku badań, które trwało do momentu wyczerpania substratu. Natomiast w badaniach z olejami fuzłowymi i etanolem nie zaobserwowano uwalniania fosforanów, co świadczy o tym, że związki te nie są substratem w procesie biologicznego usuwania fosforu.

WNIOSKI

Uzyskane wyniki z przeprowadzonych badań laboratoryjnych potwierdziły usprawnienie procesu denitryfikacji przy dawkowaniu zarówno ścieków jak i zewnętrznych źródeł węgla. Oleje fuzłowe wpływały na poprawę szybkości procesu w stopniu porównywalnym do etanolu. Praktycznym efektem badań może być poprawa efektywności procesu usuwania azotu ze ścieków, przy jednoczesnym zmniejszeniu ilości odpadów powstających w zakładach produkcji alkoholu (gorzelniach i destylarniach).

LITERATURA

1. WEF: *Biological Nutrient Removal (BNR) Operation in Wastewater Treatment Plants. Manual of Practice of the Water Environment Federation No. 30.* McGraw-Hill, New York 2005
2. U.S.EPA: *Manual Nitrogen Control*; EPA/625/R-93/010; Washington, D.C. 1993
3. OLESZKIEWICZ J.A., KALINOWSKA E., DOLD P., BARNARD J.L., BIENIOWSKI M., FERENC Z., JONES R., RYPINA A., SUDOL J.: *Feasibility studies and pre-design simulation of Warsaw's new wastewater treatment plant.* Environmental Technology, vol. 25, 1405-1411, 2004
4. NYBERG U., ANDERSSON B., ASPEFREN H.: *Long-term experiences with external carbon sources for nitrogen removal.* Water Science and Technology, vol. 33, No. 12, 1996
5. MAKINIA J., DREWNOWSKI J., ŚWINIARSKI M., CZERWIONKA K., KRASZEWSKA M., MAJTACZ J.: *Wewnętrzne i zewnętrzne źródła węgla dla wspomaganie efektywności procesu denitryfikacji.* Inżynieria Morska i Geotechnika, No. 2, 2010
6. NAIDOO V., URBAIN V., BUCKLEY C.A.: *Characterisation of wastewater and activated sludge from European municipal wastewater treatment*

plants using the NUR test, Water Science and Technology, vol. 38, No. 1, 303-310, 1998

**KINETIC INVESTIGATIONS OF DENITRIFICATION
WITH THE ADDITION OF EXTERNAL CARBON SOURCES
IN THE FORM OF BYPRODUCTS FROM ALCOHOL
PRODUCTION**

S u m m a r y

The aim of this study was evaluation of the feasibility of using by-products from alcohol production (fusel oils) as an alternative carbon source for denitrification. For comparison, the settled wastewater (without further pretreatment and after coagulation-flocculation) as well as two conventional external carbon sources (ethanol and acetic acid) were also investigated. Lab experiments comprised the conventional nitrate utilization rate (NUR) measurements. The experiments were carried out in a special lab apparatus consisting of two parallel batch reactors ($V = 4 \text{ dm}^3$ each). The effect of examined fusel oils was similar to ethanol.

Key words: denitrification, activated sludge, nitrogen removal, carbon sources

MARZENA SMOL, MARIA WŁODARCZYK-MAKUŁA*

MOŻLIWOŚCI USUWANIA WWA ZE ŚCIEKÓW W PROCESACH FIZYCZNO-CHEMICZNYCH

Streszczenie

W pracy przedstawiono przegląd literatury dotyczącej zastosowania procesów fizyczno-chemicznych do usuwania WWA ze ścieków. Opisano uwarunkowania prawne dotyczące WWA w ściekach oraz podano efektywność utleniania chemicznego, fotodegradacji, sorpcji i procesów membranowych w rozkładzie lub usuwaniu tych mikrozanieczyszczeń.

Słowa kluczowe: WWA, utlenianie, fotoutlenianie, sorpcja, procesy membranowe

WPROWADZENIE

Wśród wielu mikrozanieczyszczeń, których obecność stwierdza się w wodach powierzchniowych i podziemnych, na szczególną uwagę zasługują wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Wiąże się to z kancerogennym, mutagennym i teratogennym oddziaływaniem na organizmy, wielokrotnie potwierdzonym badaniami toksykologicznymi. WWA są związkami występującymi nie tylko w wodach lecz także w innych elementach środowiska [Alloway i Ayres 1999; Bilek i Gawlik 2006; Greń i wsp. 2008; Kaleta 2007; Manahan 2006]. Dotychczasowe badania wykazały, że WWA obecne w wodach naturalnych są głównie pochodzenia antropogennego, a znacznie mniejsze ilości są wynikiem syntezy biologicznej. Głównym źródłem WWA w wodach są ścieki, zwłaszcza przemysłowe. Największe stężenia WWA odnotowano w ściekach z przeróbki paliw: w ściekach koksowniczych, gazowniczych, rafinerii czy suchej destylacji węgla. Obecność WWA w wodach może się także wiązać ze spływem powierzchniowym z asfaltowych nawierzchni dróg. WWA mogą być bowiem wymywane z bitumicznej nawierzchni dróg oraz zawierać produkty ścierania się opon samochodowych [Caban-Pabian 2002; Chełmicki 2002; Greń i wsp. 2008]. Na terenach przemysłowych, WWA w formie zaadsorbowanej na

* Politechnika Częstochowska; Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska; Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków

najdrobniejszych cząstkach pyłów, znajdują się w wodach w wyniku depozycji z zanieczyszczonej atmosfery [Alloway i Ayres 1999]. Ponadto, jak wykazano we wcześniejszych badaniach, ścieki komunalne oczyszczone nawet w wysokim stopniu, wnoszą znaczny ładunek WWA do odbiorników powierzchniowych [Włodarczyk-Makuła 2007]. Celem pracy jest przedstawienie na podstawie literatury możliwości zastosowania fizyczno-chemicznych procesów do efektywnego usunięcia tych toksycznych zanieczyszczeń ze ścieków.

PRZEPISY PRAWNE DOTYCZĄCE WWA

Konwencja sztokholmska z 2001 r. [Dz. U. Nr 14, poz. 76, 2001] dotycząca trwałych zanieczyszczeń organicznych została przyjęta przez Parlament Europejski i Radę w 2004 r. Rezultatem było rozporządzenie WE Nr 850/2004 i zmiana Dyrektywy 79/117/EWG ogłoszone w Dz. Urz. UE seria L Nr 1582,30.4.2004. We wspomnianej dyrektywie do trwałych zanieczyszczeń organicznych zaliczanych jest 8 związków chemicznych z grupy polichlorowanych insektycydów, heksachlorobenzen (HCB) oraz 7 polichlorowanych bifenyli (PCB), 7 polichlorowanych dibenzodioksyn (PCDD) i 10 polichlorowanych dibenzofuranów (PCDF). Jednak we wcześniej opublikowanym rozporządzeniu wymienia się także policykliczne węglowodory aromatyczne (WWA). Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne jako toksyczne substancje organiczne określone są w ramowej Dyrektywie Wodnej jako jedne z priorytetowych zanieczyszczeń wód. Dla państw członkowskich UE, w tym Polski, oznacza to, że konieczne jest monitorowanie wód powierzchniowych i podziemnych [Wolska 2008]. W wodach powierzchniowych odnotowano występowanie co najmniej 100 węglowodorów zaliczanych do WWA, lecz do analiz wskazuje się często zróżnicowaną liczbę tych związków. W odniesieniu do wód przeznaczonych do spożycia, spośród wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wyróżnia się benzo(a)piren jako najsilniejszy pod względem toksyczności [Dz. U. Nr 61, poz. 417, 2007 ze zmianami z dnia 20 kwietnia 2010 roku Dz. U. Nr 72, poz. 466, 2010]. W prawodawstwie krajowym istnieje pewna rozbieżność w odniesieniu do analiz WWA. Z jednej strony nie podaje się dopuszczalnych stężeń dla odprowadzanych ścieków do odbiornika [Dz. U. Nr 137, poz. 984, 2006 oraz Dz. U. Nr 27, poz. 169, 2009], a z drugiej wymienia się te związki w przepisach dotyczących monitoringu wód [Dz. U. nr 81, poz. 685, 2009] oraz ich klasyfikacji [Dz. U. Nr 143, poz. 896, 2008; Dz. U. Nr 162, poz. 1008, 2008]. Według Rozporządzenia Ministra Środowiska dotyczącego warunków jakim powinny odpowiadać ścieki odprowadzane do wód lub do ziemi WWA można jedynie zakwalifikować do substancji, które należy eliminować jako te, które wykazują działanie rakotwórcze, mutagenne lub teratogenne [Dz. U. Nr 137, poz. 984, 2006 oraz Dz. U. Nr 27, poz. 169, 2009]. W Rozporządze-

niu Ministra Środowiska w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych w ramach monitoringu diagnostycznego wód powierzchniowych wymienia się 8 związków należących do grupy WWA. Są to naftalen, antracen, fluoranten, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(ghi)perylene oraz indeno(123cd)piren [Dz. U. nr 81, poz. 685, 2009]. Te same węglowodory wymienia się w Rozporządzeniu dotyczącym sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, gdzie podaje się wartości graniczne wybranych WWA w zależności od rodzaju tych wód [Dz. U. Nr 162, poz. 1008, 2008]. Dla oceny stanu wód podziemnych wymienia się BaP i sumę WWA (bez wyszczególnienia jakie związki należy analizować). Podaje się stężenie WWA dla tła hydrogeochemicznego oraz wartości stężeń dopuszczalne dla klas od I do V [Dz. U. Nr 143, poz. 896, 2008].

PRZEMIANY WWA W ŚRODOWISKU

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są związkami zaliczanymi do ksenobiotyków względnie odpornych na rozkład biochemiczny, co oznacza że w pewnych warunkach możliwa jest ich degradacja. Intensywność przemian WWA w środowisku zależy od ich właściwości fizyczno-chemicznych, od warunków środowiskowych, a także od obecności innych składników jak również rodzaju mikroorganizmów [Bilek i Gawlik 2006; Włodarczyk-Makuła 2007]. Pozostając w środowisku mogą reagować z innymi składnikami matrycy, co może prowadzić do powstania pochodnych, często bardziej toksycznych. Jak już wspomniano WWA w pewnych warunkach mogą ulegać rozkładowi w procesach bez udziału mikroorganizmów. Do fizyczno-chemicznych przemian WWA w środowisku zalicza się ulatnianie, fotolizę, utlenianie, wymywanie i chemiczne utlenianie, a także sorpcję na powierzchni cząstek stałych lub trwałe związanie w olejach i tłuszczach oraz reakcje przyłączania i podstawiania [Brown i wsp. 2003; Dąbrowska i wsp. 2002; Fasnacht i Blough 2003; Garcí'a-Martí'nez i wsp. 2006; Kaleta 2007; Kowal i Świdarska-Bróz 2007; Little i wsp. 2002; Manahan 2006; Pérez-Gregorio i wsp. 2010; Włodarczyk-Makuła 2007]. Należy podkreślić, że w wyniku takich procesów jak ulatnianie i wymywanie, WWA są jedynie przesunięte do innego środowiska, a w wyniku sorpcji pozostają w formie związanej z cząstkami stałymi co utrudnia przebieg procesów biodegradacji.

Do przemian biologicznych zalicza się bioakumulację i biodegradację (metabolizm, kometabolizm). Biodegradacja, polegająca na rozkładzie organicznych związków kompleksowych pod wpływem enzymów produkowanych przez mikroorganizmy może być prowadzona przez czyste szczepy bakterii, mieszane populacje, grzyby, promieniowce, cyjanobakterie i glony. Może za-

chodząc zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych, i może być hamowana lub stymulowana przez obecność innych substancji chemicznych. Na przykład obecność pestycydów i takich zanieczyszczeń nieorganicznych jak metale ciężkie inhibuje biodegradację. Z kolei przyspieszać rozkład może tlen, bowiem wykazano około 100-krotnie szybszy rozkład węglowodorów w warunkach tlenowych w porównaniu z beztlenowymi [Traczewska 2003; Włodarczyk-Makuła 2007]. Mikroorganizmy występujące naturalnie w środowisku zwykle nie są zdolne do rozkładu WWA bezpośrednio po skażeniu. Dlatego konieczna jest adaptacja mikroflory do rozkładu węglowodorów, polegająca na wykształceniu zdolności do produkcji odpowiednich enzymów lub/i indukowanie zmian genetycznych umożliwiających ich produkcję. Szybkość tych przemian jest zróżnicowana czasowo dla różnych populacji i różnych związków.

UTLENIANIE CHEMICZNE

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są częściowo usuwane ze ścieków wraz z innymi zanieczyszczeniami podczas procesów oczyszczania i gromadzone w osadach. Ze względu na to, że w ściekach oczyszczonych pozostaje pewna ilość tych związków skuteczną metodą zmniejszenia stężenia WWA może być chemiczne utlenianie [Brown i wsp. 2003; Greń i wsp. 2008; Kowal i Świdorska-Bróz 2007; Ntainjua i Taylor 2009]. Efektywność utleniania zależy od rodzaju i dawki utleniacza, czasu kontaktu, odczynu środowiska a także od stężenia utlenianych związków. Do stosowanych utleniaczy należą chlor, ditlenek chloru, podchloryn sodu, nadmanganian potasu, ditlenek diwodoru, ozon, odczynnik Fentona, kwas nadoctowy. Utleniacze mogą być stosowane oddzielnie lub łącznie. Utlenianie chemiczne WWA prowadzi głównie do przemian tych związków i zwykle nie pozwala na całkowite utlenianie do H_2O i CO_2 . Jest to proces wielostopniowy i może być katalizowany. Dodawanie utleniacza ma na celu zainicjowanie powstawania rodników, głównie hydroksylowych ($\cdot OH$) posiadających bardzo duży potencjał utleniający [Bilek i Gawlik 2006; Greń i wsp. 2008; Kowal i Świdorska-Bróz 2007; Ntainjua i Taylor 2009]. Jako produkty utleniania chemicznego powstają pochodne chlorowe (chloroepoksy-chinony) lub halogenowe związki lotne. Forma utleniona jest zazwyczaj bardziej toksyczna. Uważa się, że formy nieaktywne biologiczne jak na przykład piren, w tych warunkach nabierają właściwości toksycznych. Podczas utleniania WWA z wykorzystaniem podchlorynu sodowego jako utleniacza identyfikuje się chlorowe produkty utleniania co wyklucza zastosowanie tego reagenta [Kowal i Świdorska-Bróz 2007]. Skutecznym utleniaczem chemicznym, wykorzystywanym do usuwania związków WWA może być nadmanganian potasu, dla którego efektywność oceniono na ponad 70% [Brown i wsp. 2003]. Wysoką skuteczność rozkładu WWA można uzyskać wykorzystując ozon. Nie wszyst-

kie węglowodory jednak są podatne na rozkład w jednakowym stopniu. Wykazują bowiem zróżnicowaną odporność na ozonowanie. Produkty utleniania WWA ozonem mogą wykazywać właściwości toksyczne oraz szybko reagować z chlorem, dlatego zaleca się stosowanie dodatkowego zabiegu np. sorpcję na węglu aktywnym. W celu zwiększenia efektów utleniania WWA ozonem można przeprowadzić ozonowanie wody uprzednio napromieniowanej promieniami UV. W obecności promieni UV występować będzie fotolityczne ozonowanie, podczas którego ozon reaguje z wodą wytwarzając H_2O_2 , który następnie rozpada się do jonów OH^- , wspomagających rozpad ozonu do rodników hydroksylowych. Produktami rozpadu WWA pod wpływem ozonu są dialdehydy. Połączenie promieniowania UV z ozonem może znaleźć zastosowanie w procesach uzdatniania wody i doczyszczania ścieków. Jak wspomniano jednym z parametrów decydujących o skuteczności procesu utleniania jest odczyn i największą wydajność oraz szybkość procesu obserwuje się przy odczynie kwaśnym. Mniejsze znaczenie na efektywność procesu utleniania ma czas kontaktu [Kowal i Świdorska-Bróz 2007].

FOTOUTLENIANIE

Fotodegradacja jest procesem chemicznej przemiany związków chemicznych pod wpływem działania światła lub fotonów [Fasnacht i Blough 2003; Garcí'a-Martí'nez i wsp. 2006; Little i wsp. 2002; Nadal i wsp. 2006; Niu i wsp. 2007]. Jak już opisano, WWA wykazują wysoką wrażliwość na obecność tlenu oraz innych związków utleniających. Oddziaływanie promieniowania słonecznego w procesie degradacji WWA w środowisku wodnym może prowadzić do reakcji fotolizy bezpośredniej lub pośrednich reakcji fotochemicznych. Bezpośrednia fotoliza polega na degradacji związków WWA w wyniku bezpośredniego wzbudzenia światłem pojedynczych cząsteczek. Podczas działania promieniowania UV możliwe jest przekształcenie WWA w inne związki, zerwanie wiązań chemicznych oraz rozpad pierścienia aromatycznego przez wolne rodniki lub/i całkowita degradacja. Reakcje utleniania fotochemicznego zachodzą szczególnie łatwo z uwagi na zdolność WWA do adsorpcji promieni UV. Czynnikiem fotoutleniającym w fotolizie pośredniej są wolne rodniki, zwłaszcza rodniki hydroksylowe ($\cdot OH$), ale także ozon oraz NO_3 . Rodniki hydroksylowe charakteryzują się szybkim i nieselektywnym utlenianiem wielu związków organicznych. Ich zawartość i zdolność do szybkich reakcji ze związkami jest uzależniona od intensywności światła słonecznego oraz ich koncentracji w ozonie i H_2O . Wyróżnia się następujące etapy powstawania rodników fotochemicznych: adsorpcja kwantu energii przez cząsteczkę, zerwanie wiązania chemicznego cząsteczki przez promieniowanie o odpowiedniej energii oraz tworzenie się wysoce reaktywnych form przejściowych rodników $\cdot OH$,

$\cdot\text{OOH}$ [Dąbrowska i wsp. 2002]. WWA nie są jednak w jednakowym stopniu rozkładane podczas fotoutleniania, np. naftalen nie podlega fotolizie, zaś inne, silnie zaadsorbowane związki na powierzchni cząstek stałych, mogą ulegać fotoutlenianiu, lecz szybkość tego procesu jest bardzo mała. Na skutek działania promieniowania świetlnego oraz tlenu powstają głównie chinony, diole oraz aldehydy [Włodarczyk-Makuła 2007]. Badania potwierdzają, że fotodegradacja WWA zachodzi znacznie szybciej w wodzie niż w glebie. Wykazano także, że związki o niższych masach molowych ulegają łatwiej procesowi fotodegradacji [García-Martínez i wsp. 2006; Nadal i wsp. 2006; Niu i wsp. 2007]. Wzrost intensywności światła może przyczyniać się do rozerwania pierścieni aromatycznych i dalej także do degradacji powstających pochodnych [Little i wsp. 2002]. Wzrost intensywności światła wraz z podwyższeniem zawartości tlenu przyspieszyły rozkład B(a)P, będącego najbardziej niebezpiecznym węglowodorem [Włodarczyk-Makuła 2007]. Również wzrost polarności rozpuszczalnika przyspiesza szybkość procesu degradacji WWA. Wzrost szybkości procesu fotolizy większości WWA zaobserwowano w obecności alg - z uwagi na to, że mają one zdolność pochłaniania światła słonecznego. Występowanie mikroorganizmów oraz związków humusowych również może przyspieszyć reakcje fotochemiczne rozkładu WWA. W zaawansowanych metodach utleniania można stosować mieszane układy utleniające. Największą skuteczność w rozkładzie WWA otrzymano w układach opartych na dwóch lub trzech składnikach / czynnikach, np. O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ [Dąbrowska i wsp. 2002].

SORPCJA

WWA zaliczane są do związków łatwo adsorbowanych, co potwierdzają wysokie wartości współczynnika podziału oktanol/woda. Są hydrofobowe i w roztworach zawierających zawiesinę głównie występują w formie zaadsorbowanej. Sorpcja nie jest procesem destrukcji WWA, lecz tylko przesunięciem do innego środowiska. Może być odwracalna lub nieodwracalna. Ważnym zjawiskiem jest biosorpcja polegająca na wykorzystaniu zdolności mikroorganizmów do pobierania i gromadzenia tych związków w komórkach. Sorpcja przez mikroorganizmy jednak nie jest trwała i WWA mogą być uwalniane do środowiska podczas lizy komórek [Traczewska 2003]. WWA występujące w wodach powierzchniowych po zaadsorbowaniu na powierzchni cząstek stałych opadają i stają się składnikiem osadów dennych [Caban-Pabian 2002; Kaleta 2007]. Analiza zmiany stężeń WWA w ściekach miejskich podczas procesu oczyszczania wykazała, że podczas procesu sedymentacji w piaskownikach i osadnikach wstępnych następowało zmniejszenie ilości WWA w ściekach o około 45%, prawdopodobnie spowodowane sorpcją wymienionych związków na cząstkach stałych. Podczas biologicznego oczyszczania ścieków może zachować

dzić sorpcja WWA na cząstkach osadu czynnego jak i uwalnianie się tych związków z zawiesin. Dlatego we wcześniejszych badaniach obserwowano znaczne gromadzenie się WWA w osadach ściekowych, nie tylko surowych lecz także nadmiernych. Mimo wysokiego stopnia usunięcia zanieczyszczeń organicznych wyrażanych wskaźnikami ChZT i BZT₅ podczas procesów konwencjonalnych, to w ściekach oczyszczonych ładunek tych związków był na stosunkowo wysokim poziomie. W odniesieniu do okresu rocznego do wód może być wprowadzone wraz ze ściekami kilka kilogramów tych toksycznych zanieczyszczeń [Włodarczyk-Makuła 2007].

W procesie usuwania WWA z wody duże znaczenie mają węgle aktywne. Adsorpcja na adsorbentach porowatych jak np. na węglu aktywnym polega na wiązaniu usuwanych cząstek na powierzchni adsorbenta [Dąbek i Ozimina 2009; Kowal i Świdarska-Bróz 2007]. WWA występują w samych węglach aktywnych, nie wpływają jednak na ich pojemność sorpcyjną oraz nie powodują zauważalnego skażenia wody [Valderrama i wsp. 2009]. Stopień usuwania WWA na węglu aktywnym jest uzależniony od ich stężenia, czasu kontaktu, rodzaju węgla i jego dawki oraz skuteczności wstępnego oczyszczania wody. Istotnym parametrem jest także wielkość cząstek adsorbentu, która warunkuje ich transport wewnątrz adsorbenta. Potwierdzono, że węgle aktywne katalizują proces tworzenia się rodników hydroksylowych, co jednocześnie skutkuje utlenieniem zaadsorbowanych na ich powierzchni związków organicznych. Należy jednak zaznaczyć, że przedstawione w literaturze wyniki badań dotyczą głównie węgla aktywnych nasycanych związkami organicznymi w warunkach laboratoryjnych [Dąbek L., Ozimina E. 2009]. Wielokrotnie potwierdzono wysoką skuteczność węgla aktywnego w procesie usuwania WWA z wód. Skuteczność usuwania WWA wahała się w granicach od 62,0 nawet do 100% [Kaleta 2007; Valderrama i wsp. 2009]. Proces ten jednak musi być poprzedzony usunięciem nośników WWA podczas np. koagulacji, filtracji, sedymentacji [Kowal i Świdarska-Bróz 2007].

PROCESY MEMBRANOWE

Usuwanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych można prowadzić z wykorzystaniem technik membranowych, które pozwalają na separację zanieczyszczeń na poziomie jonowym lub molekularnym. Wśród technik membranowych w odniesieniu do usuwania WWA, z racji wielkości cząstek największe znaczenie mają nanofiltracja (NF), odwrócona osmoza (RO) i ultrafiltracja (UF) [Bodzek i Konieczny 2006]. Dudziak i współpracownicy [2003] prowadzili badania nad wykorzystaniem odwróconej osmozy, ultrafiltracji i nanofiltracji w usuwaniu WWA z roztworów wodnych. Zaobserwowano wysoką skuteczność tych procesów, a współczynniki retencji mieściły się w grani-

cach 70-94%. W badaniach sporządzono modelowe roztwory na bazie wody redestylowanej i wodociągowej z dodatkiem wzorcowej mieszaniny WWA. Nie odnotowano wyraźnej zależności stopnia usunięcia WWA od rodzaju wykorzystanej membrany. Mogło być to spowodowane różnym mechanizmem transportu – sitowym lub dyfuzyjnym. Pod względem ekonomiczności procesu, najkorzystniejszym procesem była ultrafiltracja. Procesy te zastosowano do określenia skuteczności stosowanych membran oraz wpływu stężenia WWA na efektywność separacji. Badania potwierdziły wysoki stopień usuwania WWA z wody mieszczącej się w zakresie od 97% do niemal 100%. Efektywność procesu nanofiltracji nie zależała od stężenia WWA w wodzie. Skuteczność separacji w procesie ultrafiltracji zależała od masy molowej związku usuwanego i wynosiła 26% dla fluorantenu do niemal 100% dla benzeno(g,h,i)peryleny. Wykazano także, że dla badanych parametrów nanofiltracja była skuteczniejsza w usuwaniu WWA z wody w porównaniu do odwróconej osmozy. Skuteczność membrany nanofiltracyjnej wynosiła od 85,9% do 99,2%, odwróconej osmozy od 39,6% do 96,8%. Efektywność procesu RO wzrastała wraz z masą molową usuwanego związku [Dudziak i wsp. 2003; Konieczny i Bodzek 2001]. Wysoki stopień usuwania WWA z wody wskazuje na możliwość zastosowania procesów membranowych. Jednak w odniesieniu do ścieków, ze względu na ochronę membran, może być ograniczone. Wymagane jest bowiem wstępne oczyszczenie, prowadzące do usunięcia zawiesin, koloidów i różnorodnych domieszek rozpuszczonych, które podczas ich zagęszczenia na powierzchni membran mogą przyczynić się do zmniejszenia wydajności hydraulicznej.

PODSUMOWANIE

Ujemny wpływ WWA na stan środowiska wodnego, a także toksyczne oddziaływanie na organizmy powoduje, że usuwanie tych związków z oczyszczonych (metodami konwencjonalnymi) ścieków jest bardzo ważne i konieczne. Do rozkładu lub usuwania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych ze ścieków mogą być wykorzystywane procesy fizyczno-chemiczne. Do nich zalicza się utlenianie chemiczne i fotoutlenianie, sorpcję oraz procesy membranowe. Skuteczność tych procesów była badana zwykle w odniesieniu do pojedynczych związków w roztworach wodnych. Natomiast WWA w ściekach rzeczywistych występują w mieszaninach o zróżnicowanym składzie i stężeniu. Dlatego konieczne są badania zmierzające do określenia możliwości zastosowania znanych procesów do rozkładu/ usuwania WWA, uwzględniające ich synergistyczne oddziaływanie.

Praca finansowana w ramach BW- 402-201/09/P

LITERATURA

1. ALLOWAY B.J., AYRES D.C.: *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*, PWN, Warszawa 1999
2. BILEK M., GAWLIK M.B.: *Możliwości obniżenia emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych ze źródeł antropogennych*, Medycyna Środowiskowa, Nr 1, 79-82, 2006
3. BILEK M., GAWLIK M.B.: *Sposoby usuwania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z gleby oraz wód powierzchniowych*, Medycyna Środowiskowa, Nr 2, 83-86, 2006
4. BODZEK M., KONIECZNY K.: *Membrane Processes In Water Treatment – State of Art.*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, Nr 9, 129-159, 2006
5. BROWN G.S., BARTON L.L., THOMSON B.M.: *Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons*, Waste Management, Nr 23, 737-740, 2003
6. CABAN-PABIAN B.: *Badania samooczyszczania wód kopalnianych z wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych*, Archiwum Ochrony Środowiska, Nr 28, 57-66, 2003
7. CHEŁMIŃSKI W.: *Woda. Zasoby, degradacja, ochrona*, PWN, Warszawa 2002
8. DĄBEK L., OZIMINA E.: *Utlenianie zanieczyszczeń organicznych zaadsorbowanych na węglach aktywnych*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, Nr 41, 427-436, 2009
9. DĄBROWSKA D., KOT-WASIK A., NAMIEŚNIK J.: *Degradacja związków organicznych w środowisku*, Chemia i Inżynieria Ekologiczna, Nr 10, 1077-1083, 2002
10. DUDZIAK M., LUKS-BETLEJ K., BODZEK M.: *Usuwanie mikrozanieczyszczeń organicznych z wody w procesie nanofiltracji*, Chemia i Inżynieria Ekologiczna, Nr 10, 253-259, 2003
11. DUDZIAK M., LUKS-BETLEJ K., BODZEK M.: *Usuwanie WWA z wód z wykorzystaniem procesów membranowych*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, Nr 3-4, 299-311, 2003
12. Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej. Dz. Urz. UE Seria L, Nr 1582, 2004
13. FASNACHT M.P., BLOUGH N.V.: *Kinetic analysis of the photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution*, Aquatic Sciences, Nr 65, 352-358, 2003
14. GARCIA-MARTINEZ M. J., DA RIVA I., CANOIRA L., LLAMAS J.F., ALCANTARA R., GALLEGO J.L.R.: *Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in fossil fuels catalysed by supported TiO₂*, Applied Catalysis B: Environmental, Nr 67, 279-289, 2006

15. GREŃ I., GUZIK U., WOJCIESZYŃSKA D., ŁABUŻEK S.: *Molekularne podstawy rozkładu ksenobiotycznych związków aromatycznych*, *Biotechnologia*, Nr 2, 58-67, 2008
16. KALETA J.: *Niebezpieczne zanieczyszczenia organiczne w środowisku wodnym*, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, Nr 9, 31-41, 2007
17. KALETA J.: *Proces sorpcji w usuwaniu wybranych zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych*, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, Nr 43, 17-30, 2007
18. KONIECZNY K., BODZEK M.: *Zaawansowane techniki membranowe – teoria i praktyka*, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, Nr 3-4, 413-457, 2001
19. Konwencja Sztokholmska w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych (Dz. U Nr 14, poz. 76, 2001)
20. KOWAL A. L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M.: *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*, PWN, Warszawa 2007
21. LITTLE C., HEPHER M.J., EL-SHARIF M., *The sono-degradation of phenanthrene in an aqueous environment*, *Ultrasonics*, Nr 40, 667-674, 2002
22. MANAHAN S.E.: *Toksykologia środowiska*, PWN, Warszawa 2006
23. NADAL M., WARGENT J.J., JONES K.C., PAUL N.D., SCHUHMACHER M., DOMINGO J.: *Influence of UV-B Radiation and Temperature on Photodegradation of PAHs: Preliminary Results*, *Journal of Atmospheric Chemistry*, Nr 55, 241-252, 2006
24. NIU J., SUN P., SCHRAMM K. W.: *Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with fly ash particles under simulated sunlight irradiation*, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, Nr 186, 93-98, 2007
25. NTAJNJA N.E., TAYLOR S.H.: *The Catalytic Total Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, *Topics in Catalysis*, Nr 52, 528-541, 2009
26. PEREZ-GREGORIO M.R., GARCIA-FALCON M.S., MARTINEZ-CARBALLO E., SIMAL-GANDARA J.: *Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from organic solvents by ashes wastes*, *Journal of Hazardous Materials*, Nr 178, 273-281, 2010
27. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych (Dz. U. nr 81, poz. 685, 2009)
28. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (Dz. U. Nr 143, poz. 896, 2008)
29. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych (Dz. U. Nr 162, poz. 1008, 2008)
30. Rozporządzenie Ministra Środowiska 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, 2006 ze zmianami Dz. U. Nr 27, poz. 169, 2009)

31. Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. Nr 61, poz. 417, 2007 ze zmianami Dz. U. Nr 72, poz. 466, 2010)
32. TRACZEWSKA T.M.: *Biotoksyczność produktów mikrobiologicznych przemian antracenu i fenantrenu w wodzie oraz możliwość ich usuwania*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2003
33. VALDERRAMA C., GAMISANS X., CORTINA J.L., FARRAN A., DE LAS HERAS F.X.: *Evaluation of polyaromatic hydrocarbon removal from aqueous solutions using activated carbon and hyper-crosslinked polymer (Macronet MN200)*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Nr 84, 236-245, 2009
34. WŁODARCZYK-MAKUŁA M.: *Zmiany ilościowe WWA podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Monografie Nr 126, Częstochowa 2007
35. WOLSKA L.: *Determination (monitoring) of PAHs in surface waters: why an operationally defined procedure is needed*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, Nr 391, 2647-2652, 2008

REMOVAL OF PAHS FROM WASTEWATER IN THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES

S u m m a r y

The paper presents a review of the literature on the application of physical and chemical processes for removal of PAHs from wastewater. The Polish legislation conditions for PAHs in wastewater and effectiveness of chemical oxidation, photodegradation, sorption and membrane processes in the degradation or removal of these micropollutants were described.

Key words: PAHs, oxidation, photo-oxidation, sorption, membrane processes

**MARIUSZ KOWALCZYK, TOMASZ KAMIZELA, KAMILA
PARKITNA, MARCIN MILCZAREK***

ZASTOSOWANIE REAKCJI FENTONA W TECHNOLOGII OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Streszczenie

Przedstawiona publikacja stanowi przegląd literatury dotyczącej wykorzystania reakcji Fentona w technologii osadów ściekowych. Zastosowanie pogłębionego utleniania daje możliwości usuwania zanieczyszczeń jak również polepszenia charakterystyki technologicznej osadów. Reakcja Fentona może stanowić efektywny czynnik kondycjonujący zarówno osady komunalne jak i przemysłowe przed odwadnianiem. Zaobserwowano wyraźne zmiany w strukturze osadów, ich właściwościach technologicznych i reologicznych, które w istotny sposób podnoszą efektywność filtracji placzkowej osadów. Ponadto kombinacja odczynnika Fentona z propagacją fali ultradźwiękowej może potęgować efekt degradacji zanieczyszczeń oraz koagulacji rozumianej jako dezintegracja i kondycjonowanie osadów ściekowych. Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2010-2012 jako projekt badawczy BG 401-407/1.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, reakcja Fentona, odwadnianie, redukcja zanieczyszczeń, ultradźwięki

WPROWADZENIE

Efektywne oczyszczanie ścieków powoduje wytworzenie osadów ściekowych w ilościach, uniemożliwiających często ich właściwe i bezpieczne dla środowiska zagospodarowanie. Z ekonomicznego i praktycznego punktu widzenia, największy problem stanowią osady ściekowe kierowane do składowania. Muszą one być ustabilizowane i maksymalnie odwodnione, tak aby w jak największym stopniu można było zmniejszyć powierzchnię ich składowania i koszt transportu [Wolny 2005]. Mimo, iż w praktyce przeróbki i odwadniania

*Instytut Inżynierii Środowiska Politechniki Częstochowskiej, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, tel. +48343250917, fax. +48343721304, kparkitna@is.pcz.czyst.pl

osadów ściekowych na szeroką skalę wykorzystuje się różne metody kondycjonowania, poszukiwanie nowych sposobów preparowania jest w dalszym ciągu tematem badań wielu naukowców. Zwraca się uwagę na coraz szersze wykorzystanie w tym zakresie energii pola ultradźwiękowego, które ze względu na charakter wpływu na strukturę i fizyczno-chemiczne właściwości ośrodka może spełniać rolę czynnika intensyfikującego procesy wstępnego przygotowania osadów do odwadniania [Bień, Wystalska 2008]. Uzupełnieniem powszechnie stosowanych metod kondycjonowania osadów ściekowych przed ich odwadnianiem, może być wykorzystanie reakcji Fentona. Znalazła ona zastosowanie w inżynierii środowiska nie tylko ze względu na poprawę podatności osadów ściekowych na odwadnianie dzięki procesowi koagulacji, ale również ze względu na zapewnienie stabilizacji kondycjonowanych osadów [Dębowski i in. 2008]. Użycie odczynnika Fentona w połączeniu z propagacją fali ultradźwiękowej może stać się skuteczną metodą kondycjonowania.

ISTOTA REAKCJI FENTONA

Zaawansowane technologie utleniania AOT (ang. Advanced Oxidation Technologies), które wykorzystują niezwykle silnie utleniające właściwości rodnika hydroksylowego, stają się coraz bardziej popularne. Przemawia za tym fakt, iż rodnik hydroksylowy wchodzi w reakcje chemiczne z niemalże wszystkimi zanieczyszczeniami pochodzenia organicznego, jak i z wieloma substancjami nieorganicznymi, nie wytwarzając jednocześnie szkodliwych produktów ubocznych. Spośród wielu metod pogłębionego utleniania, reakcja Fentona ze względu na prostotę procesu i dostępność reagentów jest najczęściej stosowana w technologii osadów ściekowych. Klasyczna reakcja Fentona zachodzi przy wykorzystaniu nadtlenu wodoru i jonów żelaza, jako katalizatora procesu. Mechanizm reakcji prowadzi do katalitycznego rozkładu nadtlenu wodoru w obecności jonów Fe^{2+} , w wyniku którego generowane są reaktywne rodniki hydroksylowe OH^* o bardzo wysokim potencjale utleniającym wynoszącym 2,8 V [Krzemieniewski i in.].

Nadtlenek wodoru to ekologicznie korzystny czynnik utleniający, chętnie stosowany przy obróbce zanieczyszczeń, jako że produktami jego rozkładu są tylko woda i tlen [Krzemieniewski i in. 2003].

Rozkład nadtlenu wodoru katalizowanego jonami Fe^{2+} przedstawia reakcja [Zaleska, Grabowska 2008]:



Kolejne etapy reakcji prowadzą do odtwarzania jonów Fe^{2+} z jonów Fe^{3+} [Ledakowicz 2001].

Znanych jest wiele modyfikacji metody Fentona. Modyfikacje te najczęściej polegają na wprowadzeniu do środowiska reakcji jonów Fe^{3+} zamiast Fe^{2+} oraz

wprowadzenia nadmiaru H_2O_2 w stosunku do dawki żelaza. W układzie $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ odtwarzane są jony Fe^{2+} oraz generowane rodniki OH^* jak i inne rodniki, które biorą udział w reakcjach utleniania i redukcji związków organicznych. Reaktywność zanieczyszczeń z utleniaczami jak i reduktorami, generowanymi w reakcjach inicjowanych w układzie $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, warunkuje skuteczność procesu [Ledakowicz 2001]. W przypadku kiedy do układu zostaną wprowadzone jony Fe^{3+} schemat reakcji chemicznej będzie przebiegał następująco [Ledakowicz 2001] :



Z definicji rodnik hydroksylowy OH^* to cząsteczka chemiczna obdarzona niesparowanym elektronem walencyjnym, wykazująca natychmiastową reaktywność z innymi związkami, w tym z innymi rodnikami [Encyklopedia Szkolna-Chemia 2001]. Jest jednym z najsilniejszych utleniaczy jakie dotychczas poznano. Wysoka skuteczność i przydatność metod pogłębionego utleniania w dużej mierze zależy od jego obecności i ilości. Inicjuje on bowiem całą masę reakcji chemicznych, prowadzących do powstania kolejnych rodników organicznych i nieorganicznych [Anielak 2000, Ficek 1994, Zarzycki 2001]. W praktyce, największy wpływ na efekt utleniania zanieczyszczeń podczas reakcji Fentona mają takie parametry jak: dawka żelaza, dawka nadtlenu wodoru, stosunek wagowy $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, pH, temperatura procesu i czas reakcji [Ledakowicz 2001, Tao Zhou i in. 2009]. Wielkość udziału jonów żelaza Fe^{2+} ma zatem ogromny wpływ na szybkość procesu utleniania zanieczyszczeń. Uważa się jednak, że wzrost zawartości jonów Fe^{2+} powyżej 50% w stosunku do H_2O_2 nie polepsza efektów procesu, a dalsze dozowanie katalizatora powyżej wartości maksymalnego stężenia granicznego może powodować dezaktywację rodnika hydroksylowego [Encyklopedia Szkolna-Chemia 2001]. Wymagana dawka żelaza, podobnie jak w przypadku H_2O_2 , zależy od rodzaju utlenianej substancji i powinna być wyznaczana na drodze doświadczalnej [Zarzycki 2002]. Wzrost dawki nadtlenu wodoru zwiększa efektywność utleniania zanieczyszczeń [Barbusiński 2004, Zarzycki 2002, Kitmongkonsak i in. 2005, Lucas i in. 2005]. Należy jednak pamiętać, że H_2O_2 w zbyt dużej ilości w stosunku do utlenianej substancji może pełnić rolę zmiataacza rodników hydroksylowych [Barbusiński 2004, Zarzycki 2002]. Do efektywnego przebiegu reakcji Fentona wymagany jest kwaśny odczyn środowiska. Za optymalny uznaje się zakres pH od 3 do 6 [Krzemieniewski]. W większości przypadków reakcja przebiega najwydajniej dla wartości pH 3 [Zarzycki 2002, Chang i in. 2005, Hualiang i in. 2010].

Wymagany czas reakcji ściśle zależy od pozostałych parametrów procesu Fentona oraz od rodzaju eliminowanego substratu [Barbusiński 2004]. Szybkość reakcji Fentona zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury. Jednak ze względu na gwałtowny rozkład nadtlenu wodoru w wyższych temperaturach (od 40 do 50°C) do tlenu i wody, w praktyce zaleca się stosowanie odczynnika Fentona w zakresie 20-30°C [Barbusiński 2004].

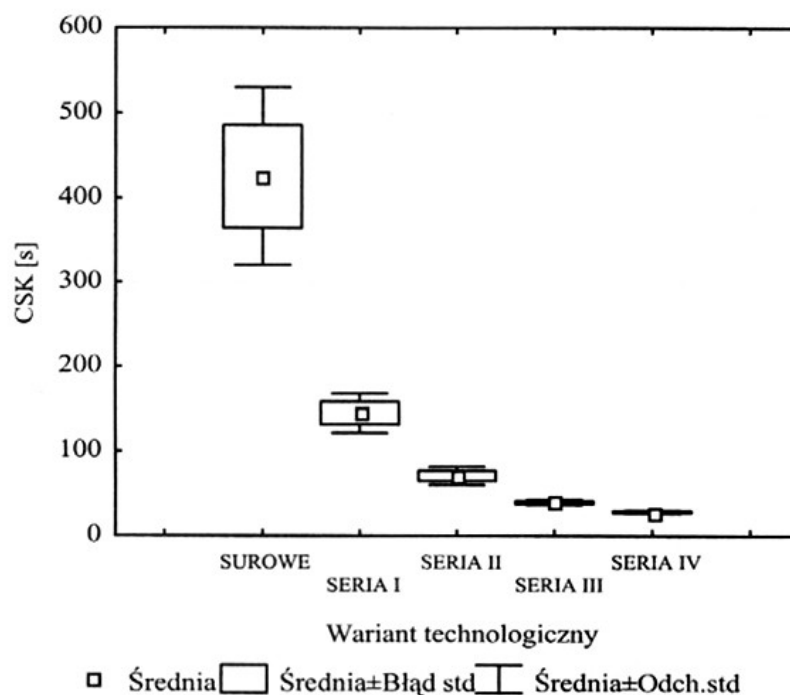
POGŁĘBIONE UTLENIANIE Z REAKCJA FENTONA JAKO CZYNNIK KONDYCJONUJĄCY OSADY ŚCIEKOWE

Badania przeprowadzone przez Krzemieniowskiego i innych wykazały, że [Krzemieniowski i in. 2003] pogłębione utlenianie z zastosowaniem odczynnika Fentona przy użyciu jonów żelaza Fe^{2+} i Fe^{3+} , wpływa na właściwości osadów ściekowych, a w szczególności na ich podatność na odwadnianie. Badaniom poddano osady nadmierne oraz przefermentowane, które doprowadzono do pH równego 5. Do części próbek wprowadzono określone dawki żelaza (II) w postaci $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i nadtlenu wodoru w postaci 30% roztworu perhydrolu, a do kolejnych żelazo (III) w postaci 40% roztworu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ i nadtlenek wodoru. Ilość dawkowanego żelaza w każdym przypadku wynosiła 1,5 g, natomiast nadtlenek wodoru dodawano kolejno w następujących ilościach: 0,3 g, 0,9 g, 1,8 g oraz 3,0 g. Kondycjonowane osady ściekowe mieszano mieszadłami magnetycznymi, z wydajnością 200 obrotów/min., przez 24 godziny. Tak dobrany czas reakcji zmierzał do zapewnienia całkowitego wykorzystania odczynnika Fentona. Reakcja przebiegała w temperaturze otoczenia (ok. 20°C) [Krzemieniowski i in. 2003]. W przypadku osadów nadmiernych, zastosowanie reakcji Fentona zarówno przy użyciu żelaza (II), jak i (III), wpłynęła na poprawę efektywności odwadniania. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem dawki utleniacza uzyskiwano lepszy efekt procesu. W wyniku klasycznej reakcji Fentona zaobserwowano znaczne obniżenie czasu filtracji. Dla osadów surowych wynosił on 600 s, natomiast po wprowadzeniu odczynnika Fentona z największą dawką nadtlenu wodoru, wartość ta zmalała kilkakrotnie i wynosiła 145 s. Uwodnienie po filtracji obniżyło się z 91,70% do 80,9%. Użycie żelaza (III) do reakcji Fentona, dało jeszcze krótszy czas filtracji, wynosił on 90 s i był to czas odpowiadający najniższej dawce nadtlenu wodoru. W tym przypadku wraz ze wzrostem dawki utleniacza, czas filtracji nieznacznie wydłużał się. Uwodnienie placka osadu malało wraz ze wzrostem dawki H_2O_2 i obniżyło się również do poziomu 80,39%. Zastosowanie reakcji Fentona do kondycjonowania osadów przefermentowanych, również wpłynęło na polepszenie efektywności ich odwadniania, zarówno przy użyciu żelaza (II), jak i Fe(III). Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem dawki utleniacza skracał się czas filtracji, opór właściwy filtracji oraz malało uwodnienie placka filtracyjnego. Czas filtracji ciśnieniowej niekondycjonowanych osadów przefermentowanych wynosił 4010 s, natomiast po klasycznej reakcji Fentona wynosił on 220 s, a przy użyciu żelaza (III) – 367 s. Uwodnienie placka osadu z 91,12% obniżyło się odpowiednio do 82,85% i 81,55%. Opór właściwy filtracji osiągnął niższą wartość dla reakcji Fentona z żelazem (II) i wynosił $0,546 \cdot 10^{13}$ m/kg, a dla osadu surowego $7,722 \cdot 10^{13}$ m/kg. Analiza wyników badań przedstawiona w tym artykule potwierdza, że wprowadzenie do układu technologicznego odczynnika Fentona wpływa na poprawienie parametrów odwadniania osadów ściekowych. Reakcja Fentona

okazała się skuteczniejsza w procesie kondycjonowania, gdy katalizowana była jonami żelaza (II) [Krzemieniewski i in. 2003].

W kolejnej publikacji do kondycjonowania osadów ściekowych przy udziale pogłębionego utleniania zastosowano reakcje Fentona z użyciem jedynie żelaza (III). Według Dębowskiego i innych, zastosowanie układu $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ podyktowane zostało faktem, iż żelazo (III) charakteryzuje się lepszymi właściwościami koagulacyjnymi. Ma to bezpośrednie przełożenie na technologiczną efektywność kondycjonowania osadów, a co za tym idzie wydajne poprawienie podatności na odwadnianie.

Do badań użyto próbki osadów ściekowych o objętości $0,5 \text{ dm}^3$, do których dawkowano reagenty chemiczne w stałym stosunku wagowym żelaza (III) do nadtlenu wodoru wynoszącym 1:4. Najpierw dodano żelazo (III), a następnie po 10 min utleniacz. Przez pierwsze 30 min eksperymentu, osady mieszano tak jak w poprzedniej publikacji z wydajnością 200 obrotów/ min przy użyciu mieszadeł magnetycznych. Reakcja również przebiegała w temp otoczenia w czasie 24 h. Zrezygnowano w tym przypadku ze względów ekonomicznych z korekty środowiska reakcji przed wprowadzeniem reagentów chemicznych. Podatność analizowanych osadów na procesy odwadniania określono na podstawie czasu ssania kapilarnego (CSK) [Krzemieniewski i in.]. CSK osadów surowych wynosił 425s. Zaobserwowano, że wraz ze zwiększeniem dawek układu utleniającego $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ wartości badanego parametru proporcjonalnie malały. Najlepszy efekt uzyskano po zastosowaniu w procesie kondycjonowania największych dawek wynoszących $2,00 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$ oraz $8,00 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ (seria IV). Doprowadziło to do uzyskania wartości CSK wynoszącego 27 s, co oznacza 93,7% obniżenie tego parametru [4]. Można przypuszczać, że jeszcze lepszy efekt redukcji CSK otrzymano by, gdyby reakcja Fentona prowadzona była przy optymalnym zakresie pH. Na poniższym rysunku przedstawiono zmiany CSK w układzie technologicznym dla różnych dawek reagentów chemicznych [Krzemieniewski i in.].



Rys. 1. Zmiany czasu ssania kapilarnego (CSK) po 24 h zatrzymania osadów w układzie technologicznym [Krzemieniewski i in.]

Fig. 1. The changes of capillary suction time (CSK) after 24 h retention of sludge in the technological system [Krzemieniewski i in.].

Nie stwierdzono natomiast wpływu techniki pogłębionego utleniania na zmiany koncentracji, substancji lotnych i pozostałości mineralnej w suchej masie osadu. Wartości tych parametrów pozostawały na niezmiennym poziomie [Krzemieniewski i in.].

Badania przeprowadzone przez Lu i innych [Lu i in. 2001], wykazały również znaczną poprawę wyników CSK osadów ściekowych kondycjonowanych przy użyciu odczynnika Fentona. Podczas badań wykorzystano dwa układy pogłębionego utleniania: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ oraz $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$. W obydwu przypadkach dodawano 6,0 g Fe i 3,0 g H_2O_2 , a reakcja przebiegała w zakresie odczynu wynoszącym od $\text{pH} = 2,5$ do $\text{pH} = 7,0$ [Lu i in. 2001]. W pracy tej dowiedziono, że opór właściwy filtracji w przypadku wykorzystania klasycznej reakcji Fentona, znacznie ograniczony był w całym zakresie pH . Natomiast, gdy dozowano układ z Fe^{3+} , procent redukcji tego parametru znacznie się obniżył, gdy pH wzrosło do 5,5 [Lu i in. 2001]. Dowiedziono, że podczas całego doświadczenia, klasyczna reakcja Fentona była skuteczniejszym systemem kondycjonującym.

Przejawiało się to zarówno poprzez redukcję oporu właściwego filtracji oraz końcowe uwodnienie placka osadu [Lu i in. 2001].

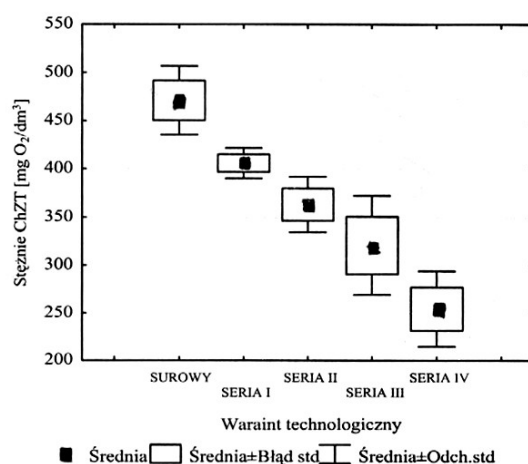
Badania nad skutecznością kondycjonowania osadów ściekowych z wykorzystaniem reakcji Fentona prowadzone były również przez Dębowskiego i innych [2008]. Autorzy artykułu przeprowadzali pogłębione utlenianie przy użyciu żelaza (II), jak i żelaza (III), których dawki wynosiły od 0,25 do 2,00 g/dm³ natomiast dawki H₂O₂ pozostawały w stałym stosunku wagowym do żelaza wynoszącym 1:4. Warunki przeprowadzonych badań były identyczne, jak podczas badań przeprowadzonych przez Krzemieniowskiego i innych, z wyjątkiem objętości prób kondycjonowanych osadów, które w tym przypadku wynosiły 1 dm³. W trakcie badań kontrolowano czas ssania kapilarnego, opór właściwy filtracji oraz uwodnienie placka osadu po filtracji próżniowej [3]. Dowiedziono, że zarówno klasyczna reakcja Fentona, jak i ta z wykorzystaniem żelaza (III) okazała się skutecznym sposobem kondycjonowania osadów ściekowych. Wszystkie wartości badanych parametrów były zadawalające w porównaniu z otrzymanymi dla osadów niepreparowanych. Podatność osadów na odwadnianie zwiększała się wraz z wprowadzeniem do układu większych dawek reagentów chemicznych [Dębowskiego i in. 2008]. Najlepsze wyniki uzyskano po zastosowaniu dawek wynoszących 2,0 g Fe/dm³ i 8,0 g H₂O₂/dm³. Można również stwierdzić, że zastosowanie żelaza (III) okazało się skuteczniejszym sposobem preparowania w porównaniu z klasyczną reakcją Fentona.

USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH W WYNIKU REAKCJI FENTONA

Procesy biochemicznego rozkładu substancji organicznych w wielu przypadkach nie przebiegają z właściwą szybkością i wydajnością. Często konieczne jest wcześniejsze usunięcie trudno biodegradowalnych substancji albo poddanie ich procesowi chemicznemu, tak aby otrzymane produkty rozkładu chemicznego łatwo ulegały rozkładowi biologicznemu [Perkowski, Sidor 2007]. Do metod chemicznych umożliwiających opisane działanie należą procesy pogłębionego utleniania. Ich zaletą jest to, że poza usunięciem związków organicznych występuje też destrukcja zanieczyszczeń trudno biodegradowalnych oraz związków toksycznych do form prostszych, ulegających dalszemu rozkładowi na drodze biologicznej. Równocześnie wiele zanieczyszczeń organicznych może ulec rozkładowi bezpośrednio do ditlenku węgla i wody [Bień 1998, Ratanatamskul i in. 2005]. Proces utleniania substancji organicznych za pomocą odczynnika Fentona przebiega stopniowo, począwszy od węglowodorów, poprzez alkohole i aldehydy (ketony) do nadtlenczków kwasów organicznych. Utlenieniu ulegają m.in. pestycydy, barwniki, związki humusowe, fenole, ketony,

alkohole, benzen, nitrobenzen, perchloroetylen, toluen, p-toluen, formaldehyd, a także anilina [Ratanatamskul i in. 2005, Bacardit i in. 2005, Barbusiński 2004, Kos, Perkowski 2005, Santos i in. 2005].

Krzemieniowski i inni, rozpatrywali reakcję Fentona, nie tylko jako czynnik kondycjonujący osady ściekowe, ale kontrolowali również przebieg zmian stężenia związków organicznych wyrażonych jako ChZT w odcieku po filtracji próżniowej osadów. ChZT oznaczone w filtracie pochodzącym z osadów niepreparowanych wynosiło $470,7 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$. Stwierdzono, że zmiany wartości tego parametru zależały bezpośrednio od wykorzystywanych w eksperymencie ilości reagentów chemicznych. Skuteczność usunięcia substancji węglowych rosła wraz ze wzrostem dawek układu $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Zastosowanie najniższej dawki wynoszącej $0,5 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$ i $2,0 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ (seria I) pozwoliło już na uzyskanie 13,6 % obniżenie ChZT. Najlepsze efekty technologiczne uzyskano, gdy do osadów dozowano $2,00 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$ i $8,00 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ (seria IV). uzyskano 46% obniżenie ChZT. Na poniższym rysunku przedstawiono zmiany stężenia ChZT w filtracie dla różnych dawek testowanych reagentów chemicznych.



Rys. 2. Zmiany stężenia ChZT w filtracie po 24 h zatrzymania osadów w układzie technologicznym [Dębowski i inni]

Fig. 1. The changes of the concentration of COD in the filtrate after 24 h retention of sludge in the technological system [Dębowski et al.]

W kolejnej pracy [Barbusiński i Filipek 2000], uzyskane efekty stabilizacji osadów ściekowych z wykorzystaniem reakcji Fentona okazały się dużo bardziej wydajne, niż stosowanie klasycznej stabilizacji tlenowej. Badania doprowadziły do zmniejszenia stężenia trudno rozkładalnych substancji organicznych, poprawiły podatność na odwadnianie oraz doprowadziły do obniżenia

objętości stabilizowanych osadów. Wartość ChZT w analizowanym doświadczeniu, przy zastosowaniu odczynnika Fentona, została obniżona od 49 do 53% [Barbusiński, Filipek 2000]. Świderska i inni badali efektywność utleniania za pomocą odczynnika Fentona dwóch grup zanieczyszczeń organicznych: barwników oraz substancji humusowych. Wykazali, że budowa chemiczna utlenianych związków organicznych jest istotnym czynnikiem, decydującym o efektywności procesu. Dla trzech badanych barwników: czerwieni helionowej BB, żółcieni polfalanowej GRL oraz żółcieni kwasowej trwałej G, optymalne dawki Fe(II), H₂O₂ oraz pH, w badanym zakresie, znacznie się różniły. Konieczne jest więc indywidualne dobranie optymalnych warunków prowadzenia procesu utleniania dla konkretnych ścieków barwnych. Stwierdzono również, że utlenianiu ulegają obie frakcje substancji humusowych, to znaczy kwasy fulwowe i kwasy huminowe. Wykazano, że procesy pogłębionego utleniania pozwalają na pełną mineralizację do ditlenku węgla i wody wielu związków refrakcyjnych, trudno ulegających biodegradacji, szkodliwych dla człowieka i środowiska naturalnego. W przypadku niepełnego rozkładu związków organicznych, powstające formy mają prostszą budowę i mniejszą masę cząsteczkową, a przez to są łatwiej przyswajane przez mikroorganizmy w procesach biologicznego oczyszczania [Świderska i in.]. Podsumowując można stwierdzić, iż odczynnik Fentona znajduje coraz większe zastosowanie w technologiach ochrony środowiska. Ma na to wpływ jego ekologiczny i ekonomiczny charakter a także duża siła utleniająca rodników hydroksylowych oraz ich nie selektywne działanie.

POŁĄCZENIE REAKCJI FENTONA Z PROPAGACJĄ FALI ULTRADŹWIĘKOWEJ

W procesach pogłębionego utleniania, oprócz klasycznej reakcji Fentona, coraz częściej wykorzystuje się jej modyfikacje. Polegają one zazwyczaj na zastosowaniu innego katalizatora w miejscu Fe²⁺, wykorzystaniu procesów elektrochemicznych, promieniowania UV, czy ultradźwięków. Celem tych innowacji jest wygenerowanie dodatkowych rodników hydroksylowych, dzięki czemu proces utleniania zanieczyszczeń przebiega bardziej efektywnie. Ciągłe prowadzone są badania nad optymalizacją efektów degradacji zanieczyszczeń i minimalizacją kosztów tej metody, dlatego liczba modyfikacji reakcji Fentona stale rośnie [Chang i in. 2005].

Z analizy wyników badań zestawionych w artykule [Jian-Hui Sun i in. 2007] wynika, że połączenie ultradźwięków i reakcji Fentona wpływa korzystnie na degradację zanieczyszczeń. Dowiedziono, że preparowanie zarówno samymi ultradźwiękami, jak i jedynie odczynnikiem Fentona, nie przyniosło tak zadowalających wyników, jak w przypadku reakcji Fentona w połączeniu z nadźwiękawianiem. Autorzy w swojej pracy analizowali skuteczność tej metody na przykładzie degradacji barwnika Acid Black 1 (AB1). W celu określenia opty-

malnych warunków kondycjonowania przy użyciu ultradźwięków i reakcji Fentona, badano wpływ wartości pH, dawek Fe^{2+} , dawek H_2O_2 , mocy ultradźwięków oraz temperatury. Ustalono, że wszystkie te parametry mają wpływ na efektywność procesu degradacji barwnika AB1. Badanie wpływu zmiany pH wykazało, że zmiana odczynu z pH=6 do pH=3 przyniosło poprawę efektywności degradacji z 5,13% do 98,83%. Obniżenie do pH 2 spowodowało obniżenie wydajności procesu do 60,37%. Efektywność odbarwiania zwiększała się wraz ze zwiększeniem mocy nadźwiękawiania, która wpływała na wygenerowanie większej ilości rodników hydroksylowych OH^* . Podobnie było w przypadku żelaza (II). Zwiększenie dawki Fe^{2+} z 0,006 do 0,028 mg/dm^3 przyniosło zmianę wydajności procesu degradacji barwnika AB1 z 57,87% do 97,00%. Autorzy uznali, że wystarczającą dawką Fe^{2+} do wygenerowania pożądanej ilości OH^* jest 0,014 mg/dm^3 , ponieważ zbyt wysokie stężenie jonów żelaza w wodzie nie jest pożądane. Zbadano również wpływ dawki nadtlenku wodoru. Efektywność procesu wzrosła z 67,00% do 92,39% gdy zwiększono dawkę H_2O_2 z 0,28 do 0,44 mg/dm^3 . Dalsze dawkowanie nadtlenku wodoru nieznacznie spowolniło reakcję i efektywność degradacji barwnika AB1. Zbadano również wpływ temperatury na efektywność procesu ultradźwięki / reakcja Fentona. Wykazano, że zwiększenie temperatury z 20 do 40 °C, poprawiło efektywność degradacji z 92,39% do 99,14%. Podwyższenie temperatury wpływa korzystnie na szybkość reakcji chemicznych, ale nie jest pożądane w czasie procesu nadźwiękawiania oraz ze względu na gwałtowny rozkład nadtlenku wodoru w wyższych temperaturach, dlatego zrezygnowano ostatecznie ze zmiany tego parametru i uznano temperaturę otoczenia jako optymalną.

Podsumowując wyniki badań przedstawione w publikacji [Jian-Hui Sun i in. 2007], nie ulega wątpliwości, iż połączenie ultradźwięków i reakcji Fentona staje się skuteczną metodą degradacji zanieczyszczeń. Według autorów optymalne warunki tego procesu to: pH 3,0, dawka Fe^{2+} równa 0,014 mg/dm^3 , dawka H_2O_2 równa 0,44 mg/dm^3 , częstotliwość ultradźwiękowa 40 kHz, temperatura procesu 20 °C. Przeprowadzenie degradacji barwnika AB1 w takich warunkach w czasie 30 min zapewnia 98,83% efektywności procesu [Jian-Hui Sun i in. 2007].

Zhang i inni [2009], przeprowadzili badania określające wpływ połączenia ultradźwięków i reakcji Fentona na proces degradacji zanieczyszczeń. Badania dotyczyły degradacji barwnika Acid Orange 7. Wykazano, że kombinacja ultradźwięków i procesu Fentona może doprowadzić do znacznego obniżenia stężenia tego barwnika. Skuteczność procesu zależała od parametrów omówionych już wcześniej na podstawie pracy [Jian-Hui Sun i in. 2007]. Wyniki badań wykazały, że efektywność procesu była wyższa, gdy zwiększono stężenie nadtlenku wodoru i moc nadźwiękawiania, ale zmniejszyła się gdy doszło do podwyższenia początkowej wartości pH. Zbyt duże stężenie jonów żelaza doprowadza do „zmiatania” rodników hydroksylowych [Zhang i in. 2009]. Według autorów

zastosowanie ultradźwięków doprowadza do szybszego, w porównaniu z mechanicznym mieszaniem, rozpuszczania cząstek żelaza, na skutek procesu kawitacji. Dzięki temu jony hydroksylowe są efektywniej generowane, a degradacja zanieczyszczeń przebiega w krótszym czasie.

Celem badań przedstawionych przez Joan i innych [Iordache i in. 2007], było określenie wpływu reakcji Dentona oraz połączenia ultradźwięków z reakcją Fentona na degradację zanieczyszczeń. W obydwu przypadkach doszło do oczekiwanej degradacji zanieczyszczeń organicznych, jednak większą efektywność otrzymano w przypadku połączenia ultradźwięków i odczynnika Fentona. Skuteczność tej metody, podobnie jak w poprzednio omawianych publikacjach, autorzy przypisują wpływowi pola ultradźwiękowego na efektywniejszą „produkcję” rodników hydroksylowych niezbędnych do utleniania zanieczyszczeń [Iordache i in. 2007].

Analiza publikacji dotyczących połączenia propagacji fali ultradźwiękowej i reakcji Fentona potwierdza skuteczność kombinacji tych procesów w degradacji zanieczyszczeń. Okazuje się, że jest to metoda bardziej efektywna w porównaniu z reakcją Fentona prowadzoną samodzielnie, czy też w porównaniu z preparowaniem samymi ultradźwiękami. Ze względu na prostotę procesu, brak wymagań specjalistycznej aparatury i niewysokie koszty reagentów, zastosowanie połączenia ultradźwięków i reakcji Fentona staje się obiecującą metodą kondycjonowania w technologii osadów ściekowych [Torres i in. 2007, Pham i in. 2010, Ming-Chun Lu i in.].

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzony przegląd literaturowy miał na celu poznanie możliwości wykorzystania reakcji Fentona w technologii osadów ściekowych. Analiza wyników badań wielu autorów dostarcza informacji o szerokim zastosowaniu pogłębionego utleniania z odczynnikiem Fentona. Okazuje się, że metoda ta może być stosowana samodzielnie lub w połączeniu z propagacją fali ultradźwiękowej. Dodatkowe napromieniowanie ultradźwiękowe znacznie zwiększa „produkcję” rodników hydroksylowych, a tym samym doprowadza do skrócenia czasu ostatecznej degradacji zanieczyszczeń.

Zgromadzone informacje pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Zastosowanie reakcji Fentona wpływa korzystnie na efektywność redukcji zanieczyszczeń. W procesie tym oprócz rozkładu związków organicznych do ditlenku węgla i wody, miejsce ma rozkład związków toksycznych i trudno biodegradowalnych do form prostszych i ulegających biodegradacji.
- Pogłębione utlenianie z odczynnikiem Fentona stanowi skuteczny czynnik kondycjonujący osady ściekowe. Wpływa korzystnie na efektywność od-

wadniania, co szczególnie mocno zaznacza się w skróceniu czasu odwadniania podczas filtracji próżniowej.

- Połączenie ultradźwięków i pogłębionego utleniania z odczynnikiem Fentona daje możliwości efektywniejszego usunięcia zanieczyszczeń. Jest to możliwe dzięki propagacji fali ultradźwiękowej, która wpływa korzystnie na ilość wygenerowanych rodników hydroksylowych z H_2O_2 .

LITERATURA

1. ANIELAK A. M.: *Chemiczne fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2000, Warszawa.
2. BACARDIT J., GRACIA-MOLINA V., GIMENEZ J., CHAMARRO E., SANS C.: *Esplugas S., Coupled photochemical-biological system to treat biorecalcitrant wastewater*. 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 2005, 391-396
3. BARBUSIŃSKI K., FILIPEK K.: *Aerobic Sludge Digestion in the Presence of Chemical Oxidizing Agents Part II. Fenton's Reagent*. Polish Journal of Environmental Studies Vol. 9, No. 3 (2000), 145÷149
4. BARBUSIŃSKI K.: *Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2004, Warszawa
5. BARBUSIŃSKI K.: *Odczynnik Fentona w ochronie środowiska*. Laboratorium -wydanie specjalne "woda", 2004
6. BIEN J., WYSTALSKA K.: *Problemy gospodarki osadowej*. Materiały Konferencyjne „Inżynieria i ochrona środowiska”, Częstochowa, 2008, tom 11, nr 1, str. 5-11
7. BIŃ A.: *Zastosowanie procesów pogłębionego utleniania do uzdatniania wody*. Ochrona Środowiska, 1998, 1, 68
8. CHANG C.-Y., HSIEH Y.-H., EYAO K.-S., WEI M.-C., HSIEH L.-L.: *The effect of pH on hydroxyl free radical reaction rate in the Fenton process*. 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 2005, 343-348
9. DEBOWSKI M., ZIELIŃSKI M., KRZEMIENIEWSKI M.: *Skuteczność kondycjonowania osadów ściekowych metodą Fentona*. Ochrona środowiska, Olsztyn, 2008, Vol. 30, Nr 2
10. Encyklopedia Szkolna -Chemia, WSiP, Warszawa, 2001
11. FICEK M.: *Nadtlenek wodoru -utleniacz ekologiczny*, Chemik, 1994, 1, 9-11
12. HUALIANG L, HENGYI LE, QIANG YUA, ZHONG LI, XIN FENG, BOJIE YANG.: *Effect of low frequency ultrasonic irradiation on the sonoelectro-Fenton degradation of cationic red X-GRL*. Chemical Engineering Journal 160, 417-422, 2010

13. HUI ZHANG, JIANHUA ZHANG, CHUNYANG ZHANG, FANG LIU, DAOBIN ZHANG.: *Degradation of C.I. Acid Orange 7 by the advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation*. Ultrasonics Sonochemistry 16, 325–330, 2009
14. IORDACHE IOAN, STEVEN WILSON, ELSA LUNDANES, AELENEI NECULAI.: *Comparison of Fenton sono-Fenton bisphenol A degradation*. Journal of Hazardous Materials 142, 559–563, 2007
15. JIAN-HUI SUN, SHENG-PENG SUN, JING-YU SUN, RUI-XIA SUN, LI-PING QIAO, HUI-QIN GUO, MAO-HONG FAN.: *Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation*. Ultrasonics Sonochemistry 14, 761–766, 2007
16. KITMONGKONSAK M., LU M.-C., RATANATAMSKUL C.: *Degradation of Blak B by fluized-bed Fenton process*. 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 2005, 368-373
17. KRZEMIENIEWSKI M., DĘBOWSKI M., SIKORA J.: *Możliwość zastosowania reakcji Fentona w procesach kondycjonowania i stabilizacji osadów pochodzących z ośrodków intensywnej hodowli ryb*. Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn
18. KRZEMIENIEWSKI M., JANCZUKOWICZ J., PESTA J., DĘBOWSKI M.: *Wpływ reakcji Fentona oraz zjawisk zachodzących podczas przepływu prądu elektrycznego na kondycjonowanie osadów ściekowych*. Zeszyty Naukowe Politechniki Koszalińskiej, Inżynieria Środowiska, 2003, 21, ss. 195-214
19. LEDAKOWICZ S., OLEJNIK D., PERKOWSKI J., SEGOTA H.: *Wykorzystanie procesów pogłębionego utleniania do rozkładu niejonowego środka powierzchniowo czynnego Tryton X-114*. Przemysł Chemiczny, 80(10), 453 – 459, 2001
20. LU M.-C., LIN C.-J., LIAO C.-H., TING W.-P., HUANG R.-Y.: *Influence of pH on the dewatering of activated sludge by Fenton's reagent*. Wat. Sci. Technol., 44, 327-332, 2001
21. LUCAS M. S., PERES J. A.: *Oxidation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H2O2/solar light processes*. 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 2005, 397-402
22. MING-CHUN LU, CHIEN-JUNG LIN, CHIH-HSIANG LIAO, RUI-YUAN HUANG, and WANG-PING TING.: *Dewatering of activated sludge by Fenton's reagent*. Chia Nan University of Pharmacy and science, Taiwan 717, ROC
23. MING-CHUN LU, CHIEN-JUNG LIN, CHIH-HSIANG LIAO, WANG-PING TING, and RUI-YUAN HUANG.: *Influence of pH on the dewatering*

- of activated sludge by Fenton's reagent*. Chia Nan University of Pharmacy and science, Taiwan 717, ROC
24. PERKOWSKI J., KOS L.: *Treatment of wastewater with high detergent content by Fenton's method*. 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 2005, 356-361
 25. PERKOWSKI J., SIDOR M.: *Badania rozkładu niejonowych związków powierzchniowo czynnych w wybranych procesach pogłębionego utleniania*. Ochrona Środowiska 2007, Nr. 1, str. 19-25, 2007
 26. R.A. TORRES, F. ABDELMALEK, E. COMBET, C. P'ETRIER, C. PULGARIN.: *A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural Waters*. Journal of Hazardous Materials 146, 546–551, 2007
 27. RATANATAMSKUL C., CHINTITANUN S., LU M-C.: *Catalytic degradation of aniline by iron oxide in the presence of hydrogen peroxide*. 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 2005, 374-377
 28. SANTOS A., RODRIGUEZ S., GARCIA-OCHOA F., YUSTOS P.: *Oxidation and mineralization of substituted phenols by Fenton's reagent and catalytic wet oxidation*. 4th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 2005, 274-251
 29. ŚWIDERSKA R., CZERWIŃSKA M., KUTZ R.: *Utlenianie zanieczyszczeń organicznych a pomocą odczynnika Fentona*. Katedra Technologii Wody i Ścieków, Politechnika Koszalińska, VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa
 30. T.T.H. PHAM, S.K. BRA, R.D. TYAGI, R.Y. SURAMPALLI.: *Influence of ultrasonication and Fenton oxidation pre-treatment on rheological characteristics of wastewater sludge*. Ultrasonics Sonochemistry 17, 38–45, 2010
 31. TAO ZHOU, TEIK-THYE LIM, XIAOHUA LU, YAOZHONG LI, FOOK-SIN WONG : *Simultaneous degradation of 4CP and EDTA in a heterogeneous Ultrasound/Fenton like system at ambient circumstance*. Separation and Purification Technology 68, 367–374, 2009
 32. WOLNY L.: *Ultradźwiękowe wspomaganie procesu przygotowania osadów ściekowych do odwadniania*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2005
 33. ZALESKA A., GRABOWSKA E.: *Nowoczesne procesy utleniania – ozonowanie, utlenianie fotokatalityczne, reakcja Fentona*. Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2008.
 34. ZARZYCKI R. (red.): *Gospodarka komunalna w miastach*. PAN, 2001, Łódź
 35. ZARZYCKI R. (red.): *Zaawansowane techniki utleniania w ochronie środowiska*. Polska Akademia Nauk, 2002, Łódź

THE USE OF FENTON REACTION IN THE TECHNOLOGY OF SEWAGE SLUDGE

S u m m a r y

The presented publication is a review of the literature on the use of the Fenton reaction in the technology of sewage sludge. Application of advanced oxidation provides opportunities for pollution reduction and improvement of the technological characteristics of the sediments. Fenton reaction may be an effective factor in conditioning both municipal sludge and industrial purposes against dehydration. It was observed a marked change in the sediment structure, their technological and rheological properties, which significantly improve the efficiency of sludge filtration cakes. In addition, the combination of Fenton reagent with the propagation of ultrasonic waves can enhance the degradation effect of pollution and coagulation understood as the disintegration and conditioning of sewage sludge. Scientific work financed from the budget for science in the years 2010-2012 as a research project BG 401-407/10.

Key words: sewage sludge, Fenton reaction, dewatering, reduction of pollution, ultrasound

**ZOFIA SADECKA, EWELINA PŁUCIENNIK-KOROPCZUK,*
ALEKSANDRA SIECIECHOWICZ****

MODELE BIOKINETYCZNE ASM

Streszczenie

W pracy przedstawiono ogólną charakterystykę modeli biokinetycznych typu ASM. W modelach uwzględnia się frakcje zanieczyszczeń biodegradowalnych i niebiodegradowalnych oraz rozpuszczonych i zawartych w zawieszynie. Podano charakterystykę frakcji ChZT oraz zakładane w modelach stężenia poszczególnych frakcji i ich procentowe udziały w ChZT całkowitym.

Słowa kluczowe: modele ASM, frakcje ChZT

WPROWADZENIE

Zgodnie z najnowszymi światowymi trendami modelowanie matematyczne staje się nieodłącznym elementem projektowania i eksploatacji systemów oczyszczania ścieków, zwłaszcza systemów z osadem czynnym [Szetela i Dymaczewski 2002].

W projektowaniu, modelowaniu, a przede wszystkim w dobrym rozpoznaniu procesów jednostkowych zachodzących w biologicznym oczyszczaniu ścieków metodą osadu czynnego, kluczowe znaczenie ma właściwe scharakteryzowanie składu substratów uwzględniające formy występowania, podatność oraz szybkości rozkładu związków w procesach biologicznych.

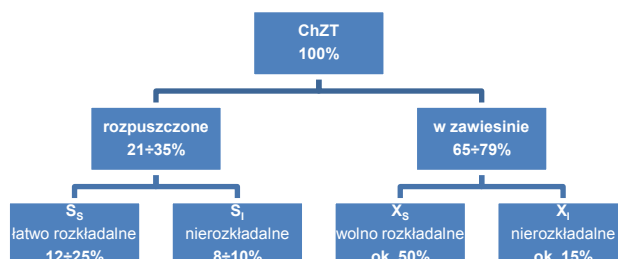
Podstawowy podział całkowitego ChZT [Melcer i in. 2003, Sadecka 2010] w ściekach surowych na frakcje stosowany w projektowaniu i modelowaniu systemów oczyszczania ścieków przedstawiono na rys. 1. Podział ten uwzględnia frakcje biodegradowalne i niebiodegradowalne, rozpuszczone i w zawieszynie.

Procentowy udział frakcji zawieszinowej, w całkowitym ChZT surowych ścieków bytowo-gospodarczych wynosi 65÷79%, a rozpuszczonej 21÷35%

* Wydział Inżynierii Łądowej i Środowiska, Uniwersytet Zielonogórski, ul. Szafrana 15, 65-516 Zielona Góra

** studentka studiów doktoranckich, Instytut Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Zielonogórski

(rys. 1). Przyjmuje się również, że procentowy udział zawiesin w ściekach bytowo-gospodarczych wynosi około 57% ChZT, a koloidów i substancji rozpuszczonych łącznie około 43% [Sadecka 2010].



Rys.1 Frakcje ChZT
Fig. 1 COD fractions

STĘŻENIA FRAKCJI CHZT W MODELACH BIOKINETYCZNYCH ASM

Warunkiem praktycznego wykorzystania modeli jest poprawne przewidywanie rzeczywistości, dlatego zbudowanie dobrego modelu biokinetycznego polega na:

- zdefiniowaniu procesów jednostkowych i opisanii ich za pomocą równań,
- określeniu rodzaju substratów podlegających przemianom,
- opisanii innych składników mogących mieć wpływ na proces oczyszczania,
- zastosowanie jednolitego zapisu dla wszystkich elementów modelu [Klimiuk i Łebkowska 2008, Henze i in. 2007, Sadecka 2010].

W 1982 roku powołano zespół roboczy IAWPRC (*International Association on Water Pollution Research and Control*), obecnie *International Water Association* (IWA), w celu opracowania uniwersalnego modelu matematycznego służącego do projektowania procesu osadu czynnego z usuwaniem związków azotu i fosforu [Vanrolleghem i in., 1999, Kalinowska, Oleszkiewicz 2001, Henze i in.2007].

Wstępna wersja modelu nazwanego ASM1 (*Activated Sludge Model No.1*) została opublikowana w 1987 r. [Vanrolleghem i in. 1999, Kalinowska i Oleszkiewicz 2001].

Modyfikacje ASM1 doprowadziły do powstania kolejnych wersji modelu: ASM2, ASM2d i ASM3. Tym samym model ASM1 opisujący usuwanie tylko związków organicznych i związków azotu został rozbudowany do wersji obejmujących zaawansowane procesy usuwania fosforu.

Model ASM1 umożliwia symulację procesów usuwania ze ścieków związków organicznych oraz związków azotu z uwzględnieniem procesów jednostkowych, które zachodzą zarówno w ściekach jak i w osadzie czynnym [Vanrolleghem i in. 1999, Klimiuk i in. 1995]. Model opisuje osiem procesów jednostkowych, które podzielono na 3 grupy:

- procesy hydrolizy uwzględniające:
 - hydrolizę związków organicznych w warunkach tlenowych,
 - hydrolizę związków organicznych w warunkach beztlenowych,
 - hydrolizę azotu organicznego,
- procesy rozkładu substancji organicznych zachodzące przy udziale bakterii heterotroficznych (X_H):
 - wzrost biomasy heterotroficznej w warunkach tlenowych,
 - wzrost biomasy heterotroficznej w warunkach anoksycznych,
 - rozkład biomasy heterotroficznej,
- procesy z udziałem bakterii autotroficznych (nityfikantów) (X_A):
 - wzrost biomasy autotroficznej w warunkach tlenowych,
 - rozkład biomasy autotroficznej.

Elementy składowe ChZT całkowitego wg modelu ASM1 przedstawia równanie:

$$ChZT_{cal.} = S_S + S_I + X_S + X_I + X_H + X_A + X_P, \quad gO_2/m^3$$

gdzie:

S_I – rozpuszczone substraty organiczne niebiodegradowalne, gO_2/dm^3

S_S – rozpuszczone substraty organiczne łatwo biodegradowalne, gO_2/dm^3

X_I – niebiodegradowalne substraty organiczne w zawieszynie, gO_2/dm^3

X_S – substraty organiczne w zawieszynie wolno biodegradowalne, gO_2/dm^3

X_H – frakcje biomasy heterotroficznej, gO_2/dm^3

X_A – frakcje biomasy autotroficznej, gO_2/dm^3

X_P – produkty rozkładu biomasy, gO_2/dm^3 .

Nowością w modelu ASM2 jest wyodrębnienie z grupy mikroorganizmów osadu czynnego organizmów zdolnych do akumulacji fosforanów które nazwano PAOs. Pod nazwą tą należy rozumieć różne mikroorganizmy zdolne do akumulacji fosforu przez magazynowanie polifosforanów [Klimiuk i Łebkowska 2008, Vanrolleghem i in. 1999, Gujer i in. 1995, Henze i in. 2007].

Podział substancji organicznych w modelu ASM2 jest o wiele bardziej złożony niż w wersji ASM1. Model ASM2 uwzględnia 19 składników służących do charakterystyki ścieków oraz osadu czynnego. Dziesięć z nich dotyczy składowych nierozpuszczonych, a dziewięć rozpuszczonych [Henze i in. 2007]. Elementy składowe ChZT całkowitego wg modelu ASM2 przedstawia równanie [Gujer i in. 1995, Henze i in. 2007]:

$$ChZT_{cal.} = S_A + S_F + S_I + X_S + X_I + X_H + X_{PAO} + X_{PHA} + X_A, \quad gO_2/m^3$$

gdzie:

S_A – produkty fermentacji, lotne kwasy tłuszczowe (octany) ($2 \div 10$ %ChZT_{cał}),

S_F – substraty łatwo biodegradowalne ulegające fermentacji ($10 \div 20$ %ChZT_{cał}),

S_I – rozpuszczone substraty organiczne biologicznie nierozkładalne ($5 \div 10$ %ChZT_{cał}),

X_I – niebiodegradowalne substraty organiczne w zawiesinie ($10 \div 15$ %ChZT_{cał}),

X_S – substraty wolno biodegradowalne w zawiesinie ($30 \div 60$ %ChZT_{cał}),

X_H – frakcja biomasy heterotroficznej ($5 \div 15$ %ChZT_{cał}),

X_{PAO} – organizmy kumulujące fosfor PAO ($0 \div 1$ %ChZT_{cał}),

X_{PHA} – zmagazynowane polihydroksymaśłany ($0 \div 1$ %ChZT_{cał}),

X_A – frakcja biomasy autotroficznej ($0 \div 1$ %ChZT_{cał}).

Podział substancji organicznych na frakcje wg. modeli ASM1 i ASM2 przedstawiono na rys. 2 [Gujer i in. 1995, Henze i in. 2007].

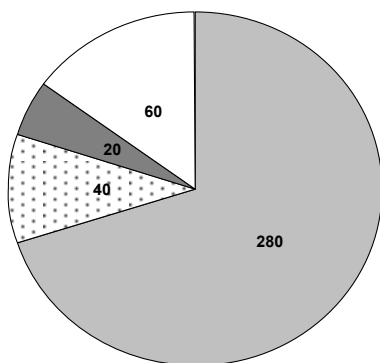
Założone do modelowania procentowe udziały poszczególnych frakcji w ChZT całkowitym wynoszą, więc w modelu ASM1:

$X_S = 70\%$, $S_S = 15\%$, $X_I = 10\%$, $S_I = 5\%$,

natomiast w modelu ASM2 :

$X_S = 35-75\%$, $S_S = 12-30\%$, $X_I = 10-15\%$, $S_I = 5-10\%$.

ASM1



ChZT = 400 mgO₂/dm³

280 mgO₂/dm³ – substancje nierozpuszczone wolno ulegające biodegradacji (X_S)

60 mgO₂/dm³ – substancje rozpuszczone łatwo ulegające biodegradacji (S_S)

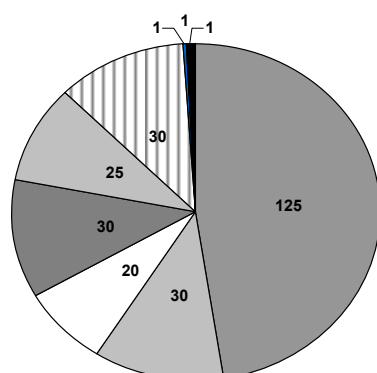
40 mgO₂/dm³ – substancje nierozpuszczone odporne na biodegradację (X_I)

20 mgO₂/dm³ – substancje rozpuszczone nie ulegające biodegradacji (S_I)

Rys. 2a. Stężenia frakcji ChZT w modelu biokinetycznym ASM1

Fig. 2a. COD fractions concentrations in biokinetic model ASM1

ASM2



ChZT = 263 mgO₂/dm³

125 mgO₂/dm³ – substancje nierozpuszczone wolno ulegające biodegradacji (**X_S**)

30 mgO₂/dm³ – substancje rozpuszczone łatwo ulegające biodegradacji (**S_S**)

25 mgO₂/dm³ – substancje nierozpuszczone odporne na biodegradację (**X_I**)

30 mgO₂/dm³ – substancje rozpuszczone nie ulegające biodegradacji (**S_I**)

20 mgO₂/dm³ – lotne kwasy (**S_A**)

30 mgO₂/dm³ – bakterie heterotroficzne (**X_H**)

1 mgO₂/dm³ – bakterie autotroficzne (**X_A**)

1 mgO₂/dm³ – bakterie akumulujące

polifosforany (**X_{PAO}**)

1 mgO₂/dm³ – frakcja PHB w biomase (**X_{PHB}**)

Rys. 2b. Stężenia frakcji ChZT w modelu biokinetycznym ASM2

Fig. 2b. COD fractions concentrations in biokinetic model ASM2

FRAKCJE CHZT UWZGLĘDNIAJĄCE KRYTERIUM ROZPUSZCZALNOŚCI SUBSTRATÓW

Substancje organiczne dopływające ze ściekami mogą występować w postaci rozpuszczonej lub w zawiesinie [Henze i in. 2002, 2007]. Do substancji organicznych rozpuszczonych zalicza się zanieczyszczenie organiczne w ściekach surowych oraz metabolity przemian substratów w procesach biochemicznych. Natomiast do substancji organicznych nierozpuszczalnych należą zawiesiny zawarte w ściekach surowych oraz w ściekach oczyszczonych, dające się wyodrębnić w procesie sedymentacji [Kalinowska i Oleszkiewicz 2001]. Zgodnie z nomenklaturą IAWQ (*International Association on Water Quality*) składniki występujące w formie rozpuszczonej oznacza się symbolem S, a w formie nierozpuszczonej symbolem X [Henze i in. 2002, 2007]. Zatem w zależności od formy występowania związków, całkowite ChZT będzie sumą:

$$ChZT_{cal} = S_{ChZT} + X_{ChZT}, \quad gO_2/m^3$$

gdzie:

S_{ChZT} – suma rozpuszczonych substancji organicznych, mgO₂/dm³

X_{ChZT} – suma substancji organicznych zawartych w zawiesinie, mgO₂/dm³.

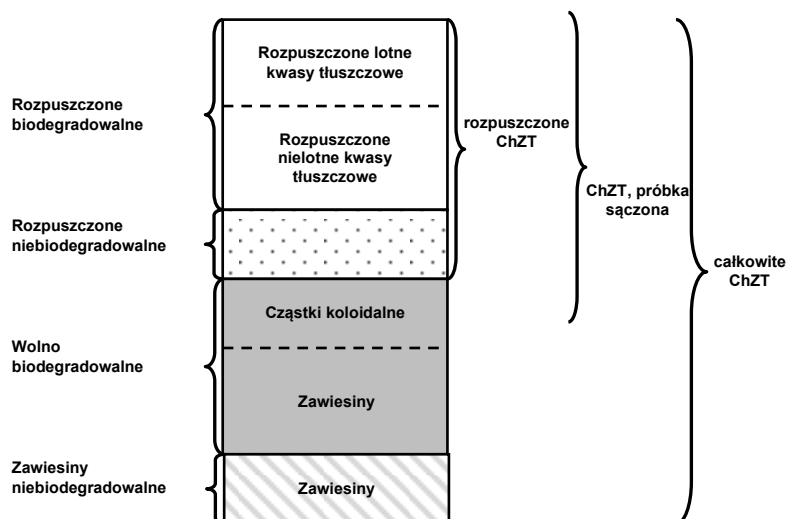
Podstawą klasyfikacji związków ze względu na rozpuszczalność jest średnica cząstek [Bever i in.1997]. Nie ma jednak jednoznacznej definicji jakie cząst-

ki należą do zawiesin, a jakie do substancji rozpuszczonych. Brak tego podziału jest powodem, że w różnych krajach rozdziału frakcji dokonuje się metodą filtracji przez sączki o różnych wielkościach porów: 1,6; 1,2; 1,0; 0,45 i 0,10 μm [Henze i in. 2002]. Klimiuk [2008] i in. definiują zawiesiny jako cząstki o średnicy $>1\mu\text{m}$, substancje koloidalne $1-10^{-3}\mu\text{m}$ ($1\text{nm}-1\mu\text{m}$), natomiast substancje rozpuszczone $<10^{-3}\mu\text{m}$ ($<1\text{nm}$). Inni autorzy rozszerzyli powyższą klasyfikację wyodrębniając substancje suprakoloidalne jako cząstki o średnicy 10^3-10^5nm ($1-100\mu\text{m}$), a zawiesiny jako cząstki o średnicy $>10^5\text{nm}$ ($>100\mu\text{m}$).

W celu wyznaczenia stężeń frakcji ChZT ścieków, analizy laboratoryjne wykonuje się zarówno w próbkach ścieków sączonych oraz niesączonych, zatem zdefiniowanie terminu „rozpuszczone” ma duże znaczenie.

W najpopularniejszych modelach matematycznych procesu osadu czynnego, w celu rozdzielenia substancji rozpuszczonych i zawiesin zalecana jest filtracja przez sączek o wielkości porów $0,45\mu\text{m}$ [Henze i in. 2007].

Składowe ChZT w ściekach surowych niesączonych oraz w ściekach sączonych przez sączek $0,45\mu\text{m}$ przedstawiono na rys. 3 [Henze i in. 2007].



Rys.3. Składowe ChZT w ściekach sączonych i niesączonych
 Fig. 3. The COD components in filtered and not-filtered wastewater

FRAKCJE ChZT Z UWZGLĘDNIENIEM PODATNOŚCI ZWIĄZKÓW NA BIODEGRADACJĘ

Ze względu na podatność na rozkład biochemiczny, wyróżnia się związki łatwo rozkładalne, trudno rozkładalne i nierozkładalne [Klimiuk i Łebkowska 2008]. Związki łatwo rozkładalne

bardzo często dopływają do oczyszczalni ścieków już w postaci zhydrolizowanej. Związki trudno rozkładalne są bioakumulowane przez mikroorganizmy w systemach nisko obciążonych lub w systemach z utwierdzoną biomasą [Szetała i Dymaczewski 2002]. Związków nie podlegających rozkładowi biologicznemu jest około 19% w składzie ścieków i można je usuwać np. w procesach sorpcji, utlenienia lub strącania.

Biorąc pod uwagę podatność substancji organicznych na biodegradację, całkowite ChZT ścieków można podzielić na frakcje podatne lub niepodatne na rozkład biologiczny [Klimiuk i Łebkowska 2008, Henze i in. 2002, Henze i in. 2007].

Podział ChZT biodegradowalnego na frakcje łatwo rozkładalne (S_S) i wolno rozkładalne (X_S) ma duży wpływ na zachowanie dynamiki procesu np. na zapotrzebowanie tlenu, a także ma kluczowe znaczenie w projektowaniu systemów z biologicznym usuwaniem azotu i fosforu [Melcer i in. 2003]. Po uwzględnieniu kryterium rozpuszczalności oraz podatności substancji organicznych na biodegradację, całkowite ChZT ścieków surowych można wyznaczyć jako sumę frakcji, zgodnie z równaniem [Melcer i in. 2003, ATV-DVWK-A 131 P 2002]:

$$ChZT_{cat.} = S_S + S_I + X_S + X_I, \quad gO_2/m^3$$

gdzie:

S_S – stężenie rozpuszczonych substancji organicznych, biologicznie łatwo rozkładalnych, mgO_2/dm^3

S_I – stężenie rozpuszczonych substancji organicznych, biologicznie nierozkładalnych, mgO_2/dm^3

X_S – stężenie substancji organicznych w zawiesinie, biologicznie wolno rozkładalnych, mgO_2/dm^3

X_I – stężenie substancji organicznych w zawiesinie, biologicznie trudno rozkładalnych, mgO_2/dm^3 .

W ściekach bytowo-gospodarczych zawiesiny stanowią ok. 57% ChZT całkowitego, koloidy i związki rozpuszczone po ok. 21,5%. Charakterystykę udziału związków organicznych w zależności od stanu skupienia i podatności na rozkład biologiczny przedstawiono zgodnie z różnymi modelami na rys. 4.

Udział związków organicznych podatnych na szybki rozkład biochemiczny w stosunku do wszystkich związków organicznych zawartych w ściekach wynosi 19,5%, podczas gdy udział związków organicznych nie ulegających przemianom wynosi ok. 18%. Żywe komórki bakterii stanowią ok. 20% zawartości

substratów organicznych z czego 2% to autotrofy, 70% to heterotrofy mające zdolność prowadzenia procesu denitryfikacji, natomiast 28% to heterotrofy nie wykazujące takiej zdolności [Sadecka 2010].

ChZT	a)	b)	c)	d)
	Związki organiczne		Zawiesiny 57%	Zawiesiny 57%
biomasa, 20%				
Związki rozpuszczone i koloidalne 43%			Koloidy 21,5%	ulegające powolnemu rozkładowi, 23%
				obojętne, 2%
Związki rozpuszczone 21,5%	Związki rozpuszczone 21,5%	szybko ulegające rozkładowi, 19,5%		
		obojętne, 2%		
				podlegające bezpośrednio przemianie, 19,5%

Rys. 4. Procentowy udział składników organicznych w ChZT całkowitym surowych ścieków bytowo-gospodarczych [Sadecka 2010] a) model klasyczny, b) model postklasyczny, c) model uwzględniający stan skupienia związków organicznych, d) model uwzględniający podatność związków organicznych na biologiczny rozkład

Fig. 4. Percentage contribution of organic components in total COD of domestic sewage a) classical model, b) postclassical model, c) model considering the state of aggregation of organic compounds, d) model considering bio-degradability of organic compounds

FRAKCJA ROZPUSZCZONA BIOLOGICZNIE ŁATWO ROZKŁADALNA (S_s)

Wysokosprawne procesy oczyszczania ścieków z biologicznym usuwaniem związków fosforu i azotu wymagają dostarczenia mikroorganizmom osadu czynnego łatwo przyswajalnych związków węgla organicznego czyli substratów łatwo rozkładalnych [Vanrolleghem i in. 1999]. Frakcję S_s stanowią łatwobiodegradowalne substancje organiczne tj. lotne kwasy organiczne, alkohole, aminokwasy, cukry proste, które mogą być natychmiast zaabsorbowane przez organizmy heterotroficzne i zużywane w reakcjach syntezy i pozyskiwania energii w procesach katabolizmu [Klimiuk i Łebkowska 2008, Vanrolleghem i in. 1999, Gujer i in. 1995, Klimiuk i in. 1995]. Źródłem substancji określanych jako frakcja S_s w ściekach są [Klimiuk i Łebkowska 2008, Sadecka 2010]:

- produkty fermentacji psychrofilowej zachodzącej już w sieci kanalizacyjnej,
- produkty metabolizmu bakterii fakultatywnych w strefie beztlenowej reaktora,

- zewnętrznie generowane kwasy tłuszczowe w wydzielonych komorach fermentacji kwaśnej, osadnikach wstępnych bądź zagęszczaczach osadu,
- produkty procesu hydrolizy zawiesin wolno biodegradowalnych,
- ścieki przemysłowe np. z przetwórstwa owocowo-warzywnego,
- odcieki ze składowisk odpadów.

Podział ChZT ścieków na frakcję łatwo i wolno biodegradowalną ma kluczowe znaczenie w projektowaniu systemów z biologicznym usuwaniem azotu i fosforu, a pomiaru frakcji S_s dokonuje się w celu:

- określenia zawartości łatwo przyswajalnych źródeł węgla organicznego w ściekach (w szczególności w procesie denitryfikacji i biologicznej defosfatacji),
- określenia udziału poszczególnych frakcji organicznych zawartych w ściekach dla potrzeb matematycznego modelowania procesów oczyszczania,
- wyznaczania parametrów kinetycznych procesów oczyszczania ścieków np. specyficznej szybkość wzrostu organizmów heterotroficznych [Klimiuk i Łebkowska 2008, Melcer i in. 2003, Klimiuk i in. 1995].

W projektowaniu systemów z biologicznym usuwaniem fosforu frakcję S_s dzieli się na dwie składowe S_A i S_F . Frakcja S_A to łatwo biodegradowalne ChZT w formie krótko łańcuchowych lotnych kwasów organicznych, natomiast S_F to łatwo biodegradowalne substraty organiczne ulegające fermentacji [Melcer i in. 2003, Henze i in. 2007]. We wszystkich obliczeniach stechiometrycznych zakłada się, że frakcja S_A jest równa zawartości produktów procesu fermentacji, za które uważa się przede wszystkim octany.

Znajomość frakcji S_s pozwala zatem na dokładniejsze, w porównaniu z ilorazem ChZT/BZT, oszacowanie podatności ścieków na biologiczne oczyszczenie łącznie z usuwaniem związków biogenych [Kalinowska i Oleszkiewicz 2001].

FRAKCJA ZAWIESIN BIOLOGICZNIE WOLNO ROZKŁADALNA (X_S)

Frakcję X_S stanowią substraty zbudowane z dużych cząsteczek (koloidy, zawiesiny), które nie mogą być bezpośrednio wykorzystane przez mikroorganizmy, ponieważ nie mogą przenikać przez ich błony komórkowe [Vanrolleghem i in. 1999, Gujer i in. 1995]. Aby związki mogły dyfundować przez błonę biologiczną mikroorganizmów muszą być rozłożone do związków prostych w procesie hydrolizy katalizowanej przez enzymy zewnątrzkomórkowe [Klimiuk i Łebkowska 2008, Bever i in. 1997].

Zakłada się, że produktami hydrolizy frakcji X_S są substancje rozpuszczone bardzo łatwo biodegradowalne S_S (wg ASM2- S_F) i inertne S_I [Henze i in. 2007, Szetela, Dymaczewski 2002].

Ponieważ szybkość hydrolizy jest mniejsza niż szybkość utleniania frakcji S_s , reakcja respirometryczna X_S jest wolniejsza [Szetela i Dymaczewski 2002].

Frakcja związana w zawiesinie biologicznie rozkładalnej ma duży wpływ na dynamikę procesu osadu czynnego m.in. na zapotrzebowanie tlenu. Pozostałe, nie rozłożone cząstki zawiesin sorbują się na kłaczkach osadu lub w błonie biologicznej złóż biologicznych i mogą być usunięte wraz z osadem nadmiernym [Klimiuk, Łebkowska 2008, Henze i in. 2002]. Ważnym składnikiem ChZT w zawiesinie jest biomasa organizmów heterotroficznych (frakcja X_H). Wyznaczanie stężenia frakcji X_H , nie wpływa znacząco na proces modelowania, gdyż jest ona uwzględniana we frakcji X_S . W przypadku modelowania wysoko-sprawnych systemów oczyszczania ścieków określenie udziału biomasy może być bardzo ważne [Melcer i in. 2003].

Stężenia frakcji X_S nie można określić na podstawie metod bezpośrednich, takich jak filtracja, ponieważ niemożliwe jest w tym procesie oddzielenie frakcji biodegradowalnej (X_S) od niebiodegradowalnej (X_I).

Najczęściej stężenie frakcji X_S oblicza się jako różnicę między całkowitym ChZT i frakcjami zgodnie ze wzorem:

$$X_S = ChZT_{calc.} - S_S - S_I - X_I, \quad mgO_2/dm^3.$$

FRAKCJA ROZPUSZCZONA BIOLOGICZNIE NIEROZKŁADALNA (S_I)

Za substancje organiczne rozpuszczone trudno rozkładalne uważa się takie, które nie ulegają żadnym zmianom lub ich rozkład biologiczny przebiega tak wolno, że w praktyce można je uznać za niebiodegradowalne [Henze i in. 2002]. Do tej grupy zaliczane są między innymi rozpuszczone kwasy huminowe i fulwowe oraz pochodne ubocznych produktów przemian mikrobiologicznych [Melcer i in. 2003, Henze i in. 2007]. Zakłada się, że frakcja ta znajduje się w ściekach surowych, jak również może powstawać w procesie hydrolizy frakcji X_S . Ponieważ frakcja S_I nie jest podatna na procesy biologicznego rozkładu zachodzące w oczyszczalni ścieków, dlatego też przepływa przez ciąg technologiczny w niezmiennym stanie i w całości opuszcza system wraz ze ściekami oczyszczonymi. W przypadku dużego udziału frakcji S_I w ściekach nie zalecane są metody biologicznego oczyszczania [Melcer i in. 2003, Henze i in. 2002].

Od wielu lat trwają badania mające na celu opracowanie procedur pozwalających na wyznaczenie frakcji S_I .

Najczęściej frakcję S_I określa się w oparciu o analizę biologicznie oczyszczonych ścieków. Przyjmuje się, że stężenie frakcji S_I jest równe wartości ChZT w sączonych ściekach oczyszczonych [Melcer i in. 2003]. Wyznaczenie frakcji S_I czyli rozpuszczonych substancji organicznych biologicznie trudno

rozkładalnych jest trudne, a wręcz niemożliwe w przypadku nowo projektowanych oczyszczalni ścieków [Kalinowska i Oleszkiewicz 2001].

W takich przypadkach można skorzystać z danych laboratoryjnego wyznaczenia wartości tej frakcji. Według Ekama i in. [2007], frakcja S_1 jest równoważna z ChZT oznaczonym w próbce ścieków oczyszczonych sączonych w laboratoryjnym reaktorze osadu czynnego o przepływie ciągłym pracującym w cyklu 10-20 - dobowym. Podobnie frakcję S_1 zdefiniował Henze [2007] z tym, że dziesięciodobowy osad musiał być przed rozpoczęciem oznaczenia napowietrzany przez minimum 24h. Z kolei Mamais [2007] uważa, że frakcję S_1 oznacza się w próbce ścieków po koagulacji i filtracji przez sączek $0,45\mu\text{m}$ w celu usunięcia frakcji koloidalnej, a ścieki napowietrza się z osadem czynnym o WO $>3\text{d}$.

Wentzel [2007] natomiast proponuje do oznaczenia frakcji S_1 metodę respirometryczną. Napowietrzanie prowadzi się do czasu, gdy stwierdzone zostaje nagłe obniżenie szybkości poboru tlenu (SPT), co świadczy o wyczerpaniu substratu łatwo rozkładalnego.

Według wytycznych [Melcer i in. 2003] STOWA (*Dutch Foundation for Applied Water Research*), stężenie frakcji S_1 można wyznaczyć w zależności od obciążenia reaktora biologicznego korzystając ze wzorów :

dla reaktorów nisko obciążonych $S_1 = 0,9 \cdot \text{ChZT}_{\text{ś.o., sączonych}}$

dla wysoko obciążonych $S_1 = 0,9 \cdot \text{ChZT}_{\text{ś.o., sączonych}} - 1,5 \cdot \text{BZT}_{5,\text{ś.o.}}$

Frakcja S_1 odpowiada w tym przypadku ChZT ścieków oczyszczonych sączonych przez sączek $0,1\mu\text{m}$, co zapewnia usuwanie koloidów i nie ma konieczności stosowania koagulacji.

FRACJA ZWIĄZANA W ZAWIESINIE BIOLOGICZNIE NIEROZKŁADALNA (X_1)

Frakcję X_1 stanowią zanieczyszczenia w postaci nie rozpuszczonej, dopływające wraz ze ściekami surowymi lub powstające w wyniku rozkładu biomasy [Klimiuk i Łebkowska 2008, Henze i in. 2002, Henze i in. 2007]. Wartość BZT₅ w ściekach surowych nie obejmuje frakcji X_1 ale wraz ze wzrostem wartości tej frakcji nastąpi wzrost wartości ilorazu ChZT/BZT₅. Wysokie wartości ilorazu informują o dużej zawartości substancji organicznych trudno rozkładalnych lub też nierozkładalnych na drodze biologicznej.

Stężenie frakcji na poziomie $X_1 > 0,15 \cdot \text{ChZT}_{\text{całk.}}$ wpływa w dużym stopniu na przebieg oczyszczania i decyduje o jakości odpływu. Frakcja ta podobnie jak frakcja X_S łączy się z kłaczkami osadu czynnego lub błoną biologiczną i może być usuwana ze ścieków z osadem nadmiernym. Ten rodzaj eliminacji zanieczyszczeń utrudnia ograniczona możliwość sorpcyjna kłaczek oraz fakt, że nie potrafią one selektywnie wiązać tylko substancji nierozkładalnych [Melcer i in. 2003, Henze i in. 2007]. Wysokie stężenie frakcji X_1 może powodować zakłó-

cenia w utrzymaniu stałego wieku osadu oraz w przebiegu procesu nityfikacji. Zakłada się, że stężenie tej frakcji nie ulega zmianom podczas biologicznego oczyszczania ścieków.

Biorąc pod uwagę bilans masy, frakcja X_1 dopływająca ze ściekami surowymi jest równa sumie frakcji X_1 w ściekach oczyszczonych i frakcji w osadzie nadmiernym [Melcer i in. 2003, Henze i in. 2007]. Metody wyznaczania stężenia zawiesin organicznych niepodatnych na biodegradację oparte są na przyroście biomasy i obliczane z bilansu osadu w układzie.

Henze [2002] zaproponował metodę polegającą na pomiarze szybkości przyrostu osadu przy zmiennym wieku osadu np. 10 i 20 dób. Wówczas ilość zawiesin trudno rozkładalnych można określić na podstawie bilansu masowego, czyli iloczynu masy osadu dopływającej w ciągu doby i wieku osadu. Wynika z tego, że przy długim wieku osadu, frakcja X_1 może stanowić znaczną część suchej masy osadu czynnego. Z kolei Kappeler i Gujer proponują wyznaczenie wartości frakcji X_1 metodą bezpośrednią wagową, a Orhon procedurę polegającą na stałej kontroli stężenia zawiesin w reaktorze [Henze i in. 2007].

LITERATURA

1. KLIMIUK E., ŁEBKOWSKA M.: *Biotechnologia w ochronie środowiska*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008
2. VANROLLEGHEM P.A., SPANJERS H., PETERSEN B., GINESTET P., TAKACS I.: *Estimating Combination of activated sludge model no.1 parameters and components by respirometry*, Wat. Sci.Tech. pp. 195-214, 1999
3. MELCER H., DOLD P.L., JONES R.M., BYE CH.M., TAKACS I., STENSEL H.D., WILSON A.W., SUN P., BURY S.: *Treatment Processes and Systems. Methods for Wastewater Characterization in Activated Sludge Modeling*, Water Environment Research Foundation, 2003
4. GUJER W., HENZE M., MINO T., MATSUO T., WENTZEL M.C., MARAIS G.V.R.: *The activated sludge model no.2: Biological phosphorus removal*, Pergamon, 1995
5. KLIMIUK E., LOSSOW K., BULIŃSKA M.: *Kinetyka reakcji i modelowanie reaktorów biologicznych w procesach oczyszczania ścieków*. Wyd. ART, Olsztyn, 1995
6. HENZE M., HARREMOES P., JES LA COUR JANSEN, ARVIN E.: *Oczyszczanie ścieków. Procesy biologiczne i chemiczne*. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach, Kielce, 2002
7. KALINOWSKA E., OLESZKIEWICZ J.: *Od projektowania do eksploatacji oczyszczalni ścieków. Optymalizacja poprzez symulację i modelowanie. Narodowe seminarium szkoleniowe*. LEMtech. Konsulting. Warszawa, 2001

8. BEVER J., STEIN A., TEICHMANN H.: *Zaawansowane metody oczyszczania ścieków*, Oficyna Wydawnicza Projprzem – EKO, Bydgoszcz, 1997
9. HENZE M., GUJER W., MINO T., VAN LOOSDRECHT M.: *Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d, ASM3*. Iwa Task Group On Mathematical Modelling For Design And Operation Of Biological Wastewater Treatment, London 2007
10. SZETELA R., DYMACZEWSKI Z.: *Modyfikacja obecnej postaci modelu osadu czynnego ASM 2d*. *Ochrona Środowiska* 1(84), s.3÷8, 2002
11. WYTYCZNA ATV-DVWK-A 131 P: *Wymiarowanie jednostopniowych oczyszczalni ścieków z osadem czynnym*. Wydawnictwo Seidel – Przywecki, 2002
12. SADECKA Z.: *Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków*. Wyd. Seidel-Przywecki. Warszawa 2010

BIOKINETIC MODELS ASM

S u m m a r y

The paper presents the general characteristics of biokinetic models type ASM. The models take into account of the biodegradable and non-biodegradable fraction soluble and contained in the suspension. In the article the characteristics of COD fractions and the concentrations of individual fractions and their percentage of the total COD is given.

Key words: ASM models, COD fractions

IZABELA KRUPIŃSKA***KOAGULANTY WSTĘPNIE ZHYDROLIZOWANE***Streszczenie*

W artykule omówiono koagulanty wstępnie zhydrolizowane ze szczególnym uwzględnieniem chlorków poliglinu. Przedstawiono metody ich produkcji, scharakteryzowano formy glinu obecne w roztworach koagulantów wstępnie zhydrolizowanych ze szczególnym uwzględnieniem polimeru Al_13 . Wykazano na podstawie literatury, że dzięki wstępnemu zhydrolizowaniu chlorki poliglinu wykazują znacznie większą efektywność w usuwaniu zanieczyszczeń niż siarczany (VI) glinu. Są mniej wrażliwe na niską temperaturę i zmiany odczynu oczyszczanej wody oraz w znacznie mniejszym stopniu intensyfikują korozyjność wody po koagulacji.

Słowa kluczowe: koagulacja, chlorki poliglinu, alkaliczność koagulantu

WSTĘP

W świetle doniesień literaturowych jednym ze sposobów intensyfikacji koagulacji, a jednocześnie minimalizacji niepożądanych skutków procesu jest zastąpienie tradycyjnie stosowanych koagulantów koagulantami wstępnie zhydrolizowanymi. Cechą tych koagulantów w odróżnieniu od koagulantów niezhydrolizowanych wstępnie jest to, że zawierają one grupy hydroksylowe decydujące o ich zwiększonej zasadowości [Kowal i Świdorska-Bróz 2007; Krupińska 2006; Nawrocki i Biłozor 2010; Rak i Świdorska-Bróz 2002]. Wśród koagulantów wstępnie zhydrolizowanych obecnych na polskim rynku najczęściej dostępne są chlorki poliglinu o zasadowości od 26 do 85% o nazwach handlowych: PAX, PAX-XL, PAC, WAC, PALS oraz PNAS. Poza chlorkami poliglinu do koagulantów wstępnie zhydrolizowanych należą również siarczany (VI) poliglinu oraz polizelaza (III). Obecnie na świecie zużywa się około 2 000 000 ton chlorków poliglinu i przewiduje się, że w najbliższym czasie ze względu na ich dużą efektywność w usuwaniu zanieczyszczeń oraz mniejszą wrażliwość na

* Uniwersytet Zielonogórski; Instytut Inżynierii Środowiska; Zakład Technologii Wody, Ścieków i Odpadów

zmiany temperatury i odczynu oczyszczanej wody ich zużycie znacznie wzrosło [Kowal i Świdorska-Bróz 2007].

CHLORKI POLIGLINU

Chlorki poliglinu o ogólnym wzorze $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$ [Odegaard i in. 1990] charakteryzują się zwiększoną alkalicznością w zakresie od 15 do 85% [Edzwald i in. 2000]. O zasadowości chlorków poliglinu decyduje iloraz liczby moli OH^- do Al^{3+} w koagulancie określanej jako współczynnik alkaliczności (r) i traktowanej jako miara stopnia polimeryzacji. Zachodząca podczas produkcji chlorków poliglinu wstępna hydroliza powoduje, że koagulanty te zawierają znacznie więcej spolimeryzowanych form glinu o dużym dodatnim ładunku niż wśród produktów hydrolizy koagulantów niezhydrolizowanych wstępnie [Kowal i Świdorska-Bróz 2007]. Produkcja chlorków poliglinu na skalę przemysłową prowadzona jest z wykorzystaniem następujących metod [Guangjie Lu i in. 1990]:

- hydroliza kwaśna glinu rafinowanego z gliny i węgla kamiennego,
- zakwaszenie uwodnionego glinu kwasem solnym,
- neutralizacja kwasem solnym rozdrobnionego glinokrzemianu wapnia,
- elektrodializa wodnego roztworu $AlCl_3$,
- rozkład termiczny roztworu $AlCl_3$ wzbogaconego roztworami silnych zasad,
- synteza elektrochemiczna.

Spśród metod produkcji chlorków poliglinu stosowanych na skalę przemysłową najefektywniejsza jest synteza elektrochemiczna pozwalająca na ścisłą kontrolę warunków procesu zgodnie z następującym równaniem:



Według Edzwalda i Van Benschotena [Edzwald 1990] ilość monomerów i polimerów w roztworach chlorków poliglinu jest różna i zależy głównie od wartości współczynnika alkaliczności koagulantów ($r = [OH^-]/[Al^{3+}]$). Ze wzrostem alkaliczności chlorków poliglinu (r) od 0 do 2 formą dominującą w ich roztworach jest polimer o 13 atomach glinu o wzorze $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$, natomiast dla $r > 2,1$ udział polimerów Al_{13} zaczyna maleć, ponieważ wytrącają się one w postaci wodorotlenku glinu [Kowal i Świdorska-Bróz 2007]. Opinie badaczy [Rak i Świdorska-Bróz 2002; Krupińska 2006] na temat rodzaju produktów hydrolizy koagulantów wstępnie zhydrolizowanych są różne, wszyscy wyrażają jednak zgodny pogląd, że w powstających hydroksykompleksach glinu stosunek liczby moli OH^-/Al^{3+} jest mniejszy od 3,0 co oznacza, że wśród produktów hydrolizy chlorków poliglinu oprócz $Al(OH)_3$ obecne są również monomery i polimery glinu przedstawione w tabeli 1.

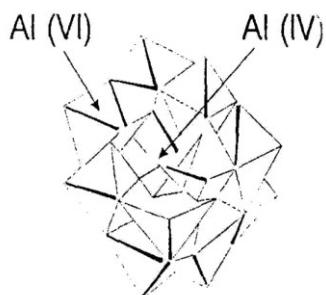
Tab.1. Formy glinu w roztworach koagulantów wstępnie zhydrolizowanych [Krupińska 2006]

Tab. 1. Forms of aluminum present in the solutions prehydrolyzed coagulants [Krupińska 2006]

Autor	Monomery		Polimery
wg Grahama & Jianga oraz wg Odegaard, Fettiga & Ratnaweera	Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$		$[Al_2(OH)_2]^{4+}$, $[Al_3(OH)_4]^{5+}$, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$
wg Gillberga	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Al(OH)_2(H_2O)_4]^+$		$[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$
wg Bottero, Tchoubara, Casesa & Fiessingera	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Al(OH)_2(H_2O)_4]^+$		$[AlO_4Al_{12}(OH)_{28}]^{3+}$
wg Morgana	Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$		$[Al_2(OH)_2]^{4+}$, $[Al_7(OH)_{17}]^{4+}$, $[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$
wg Bertrama, Mullera, Seefeldta & Gebnera	Monomery	Oligomery	Polimery
	$[Al(OH)_6]^{3+}$, względnie $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	dimer $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ trimer $[Al_3(OH)(H_2O)_9]^{5+}$	$[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$

Spośród polimerów glinu obecnych w roztworach koagulantów wstępnie zhydrolizowanych najbardziej stabilna w wodzie i najefektywniejsza w destabilizacji koloidów jest forma Al_{13} o strukturze typu „Kegging”, w której centralny atom glinu, z tetraedryczną koordynacją, otoczony jest przez dwanaście leżących na krawędziach oktaedrycznie koordynowanych atomów glinu [Krupińska 2006; Parker i Bertsch 1992]. Forma Al_{13} w roztworach chlorków poliglinu po raz pierwszy została określona w 1960 roku przez Johansona. Johanson na podstawie badań krystalograficznych dokładnie określił przestrzenną strukturę polimeru Al_{13} (rys. 1), która została potwierdzona za pomocą badań z wykorzystaniem spektroskopii NMR. O stężeniu polimeru Al_{13} w wodnych roztworach chlorków poliglinu współdecyduje ilość i sposób dawkowania zasady w czasie wytwarzania koagulantów [Gray i in. 1995; Parker i Bertsch 1992]. Według Guangjie i in. [1990], w roztworach chlorków poliglinu uzyskuje się największy udział form polimerycznych o dużym ładunku dodatnim wówczas, gdy podczas wytwarzania koagulantu zasada dawkowana jest małymi porcjami. Parker i Kiriesi [1995] uważają, że polimery Al_{13} w roztworach chlorków poliglinu są stabilne nawet przez kilka miesięcy w temperaturze 298 K i gdy wartość współczynnika alkaliczności (r) wynosi 2,4. Stwierdzili również, że stabilność ta ma-

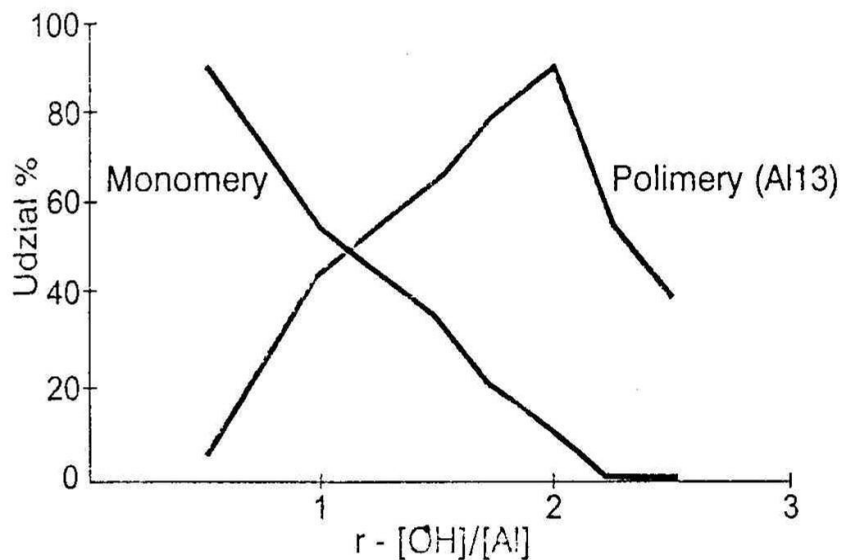
leje wraz ze wzrostem temperatury i zmniejszeniem się wartości współczynnika alkaliczności (r).



Rys.1. Struktura przestrzenna cząsteczki Al_{13} [Śmiałek 2008]
Fig.1. The spatial structure of the Al_{13} molecule [Śmiałek 2008]

Mechanizm powstawania polimerów glinowych jak dotąd nie jest jeszcze dokładnie poznany. Uważa się jednak, że pośrednie produkty hydrolizy mogą łączyć się ze sobą poprzez mostki hydroksylowe pomiędzy jonami glinu. W wyniku tej reakcji mogą powstawać pierścienie heksagonalne o wzorze $[Al_6(OH)_{12}]^{6+}$, które następnie w wyniku reakcji sieciowania mogą tworzyć polimery [Jankowska 1985]. Polimery glinu w porównaniu do związków monomerycznych posiadają większy ładunek elektryczny i mniej cząsteczek wody przypadających na 1 mol glinu [Śmiałek 2008]. Ilości monomerów i polimerów w roztworach chlorków poliglinu zależą od wartości współczynnika alkaliczności koagulantu, o czym świadczą zależności przedstawione na rys. 2.

Podczas produkcji chlorków poliglinu zmieniając wartość współczynnika alkaliczności, uzyskuje się koagulanty o różnej zawartości monomerów i polimerów. Na rysunku 3 przedstawiono proponowane przez De Heka [Edzwald i in. 2000; Śmiałek 2008] struktury form glinu występujące w roztworach chlorków poliglinu w zależności od wartości współczynnika alkaliczności (r).



Rys. 2. Udział form glinu w roztworze chlorku poliglinu w zależności od wartości współczynnika alkaliczności (r) [Edzwald i in. 2000]

Fig. 2. Participation of forms aluminium in the solution of chloride polyaluminium depending on the value factor alkalinity (r) [Edzwald et al. 2000]

Struktura								
Wzór	Al^{3+}	$Al_2(OH)_2^{+}$	$Al_3(OH)_4^{5-}$	$Al_6(OH)_{12}^{6-}$	$Al_9(OH)_{13}^{9-}$	$Al_{16}(OH)_{22}^{8-}$	$Al_{16}(OH)_{38}^{10-}$	$Al_{24}(OH)_{46}^{12-}$
Średni ładunek na atom glinu	3	2	1,67	1	1	0,8	0,63	0,50
Współczynnik alkaliczności (r)	0	1	1,33	2	2	2,2	2,38	2,5

Objaśnienia:

16. - atom glinu; + - podwójny mostek tlenowy

Rys.3. Możliwe struktury związków glinu w zależności od wartości współczynnika alkaliczności – r [Edzwald i in. 2000; Śmiałek 2008]

Fig. 3. Possible structure of aluminium compounds according to alkalinity coefficient – r [Edzwald et al. 2000; Śmiałek 2008]

Wykazano, że istnieją aniony o dużym powinowactwie do glinu, które mogą konkurować z jonami hydroksylowymi podczas tworzenia polimeru. Według Dean i Rubinsa [Jankowska 1985], powinowactwo to zmniejsza się zgodnie z następującym szeregiem:

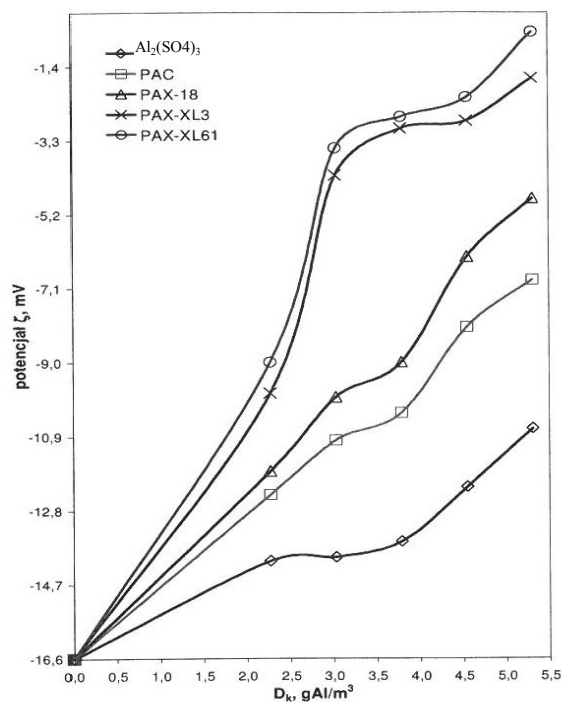


Podczas wytwarzania chlorków poliglinu do ich roztworów mogą być dodawane siarczany oraz krzemionka. Siarczany w ilościach do 5% wspomagają strącanie $\text{Al}(\text{OH})_3$ i sedymentację zawiesin pokoagulacyjnych, natomiast krzemionka zwiększa efektywność flokulacji i sedymentacji [Edzwałd i in. 2000]. Według Odegaarda [Parker i Bertsch 1992], jeżeli stężenie jonów siarczanych w roztworze jest niskie to nie modyfikują one pierścieni heksagonalnych, lecz biorą udział w procesie sieciowania. Natomiast jeżeli stężenie jonów siarczanych w roztworze chlorku poliglinu jest wysokie to przyspieszają one strącanie wodorotlenku glinu nawet przy wartości współczynnika alkaliczności $r=0,5$.

ZALETY CHLORKÓW POLIGLINU

Zdaniem wielu autorów [Dempsey i in. 1984; Dempsey i in. 1985; Eikebrokk i Fettig 1990] obecność polimerycznych form glinu w roztworach chlorków poliglinu powoduje, że są one skuteczniejsze niż siarczan (VI) glinu w destabilizowaniu koloidów o ujemnym ładunku elektrycznym (rys. 4), usuwaniu zanieczyszczeń organicznych, a także zanieczyszczeń powodujących barwę i mętność wody. Stwierdzono również, że skuteczność chlorków poliglinu zwiększa się wraz ze wzrostem ich zasadowości.

Badania przeprowadzone przez Edzwałda i in. [2000] wykazały, że chlorki poliglinu w większym stopniu niż siarczan (VI) glinu usuwają rozpuszczone substancje organiczne, które są związkami najmniej podatnymi na usuwanie w procesie koagulacji. Zaletą koagulantów wstępnie zhydrolizowanych jest także to, że zapewniają one dużą skuteczność usuwania substancji organicznych, bez wstępnego zakwaszenia wody, które jest najczęściej niezbędne podczas koagulacji siarczanem (VI) glinu [Kowal i Świdorska-Bróz 2007]. Zastąpienie siarczanu (VI) glinu chlorkami poliglinu (PAX-16, PAX-18, PAX XL-60) podczas oczyszczania wody podziemnej zawierającej połączenia żelazoorganiczne znacznie zmniejszyło stężenie glinu pozostałego w wodzie po koagulacji. Spowodowało również zmniejszenie dawki koagulantu z uwagi na obniżenie zawartości żelaza, barwy, mętności i utlenialności do wartości dopuszczalnych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi (tab. 2) [Krupińska 2006; Śmiałek 2008].



Rys. 4. Wpływ rodzaju i dawki koagulantu na wartość potencjału elektrokinetycznego [Świdarska-Bróz i Rak 2008]

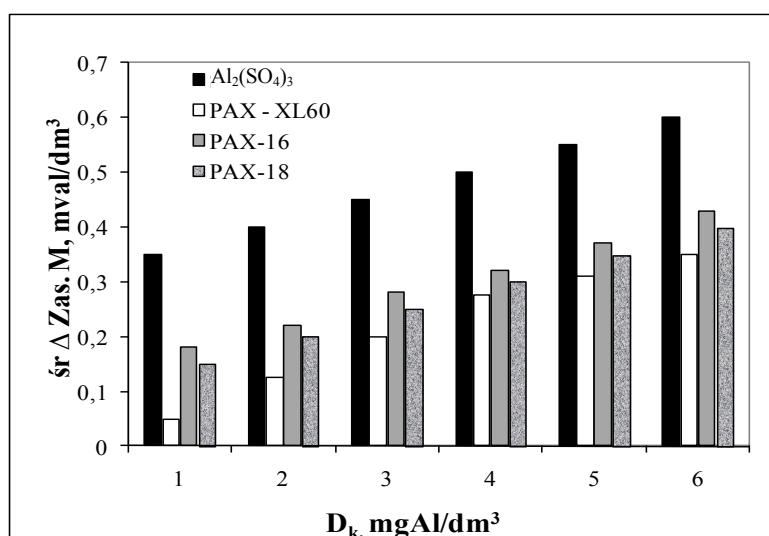
Fig. 4. Effect of the type and dose of coagulant of the value of electrokinetic potential [Świdarska-Bróz i Rak 2008]

Tab. 2. Wymagane dawki koagulantów (D_{kw}) zapewniające porównywalny stopień zmniejszenia stężenia żelaza ogólnego i substancji organicznych oraz zanieczyszczeń powodujących barwę i mętność [Krupińska 2006; Śmiałek 2008]

Tab. 2. Required doses of the coagulants (D_{kw}) the assuring comparable degree of the diminution of the concentration of iron and organic matters and pollutions causing the colour and turbidity [Krupińska 2006; Śmiałek 2008]

Rodzaj koagulantu; współczynnik alkaliczności (r)	D_{kw} , mgAl/dm ³ z uwagi na:				
	Fe _{og}	B	M	Utl.	OWO
Al ₂ (SO ₄) ₃ ; r=0	5	5	5	4	4
PAX-16; r=0,52	4	4	3	3	3
PAX-18; r=1,23	3	3	3	3	3
PAX XL-60; r=2,10	2	2	2	2	2

Odegaard i inni [1990] uważają, że niższe dawki koagulantów wstępnie zhydrolizowanych zapewniają taką samą efektywność w usuwaniu zanieczyszczeń, wynikają z obecności w ich roztworach większej ilości polimerycznych kompleksów glinu o dużym dodatnim ładunku niż w roztworach koagulantów niezhydrolizowanych wstępnie. Zdaniem wielu autorów [Odegaard i in. 1990; Krupińska 2006; Świdarska-Bróz i Rak 2008; Kowal i Świdarska-Bróz 2007] koagulanty wstępnie zhydrolizowane w porównaniu z niezhydrolizowanymi powodują mniejsze zużycie zasadowości wody (rys. 5) oraz w mniejszym stopniu obniżają wartość pH. Tym samym w mniejszym stopniu intensyfikują korozyjność wody po procesie koagulacji. Do zalet koagulantów wstępnie zhydrolizowanych należy również ich mniejsza wrażliwość na niską temperaturę (tab. 3) oraz zmiany pH oczyszczanej wody (rys. 6).



Rys. 5. Wpływ rodzaju i dawki koagulantu na średnie zużycie zasadowości ogólnej oczyszczanej wody [Krupińska 2006, Śmiałek 2008]

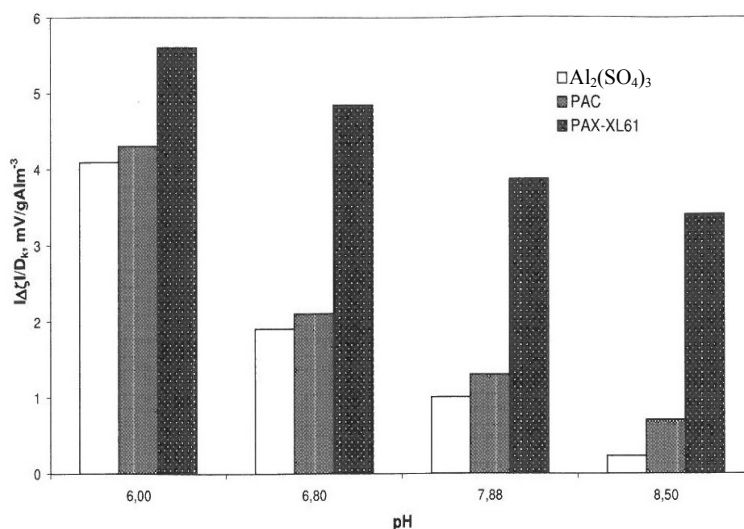
Fig. 5. Effect of the type and dose coagulant on general alkalinity the water treated [Krupińska 2006, Śmiałek 2008]

Opinie dotyczące optymalnych zakresów pH dla siarczanu (VI) glinu i chlorków poliglinu nie są jednoznaczne. Według Dempsey i in. [1984], dla siarczanu (VI) glinu wynosi on $pH=5,5\div 7,0$ a dla chlorków poliglinu $pH=4,0\div 8,0$. Natomiast Hall i Packman [Odegaard i in. 1990] uważają, że zakresy te wynoszą $pH=5,0\div 6,0$ oraz $pH=3,0\div 9,0$ odpowiednio dla siarczanu (VI) glinu oraz chlorków poliglinu.

Tab. 3. Wpływ temperatury i rodzaju koagulantu ($D_K=3 \text{ mg Al/dm}^3$) na skuteczność usuwania zanieczyszczeń (η , %) [Krupińska 2006 i Śmialek 2008]

Tab. 3. Relation among the type coagulant and the removal efficiency of the pollutants (η , %) [Krupińska 2006 i Śmialek 2008]

Rodzaj koagulantu	Temperatura wody; °C							
	15				25			
	η , %							
	Fe _{og}	B	M	OWO	Fe _{og}	B	M	OWO
PAX XL-60	90	83	90	20	97	90	97	25
Al ₂ (SO ₄) ₃	50	45	52	10	70	82	83	20



Rys. 6. Wpływ pH na skuteczność koagulantów w destabilizacji koloidów $D_k=3,1 \text{ mg/dm}^3$ [Świdarska-Bróz i Rak 2008]

Fig. 6. Effect of pH on the effectiveness of coagulants in the destabilization of colloids, $D_c = 3.1 \text{ mg/dm}^3$ [Świdarska-Bróz i Rak 2008]

Wykazano również, że chlorki poliglinu zapewniają powstawanie kłaczków o lepszych właściwościach sedymentacyjnych, a ich osady pokoagulacyjne znacznie łatwiej się odwadniają niż osady powstające podczas koagulacji siarczanem (VI) glinu [Kowal i Świdarska-Bróz 2007].

PODSUMOWANIE

Koagulanty wstępnie zhydrolizowane usuwają zanieczyszczenia w wyniku takich samych mechanizmów jak koagulanty niezhydrolizowane. Dzięki wstęp-

nemu zhydrolizowaniu, polegającemu na częściowej neutralizacji chlorku glinu silnymi zasadami w ściśle kontrolowanych warunkach (temperatura, ciśnienie), chlorki poliglinu charakteryzują się zwiększoną zasadowością. W konsekwencji, powodują one mniejsze zużycie naturalnej zasadowości wody oraz w mniejszym stopniu obniżają jej pH w porównaniu z siarczanem (VI) glinu czy żelaza, a tym samym powodują mniejszą intensyfikację korozyjności wody po koagulacji. Obecność większej ilości polikationowych produktów wstępnej hydrolizy i ich spolimeryzowanie umożliwiają skuteczniejszą neutralizację koloidalnych i rozpuszczonych zanieczyszczeń. Wymienione właściwości i zalety koagulantów wstępnie zhydrolizowanych powodują, że to głównie chlorki poliglinu coraz częściej są stosowane w układach technologicznych oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

LITERATURA

1. DEMPSEY B.A., SHEU H., TANZEER AHMED T.M., MENTINK J.: *Polyaluminum chloride and alum coagulation of clay-fulvic acid suspensions*. JAWWA, 1985/3
2. DEMPSEY B.A., GANHO R.M., O'MELIA C.R.: *The coagulation of humic substances by means of aluminium salts*. JAWWA, s.141-151, 1984
3. EDWARDS A. G., AMIRTHARAJAH A.: *Removing color caused by humic acids*. JAWWA 3, s. 50, 1985
4. EDZWALD J.K., VAN BENSCHOTEN J.E.: *Aluminum coagulation of natural organic matter*. Chemical Water and Wastewater Treatment, Springer-Verlag 1990
5. EDZWALD D.K., PERNITSKY D.J., PARMENTER W.L.: *Polyaluminum coagulants for drinking water treatment, chemistry and selection*. Chemical Water and Wastewater Treatment VI, Springer-Verlag 2000
6. EIKEBROKK B., FETTIG J.: *Treatment of coloured surface water by coagulation. Direct filtration: effect of water quality, type of coagulant and filter aids*. Chemical Water and Wastewater Treatment, Springer-Verlag 1990
7. GUANGJIE LU, JIUHUI QU, TANG H.: *The electrochemical production of highly effective polyaluminum chloride*. Water Research 3, s. 807-812, 1990
8. JANKOWSKA M.: *Nowe poglądy na proces koagulacji*. GWITS 10, s.158-164, 1985
9. KOWAL A. L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M.: *Oczyszczanie wody*. PWN, Warszawa-Wrocław 2007
10. KRUPIŃSKA I.: *Przydatność koagulacji w oczyszczaniu wody podziemnej ze szczególnym uwzględnieniem usuwania związków żelaza*. Rozprawa doktorska, Wrocław 2006

11. NAWROCKI J., BIŁOZOR S.: *Uzdatnianie wody, procesy chemiczne i biologiczne*. PWN, Warszawa-Poznań 2010
12. ODEGAARD H., FETTIG J., RATNAWEERA H.C.: *Coagulation with prepolymerized metals salts*. Chemical Water and Wastewater Treatment, Springer-Verlag 1990
13. PARKER D., BERTSCH P.: *Identification and quantification of the Al₁₃ tridecameric polycation using ferron*. Environ. Sci. Technol. 26, 908-1006, 1992
14. PARKER WALLACE O., KIRIESI IMRE: *Aluminium complexes in partially hydrolyzed aqueous AlCl₃ solutions used to prepare pillared clay catalysts*. Applied Catalysis General, s. 121, 1995
15. RAK M., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M.: *Przydatność wstępnie zhydrolizowanych koagulantów glinowych w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wody*. Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka, Częstochowa-Ustroń 2002, 9-19
16. ŚMIAŁEK M.: *Zastosowanie wstępnie zhydrolizowanych koagulantów glinowych w oczyszczaniu wód podziemnych*, praca magisterska, promotor Izabela Krupińska, Uniwersytet Zielonogórski 2008
17. ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., RAK M.: *Wpływ rodzaju koagulantu glinowego oraz wartości pH na skuteczność destabilizacji koloidów*. Seminarium Czysta Woda dla Polski – Zastosowanie koagulantów w nowoczesnych technologiach uzdatniania wody pitnej i przemysłowej, Darłówek 2008
18. VAN BENSCHOTEN J.E., EDZWALD J.K.: *Chemical aspects of coagulation using aluminum salts –II. Coagulation of fulvic Acid using alum and polyaluminum Chloride*. Water Research 24(12), 1527-1535, 1990

PREHYDRYSED COAGULANTS

Summary

The article discusses the prehydrolyzed coagulants with particular emphasis on polyaluminium chloride. The paper presents methods of their production. In the article are characterized forms of aluminum present in the prehydrolyzed coagulants solutions with particular emphasis on Al₁₃ polymer. The literature data indicate that polyaluminium chlorides are more effective at removing contaminants than sulfate (VI) aluminum. Coagulants are also less sensitive to low temperature and changes in pH of purified water. Polyaluminium chlorides less than sulfate (VI) of aluminum intensified of the water corrosivity after coagulation.

Key words: coagulation, polyaluminium chlorides, alkalinity of coagulant

IRENEUSZ NOWOGOŃSKI***PRZELEWY BURZOWE – KLUCZOWE ELEMENTY SIECI
KANALIZACYJNEJ MIASTA GŁOGOWA***Streszczenie*

W artykule zaprezentowano charakterystykę przelewów burzowych zlokalizowanych w sieci kanalizacyjnej miasta Głogowa. Przedstawiono zmiany wdrożone w sieci bezpośrednio wpływające na pracę przelewów. Zaprezentowano założenia projektu badawczego umożliwiającego analizę istniejących warunków pracy przelewów oraz analizę zjawiska opad-odpływ.

Słowa kluczowe: przelew burzowy, sieć kanalizacyjna

WPROWADZENIE

Istniejące systemy odprowadzania ścieków w miastach zachodniej Polski oparte są zwykle o elementy „odziedziczone”, a ich kluczowe elementy zlokalizowane w rejonach o najstarszej, zwykle zabytkowej zabudowie. Uniemożliwia to często modernizację w oczekiwanym i optymalnym zakresie. O ile stan techniczny obiektów jest dość często zadowalający, to parametry hydrauliczne nie do końca odpowiadają współczesnej sztuce inżynierskiej oraz wymaganiom prawnym. Obiektami sieciowymi o których w tym kontekście należy tu wspomnieć są bez wątpienia przelewy burzowe. Dla zilustrowania zagadnienia opisany został system odprowadzania ścieków z miasta Głogowa w którym zlokalizowano cztery obiekty hydraulicznie odciążające sieć kanalizacyjną bezpośrednio do rzeki Odry.

* dr inż. Uniwersytet Zielonogórski, Instytut Inżynierii Środowiska, Zakład Sieci i Instalacji Sanitarnych

CZĘSTOTLIWOŚĆ DZIAŁANIA PRZELEWÓW JAKO MIARA POPRAWNOŚCI DZIAŁANIA PRZELEWU BURZOWEGO

Przelewy burzowe powinny być tak zaprojektowane, aby spełnione było obligatoryjne kryterium ochrony wód przed zanieczyszczeniami, wyrażone dopuszczalną liczbą zrzutów burzowych w ciągu roku nie większą niż 10 według Rozporządzenia 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, przy zapewnieniu jednocześnie stabilnego hydraulicznie odpływu do części sieci położonej poniżej przelewu.

W przypadku gdy dostępne są wieloletnie obserwacje opadów atmosferycznych prowadzone na skanalizowanym terenie, wyznacza się tzw. krzywą rocznych sum częstości występowania opadów [Fidala i in. 1999]. Na podstawie tej krzywej, mając wartość częstości opadu C_{op} określaną w oparciu o wymaganą dopuszczalną liczbę zrzutów ścieków do odbiornika w ciągu roku, określa się graniczne natężenie deszczu q_{kr} . Liczne badania w tym zakresie wykazały, iż częstość zrzutów burzowych jest znacznie mniejsza aniżeli częstość występowania opadów deszczu o natężeniu granicznym. Dzieje się tak głównie z powodu retencji systemu kanalizacyjnego powyżej przelewu burzowego i retencji całej zlewni, a także nierównomierności opadów oraz zjawiska przemieszczania się tychże opadów nad powierzchnią zlewni.

Na podstawie przeprowadzonych badań określono zależność częstości zrzutów w przeciągu roku do liczby opadów w ciągu roku [Fidala i in. 1999]:

$$C_{pr} = 7,26 \cdot C_{rz}^{-0,24632}$$

gdzie:

$$C_{pr} = \frac{C_{op}}{C_{rz}}$$

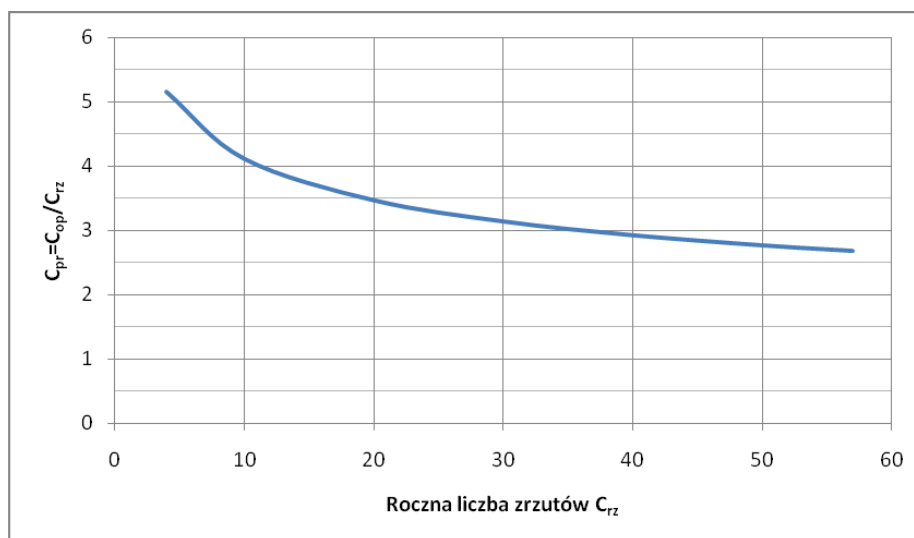
Zależność tę można przedstawić graficznie (rysunek 1).

Wzór jest słuszny tylko w przypadku sieci o pojemności $V = 40\,000\text{ m}^3$, dla sieci kanalizacyjnej o innej wartości pojemności zależność powinno się skorygować według wzoru [Fidala i in. 1999]:

$$C'_{pr} = C_{pr} \cdot A$$

gdzie:

$$A = 0,3085 \cdot \exp(0,00003 \cdot V)$$



Rys. 1. Zależność C_{pr} od rocznej liczby zrzutów C_{rz} [Fidala i in. 1999]

Fig. 1. Relationship between C_{pr} and yearly overflow amount C_{rz} [Fidala i in. 1999]

W sytuacji braku dla danej kanalizowanej zlewni krzywej rocznych sum częstości występowania opadów dopuszcza się wykorzystanie krzywych opadów dla sąsiadujących zlewni.

W wyniku przeprowadzenia 16-letnich obserwacji i pomiarów opadów opracowano krzywą rocznych sum częstości opadów o czasie trwania powyżej 15 minut. Opady o czasie trwania krótszym niż 15 minut uznano za niemiernodajne do projektowania przelewów burzowych. Równanie tej krzywej może być zapisane w postaci wzoru [Fidala i in. 1999]:

$$q_{kr} = 65,663 \cdot C_{op}^{-0,7155}$$

$$q_{kr} = q_{sr}$$

Wysokość krawędzi przelewowej oblicza się według następujących reguł [Fidala i in. 1999]:

- dysponując dopuszczalną liczbą zrzutów burzowych w ciągu roku C_{drz} można obliczyć wartość częstości wystąpienia opadu C_{op} . Gdy pojemność sieci różni się od wartości $40\,000\text{ m}^3$, wartość częstości wystąpienia opadów należy skorygować;
- uzyskawszy określoną wartość rocznej częstości opadu C_{op} , wyznacza się graniczne natężenie opadu q_{kr} ;
- sprawdza się kryterium granicznego natężenia opadu, według którego $q_{kr} > q_{mkr} = 6\text{ l/(s}\cdot\text{ha)}$. Jeżeli warunek zostanie spełniony, wartość granicznego natężenia przepływu mieszaniny ścieków sanitarnych i deszczowych Q_{kr} należy obliczyć ze wzoru:

$$Q_{kr} = Q_s + q_{kr} \cdot \Psi \cdot F$$

Jeżeli jednak wartość granicznego natężenia opadu nie przekracza zalecanej wartości $q_{mkr} = 6 \text{ l/(s}\cdot\text{ha)}$, powinno się obliczoną początkową wysokość krawędzi rozpatrywanego przelewu skorygować, obliczając Q_{kr} z zastosowaniem $q_{mkr} = 6 \text{ l/(s}\cdot\text{ha)}$;

- uzyskawszy określoną wartość granicznego natężenia przepływu Q_{kr} , wyznacza się na podstawie równania krzywej sprawności kanału dla danego wymiaru oraz spadku kanału wysokość napełnienia h . Wysokość krawędzi przelewu burzowego powinna być równa (bądź zbliżona) otrzymanej wysokości napełnienia;
- sprawdza się kryterium współczynnika początkowego rozcieńczenia, które mówi, że $n_{rp} > n_{mrp} = 1$. Jeżeli natomiast warunek ten nie zostanie spełniony, należy obliczyć Q'_{kr} z następującego wzoru:

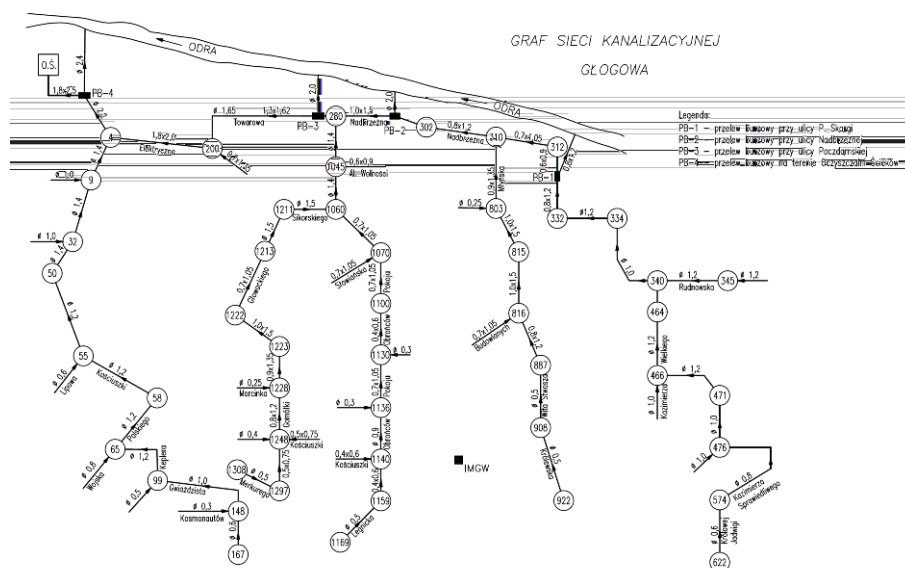
$$Q'_{kr} = (1 + n_{mrp}) \cdot Q_s$$

- dla otrzymanego Q'_{kr} wyznacza się wysokość napełnienia h' w kanale;
- przyjmuje się wysokość krawędzi przelewu burzowego równa otrzymanej wysokości napełnienia h' .

PRZYBLIŻONE CZĘSTOTLIWOŚCI DZIAŁANIA PRZELEWÓW BURZOWYCH W SIECI KANALIZACYJNEJ GŁOGOWA

W latach 1998-2000 Instytut Inżynierii Środowiska w Zielonej Górze na zlecenie Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w Głogowie sp. z o.o. prowadził badania zmienności przepływu ścieków w kanalizacji m. Głogowa ze szczególnym uwzględnieniem odpływu ścieków deszczowych, pozwalające na właściwy dobór wielkości zbiornika retencyjnego [Lewicki i in. 2000]. Pomiary prowadzono metodą pośrednią a wymiernym i wiarygodnym rezultatem są przede wszystkim zarejestrowane napełnienia kanałów w wybranych przekrojach pomiarowych. Uproszczony graf sieci kanalizacyjnej Głogowa przedstawiono na rys. 2. Na schemacie zaznaczono m.in. lokalizację przelewów burzowych.

Efektom ubocznym prowadzonych badań okazała się możliwość oszacowania częstotliwości działania przelewów burzowych w okresach pomiarowych. Analiza dotyczyła trzech z działających wówczas przelewów. Zestawienie uzyskanych rezultatów przedstawiono w tabeli 1.



Rys. 2. Graf analizowanej sieci
Fig. 2. Graphical representation of analysed network

Uzyskane wyniki wskazują na właściwą współpracę przelewów PB-1 i PB-2 ze zlewniami z nimi współpracującymi. W obu przypadkach częstotliwość działania przelewów była mniejsza od 10-ciu w ciągu roku. W przypadku przelewu PB-4 wspomniany warunek nie był spełniony, a istniejący przelew wymagał przebudowy.

Tab. 1. Oszacowana „częstość” odpływów burzowych w analizowanym okresie pomiarowym

Tab. 1. Estimated frequent of overflows in analyzed period

Lp.	Okres badawczy	Ilość wystąpień zadziałania przelewu		
		PB-1	PB-2	PB-4
1	26.08-13.11.1998	1	1	8
2	20.04-04.11.1999	5	2	38
3	12.05-31.08.2000	2	2	29

W latach kolejnych zarówno wnioski zaobserwowane w czasie badań, rozwój miasta oraz podłączanie do systemu odprowadzania ścieków kolejnych osiedli i miejscowości wymusiły istotne zmiany dotyczące również przelewów burzowych.

PRZELEWY BURZOWE W SIECI KANALIZACYJNEJ GŁOGOWA – STAN OBECNY

W rezultacie prac modernizacyjnych i rozbudowy sieci wprowadzono następujące znaczące zmiany w systemie odprowadzania ścieków z miasta Głogowa:

- w czasie modernizacji oczyszczalni ścieków wprowadzono do układu zbiornik retencyjny; w efekcie odpływ burzowcem ograniczono do odpływów wód nadmiarowych po napełnieniu zbiornika retencyjnego;
- przed przelewem burzowym PB-1 wprowadzono obiekt odciążający umożliwiający odpływ części ścieków kanałem tranzytowym w okolice przelewu PB-3.

Parametry charakterystyczne obecnie działających przelewów zestawiono w tabeli 2. Cechą charakterystyczną obiektów jest znaczna szerokość korony przelewów PB-1 i PB-3 oraz zmienna szerokość korony przelewu: różnica 5 cm w przypadku przelewu PB-2 i ok. 15 cm w przypadku przelewu PB-1.

Tab. 2. Parametry przelewów burzowych w Głogowie

Tab. 2. Parameters of overflow structures in Głogów

	PB-1	PB-2	PB-3
Długość krawędzi przelewowej [m]	8,85	8,16	11,70
Szerokość krawędzi [m]	0,51-0,66	0,15-0,20	0,61
Rzędna korony	76,88	76,12	75,08
Rzędna terenu	80,58	81,55	78,13
Kanał dopływowy - wymiar, spadek	J 0,8x 1,2 0,7 %	J 0,8x1,2 2,7 % J 0,7x1,05 2,0 %	1,2x1,65 brak danych 1,2x1,65 brak danych
Kanał odpływowy - wymiar, spadek	J 0,6x0,9 0,33 %	J 0,9 x 1,35 0,2 %	1,2 x 1,63 0,1 %
Kanał burzowy - wymiar	J 0,8x1,2	J 0,6x0,9	K 2,0

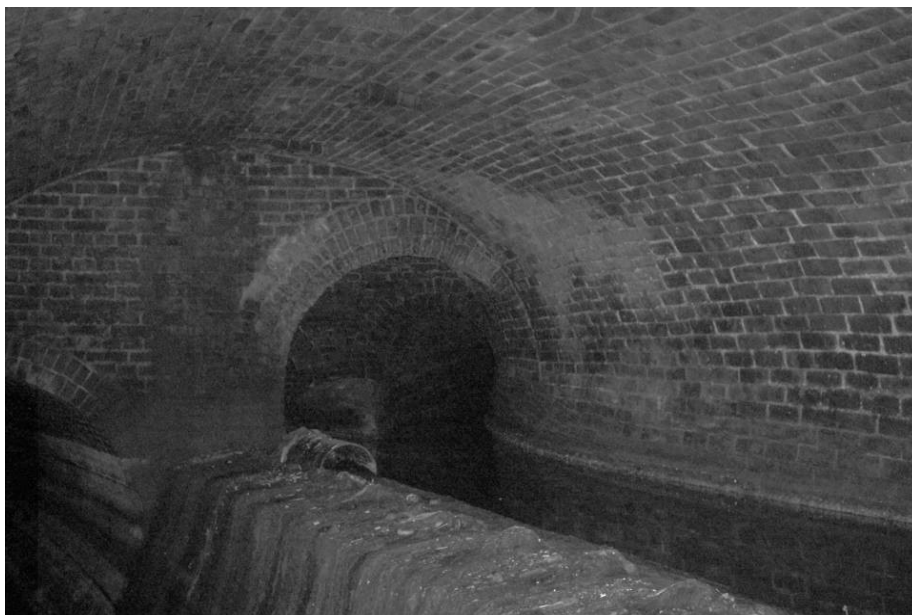
Przelew PB-1 (fot. 1) zlokalizowany w ulicy p. Skargi jest stosunkowo bezpieczny hydraulicznie. Istniejące obecnie odciążenie kolektora dopływowego zmniejsza obciążenie hydrauliczne przelewu w przypadku pojawienia się większych odpływów deszczowych. Stan kanałów jest również zadowalający, a ilość osadów na dnie jest akceptowalna. Znacznie trudniejsza sytuacja występuje w obiektach PB-2 (fot. 2) przy ulicy Nadbrzeżnej i PB-3 (fot. 3) przy ulicy Poczdamskiej. W obu obiektach obserwuje się znaczne ilości osadów na dnie kanału.



Fot. 1. Przelew burzowy PB-1 – ul. P. Skargi
Phot. 1. Overflow structure PB-1 – P. Skargi street



Fot. 2. Przelew burzowy PB-2 – ul. Nadbrzeźna (Nivus, Gdynia)
Phot. 2. Overflow structure PB-2 – Nadbrzeźna street (Nivus, Gdynia)



Fot. 3. Przelew burzowy PB-3 – ul. Poczdamka (Nivus, Gdynia)
Phot. 3. Overflow structure PB-3 – Poczdamka street (Nivus, Gdynia)



Fot. 4. Komora rozdzielcza zbiornika retencyjnego (Nivus, Gdynia)
Phot. 4. Detention tank's separation chamber (Nivus, Gdynia)

Według informacji PWiK w Głogowie jest to rezultat istnienia uszkodzonych przykanalików odprowadzających rodzimy grunt do sieci kanałów. W czasie wizji lokalnej zaobserwowano napełnienie w kanale przepływowym przelewu PB-3 zbliżone do wysokości krawędzi przelewowej mimo bezdeszczowej pogody. Istniejący stan obiektu jest o tyle niekorzystny, że jeden z dopływów jest zasilany za pośrednictwem kanału odciążającego ściekami ze zlewni przelewu PB-1. Brak badań prowadzonych w okolicy przelewu PB-3 uniemożliwia na chwilę obecną ocenę częstotliwości jego działania. Potencjalnie najmniej korzystny obiekt PB-4 obecnie zintegrowany został z systemem retencjonowania w zbiorniki na terenie oczyszczalni (fot. 4). Stąd uzyskane rezultaty szacunkowe z lat 1998-2000 stały się nieaktualne.

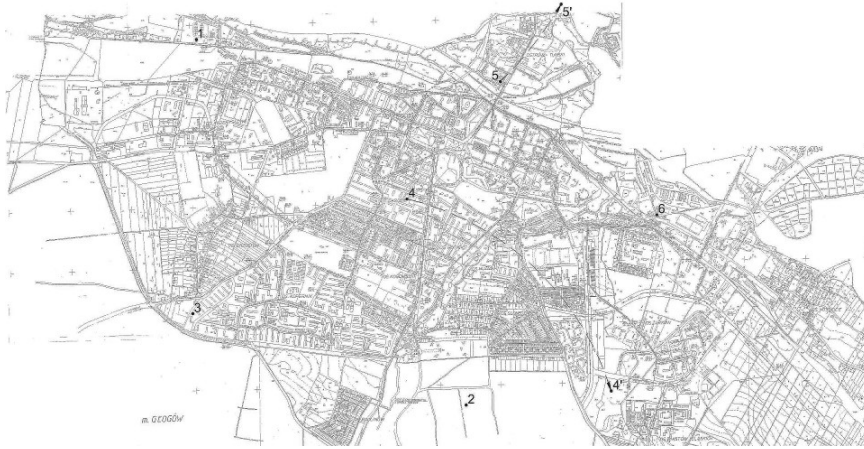
PLANOWANE ZADANIA BADAWCZE ZWIĄZANE Z SIECIĄ KANALIZACYJNĄ W GŁOGOWIE

W ramach prac planowanych przez Instytut Inżynierii Środowiska w Zielonej Górze wraz z PWiK w Głogowie wdrożony zostanie system monitoringu obejmujący w 2011:

- 6 deszczomierzy rozmieszczonych na terenie miasta (rys. 3);
- 8 przepływomierzy profilujących przenośnych zlokalizowanych w pobliżu obecnie działających przelewów burzowych (rys. 4-6);
- 1 przepływomierz profilujący stacjonarny na terenie oczyszczalni ścieków w awaryjnym kanale przelewowym w systemie zbiornika retencyjnego.

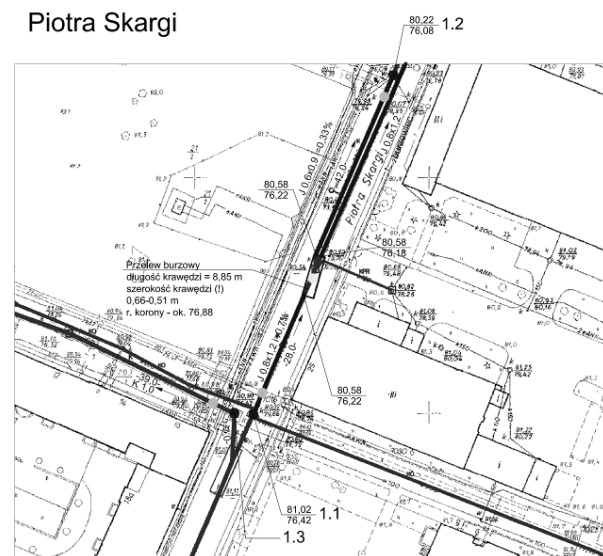
Wybór lokalizacji deszczomierzy był uwarunkowany możliwością wykorzystania obiektów PWiK Głogów. Po konsultacji dwa punkty pomiarowe zostały przemieszczone w miejsca, gdzie prawdopodobieństwo dostępu osób niepowołanych zostanie zminimalizowane. Przewidziano montaż deszczomierzy wyposażonych w system grzewczy umożliwiający montaż całoroczny.

W przypadku przepływomierzy, w obecnej postaci system monitoringu został wyposażony w niezbędną minimalną ilość urządzeń pomiarowych. Najmniej korzystna sytuacja jest w przypadku przelewu PB-3 przy ulicy Poczdamskiej. Skomplikowany system kanałów dopływowych wymagający zainstalowania 4 dodatkowych urządzeń z uwagi na uwarunkowania finansowe nie zostanie opomiarowany. W miarę zdobywania doświadczeń oraz środków spoza budżetu PWiK planowana jest rozbudowa systemów pomiarowych przelewów burzowych oraz sukcesywne opomiarowanie wybranych zwartych zlewni na terenie całego miasta. Przewidziano zakup przepływomierzy profilujących umożliwiających szacowanie z wystarczającą dokładnością natężenia przepływu oraz profilu prędkości w kanale.

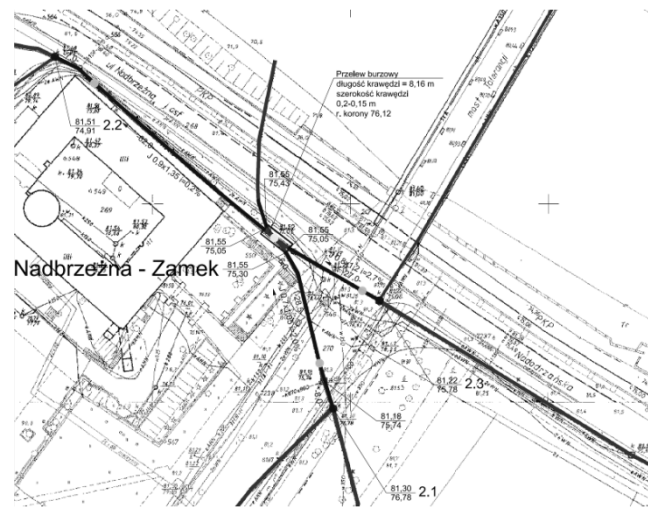


Rys. 3. Rozmieszczenie deszczomierzy na terenie miasta
Fig. 3. Locations of rain gauges in the city

Wszystkie przepływomierze, za wyjątkiem stanowiska pomiarowego na terenie oczyszczalni ścieków będą zasilane bateryjnie. Odczyt danych następować będzie za pośrednictwem kabla do szeregowej transmisji danych bezpośrednio do przenośnego komputera. Dedykowane, dołączone do przepływomierzy oprogramowanie umożliwi wstępną analizę uzyskanych wyników oraz uproszczoną analizę statystyczną zapisanych rezultatów.

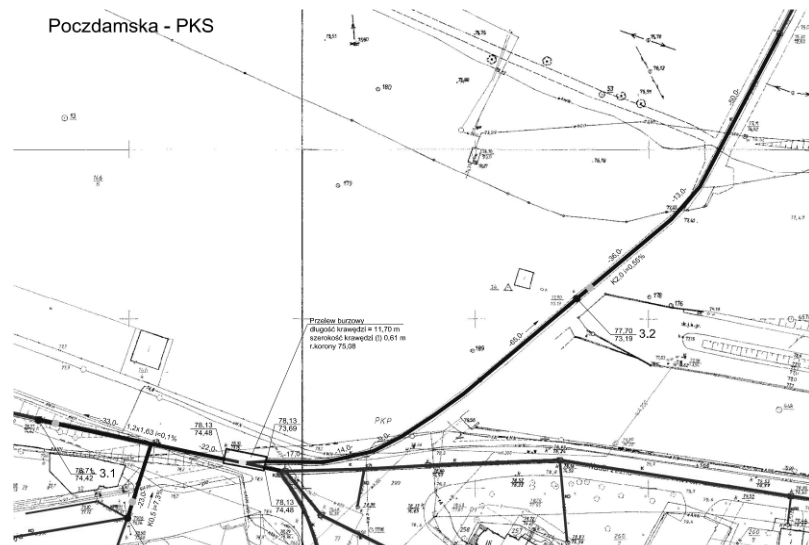


Rys. 4. Lokalizacja przepływomierzy – przelew burzowy PB-1
Fig. 4. Flow meters locations - overflow structure PB-1



Rys. 5. Lokalizacja przepływomierzy – przelew burzowy PB-2
Fig. 5. Flow meters locations - overflow structure PB-2

Niezależnie od pomiarów natężenia przepływu, każdy przelew burzowy zostanie wyposażony w niezależny pomiar napłynięcia na krawędzi przelewowej umożliwiającą rejestrację faktu wystąpienia odpływu burzowcem.



Rys. 6. Lokalizacja przepływomierzy – przelew burzowy PB-3
Fig. 6. Flow meters locations - overflow structure PB-3

Przewidywanymi rezultatami badań są:

- uzyskanie wyników pomiarów deszczomierzowych;
- określenie kierunków i prędkości przemieszczania się opadu w stosunku do zlewni;
- wykazanie istnienia znaczącej „obszarowości” deszczu, tzn. możliwości objęcia zjawiskiem atmosferycznym tylko części miasta;
- określenie zależności między opadem o dopływem do przelewów burzowych;
- określenie wpływu „obszarowości” na warunki pracy przelewów;
- uzyskanie wyników pomiarów natężenia przepływu w kanałach przylegających do komory przelewowej;
- uzyskanie danych do opracowania uproszczonego modelu symulacyjnego wybranych fragmentów sieci, umożliwiającego szacowanie częstotliwości działania przelewów na podstawie danych meteorologicznych, po zakończeniu badań natężenia przepływu;
- uzyskanie danych umożliwiających kalibrację i weryfikację modelu symulacyjnego;
- rejestracja częstotliwości działania przelewów;
- weryfikacja poprawności rozwiązania kanału odciążającego przed przelewem PB-1 przy ul. P. Skargi;
- wskazanie możliwości lub konieczności przebudowy przelewów w przypadku zbyt częstego występowania odpływów burzowych;
- wykazanie przydatności zakupionego sprzętu do rozbudowy systemu monitoringu sieci kanalizacyjnej m. Głogowa.

PODSUMOWANIE

W minionych kilkunastu latach wdrożono szereg zmian w sieci kanalizacyjnej miasta Głogowa. Część z nich miała znaczący wpływ na warunki pracy przelewów burzowych. Z układu wyeliminowano przelew PB-4 przed oczyszczalnią ścieków, włączając go w system zbiornika retencyjnego. Przelew PB-1 w ul. Piotra Skargi odciążono, przesyłając nadmiar ścieków do kanału dopływowego przelewu w ul. Poczdamskiej. Wdrożone modyfikacje bez wątpienia miały znaczący wpływ na warunki pracy systemu odprowadzania ścieków. PWiK w Głogowie rozpoczyna budowę systemu monitoringu sieci kanalizacyjnej od punktów bardzo ważnych. Określenie warunków w jakich pracują przelewy burzowe umożliwi podjęcie działań umożliwiających optymalizację wysokości krawędzi przelewowych oraz umożliwi opracowanie długofalowego planu przebudowy i zarządzania siecią kanalizacyjną.

LITERATURA

1. FIDALA-SZOPE M., SAWICKA-SIARKIEWICZ H. i KOCZYK A.: *Ochrona wód powierzchniowych przed zrzutami burzowymi z kanalizacji ogólnospławnej: poradnik*, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 1999
2. LEWICKI Z., NOWOGOŃSKI I., LECHÓW H., KACZMAREK J.: *Badania zmienności przepływu ścieków w kanalizacji m. Głogowa ze szczególnym uwzględnieniem odpływu ścieków deszczowych, pozwalające na właściwy dobór wielkości zbiornika retencyjnego*. Raport końcowy, Politechnika Zielonogórska, Zielona Góra 2000, s. 32-36
3. 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. z 2006 r. Nr 137, poz. 984 wraz z późniejszymi zmianami Dz.U. z 2009 r. Nr 27, poz. 169).

**OVERFLOW STRUCTURES – KEY ELEMENTS
OF SEWERAGE NETWORK IN GŁOGÓW***S u m m a r y*

The character of overflow structures located in sewage system in the city Głogów was presented. Modifications initiated in system, connected with overflow structures were shown. Principles of research project enabling analysis of hydraulic conditions in overflow structures and rainfall-runoff phenomena analysis were presented.

Key words: overflow structures, sewage systems



**UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI
INSTYTUT INŻYNIERII ŚRODOWISKA**

ZAPRASZA DO PODJĘCIA STUDIÓW

**NA KIERUNKU INŻYNIERIA ŚRODOWISKA
ZE SPECJALNOŚCIAMI: SYSTEMY OCHRONY ŚRODOWISKA,
URZĄDZENIA SANITARNE, ZAOPATRZENIE W WODĘ,
UNIESZKODLIWIANIE ŚCIEKÓW I ODPADÓW**

Studia pierwszego stopnia **inżynierskie** odbywają się w formie studiów stacjonarnych (3,5-letnie) i niestacjonarnych (4-letnie).

Studia drugiego stopnia **magisterskie** odbywają się w formie studiów stacjonarnych (1,5-roczone) i niestacjonarnych (2-letnie).

Studia trzeciego stopnia **doktoranckie** odbywają się w formie studiów stacjonarnych (4-letnie).

Informacje o kierunku i specjalnościach znajdziecie Państwo na stronie:
http://www.wils.uz.zgora.pl/oferta_dydaktyczna.html#dwa

Dziekanat WILiŚ (pok. 101 i 102, bud. A-8) czynny: wtorek, środa,
czwartek, piątek - w godzinach 10-13,
sobota (w czasie zjazdów WILiŚ): w godzinach 8-12

Informacje na temat rekrutacji:
<http://rekrutacja.uz.zgora.pl/index.php?akt>

Strona internetowa Wydziału Inżynierii Lądowej i Środowiska:
<http://www.wils.uz.zgora.pl/index.html>

Strona internetowa Instytutu Inżynierii Środowiska:
<http://www.iis.uz.zgora.pl/>



**UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI
INSTYTUT INŻYNIERII ŚRODOWISKA**

**ZAPRASZA
DO WSPÓŁPRACY**

Oferujemy wykonanie:

- **ocen oddziaływania na środowisko i raportów środowiskowych, na rzecz opracowań środowiskowych i dokumentacji planowania przestrzennego;**
- **opracowań ekofizjograficznych na inne cele niż wyżej podane;**
- **projektów koncepcyjnych i wykonawczych rekultywacji terenów zdegradowanych;**
- **dokumentacji geologiczno-inżynierskich;**
- **operatów wodno-prawnych;**
- **badań właściwości wód powierzchniowych i podziemnych, w tym przeznaczonych do spożycia;**
- **badań ścieków komunalnych i przemysłowych, osadów ściekowych i odpadów;**
- **badań gleb i gruntów wraz z podaniem zaleceń uprawowych i rekultywacyjnych.**