POLITECHNIKA POZNAŃSKA
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
INSTYTUT CHEMII I ELEKTROCHEMII TECHNICZNEJ

Daniel Kopiec

Wpływ modernizacji oczyszczalni ścieków na efektywność usuwania niejonowych związków powierzchniowo czynnych na przykładzie Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Błoniu

Rozprawa doktorska
przedstawiona Radzie Wydziału
Technologii Chemicznej
Politechniki Poznańskiej

Promotor:
prof. dr hab. inż. Zenon Łukaszewski

Poznań 2015

Panu prof. dr hab. inż. Zenonowi Łukaszewskiemu
za poświęcony czas, cenne uwagi oraz
zaufanie, jakim obdarzył mnie podczas realizacji pracy,
składam serdeczne podziękowania.

Serdecznie dziękuję także wszystkim tym, których
pomoc umożliwiła realizację tej pracy,
w szczególności
mgr inż. Robertowi Rydlichowskiemu
za ich pomoc w prowadzeniu badań.

Spis treści

1.	Wstęp	8
2.	Cel pracy	10
3.	Przegląd literaturowy	11
3.1	Podstawowe informacje o związkach powierzchniowo czynnych	11
3.2	Klasyfikacja surfaktantów	13
3.2.1	Surfaktanty kationowe	14
3.2.2	Surfaktanty anionowe	15
3.2.3.	Surfaktanty amfoteryczne	16
3.2.4	Surfaktanty niejonowe	17
3.2.4.1	Oksyetylenowane alkohole	19
3.2.4.2	Oksyetylenowane kwasy tłuszczowe	19
3.2.4.3	Oksyetylenowane alkilofenole	20
3.3	Biodegradacja – proces naturalnego oczyszczania	21
3.3.1	Biodegradacja łańcucha alkilowego – mechanizmy	23
3.3.1.1	α-utlenianie	23
3.3.1.2	β-utlenianie	23
3.3.1.3	ω-utlenianie	24
3.3.2	Biodegradacja pierścienia aromatycznego – mechanizm	26
3.3.3	Biodegradacja łańcucha oxyetylenowego - mechanizm	26
3.3.4	Biodegradacja polioksyetylenowanych alkilofenoli	27
3.4	Metody badania biodegradacji – testy	28
3.5	Wybrane metody oznaczania surfaktantów niejonowych i ich metabolitów	33
3.5.1	Metoda BiAS	33

3.5.2 Pośrednia metoda tensammetryczna..... 35
3.5.3 Metoda BiAS-ITM..... 36
3.5.4 Oznaczanie metabolitów – PEG..... 38
3.5.5 Metody chromatograficzne HPLC..... 38
3.5.6 Metody chromatograficzne LC-MS..... 39
4. Systemy Oczyszczania Ścieków..... 40
4.1 Charakterystyka ścieków..... 40
4.1.1 Rodzaje ścieków..... 40
4.1.2 Właściwości ścieków..... 41
4.2 Oczyszczanie mechaniczne ścieków..... 43
4.2.1 Osadniki wstępne..... 43
4.3 Biologiczne oczyszczanie ścieków metodą osadu czynnego..... 45
4.3.1 Parametry osadu czynnego..... 46
4.3.2 Rodzaje reaktorów z osadem czynnym..... 50
4.4 Procesy stosowane w biologicznym oczyszczaniu ścieków..... 54
4.4.1 Usuwanie związków azotu..... 54
4.4.1.1 Amonifikacja..... 54
4.4.1.2 Nitryfikacja..... 55
4.4.1.3 Denitryfikacja..... 56
4.4.2 Systemy usuwania azotu..... 57
4.4.3 Procesy usuwania fosforu ze ścieków..... 59
4.4.3.1 Zasady biologicznego usuwania związków fosforu ze ścieków..... 59
4.4.3.2 Systemy biologicznego usuwania związków fosforu..... 61
4.4.3.3 Chemiczne usuwanie fosforu..... 64

5.	Część doświadczalna	66
5.1	Aparatura i sprzęt laboratoryjny	66
5.2	Odczynniki i roztwory	68
5.3	Typowe procedury analityczne	68
5.3.1	Wykonanie krzywych kalibracyjnych dla niejonowych surfaktantów przy użyciu metody ITM	68
5.3.2	Wykonanie krzywych kalibracyjnych dla niejonowych surfaktantów przy użyciu metody ITM z adsorpcyjnym zatężaniem	70
5.3.3	Separacja surfaktantów niejonowych za pomocą kapilary politetrafluoroetylenowej	72
5.3.4	Pomiar HPLC-MS	73
5.3.5	Pobór próbek środowiskowych	73
6.	Miejska Oczyszczalnia Ścieków w Błoniu przed i po modernizacji	74
6.1	Charakterystyka techniczna obiektów oczyszczalni ścieków	74
6.1.1	Punkt zlewny ścieków dowożonych	74
6.1.2	Pompownia główna ścieków	74
6.1.3	Piaskownik	75
6.1.4	Osadnik wstępny	75
6.1.5	Zagęszczacz grawitacyjny osadu wstępnego i zbiornik retencyjny	76
6.1.6	Reaktory biologiczne	76
6.1.7	Osadniki wtórne	78
6.1.8	Pompownia osadu czynnego	78
6.1.9	Odbiornik ścieków	78
6.1.10	Stanowisko koagulantu – PIX	78

6.1.11	Zbiornik ścieków oczyszczonych.....	78
6.2.	Charakterystyka techniczna obiektów oczyszczalni ścieków – ciąg osadowy.....	79
6.2.1	Zagęszczacz grawitacyjny osadu wstępnego.....	79
6.2.2	Pompownia osadu czynnego.....	79
6.2.3	Wydzielone komory fermentacyjne.....	79
6.2.4	Instalacja biogazu.....	80
6.2.5	Zbiornik pośredni osadu po fermentacji.....	80
6.2.6	Stacja odwadniania i higienizacji osadu.....	80
6.2.7	Wiata na osad odwodniony.....	80
6.2.8	Poletka osadowe.....	80
7.	Wyniki.....	81
7.1	Zestawienie wyników.....	81
7.2	Identyfikacja NS w ściekach surowych i oczyszczonych.....	101
8.	Dyskusja wyników.....	106
8.1	Identyfikacja NS.....	106
8.2	Efektywność usuwania NS w oczyszczalni ścieków przed i po modernizacji.....	109
8.3	Czynniki istotne z punktu widzenia biodegradacji NS obecnych w ściekach.....	112
9.	Wnioski.....	119
10.	Streszczenie.....	120
11.	Literatura.....	122
12.	Załączniki.....	128
12.1	Schemat Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Błoniu przed modernizacją.....	128

modernizacją.....

12.2 Schemat Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Błoniu po modernizacji zakończonej w 2004 roku..... 130

13. Wykaz symboli i skrótów zamieszczonych w pracy..... 133

1. Wstęp

Ogólnym celem oczyszczania ścieków jest ochrona środowiska, w tym przede wszystkim ochrona wód powierzchniowych i podziemnych. Bezpośrednim celem oczyszczania ścieków jest taka zmiana składu i właściwości ścieków, aby ich odprowadzanie do odbiornika nie naruszyło w nim naturalnej równowagi biologicznej i nie było przeszkodą do dalszego wykorzystania wód. Cel ten jest realizowany poprzez budowę oczyszczalni ścieków.

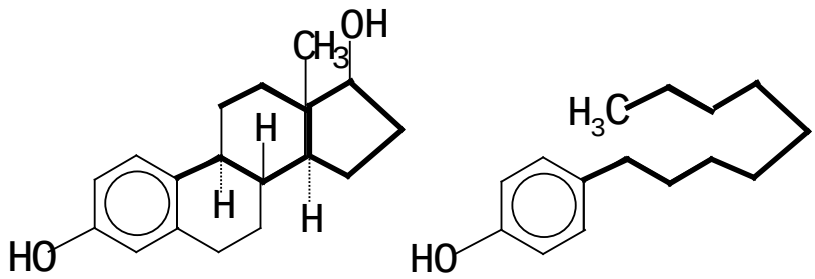
Systemy oczyszczania ścieków wdrażane obecnie do praktyki, muszą sprostać coraz ostrzejszym wymogom jakościowym, a w szczególności wymogom usuwania azotu i fosforu. Złożoność procesowa oczyszczalni usuwających biogeny, jest nieporównanie większa od klasycznych oczyszczalni ścieków. Cechy charakterystyczne to rozbudowane układy reaktorów, złożone systemy recyrkulacji, wspomaganie procesów biologicznych chemicznymi oraz silna zależność efektów oczyszczania od zmieniających się proporcji zanieczyszczeń w ściekach (C:N:P) i utrzymywanie zmiennych procesowych w wąskim zakresie wartości optymalnych.

Niezależnie od tego, wiele aspektów procesów biologicznego oczyszczania ścieków z usuwaniem biogenów nie jest zbadane, a w odniesieniu do innych występują różnice poglądów. Dlatego niezmiernie ważne z naukowego punktu widzenia są kolejne próby praktycznej weryfikacji danych w różnych specyficznych warunkach prowadzenia procesu [1].

Jedną z największych grup substancji syntetycznych wprowadzanych do środowiska przyrodniczego stanowią substancje powierzchniowo czynne (SPC). Największe ilości detergentów znajdują się w wodach powierzchniowych i w glebach. Syntetyczne środki powierzchniowo czynne trafiają do środowiska przede wszystkim wraz ze ściekami i osadami ściekowymi. Toksyczność surfaktantów jest stosunkowo

niska, jednak niebezpieczne jest długoterminowe oddziaływanie niewielkich stężeń SPC i produktów ich degradacji. Możliwa jest również ich bioakumulacja i toksyczność wtórna [2].

Obecnie główną grupą produkowanych etoksylatów są oksyetylenowane alkohole. Bazę surowcową do ich produkcji stanowią tłuszcze zarówno pochodzenia roślinnego (dominującym składnikiem są związki posiadające alkil C12) jak i zwierzęcego (dominującym składnikiem są związki posiadające alkil C16-C18) oraz alkohole otrzymywane na drodze syntezy oxo (dominującym składnikiem są związki posiadające alkil C11-C14). Ponadto produkuje się jeszcze oksyetylenowe alkilofenole (APE). APE znalazły wszechstronne zastosowanie w układach detergentowych, tworzywach, środkach stosowanych w rolnictwie oraz powłokach. APE wykorzystuje się również do produkcji uniwersalnych koncentratów pigmentowych – wodnych układów stosowanych do barwienia zarówno farb wodorozcieńczalnych, jak i rozpuszczalnikowych. Jednak od czasu wejścia Polski do Unii Europejskiej stosowanie alkilofenoli oksyetylenowanych (zwłaszcza nonylofenolu oksyetylenowanego (NPE)) jest ograniczone, głównie ze względu na niebezpieczeństwo zanieczyszczenia wody nonylofenolem, który jest produktem rozpadu NPE. Struktura chemiczna nonylofenolu jest podobna do żeńskiego hormonu 17,β-estradiolu. Z tego powodu obecność w wodach tego związku wywiera wpływ na cykl reprodukcyjny ryb oraz ssaków. Nawet niskie stężenie nonylofenolu jest toksyczne dla środowiska wodnego. [3]



Rys. 1. *Porównanie struktury chemicznej 17,β-estradiolu i nonylofenolu*

2. Cel pracy

Dane zgromadzone na temat biodegradacji niejonowych związków powierzchniowo czynnych zostały uzyskane prawie wyłącznie w trakcie badań prowadzonych w warunkach laboratoryjnych. W laboratoriach testy biodegradacji prowadzone są w warunkach ściśle określonych. Parametry pracy układów doświadczalnych zazwyczaj nie odpowiadają rzeczywistym warunkom panującym na obiektach oczyszczalni ścieków. Zarządzający oczyszczalnią w pierwszej kolejności będzie dążył do utrzymania wymaganej prawem jakości ścieków oczyszczonych a dopiero w drugiej zastanawiał się nad spełnieniem warunków odpowiednich do redukcji stężenia niejonowych surfaktantów. **Podstawowym celem rozprawy było ustalenie wpływu rekonstrukcji oczyszczalni oraz wybranych parametrów procesu oczyszczania ścieków na stopień redukcji NS (niejonowe surfaktanty) na przykładzie Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Błoniu.** Wykorzystano proces rozbudowy i modernizacji oczyszczalni dla sprawdzenia przebiegu biodegradacji w różnych sytuacjach, które podczas normalnej eksploatacji mogą być trudne do osiągnięcia. Oznaczenia zawartości niejonowych surfaktantów w ściekach wykonano pośrednią techniką tensammetryczną (ITM). Metoda ITM jest obecnie jedną z najlepszych w analizie zawartości oksyetylatów w środowiskowych próbkach wody. Badania ilościowe uzupełniono badaniami jakościowymi, w celu identyfikacji poszczególnych etoksylatów w surowych i oczyszczonych ściekach. Badania te przeprowadzono techniką łączoną chromatografii cieczowej współpracującą z spektrometrem mas jako detektorem.

3. Przegląd literaturowy

3.1. Podstawowe informacje o związkach powierzchniowo czynnych

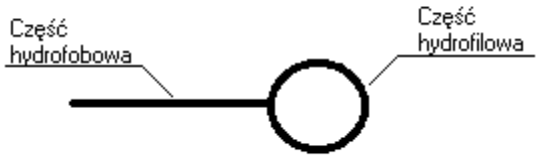
Związki powierzchniowo czynne, znane również pod nazwą detergenty lub surfaktanty (ang.), to grupa związków chemicznych posiadająca wspólną jakość - zmieniają własności powierzchniowe cieczy, w której są rozpuszczone. Takie zachowanie umożliwia im specyficzna budowa cząsteczki, będącej podstawowym elementem budowy substancji należących do grupy związków powierzchniowo czynnych. Cząsteczka taka składa się z dwóch grup: hydrofilowej i hydrofobowej. Część hydrofilowa wykazuje powinowactwo do cieczy polarnych. Tworzona jest przez:

-grupy kwasowe [np. grupa karboksylowa (-COOH), siarczanowa (-OSO_3H), sulfonowa (-SO_3H)]

- grupy zasadowe [np. grupa aminowa pierwszorzędowa (-NH_2), drugorzędowa (=NH), trzeciorzędowa (N), czwartorzędowa (N^+), grupa pirydynowa ($C_5H_5N^+$)]

- obojętne fragmenty [łańcuch oksyetylenowy, oksypropylenowany lub grupy hydroksylowe].

Część hydrofobowa wykazuje powinowactwo do cieczy niepolarnych. Tworzy ją łańcuch węglowy C_{12}-C_{18}. Może być prosty lub rozgałęziony (w przypadku kwasów tłuszczowych i tłuszczów naturalnych, a także ich pochodnych). Stopień rozgałęzienia jest bardzo istotny z punktu widzenia ochrony środowiska [4].



Rys. 2. *Budowa cząsteczki surfaktanta*

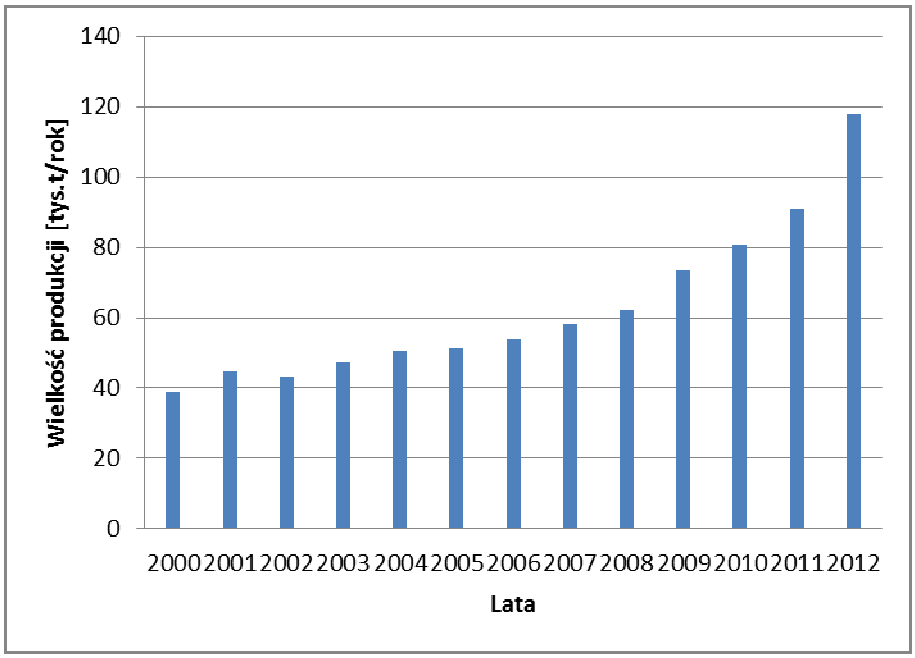
Asymetryczna budowa cząsteczki i stosunek pomiędzy własnościami hydrofobowymi i hydrofilowymi decydują o tym, że środki powierzchniowo czynne gromadzą się na granicy podziału faz. Części hydrofilowa i hydrofobowa oddziałują tylko z fazami do których mają powinowactwo (np. odpowiednio woda-olej) [5].

Właściwości wytworzonej w ten sposób warstwy adsorpcyjnej decydują o działaniu surfaktanta jako środka piorącego, emulgatora lub zwilżacza. Dzięki tym właściwościom znaczenie surfaktantów znacznie wzrosło. Przemysł spożywczy, farb i lakierów, włókienniczy, górniczy, naftowy, materiałów budowlanych, zastosowanie w farmacji i medycynie, czy wreszcie, jako detergenty w gospodarstwach domowych to tylko część obszarów, w których są te substancje stosowane [6].

Tak liczne i powszechne stosowanie środków powierzchniowo czynnych sprawia, że stają się one źródłem dużych ilości węgla wprowadzanego do środowiska. Powoduje to zachwianie równowagi biologicznej w wodach powierzchniowych dokąd w przeważającej części trafiają. Problemem najbliższej przyszłości jest opracowanie związków, których wpływ na środowisko będzie neutralny i które ulegały by szybkiej biodegradacji w środowisku naturalnym. Poszukuje się nowych efektywniejszych i przyjaznych środowisku naturalnemu surfaktantów, jednocześnie unowocześniając i wprowadzając nowe sposoby produkcji. Chociaż wiele nowych związków powierzchniowo czynnych otrzymano już na drodze syntezy, to jednak tylko sześć rodzajów używa się w świecie w dużych ilościach, stanowiąc około 60% całego rynku surfaktantów. W kolejności ich udziału na rynku (od największego) są to:

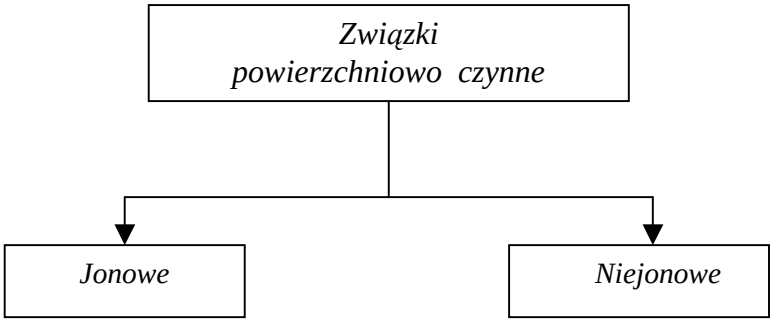
- mydło

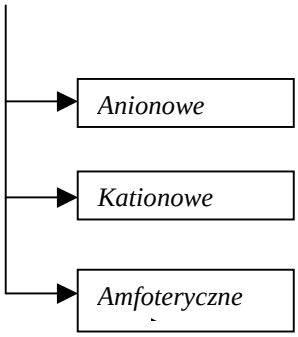
- prostołańcuchowy alkilobenzenosulfonian sodowy
- oksyetylenowane alkohole długołańcuchowe
- oksyetylenowane alkilofenole
- siarczanowane alkohole
- siarczany alkilopolioksyetylenowane



Rys. 3. *Produkcja związków powierzchniowoczynnych w Polsce wraz z mydłem i preparatami stosowanymi jako mydło [tys.t/rok] [7]*

3.2. Klasyfikacja surfaktantów

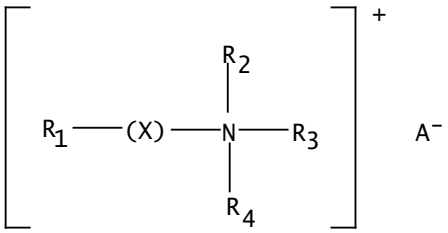




Rys. 4. *Podział związków powierzchniowo czynnych wynikający z różnic w budowie chemicznej grup hydrofobowych [8]*

3.2.1. Surfaktanty kationowe

Przeważająca część surfaktantów kationowych o zastosowaniu przemysłowym ma następującą budowę:



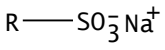
- R_1-oznacza długi rodnik hydrofobowy ;
- R_2, R_3-oznaczają krótki rodnik o 1 lub 2 atomach węgla lub atom wodoru w przypadku amin;
- R_4-wodór(sole amin) lub krótki rodnik alkilowy lub alkiloarylowy (sole czwartorzędowych zasad amoniowych);
- X-grupa polarna, która w pewnych związkach występuje jako łącznik między rodnikiem hydrofobowym i centralnym atomem azotu;
- A-anion (np. Cl^-)

W centrum cząsteczki znajduje się trzeciorzędowy lub czwartorzędowy atom azotu. Cząsteczki o takiej budowie ulegają dysocjacji na kation i anion. Powstający w ten

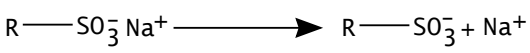
sposób kation wykazuje aktywność powierzchniową [9]. Jest to czwartorzędowy jon amonowy, łatwo rozpuszczalny w wodzie Znane są również surfaktanty kationowe nie zawierające czwartorzędowego atomu azotu. Należą do nich związki z trzeciorzędowym atomem siarki lub czwartorzędowym atomem fosforu. Jednak ich znaczenie jest dużo mniejsze niż związków zawierających czwartorzędowy atomu azotu. Wynika to z faktu, że trzeciorzędowy lub czwartorzędowy atom azotu nadaje dodatni ładunek reszcie hydrofobowej [10]. Dzięki czemu wykazuje ona aktywność powierzchniową. Cechy anionu w znacznie mniejszym stopniu wpływają na aktywność powierzchniową związków powierzchniowo czynnych o charakterze kationowym. Ważną cechą omawianej grupy surfaktantów jest ich działanie antyseptyczne a także brak negatywnego oddziaływania na organizm ludzki [11, 5].

3.2.2. Surfaktanty anionowe

Związki powierzchniowo czynne o charakterze anionowym, podobnie jak surfaktanty kationowe, posiadają grupę związków które dominują i przeważają w produkcji przemysłowej. Są to związki posiadające w swoim składzie łańcuch węglowodorowy, grupy powodujące rozpuszczalność oraz najczęściej jednowartościowe kationy np:



Związek tego typu dysocjuje na anion węglowodorowy z jedną lub wieloma grupami powodującymi rozpuszczalność i prosty nieduży kation.



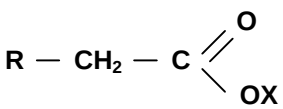
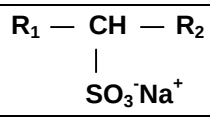
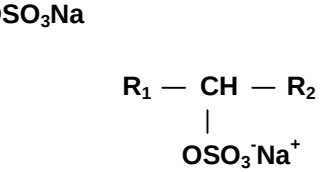
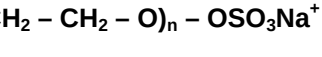
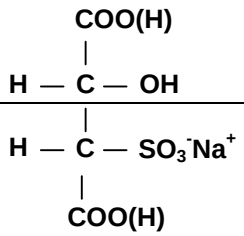
Grupy powodujące rozpuszczalność stosowane najczęściej:

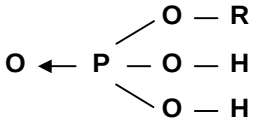
- $-SO_3^-$ (w sulfonianach)
- $-OSO_3^-$ (w siarczanach)

- -COO^- (w mydłach)

Inne grupy powodujące rozpuszczalność (np: nadtlenkowe) mogą zostać zastosowane jednak ich znaczenie przemysłowe jest znacznie mniejsze. Biorąc pod uwagę produkcję globalną związków powierzchniowo czynnych wyraźna przewaga surfaktantów anionowych nad kationowymi (około 60% na korzyść surfaktantów anionowych) wynika w dużej mierze z tego iż w skład omawianej grupy wchodzą tanie i popularne związki np: mydła [5, 12, 13].

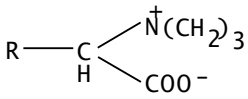
Tab. 1. *Wzory podstawowych surfaktantów anionowych.*

Lp.	***Grupa***	***Wzór***
1.	Mydła	 X – Na lub K
2.	Sulfoniany alkiloarylowe Alkilobenzenosulfoniany (LAS)	
3.	Sulfoniany alkilowe	
4.	Siarczany alkilowe pierwszorzędowe lub siarczany alkilowe drugorzędowe	
5.	Siarczanowane produkty polietoksylowane	
6.	Pochodne kwasów dikarboksylowych	

7.	Fosforany alkilowe	

3.2.3. Surfaktanty amfoteryczne

Związki powierzchniowo czynne o charakterze amfoterycznym posiadają w swojej cząsteczce ładunki elektryczne dodatnie i ujemne. Są one umieszczone na tym samym łańcuchu węglowodorowym. W roztworach omawianej grupy związków znajdują się oprócz postaci częściowo zdysocjowanych (R^+ i ^-R) także bipolarne jony obojnacze $^-R^+$. W skutek czego roztwory środków amfoterycznych mogą mieć charakter słabo kationowy, słabo anionowy a także niekiedy obojętne [9, 14]. Budowa cząsteczki związku amfoterycznego na przykładzie betainy:



Najwcześniej znanymi związkami z tej grupy były polipeptydy z grupami -CO-NH- oraz -COO. Stosowane były do ochrony włókien zwierzęcych w procesie farbowania. Udział związków powierzchniowo czynnych o budowie amfoterycznej w ogólnej produkcji przemysłowej jest bardzo mały.

3.2.4. Surfaktanty niejonowe

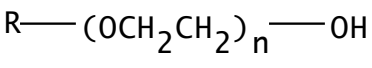
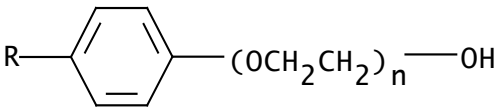
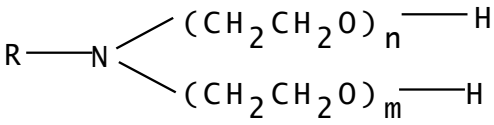
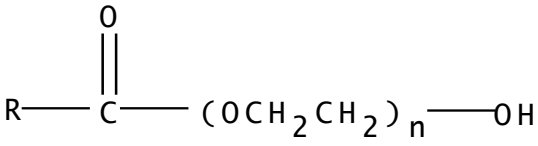
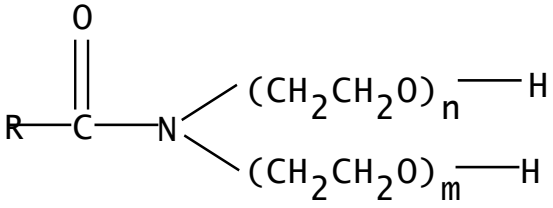
Mając na uwadze największe znaczenie anionowych związków powierzchniowo czynnych w produkcji przemysłowej należy rozważyć fakt wzrastającego znaczenia surfaktantów niejonowych. Związki te w roztworach nie dysocjują na jony. W przeważającej ilości są to produkty reakcji alkoholi z tlenkiem etylenu, tj. oksyetylenowane alkohole tłuszczowe C_{12}-C_{18} (FAE) lub oksyetylenowane alkilofenole C_8-C_{12} (APE) [9][15]. Rozpuszczalność surfaktantów niejonowych (SN) zależy od ilości

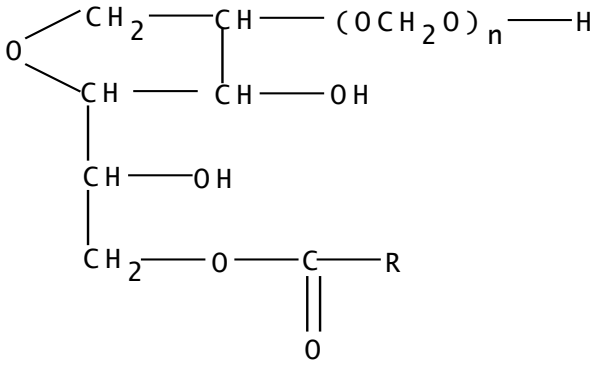
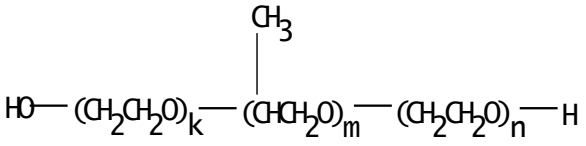
grup polarnych (eterowych, hydroksylowych) obecnych w cząsteczce związku.

Rozpatrując zachowanie surfaktantów niejonowych w roztworach wodnych można podzielić je na:

- rozpuszczalne,
- ulegające dyspersji o zbyt słabych własnościach hydrofilowych, aby zapewnić rozpuszczanie w wodzie,
- nie ulegające dyspersji, nierozpuszczalne w wodzie, a większości przypadków rozpuszczalne w tłuszczach [4].

Tab. 2. *Wzory podstawowych grup surfaktantów niejonowych [16]*

Grupa	Wzór
Oksyetylenowane alkohole	
Oksyetylenowane alkilofenole	
Oksyetylenowane aminy	
Oksyetylenowane kwasy tłuszczowe	
Oksyetylenowane amidy kwasów karboksylowych	

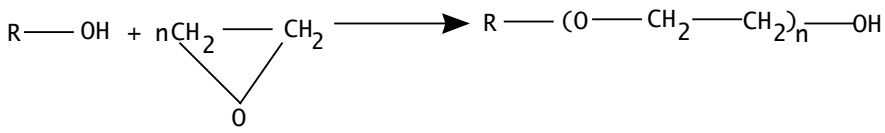
Oksyetylenowane niepełne estry alkoholi wielowodorotlenowych np. Sorbitu	
Kopolimery blokowe politlenków alkilowych	

R - łańcuch alkilowy C_{10} - C_{22} k, m., n - ilość grup oksyetylowych

Znaczenie surfaktantów niejonowych wzrasta ponieważ można je łatwo wprowadzić do płynów piorących, lepiej radzą sobie z zawartymi w twardej wodzie jonami, lepiej piorą syntetyki i wyroby z włókien mieszanych z zabrudzeń oleistych niż surfaktanty anionowe i powodują znacznie mniejsze pienienie. Nadają się szczególnie do proszków skoncentrowanych. Ich właściwości fizykochemiczne i użytkowe można modyfikować w taki sposób, aby nadawały się do prania w niższych temperaturach. Dodatkową zaletą jest możliwość łączenia ich w kompozycje z surfaktantami anionowymi, kationowymi lub amfoterycznymi [15]. Oksyetylenowane alkilofenole, alkohole i oksyetylenowane kwasy tłuszczowe mają największy udział w produkcji środków niejonowych. Reakcja polioksyetylenowania (dla związków zawierających grupę wodorotlenową) przebiega zgodnie z reakcją podstawienia nukleofilowego SN_2 [4, 17].

3.2.4.1. Oksyetylenowane alkohole

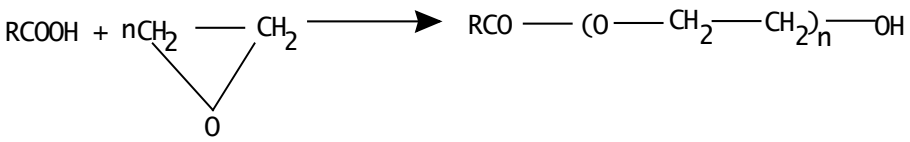
Przyłączenie tlenku etylenu do alkoholu:



Wzrost ilości tlenku etylenu w cząsteczce zwiększa rozpuszczalność w wodzie.

3.2.4.2. Oksyetylenowane kwasy tłuszczowe

Przyłączenie tlenku etylenu do kwasu tłuszczowego:

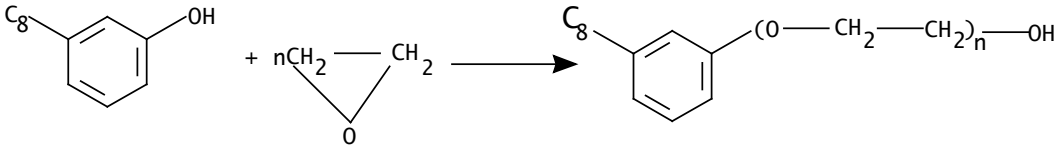


Oksyetylowane kwasy tłuszczowe są podatne na hydrolizę co w znacznym stopniu ogranicza ich trwałość.

3.2.4.3. Oksyetylenowane alkilofenole

Większość oksyetylatów nie ma silnej grupy chromoforowej, która umożliwia szersze zastosowanie w ich analityce metod spektrofotometrycznych w zakresie widzialnym lub w nadfiolecie. Wyjątek stanowią tutaj oksyetylenowane alkilofenole, zawierające pierścień benzenowy [16]. W przypadku Tritonu pierścień benzenowy daje sygnał w UV.

Przyłączenie tlenku etylenu do alkilofenolu:



Polioksyetylenowane alkilofenole zajęły ważną pozycję na polu niejonowych surfaktantów w połowie lat czterdziestych minionego stulecia. Jakkolwiek już przed 1940 rokiem wynikiem intensywnych badań prowadzonych dla przemysłu tekstylnego, a w późniejszym okresie także dla zastosowania olejów i tłuszczów jako chemikaliów było przeprowadzenie reakcji tlenku etylenu z alkilofenolem. Produkty reakcji otrzymano jednocześnie w Niemczech i Stanach Zjednoczonych i były rozprowadzane na rynku pod nazwą IGEPAL 2. Dodatek tlenku etylenu do alkilofenolu pozwala na otrzymanie produktu o szerokim zakresie rozpuszczalności. W miarę przybywania grup etylenowych wzrasta rozpuszczalność związku. Początkowo do produkcji używano tylko alkilofenolu rozgałęzionego jednak później zaczęto również stosować alkilofenole liniowe [18]**.**

3.3. Biodegradacja – proces naturalnego oczyszczania

Wzrastająca z roku na rok produkcja związków powierzchniowo czynnych pociąga za sobą systematyczny wzrost zawartości tych związków w wodach powierzchniowych. Ilość detergentów wprowadzana do środowiska zależy od trzech czynników:

- wielkości strumienia produkcji
- wielkości zasobów wodnych środowiska
- szybkości biodegradacji

Tab. 3. *Roczne ładunki zanieczyszczeń w odniesieniu do 1 mieszkańca [19]*

Kraj	Detergenty [kg]
Dania	0,8-1,2

Brazylia	0,5-1,0
Egipt	0,3-0,5
Niemcy	0,7-0,1
Włochy	0,5-1,0
Szwecja	0,7-1,0
Turcja	0,3-0,5
USA	0,8-1,2

Biodegradacja to procesu rozkładu związków organicznych na związki prostsze a ostatecznie nieorganiczne zachodzący pod wpływem oddziaływania mikroorganizmów. W zależności od poziomu zanieczyszczenia wód związkami organicznymi w różnym stopniu przebiegają procesy mineralizacji tych zanieczyszczeń [20].

W procesach biologicznego oczyszczania ścieków wykorzystuje się drobnoustroje, którym zawdzięczamy naturalne procesy oczyszczania w przyrodzie. Ich procesy życiowe mogą przebiegać w dwóch różnych kierunkach. W kierunku utleniania (wiązania z tlenem) lub redukcji (odłączenia tlenu). Istotną rolę w tych procesach odgrywają bakterie tlenowe (aerobowe), które rozwijają się tylko w obecności wolnego tlenu z powietrza atmosferycznego lub rozpuszczonego w wodzie. Gdy tlenu zabraknie bakterie aerobowe ustępują miejsca anaerobowym (beztlenowym, gnilnym), którym do procesów życiowych wystarcza tlen związany np: w azotanach, siarczanach [21].

Szybkość rozkładu substancji zależy od tego czy w biomasie znajdują się w odpowiednim stężeniu wszystkie enzymy właściwe dla danego sposobu przemiany materii. Dla każdego kroku w łańcuchu reakcji konieczny jest odpowiedni enzym.
W przypadku gdy brakuje któregoś z enzymów lub występuje on w niedostatecznej ilości to substancja nie ulega rozkładowi lub proces ten przebiega bardzo powoli [22]. Enzym jest białkiem o właściwościach katalitycznych. Proces wiązania substratu przez enzym (w uproszczeniu) tłumaczy zasada zamka i klucza. Zakłada ona, że enzym ma określone miejsce (centrum wiążące substrat, centrum aktywne lub centrum katalityczne), które pod względem rozmiaru, kształtu i właściwości chemicznych jest komplementarne z

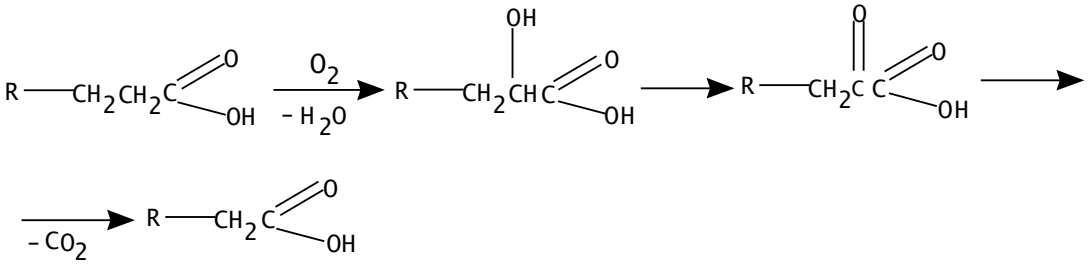
cząsteczką substratu. Substrat pasuje więc do tego miejsca jak klucz do zamka. Zasada ta tłumaczy, dlaczego tylko jeden określony związek, lub ograniczona liczba jego analogów, może być wiązana przez dany enzym i stanowić jego substrat [23].

Mikroorganizmy zdolne do biodegradacji związków chemicznych obcych dla ich metabolizmu selekcjonuje się stosując te związki jako jedyne źródło węgla, azotu lub fosforu. Obecność ksenobiotyku umożliwia wyodrębnienie szczepów wyróżniających się zdolnością do syntezy niezbędnych enzymów, uczestniczących w jego degradacji lub przekształceniu. Po długim czasie oddziaływania ksenobiotyku może dochodzić do selekcji mutantów bardziej przystosowanych do nowego substratu, posiadających kompleks zmienionych enzymów. Jeżeli podawane ksenobiotyki nie mogą być wykorzystywane jako źródło węgla przez mikroorganizmy to konieczne jest podanie im łatwo przyswajalnego źródła węgla i energii [24].

3.3.1. Biodegradacja łańcucha alkilowego - mechanizmy

3.3.1.1. α-utlenianie

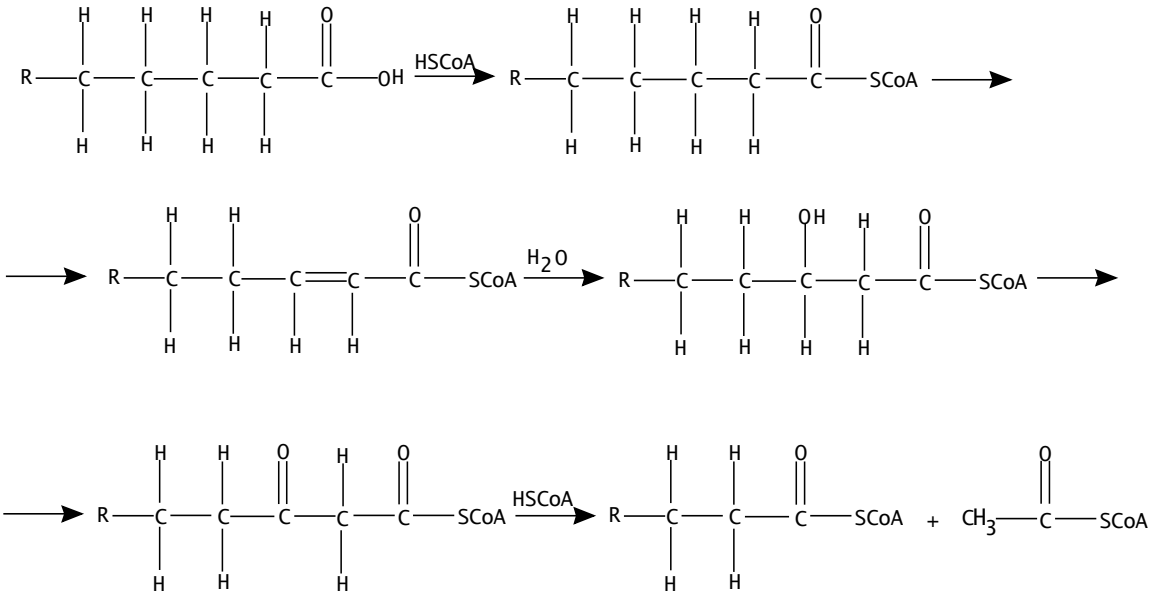
W procesie α-utleniania atom węgla jest utleniony do grupy ketonowej, łańcuch węglowy jest skracany przez dekarboksylację tlenową. Proces α-utleniania zachodzi w przypadku kiedy rozgałęzienie łańcucha uniemożliwia przebieg procesu β-utleniania (do atomu węgla β dołączony jest łańcuch alkilowy) [25].



Rys. 5. *Schemat α-utleniania*

3.3.1.2. β-utlenianie

Reakcję β-utleniania katalizuje koenzym A (HSCoA). Zmienia dwa węgle w łańcuchu kwasu tłuszczowego w grupę acetylową. Grupa acetylowa jest źródłem energii lub półproduktem w reakcjach syntezy zachodzących w komórkach [25] [26].

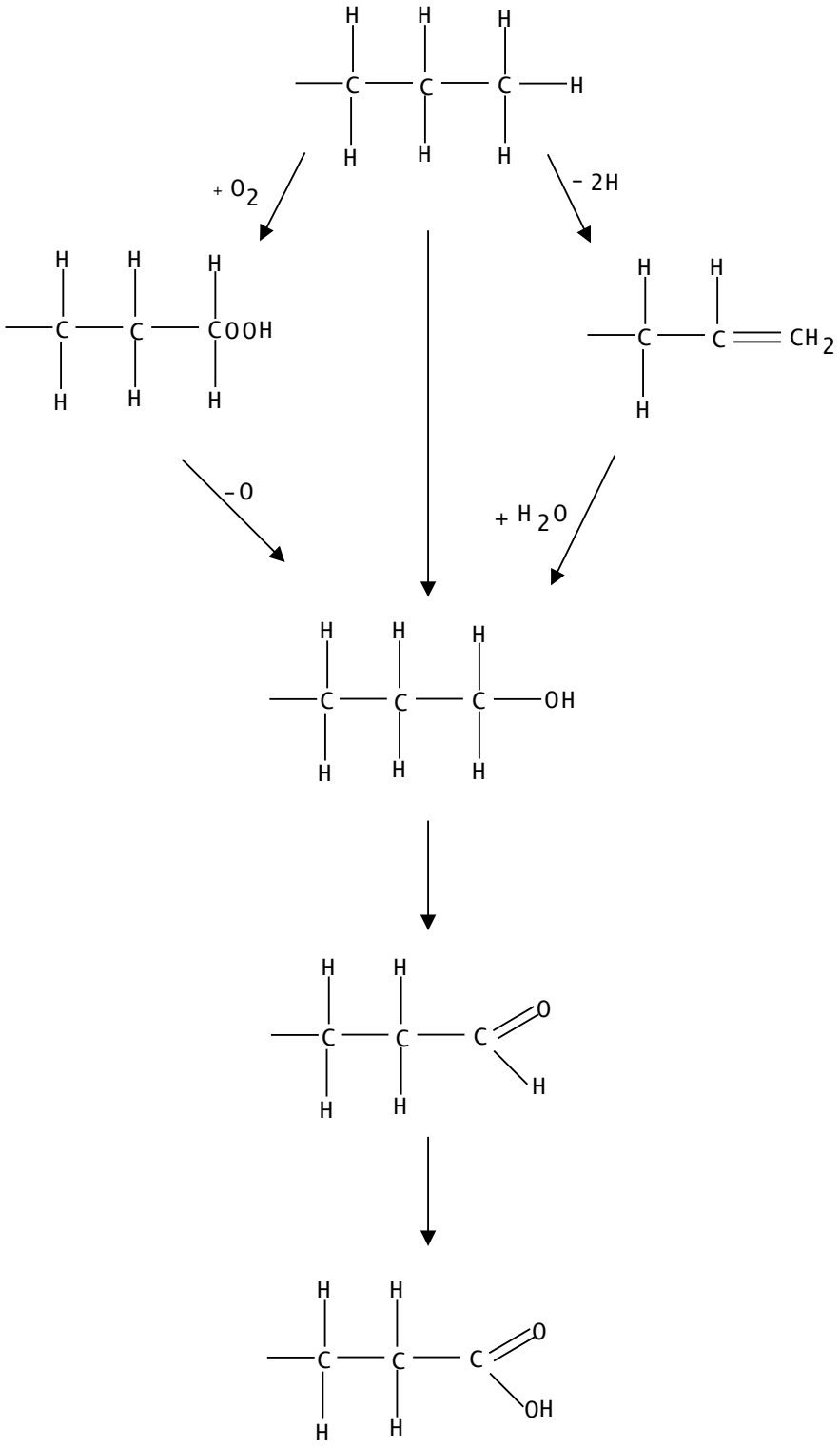


Rys. 6. *Schemat β-utleniania*

3.3.1.3. ω-utlenianie

Degradacja linowych węglowodorów przebiega w wyniku oddziaływania enzymu oksygenazy. W wyniku tego procesu zostają utlenione kolejne końcowe atomy

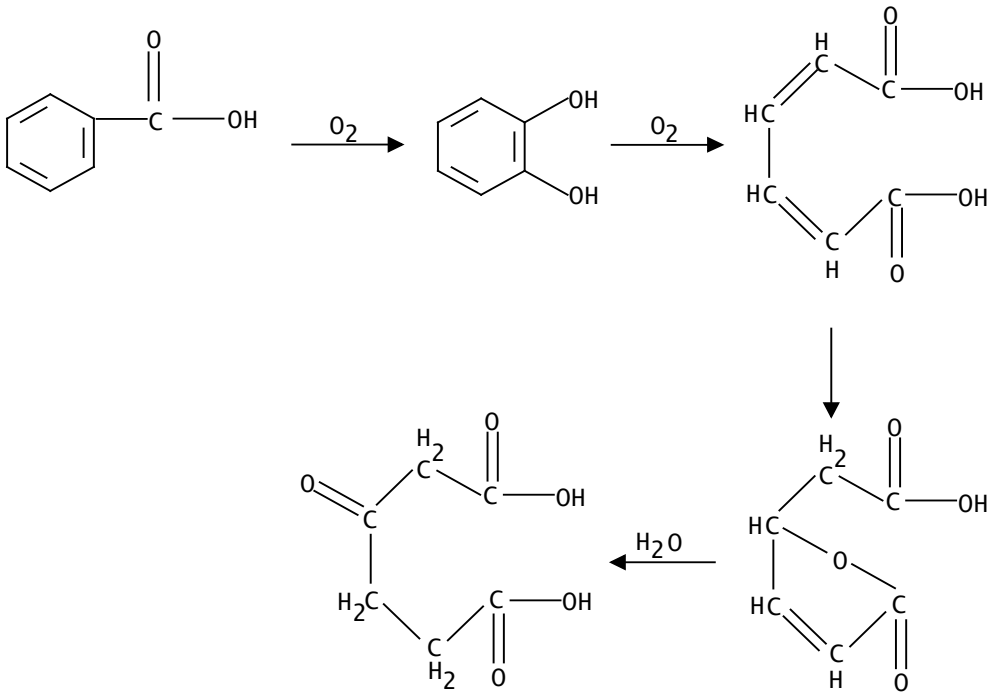
w łańcuchu. Produktami są aldehydy i kwasy karboksylowe (w efekcie końcowym CO_2) [25].


+ O2
– 2H
–O
+ H2O

Rys. 7. *Schemat ω-utleniania*

3.3.2. Biodegradacja pierścienia aromatycznego – mechanizm

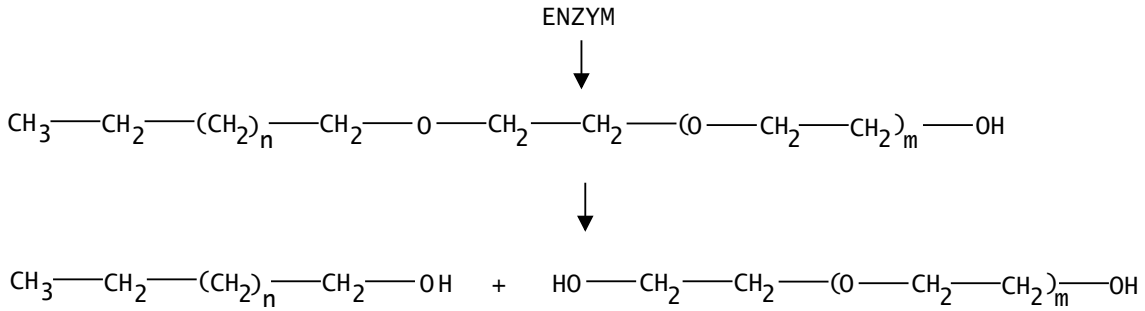
Jednym z produktów biodegradacji jest pierścień aromatyczny. Schemat utleniania alkilofenoli na przykładzie kwasu benzoesowego [18].



Rys. 8. *Schemat biodegradacji pierścienia aromatycznego*

3.3.3. Biodegradacja łańcucha etylenowego - mechanizm

W przypadku surfaktantów anionowych najbardziej prawdopodobnymi produktami bidegradacji są wolne alkohole i glikole polietylenowane. Produkty te powstają w wyniku reakcji centralnego rozszczepienia przeprowadzanej przez enzymy.



Rys. 9. *Mechanizm centralnego rozszczepienia*

Schick przedstawia wyniki badań Osbourn'a i Benedict'a. Badacze proponują degradację łańcucha etylenowego polioksetylenowanych surfaktantów przez bakterie lub enzymy powodujące hydrolizę. Jedna grupa etylenowa zostaje przekształcona w glikol etylenowy a łańcuch zawsze kończy się grupą hydroksylową. Jedynym produktem takiego mechanizmu biodegradacji powinien być glikol etylenowy, który ulegałby dalszej degradacji. Można przypuszczać, że mechanizm ten dotyczy również polioksyetylenowanych alkilofenoli [18, 27, 28, 29].

3.3.4. Biodegradacja polioksyetylenowanych alkilofenoli

Biodegradacja polioksyetylenowanych alkilofenoli pozostaje w ścisłej zależności od elementów budowy:

- długości łańcucha oksyetylenowanego - odporność na biodegradację wzrasta wraz ze stopniem rozgałęzienia i długością łańcucha etylenowego. Długi łańcuch w znacznym stopniu utrudnia procesy biodegradacji.

- długości i stopnia rozgałęzienia łańcucha hydrofobowego - związki z prostoliniowymi łańcuchami alkilowymi ulegają znacznie szybszej rozkładowi niż z łańcuchami rozgałęzionymi. Degradacja polioksyetylenowanych linowych alkilofenoli wzrasta wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego.

- miejsca i charakteru przyłączenia grupy hydrofobowej - biodegradacja przebiega najlepiej kiedy fenol jest przyłączony dokładnie na końcu łańcucha alkilowego. W porównaniu do polioksyetylenowanych alkoholi obecność grupy fenolowej wyraźnie obniża szybkość degradacji [18].

3.4. Metody badania biodegradacji - testy

Testy biodegradacji badanych związków przeprowadzane w warunkach laboratoryjnych są próbą odpowiedzi na pytania:
W jaki sposób przebiega ona w warunkach środowiska naturalnego ?

Jakie produkty powstaną w trakcie procesu ?

Jakie są optymalne warunki dla przebiegu rozkładu ?

W jakim stopniu badana przez nas substancja ulega degradacji ?

Testy stosowane do kontroli stopnia biodegradacji powinny odpowiadać warunkom naturalnym, możliwie najlepiej odtworzyć warunki występujące w ekosystemach [30]. Testy rozkładu biologicznego pod względem czułości dzielimy na:

- testy odsiewające (łatwość rozkładu)
- testy właściwe (rozkład właściwy)
- testy symulacyjne (rozkład w warunkach danego modelu) [31]

Stopień degradacji badanego związku zależy od rodzaju i stężenia związku, ilości osadu czynnego i aktywności osadu czynnego. Stężenie powinno być zbliżone do stężenia znajdującego się w środowisku naturalnym. Wzrost zawartości osadu powoduje zwiększenie ilości rozłożonej substancji w stosunku do mniejszych ilości osadu w tym samym czasie [22]. Aktywność osadu dostosuje się do długo trwałej zmiany obciążenia. Istotne jest dostosowanie biologicznej aktywności osadu czynnego do rodzaju warunków środowiskowych (np. temperatury, odczynu pH, proporcji substancji odżywczych, zawartości tlenu). Bakterie mogą rozwijać się tylko w ściśle określonym zakresie

temperatury (dla bakterii optimum +20 do + 30°C). Ten zakres warunkuje najlepszy wzrost, wpływa na zapotrzebowanie na pokarm, a także na skład enzymatyczny i chemiczny komórek. Na wzrost i rozmnażanie się mikroorganizmów silny wpływ wywiera stężenie jonów wodorowych (pH) środowiska. Większość bakterii rozwija się tylko przy pH 4 – 9. Optymalny dla większości bakterii wodnych odczyn mieści się w granicach od 6,5 do 8,5. Większe odchylenia od optymalnego stężenia jonów wodorowych pociąga za sobą zmiany fizjologiczne, a nierzadko również morfologiczne u mikroorganizmów. Substancje organiczne rozpuszczone w wodzie i tworzące w niej zawiesinę stanowią pożywienie dla heterotroficznych mikroorganizmów rozkładających substancje organiczne. Od stężenia tych substancji zależy w dużym stopniu wielkość i skład gatunkowy populacji bakteryjnych. Związki organiczne spełniają również dużą rolę jako czynniki pobudzające i hamujące [32].

Według Gilberta i Watsona testy biodegradacji dzielimy na trzy grupy [33].

- Testy zaniku (die-away)-gdzie badany składnik jest wyłącznym źródłem węgla organicznego.
- Testy zaniku (die-away)-gdzie obecne są dodatkowe źródła węgla.
- Testy dynamiczne w warunkach przepływowych z osadem czynnym, symulujące strumień i procesy biologicznej oczyszczalni ścieków.

Pierwsza grupa testów biodegradacyjnych opiera się na dodaniu badanego składnika do systemu zawierającego tylko sole nieorganiczne. Testy te należą do najbardziej elastycznych pod względem analitycznym. W analizie procesów metabolicznych stosuje się tutaj pomiar tlenu, przyrost CO_2 lub straty rozpuszczonego węgla organicznego.

Tab. 4. *Testy zaniku - bez dodatku organicznych środków pokarmowych*

Badana metoda	**Zaszczepka**	**Stężenie [ppm]**	**Warunki**	**Analiza**	**Poziom usuwania**
OECD screening	0,005% wyciek ścieków lub	5	19 dni; 25°C	MBAS	80%

	zawiesina gleby				
River water die-away	Woda rzeczna	1 ÷ 10	---	MBAS	---
Angielski test STCSD	Osad czynny suszony powietrzem, 30 mg/l	10	21 dni; 20°C	MBAS	90%

Tab. 4 c.d.

Badana metoda	**Zaszczepka**	**Stężenie [ppm]**	**Warunki**	**Analiza**	**Poziom usuwania**
Test zamkniętej butelki (nasycany O_2)	Zawiesina gleby lub wyciek	20	Do 30 dni	MBAS lub RWO, pobór O_2	---
Test zamkniętej butelki	Zawiesina gleby lub wyciek	2 ÷ 5	30 dni 20°C	Pobór O_2	---
Test produkcji CO_2	Aklimatyzowane ścieki. Metoda Bunch-Chambers.	20	Do 30 dni	Produkcja CO_2	---
Test Warburga	Aklimatyzowany osad czynny	50	Absorpcja CO_2	---	
Test Zahna i Wallensa	Aklimatyzowany osad czynny	400 (jako węgiel org.)		RWO	
Test Laboureura	Aklimatyzowana zaszczepka z zanieczyszczonej wody	25-160 (jako węgiel org.)			

W testach drugiej grupy bakterie dostarczane są z alternatywnym źródłem pokarmowym. Testy te w porównaniu z pierwszą grupą posiadają gorszą elastyczność

analityczną. Trzecia grupa testów obejmuje testy dynamiczne w warunkach przepływowych z osadem czynnym, które w mniejszym lub większym stopniu symulują biodegradację strumienia ścieków w oczyszczalniach biologicznych [31, 34]. Testy te charakteryzują się ciągłą obecnością strumienia ścieków i alternatywnych składników odżywczych (także ścieków syntetycznych czy ścieków pozbawionych detergentów dla badania stężenia surfaktantów). Kontrola wyników obejmuje badanie zawartości badanego związku, jak również zapotrzebowania na tlen i pomiar rozpuszczonego węgla organicznego [35, 36, 37, 38].

***Tab. 5**. Testy zaniku z obecnością innych składników pokarmowych*

Metoda testowa	**Zaszczepka**	**Stężenie [ppm]**	**Warunki**	**Analiza**	**Poziom usuwania**
Bunch – Chambers	10% ściek	20	Woda BZT_5*; 50 ppm ekstrakt	MBAS** lub CTAS***	---
Test kultury Francuskiej	Woda rzeczna wzbogacona w 300 ppm ekstraktu mięsa i 10 g/l peptonu, napowietrzana przez 2-4 dni	10 – dla NS i 20 – dla SA	4 transfery każdy po 7dni; mineralne sole średnie; 7 dni	Wickbold MBAS	80%
Test kultury SDA	Ścieki, gleba, czy wyciek po dwóch 72 h okresach	30	Nieorgani-czne sole 0,3 g/l; 25^{o}C;	MBAS	90%

	adaptacji		8 dni		
* - Biologiczne Zapotrzebowanie na Tlen ** - metoda oznaczania surf. anionowych (ang. Methylene Blue Active Substances) ***- metoda oznaczania surf. niejonowych (ang. Cobalt Thiocyanate Active Substances)					

Tab. 6. *Testy dynamiczne z osadem czynnym*

Metoda testowa	**Źródło**	**Osad**	**Objętość, czas retencji, poziom stałości**	**Stężenie [ppm]**	**Analiza**	**Poziom usuwania**
OECD Confirmatory Test	Ścieki syntetyczne	Spontaniczny z bakterii z Powietrza	Ciągły; 3 l; 3 h; do 2,5 g/l	20	MBAS czy SAT	Średnio 80% do 19 dni
Test SDA	Ścieki syntetyczne	Osad czynny z oczyszczalni ścieków	Półciągły; 1,5 l; 24 h; 2,5 g/l	20 lub 50	MBAS lub SAT RWO	Średnio 90% Do 7 dni
Swisher	Syntetyczne lub naturalne ścieki	Osad czynny z oczyszczalni ścieków	Ciągły; 300ml; 3-7 h; 2-5 g/l	Powyżej 400	SAT	---
Test Fishera z osadem	Ścieki syntetyczne	Przypadkowy z bakterii	Ciągły; 3 l;	20 - 100	RWO ChZT	---

czynnym		z powietrza lub osad czynny z oczyszczalni ścieków	1 h lub 3 h; 2,5 g/l			
WRC	Ściek pozbawiony detergentów	Osad z oczyszczalni ścieków pracujących	Ciągły; 6 l; 6 h; 3 g/l	Do 20	SAT	---
SAT – Specyficzna technika analityczna oznaczania surfaktantów MBAS - metoda oznaczania surf. anionowych (ang. Methylene Blue Active Substances) RWO – pomiar Rozpuszczonego Węgla Organicznego ChZT – pomiar Chemicznego Zapotrzebowanie na Tlen						

3.5. Wybrane metody oznaczania surfaktantów niejonowych i ich metabolitów

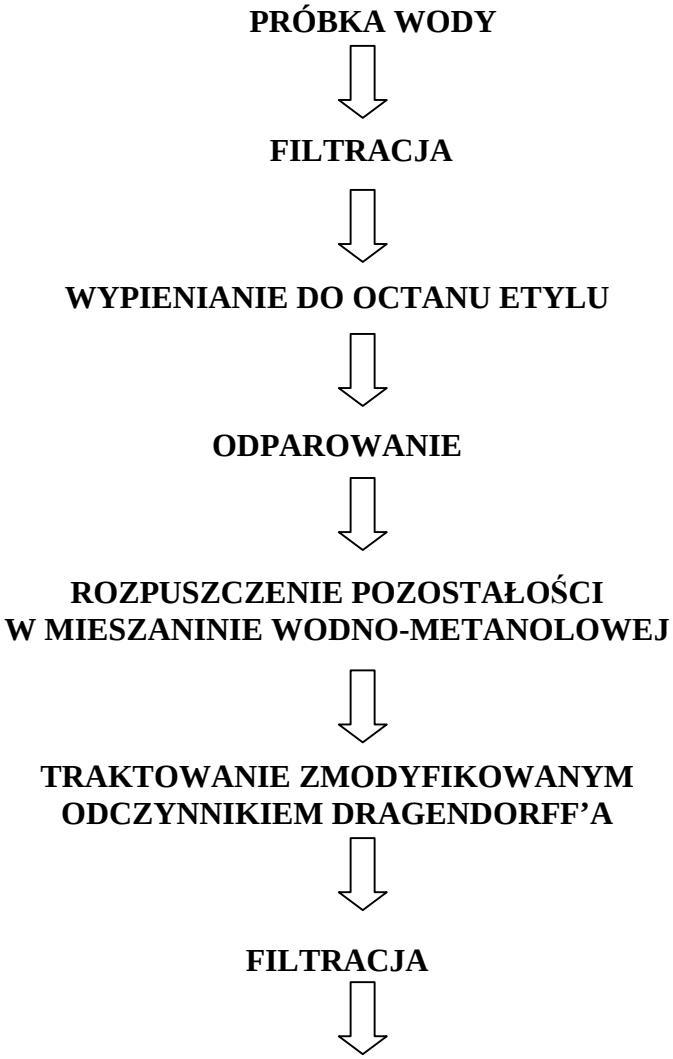
Produkty handlowe na bazie oksyetylatów stanowią złożone, polidyspersyjne mieszaniny, charakteryzowane zazwyczaj tylko średnim stopniem oksyetylenowania zawartych w nich oksyetylatów. Polidyspersyjność jest związana głównie ze sposobem otrzymywania oksyetylatów. Ocenia się, że w wodach powierzchniowych może występować kilkaset indywidualnych składników z grupy oksyetylatów. Związki te ulegają ciągłym przemianom pod wpływem procesów biodegradacyjnych. Wszystko to sprawia, że oznaczanie surfaktantów niejonowych jest procesem złożonym [10, 39].

3.5.1. Metoda BiAS

Nazwa metody pochodzi od skrótu (Bismuth Active Substances). Metoda BiAS znana jest także jako metoda Wickbolda [40] oraz metoda oznaczania niejonowych surfaktantów z zmodyfikowanym odczynnikiem Dragendorffa. W metodzie BiAS wykorzystuje się zmodyfikowany odczynnik Dragendorffa (jodkowy kompleks bizmutu(III)), który w obecności jonów baru reaguje z łańcuchem oksyetylenowym powodując wytrącanie czerwonego osadu. Stężenie NS określamy przez pomiar ilości bizmutu(III) w wytrąconym osadzie.[41] Metodą BiAS można oznaczyć NS zawierające łańcuch oksyetylenowy zawierający od 5 do 30 grup EO. Zakres oznaczalności metody BiAS wynosi od 100 do 1000 μg NS w próbce. Metoda wymaga próbek o dużej

objętości. Pociąga to za sobą wysokie koszty i czasochłonność [42, 43, 44]. Sumaryczne stężenie NS musi być określane w oparciu o jeden wybrany standardowy surfaktant co ogranicza możliwości analityczne.

Klasyczna metoda BiAS odznacza się słabą precyzją, małą dokładnością i zupełnie nie spełnia wymogów współczesnej analizy śladowej [B. Wyrwas, Metodologiczne aspekty biodegradacji związków powierzchniowo czynnych w warunkach laboratoryjnych i w środowisku, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, nr 472, 2012].



PRZEMYWANIE OSADU LODOWATYM KWASEM OCOWYM

⇩

ROZPUSZCZANIE OSADU W GORĄCYM WINIANIE AMONU

⇩

OZNACZANIE BIZMUTU (SPEKTROFOTOMETRIA UV LUB POTENCJOMETRIA)

Rys. 10. *Schemat procedury analitycznej klasycznej metody BiAS*

3.5.2. Pośrednia metoda tensammetryczna

Metoda ta łączy schemat wydzielania surfaktantów niejonowych z matrycy wodnej na drodze ekstrakcji, z pośrednim pomiarem tensammetrycznym. Sygnałem analitycznym w metodzie ITM (**I**ndirect **T**ensammetric **M**ethod) jest obniżenie prądu piku tensammetrycznego substancji monitorującej, którą zazwyczaj jest octan etylu [45]. Obniżenie to następuje w wyniku konkurencyjnej adsorpcji surfaktantów niejonowych, wypierających octan etylu z powierzchni kropli rtęci. Własności adsorpcyjne octanu etylu powodują, że nie jest on wypierany z powierzchni elektrody przez większość surfaktantów anionowych. Dlatego metoda ta jest mało wrażliwa na ich obecność [46, 47]. Technika ITM znalazła zastosowanie w końcowym etapie analitycznym metody stosowanej do oznaczania sumarycznego stężenia surfaktantów niejonowych oraz poli(glikoli etylenowych) w środowiskowych próbkach wody [48].

PRÓBKA WODY

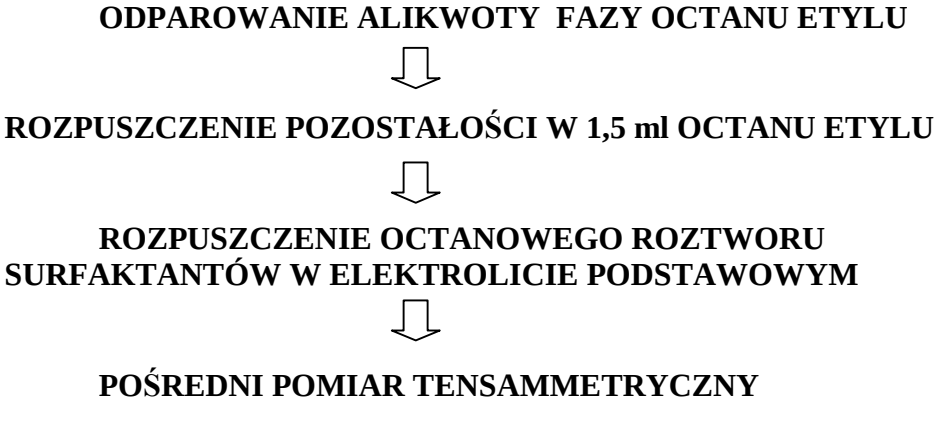
⇩

FILTRACJA

⇩

EKSTRAKCJA DO OCTANU ETYLU

⇩



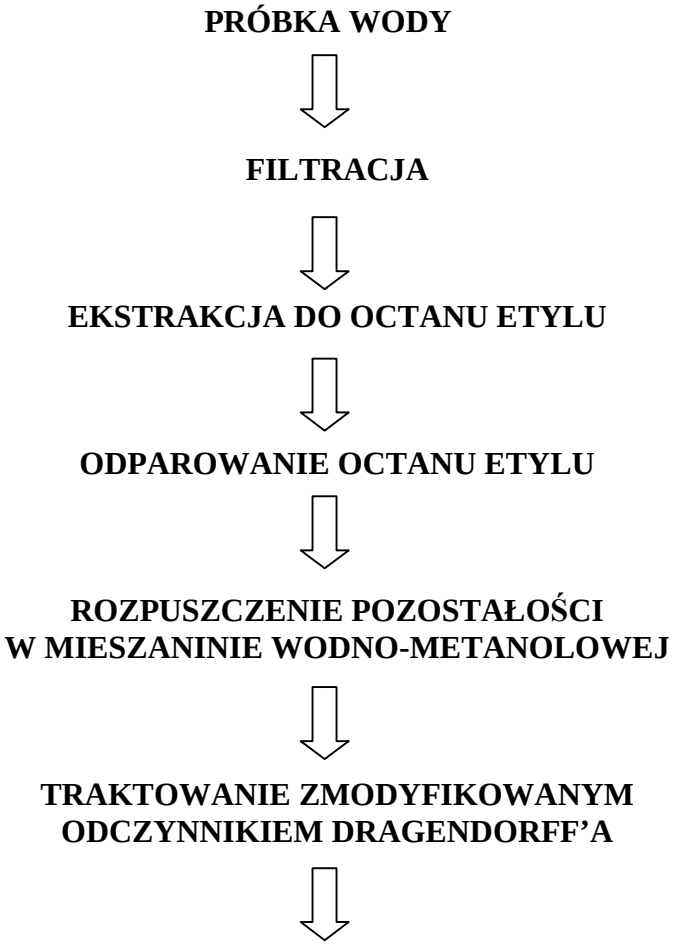
Rys. 11. *Schemat procedury analitycznej metody ITM*

Procedura analityczna metody ITM obejmuje ekstrakcję surfaktantów niejonowych z filtrowanej próbki wody powierzchniowej lub ścieku do octanu etylu, oraz końcowy pomiar tenammetryczny. Granica wykrywalności metody ITM wynosi 2 μg surfaktanta w analizowanej próbce. Metodą tą można oznaczać wszystkie oksyetylaty ekstrahowane do octanu etylu, zawierające 1-30 grup oksyetylenowych w cząsteczce. Szybkość wykonywania oznaczenia, precyzja i granica wykrywalności decydują o przewadze metody ITM nad BiAS [49, 50].

3.5.3. Metoda BiAS-ITM

Metoda ta powstała w wyniku połączenia schematu rozdzielczego klasycznej metody BiAS z końcowym etapem oznaczania ilościowego, z wykorzystaniem ITM.
Łączy ona zalety obu metod z których połączenia powstała, ale jednocześnie przyjmuje od nich także niektóre uciążliwe etapy, tym niemniej niezbędne dla możliwości stosowania metody do oznaczeń w specyficznych próbkach środowiskowych. Granica wykrywalności w tej metodzie to 2 μg związku w próbce. Metodą BiAS-ITM oznaczane są oksyetylaty zawierające 4-30 grup oksyetylenowych w cząsteczce. Najważniejszym etapem schematu rozdzielczego, pochodzącym z metody klasycznej BiAS, jest wytrącanie osadu oksyetylatów ze zmodyfikowanym odczynnikiem Dragendorffa. Etap

ten zapewnia odpowiednią selektywność metodzie BiAS-ITM. Dzieje się tak dlatego, że poza oksyetylatami niewiele jest innych substancji, które wytrącają osady ze zmodyfikowanym odczynnikiem Dragendorffa. W porównaniu do klasycznej metody BiAS zrezygnowano również z etapu przemywania osadu lodowatym kwasem octowym ponieważ na tym etapie występowały największe straty oznaczanego surfaktanta [51, 52, 53].



FILTRACJA

⇩

ROZPUSZCZANIE OSADU W GORĄCYM WINIANIE AMONU

⇩

OZNACZANIE NIEJONOWYCH SURFAKTANTÓW (POŚREDNI POMIAR TENSAMMETRYCZNY)

***Rys. 12**. Schemat procedury analitycznej metody BiAS-ITM*

3.5.4. Oznaczanie metabolitów - PEG

Jednym z produktów biodegradacji surfaktantów niejonowych są poli(glikole etylenowe). W grupie tej możemy wyróżnić związki krótko (1-3 EO) i długołańcuchowe (> 3 EO). Oznaczane poli(glikole etylenowe) w trakcie ekstrakcji próbki octanem etylu pozostają w fazie wodnej. Użycie chloroformu jako ekstrahenta umożliwia ich wydzielenie z fazy wodnej do organicznej z dobrą wydajnością. Do oddzielenia w analizowanej próbce surfaktantów niejonowych od poli(glikoli etylenowych) i oznaczania poli(glikoli etylenowych) długołańcuchowych stosuje się metodę BiAS-ITM. W przypadku poli(glikoli etylenowych) krótkołańcuchowych jest to metoda ITM [54]. Schemat tej metody przedstawia rysunek 13.

PRÓBKA WODY

⇩

EKSTRAKCJA DO OCTANU ETYLU ⇨ **NIEJONOWE SURFAKTANTY**

⇩



Rys. 13. *Schemat separacji PEG z matrycy wodnej*

3.5.5. Metody chromatograficzne - HPLC

Metoda wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) jest stosowana do specyficznego oznaczania oksyetylenowanych alkilofenoli i oksyetylenowanych alkoholi. Jedną z trudności w oznaczaniu NS jest brak grup chromoforowych w strukturze surfaktantu. Tylko oksyetylenowane alkilofenole posiadaja taką grupę. Jest nią pierścień benzenowy pozwalający na detekcję w zakresie UV. Oksyetylenowane alkohole, które aktualnie są najszerzej stosowaną grupą NS, nie posiadają grup chromoforowych. Trudność ta może być przezwyciężona przez derywatyzację [55]. Jednym ze sposobów jest derywatyzacja izocyjanianem fenylu umożliwiająca detekcję UV [56, 57].

3.5.6. Metody chromatograficzne LC-MS

Oksyetylenowane alkohole mogą być oznaczane bez derywatyzacji dzięki zastosowaniu techniki łączonej chromatografii cieczowej połączonej z detekcją masową (LC-MS) [58-73]. Najczęściej w celu wprowadzenia analitu do spektrometru mas stosuje się elektrorozpraszanie (electrospray). NS są wydzielane z matrycy wodnej przez ekstrakcję do fazy stałej lub ekstrakcję w układzie ciecz-ciecz a następnie poddawane rozdziałowi na kolumnie chromatograficznej. Identyfikacja poszczególnych składników mieszaniny NS jest ułatwiona dzięki polidyspersyjności etoksylatów: na widmie masowym pojawiają się piki różniące się o m/z= 44 tj. o m/z fragmentu $–(CH_2CH_2O)-$. Istotnym jednak problemem jest duża liczba indywidualnych etoksylatów tworzących mieszaninę NS. Na przykład w pracy [74] po wyizolowaniu oksyetylatów na kolumience

C8 uzyskano 68 indywidualnych substancji. Według [75] w skład mieszaniny NS może wchodzić około 1500 indywidualnych związków. Co więcej, wyniki uzyskane metodami chromatograficznymi są znacząco niższe od uzyskanych metodami BiAS, CTAS czy ITM. Trzeba jednak podkreślić wyjątkowe znaczenie metod LC-MS dla identyfikacji komponentów mieszaniny NS.

4. Systemy oczyszczania ścieków

4.1. Charakterystyka ścieków

4.1.1. **Rodzaje ścieków**

Ściekami nazywamy wody zużyte, powstające w wyniku działalności człowieka oraz wody opadowe i inne dopływy do kanalizacji z terenów zagospodarowanych.

W zależności od pochodzenia rozróżnia się następujące grupy ścieków:

- Ścieki bytowo – gospodarcze związane bezpośrednio z życiem człowieka.
- Ścieki przemysłowe powstające w wyniku procesów produkcyjnych w zakładach przemysłowych.
- Wody przypadkowe oraz infiltracyjne dopływające do kanalizacji przez nieszczelności w sieci położonej poniżej poziomu wód gruntowych, wody drenażowe dopływające z gruntu przy melioracji terenów miejskich i przemysłowych. Stanowią one dodatek do wszystkich wymienionych wyżej

ścieków płynących w sieci kanalizacyjnej. Nie wnoszą one ładunku zanieczyszczeń, lecz wpływają na rozcieńczenie.

- Ścieki deszczowe, spływające podczas opadów z powierzchni terenów skanalizowanych no: ulic, placów [76, 77, 91].

Ilość ścieków wynika bezpośrednio z ilości wody zużywanej w mieszkaniach, zakładach użyteczności publicznej i zakładach przemysłowych w części dotyczącej zaspokajania potrzeb fizjologicznych i higieniczno – sanitarnych. Przyjmuje się, że ilość ścieków bytowo – gospodarczych jest równa ilości zużywanej wody. W latach dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia jako wartość przeciętną racjonalnie uzasadnioną przyjmowano jednostkową ilość ścieków równą 150 $dm^3/(M \cdot d)$. Zmiana sytuacji ekonomicznej ludności po roku 1989 wpłynęła na obniżenie jednostkowego zużycia wody. W roku 1980 średnie zapotrzebowanie wody na cele bytowo – gospodarcze wynosiło około 185 $dm^3/(M \cdot d)$ podczas gdy aktualnie jest ono szacowane na poziomie 120 $dm^3/(M \cdot d)$ [76, 78].

Oszacowanie ilości ścieków przemysłowych na podstawie wartości literaturowych może być obarczone dużym błędem. Najwłaściwszym sposobem jest określenie ilości ścieków poprzez przeprowadzenie pomiarów w poszczególnych zakładach lub oszacowanie na podstawie zużycia wody, z jednoczesnym uwzględnieniem rodzaju procesu produkcyjnego. Ścieki deszczowe w zależności od intensywności opadu mogą mieć zróżnicowana charakterystykę. Ilość wód infiltracyjnych i przypadkowych jest trudna do oszacowania. Aktualnie stosowane technologie budowy systemów kanalizacyjnych ograniczają dopływ wód infiltracyjnych.

4.1.2. **Właściwości ścieków**

W skład ścieków wchodzą różne grupy zanieczyszczeń:

- substancje rozpuszczone, zawiesiny łatwo i trudno opadające;
- substancje nieorganiczne, takie jak chlorki, azotany, fosforany, siarczany, metale ciężkie;
- materia organiczna oznaczona jako BZT_5, ChZT, OWO

- mikrobiologiczne takie jak drobnoustroje chorobotwórcze, bakterie, pierwotniaki i robaki.

Charakterystyka fizyczna składu ścieków dotyczy całkowitej zawartości domieszek występujących w różnym stopniu rozdrobnienia tworząc zawiesiny, koloidy i substancje rozpuszczone. Mają one zróżnicowany skład chemiczny. Do wskaźników fizycznych ścieków należą: barwa, zapach, mętność i temperatura [76]. Do zawiesin zalicza się mniej lub bardziej rozdrobnione substancje mineralne i organiczne znajdujące się w ściekach, które można wyodrębnić z cieczy na drodze sedymentacji lub filtracji. Zapach ścieków spowodowany jest obecnością różnych substancji organicznych i nieorganicznych, oraz produktów ich przemian powstających w trakcie przepływu systemami kanalizacji. W surowych ściekach komunalnych dopływających do oczyszczalni przeważa zapach gnilny jako pochodna obecności siarkowodoru. Z kolei ścieki oczyszczone, mogą być pozbawione zapachu lub charakteryzować się zapachem zbliżonym do roślinnego [79].

Barwa ścieków komunalnych zależy od stopnia ich świeżości, a także charakteru znajdujących się w nich ścieków przemysłowych. Zmiana mętności w ściekach może świadczyć o zmianie stopnia zanieczyszczenia. Jest spowodowana obecnością drobnych zawiesin lub koloidów pochodzenia organicznego lub nieorganicznego. Temperatura ścieków wpływa na przebieg procesu biologicznego oczyszczania ścieków zwłaszcza w okresie zimowo – wiosennym, kiedy do oczyszczalni dopływa duża ilość wód roztopowych o temperaturze poniżej 10 °C.

Rozpuszczone substancje organiczne to białka (40÷60%), węglowodany (25÷50%), tłuszcze (około 10%) oraz produkty ich rozkładu (lotne kwasy tłuszczowe, azot organiczny, amoniak). Rozpuszczone substancje mineralne (nieorganiczne) to siarczany, chlorki, węglany, wapń, sód, magnez, kwasy, zasady, azotany, fosforany, (orto i polifosforany).

Wśród zanieczyszczeń, obecnych w ściekach można również wyróżnić zanieczyszczenia refrakcyjne i związki toksyczne. Zanieczyszczenia refrakcyjne są w niewielkim stopniu usuwane ze ścieków w klasycznych procesach oczyszczania ścieków.

Szczególną grupę zanieczyszczeń chemicznych refrakcyjnych stanowią związki toksyczne, powodujące działania rakotwórcze, mutagenne, teratogenne oraz posiadające zdolność do biokumulacji w łańcuchu pokarmowym ludzi i zwierząt. Do najpopularniejszych związków toksycznych zalicza się pestycydy, metale ciężkie, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), dioksyny, polichlorowane dwufenyle [80]. Zanieczyszczenia biologiczne stanowią grzyby, wirusów, bakterie, a także jaja robaków i pasożytów.

Tab. 7*. Wybrane składniki typowych ścieków miejskich*

Wskaźnik jakości	**Jednostka**	**Zakresy wartości**
Odczyn	pH	7,1÷8,5
BZT_5	mg O_2/dm^3	150÷500
ChZT	mg O_2/dm^3	250÷1000
Azot amonowy	mg $N\text{-}NH_4^+/dm^3$	10÷50
Azot organiczny	mg N_{org}/dm^3	15÷60
Fosforany	mg PO_4/dm^3	5÷20
Zawiesina	mg/dm^3	do 300

4.2. Oczyszczanie mechaniczne ścieków

4.2.1. **Osadniki wstępne**

Osadniki wstępne służą do usuwania zawiesin organicznych o gęstości 1,1÷1,3 g/cm^3. Jeśli w ciągu technologicznym nie ma tłuszczownika, osadnik musi być dostosowany do zatrzymywania i usuwania nie tylko osadów, ale również i do zatrzymywania i usuwania kożucha tworzącego się na powierzchni ścieków z substancji ulegających flotacji. W osadniku wstępnym zostają usunięte zawiesiny łatwo opadające, w wyniku wystarczająco powolnego przepływu laminarnego ścieków.
Osadniki wstępne pełnią następujące funkcje:

- usuwają do 60 ÷ 70% całkowitej zawiesiny organicznej ze ścieków,
- usuwają ok.30% BZT_5,
- produkują osad wstępny, który poddany fermentacji kwaśnej w celu uzyskania prostych kwasów lotnych pozwala wspomagać biologiczne procesy usuwania fosforu i azotu,
- usuwają tłuszcze i oleje,
- częściowo wyrównują nierównomierność przepływu i ładunku zanieczyszczeń ścieków dopływających do części biologicznej,
- przyczyniają się do zmniejszenia ilości nadmiernego osadu czynnego [77, 80].

Osadniki wstępne mogą mieć kształt prostokątny, okrągły lub kwadratowy.

Osadniki wstępne można podzielić w zależności od sposobu ich działania na:

- osadniki o działaniu okresowym (tzw. odstojniki),
- osadniki o działaniu ciągłym (osadniki przepływowe).

Wśród osadników przepływowych można wyróżnić:

- osadniki prostokątne, zwane również poziomymi podłużnymi,
- osadniki radialne (okrągłe) lub kwadratowe,
- osadniki Imhoffa.

Osadnik poziomy podłużny jest to zbiornik, którego długość jest kilkakrotnie większa od jego szerokości, nie powinna być jednak mniejsza niż 30 m. Szerokość takiego osadnika powinna się mieścić w przedziale 4÷10 m. Całkowita głębokość zbiornika powinna wynosić 2,5÷4 m. Na początku osadnika, w pobliżu jego wlotu, znajduje się komora o kształcie ostrosłupa ściętego, gdzie gromadzi się osad, zgarniany z dna za pomocą zgarniacza wózkowego lub łańcuchowego. Zgarniacz mechaniczny przemieszcza części pływające dodatkowym zgrzebłem do specjalnego przelewu. Gdy zgarniacz przemieszcza się zgodnie z kierunkiem przepływu ścieków, zgrzebło uniesione jest do góry. Podczas gdy przejeżdża w kierunku przeciwnym do przepływu ścieków zgrzebło dolne zgarnia osad do leja [82].

W osadniku radialnym (okrągłym) lub kwadratowym ścieki doprowadzane są rurociągiem pod dnem osadnika do studni centralnej, w której ścieki ulegają równomiernemu rozdziałowi. Następnie ścieki w sposób promienisty rozchodzą się ku

obwodowi osadnika, gdzie przelewają się przez przelewy. Osad gromadzący się na dnie osadnika, przy pomocy zgarniacza obrotowego jest zgarniany do komory osadowej umieszczonej w części środkowej, ponad wlotem ścieków do osadnika. Do konstrukcji zgarniacza przymocowana jest deska zgarniająca części pływające na poziomie zwierciadła ścieków. Ścieki sklarowane odprowadzane są za pomocą koryta znajdującego się na obwodzie osadnika. Średnica osadnika radialnego wstępnego powinna wynosić od 20 do 40 m.

Specyficznym rozwiązaniem osadników wstępnych są osadniki Imhoffa. Ich część przepływowa w postaci specjalnie skonstruowanych koryt jest konstrukcyjnie zespolona z komorą fermentacyjną, w której zachodzi proces stabilizacji beztlenowej osadów wstępnych i osadów wtórnych po biologicznym oczyszczaniu ścieków [78].
Prawidłowa praca osadnika wstępnego zależy od:

- obciążenia hydraulicznego powierzchni zbiornika,
- czasu przetrzymania ścieków,
- rodzaju ścieków,
- rodzaju zawiesin,
- temperatury,
- udziału ścieków przemysłowych.

4.3. Biologiczne oczyszczanie ścieków metodą osadu czynnego

Metoda polega na hodowli mikroorganizmów w postaci kłaczkowatej zawiesiny, zwanej osadem czynnym. Zawartość reaktora biologicznego jest intensywnie mieszana i napowietrzana, co zapobiega opadaniu osadu i dostarcza tlen organizmom. Wpływające do reaktora i mieszane z osadem czynnym ścieki napotykają rozbudowaną powierzchnię kłaczków bakteryjnych, które szybko adsorbują substancje rozpuszczone i cząsteczki koloidalne. Także cząsteczki zawiesiny łatwo przywierają do kłaczków osadu czynnego. Mniejsze cząsteczki (monomery) mogą być bezpośrednio asymilowane przez bakterie.

Makrocząsteczki są wcześniej hydrolizowane przy pomocy enzymów wydzielanych na zewnątrz komórek bakteryjnych [83].

Metaboliczny proces rozkładu złożony jest z zachodzących równocześnie reakcji syntezy i respiracji. Synteza to wykorzystanie porcji ścieków (pożywienia) do produkcji nowych komórek bakteryjnych (rozmnażanie). Respiracja jest reakcją uwalniania energii w procesie przemiany pożywienia (związków organicznych) głównie do CO_2 i H_2O, oraz różnych utlenionych form azotu. Mikroorganizmy, mogą wykorzystywać swoją własną masę jako źródło pożywienia i energii do utrzymania się przy życiu. Ten proces nosi nazwę respiracji endogennej.

Warunki tlenowe w reaktorze powstają poprzez wprowadzanie sprężonego powietrza do komory nitryfikacji. Wprowadzony tlen spełnia również funkcję utrzymania całej zawartości komory w stanie zawieszenia. Po określonym czasie kontaktu mieszania starych i nowo powstałych komórek mikroorganizmów przepływa wraz ze ściekami do osadnika wtórnego, gdzie następuje oddzielenie osadu od oczyszczonych ścieków. Część osadu czynnego zatrzymanego w osadniku – osad recyrkulowany jest zwracana do komory osadu czynnego w celu zapewnienia stałej koncentracji biomasy w komorze, natomiast reszta jest usuwana z układu jako tzw. osad nadmierny – czyli przyrosły w wyniku rozmnażania się organizmów [77, 80, 84].

Efektywność oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego zależy od szeregu czynników:

- podatności ścieków na oczyszczanie biologiczne.
- wieku osadu i obciążenia osadu ładunkiem BZT_5,
- wahania stężeń substancji utrudniających proces (najczęściej przemysłowych),
- hydraulicznego czasy zatrzymania,
- warunków procesu takich jak: stężenie tlenu, odczyn, stężenie osadu czynnego, obecność azotu i fosforu, obecność związków niebezpiecznych dla osadu czynnego,
- warunków ruchowych, takich jak intensywność mieszania, wielkość recyrkulacji,
- pracy osadnika wtórnego,

- kondycji osadu czynnego wyrażanego ilością organizmów nitkowatych i prędkością poboru tlenu,
- możliwości kontroli, usprzętowienia obiektu i częstotliwości kontroli procesu oraz stopnia współpracy operatora z laboratorium

4.3.1. **Parametry osadu czynnego**

Parametry techniczne osadu czynnego są to wartości liczbowe czynników wpływających na przebieg oczyszczania metodą osadu czynnego. Parametry techniczne określonych sposobów oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego powinny się mieścić w ustalonym zakresie wartości, co ma istotny wpływ na przebieg oczyszczania ścieków. Poniżej przedstawiono przyjęte sposoby wyrażania i obliczania parametrów osadu czynnego [78].

Obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń organicznych A', jest określane wielkością ładunku zanieczyszczeń organicznych mierzonego w kg BZT_5 na dobę przypadającego na 1 kg suchej masy osadu czynnego, tj. kg BZT_5/kg s.m. · d. Zgodnie z podanym wzorem:

$$A' = \frac{Ł_{BZT\,5}}{G}\left[\frac{kgBZT5}{kgs.m.\cdot d}\right]$$

gdzie:

A' w kg BZT_5/kg s.m · d

$Ł_{BZT5}$ – dobowy ładunek zanieczyszczeń organicznych doprowadzanych do reaktora biologicznego, kg BZT_5/d

G – sucha masa osadu czynnego zawartego w reaktorze, kg s.m

Stężenie osadu czynnego Z w reaktorze biologicznym jest określane ilością suchej masy osadu G wyrażonej w kilogramach, przypadającej na 1 m^3 pojemności reaktora. Wielkość tę można wyrazić ilorazem:

$$Z = \frac{G}{V_R}\left[\frac{kgs.m.}{m^3}\right]$$

gdzie:

V_R – objętość czynna reaktora biologicznego, m^3

Wartość parametru Z zależy od sposobu oczyszczania ścieków i zawiera się w przedziale od 2,5 do 5 kg s.m./m^3 w funkcji indeksu osadu czynnego, stopnia recyrkulacji osadu oraz zagęszczenia osadu w komorze osadowej osadnika wtórnego.

Obciążenie objętości reaktora ładunkiem zanieczyszczeń organicznych A jest określane ładunkiem zanieczyszczeń $Ł_{BZT5}$ w kg BZT_5/d przypadającym na 1 m^3 objętości czynnej reaktora wg ilorazu:

$$A = \frac{Ł_{BZT5}}{V_R}\left[\frac{kgBZT_5}{m^3 \cdot d}\right]$$

Przyrost masy osadu czynnego jest wynikiem procesów zachodzących w reaktorze biologicznym. Rozkład substancji organicznych na drodze biologicznej powoduje przyrost masy osadu czynnego, który jako tzw. osad nadmierny musi być usunięty z układu oczyszczania. Zwykle określa się go współczynnikiem jednostkowego przyrostu masy osadu czynnego wyrażonego w kilogramach suchej masy osadu przypadającego 1 kg usuniętego BZT_5 (w kg s.m./kg BZT_{5us}).

Wiek osadu czynnego jest to średni czas przebywania cząstki osadu czynnego w reaktorze. Jest on wyrażany jako iloraz masy osadu zawartego w reaktorze do dobowej suchej masy osadu odprowadzanego układu oczyszczania [77, 78].

$$WO = \frac{Z \cdot V_R}{\Delta G}[d]$$

gdzie:

- Z w kg s.m./m^3,
- V_R w m^3,
- ΔG - sucha masa osadu nadmiernego w kg s.m./d,

Wiek osadu powinien wynosić:
- $WO \geq 4{,}3d$ - całkowite utlenianie węgla organicznego,
- $WO \geq 10d$ - proces nitryfikacji,
- $WO \geq 40d$ - uzyskanie osadu czynnego ustabilizowanego tlenowo.

Korzystając z wieku osadu oraz jednostkowego przyrostu osadu, można wyznaczyć obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń organicznych wg wzoru:

$$A' = \frac{1}{WO \cdot \Delta m}\left[\frac{kgBZT_5}{kgs.m. \cdot d}\right]$$

Na podstawie tak zdefiniowanego obciążenia osadu czynnego można określić pojemność reaktora z osadem czynnym wykorzystując wzór:

$$V_R \frac{Ł_{BZT_5}}{A' \cdot Z}\left[m^3\right]$$

gdzie:

$Ł_{BZT5}$ w kg/d, A’ w kg BZT_5/kg s.m. · d,

Z – stężenie osadu w reaktorze, kg s.m./m^3

Indeks osadu IO (indeks objętościowy lub indeks Mohlmana) wyraża objętość osadu czynnego po półgodzinnym odstaniu w jednolitrowym cylindrze, przypadająca na 1 g suchej masy osadu. Początkowa objętość osadu wynosi 1000 cm^3, a po półgodzinnym osadzaniu i zagęszczania kłaczków osadu czynnego nawarstwiają się na dnie w cylindrze, tworząc warstwę zagęszczonego osadu, ponad którą znajduje się warstwa cieczy oddzielonej od osadu [77, 78].

Indeks osadu IO można określić w wzoru:

$$IO = \frac{V_{os}}{G_{os}}\left[\frac{cm^3}{gs.m.}\right]$$

gdzie:

V_{os} – objętość próbki osadu po odstawaniu, cm^3

G_{os} – sucha masa próbki osadu, g s.m.

Indeks osadu charakteryzuje zdolność osadu czynnego do zagęszczania oraz jakość osadu odzwierciedlającą prawidłowość przebiegu procesu oczyszczania ścieków. Osad czynny powinien charakteryzować się indeksem w granicach 30 – 150 cm^3/g s.m. (dm^3/kg s.m.). Proces wzrost indeksu osadu w czasie nazywa się pęcznieniem osadu. Masowy rozwój mikroorganizmów nitkowatych w oczyszczalniach ścieków często prowadzi do zaburzeń procesu sedymentacji osadu czynnego [85].

Czas napowietrzania jest parametrem określającym czas, w którym ścieki wraz z osadem czynnym są napowietrzane, co z reguły jest równoznaczne z ich hydraulicznym czasem zatrzymania w komorze napowietrzania [65]. Czas zatrzymania można obliczyć w wzoru:

$$T = \frac{V}{Q}\ [h]$$

gdzie:

V – objętość komory napowietrzania, [m^3],

Q – natężenie dopływu ścieków, [m^3/h],

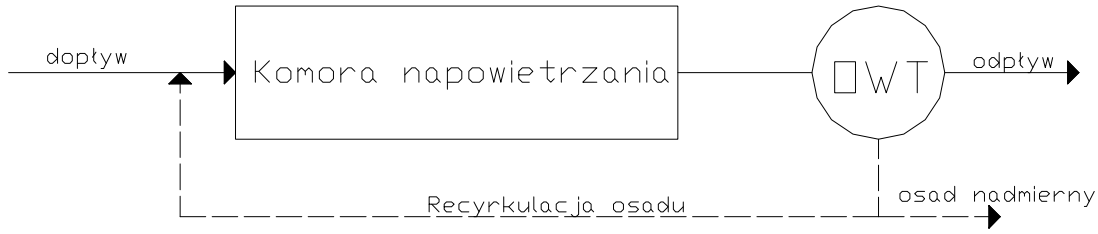
4.3.2. **Rodzaje reaktorów z osadem czynnym**

Główny podział układów z osadem czynnym opiera się na wielkości obciążenia osadu. Rozróżniamy osad nisko -, średnio -, i wysokoobciążony. Oprócz tego istnieje podział ze względu na hydraulikę prowadzenia procesu:

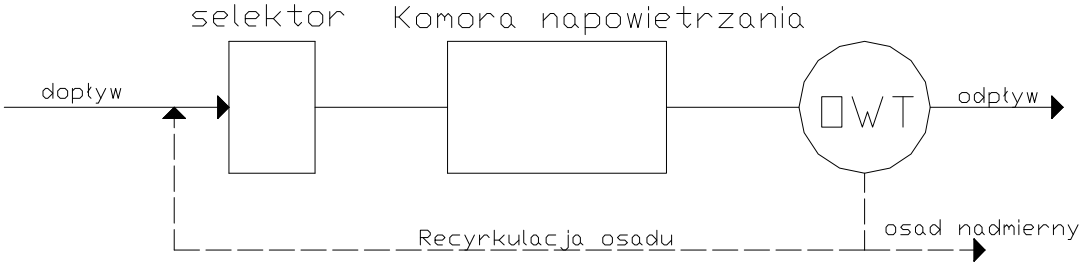
- System o całkowitym wymieszaniu,
- System o przepływie tłokowym,
- System o stopniowym zasilaniu,
- System z przedłużonym napowietrzaniem.

Dodatkowym rozwiązaniem są sekwencyjne reaktory biologiczne (SBR) [78].

W reaktorach o całkowitym wymieszaniu skład mieszaniny ścieków i osadu czynnego jest taki sam w całej objętości. Dzieje się tak gdyż doprowadzane ścieki są gwałtownie rozprowadzane po całej komorze i parametry pracy (takie jak: stężenie osadu czynnego, stopień poboru tlenu i wartość BZT_5) są równe w całej objętości. Zawartość związków organicznych jest taka sama wewnątrz komory i na jej odpływie, toteż mikroorganizmy mają mało pożywienia. Wadą tego systemu jest niebezpieczeństwo puchnięcia osadu, a zaletą – zdolność do przyjęcia większego ładunku organicznego w zwykłych warunkach, bez negatywnego wpływu na jakość odpływających ścieków. Przed właściwymi reaktorami można instalować selektory, aby zapobiec rozwojowi bakterii nitkowatych, będących główną przyczyną powstania spuchniętego osadu. W selektorze następuje wymieszanie nowych surowych ścieków z osadem recyrkulowanym i przetrzymanie ich przez okres 10÷30 min. W selektorze, mogą występować warunki tlenowe, beztlenowe lub niedotlenienie, osad czynny jest znacznie obciążony ładunkiem zanieczyszczeń organicznych, co nie sprzyja rozwojowi organizmów nitkowatych. Jeśli fosfor jest usuwany biologicznie, to nie ma potrzeby stosowania selektora, gdyż jego funkcję pełni komora defosfatacji [77, 78, 80].

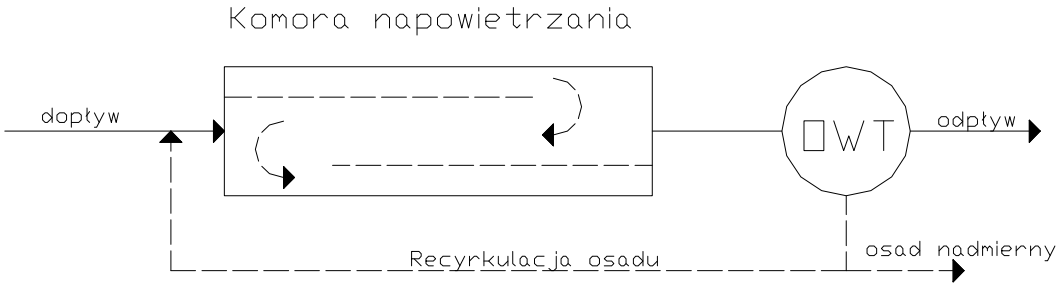


Rys. 14. *Schemat reaktora o wymieszaniu całkowitym*



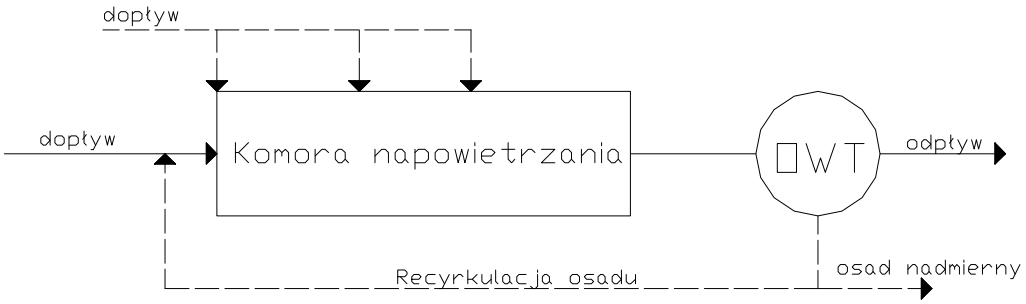
Rys. 15*. Schemat reaktora o wymieszaniu całkowitym poprzedzony selektorem*

Reaktory o przepływie tłokowym są najstarszą i najwcześniej stosowaną metodą prowadzenia procesu osadu czynnego. Urządzenia te mają kształt wydłużonych zbiorników przylegających do siebie ścianami. Charakterystyczną cechą tego układu jest to, że osad czynny na początku komory otrzymuje znaczne obciążenie ładunkiem organicznym. Obciążenie to zmniejsza się w miarę oddalania od początku komory. Zaletą tego procesu jest mniejsze prawdopodobieństwo rozwoju bakterii nitkowatych oraz możliwość uzyskania wysokiej jakości oczyszczonych ścieków nawet podczas zwiększonego dopływu ładunku zanieczyszczeń.



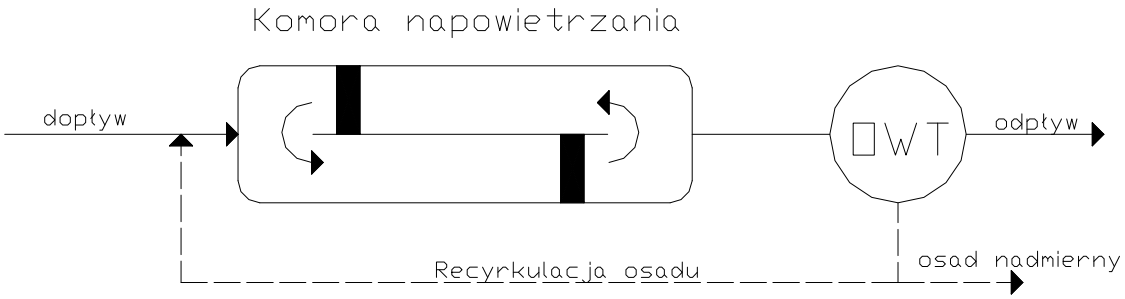
Rys. 16. *Schemat reaktora o przepływie tłokowym*

Reaktory ze stopniowym zasilaniem stanowią modyfikację reaktorów o przepływie tłokowym. Oczyszczone mechanicznie ścieki są doprowadzane do komory w dwóch lub więcej punktach dłuższego boku. W tym rozwiązaniu pobór tlenu przez mikroorganizmy jest równomierny. Zbiornik ze stopniowym napowietrzaniem jest zwykle prostokątny. Ścieki doprowadza się najczęściej na początku, w połowie i w 75% długości komory. Zbiornik taki można również podzielić na przedziały, do których z wyjątkiem ostatniego doprowadzane są odpowiednie ilości ścieków. Zaletą stopniowego zasilania jest jego elastyczność i możliwość, w razie potrzeby, zmiany pracy na przepływ tłokowy lub całkowicie wymieszanie [77, 78, 80].



Rys. 17*. Schemat reaktora o stopniowym zasilaniu*

W reaktorach o przedłużonym napowietrzaniu ścieki doprowadzane do reaktora o całkowitym wymieszaniu lub o przepływie tłokowym są napowietrzane nie krócej niż 18 godzin na dobę. Wiek osadu w tym układzie jest bardzo duży, natomiast obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń organicznych małe. W czasie przedłużonego napowietrzania ilość pożywienia jest zbyt mała by utrzymać przy życiu wszystkie mikroorganizmy. W związku z tym bakterie współzawodniczą o dostępny pokarm zużywają nawet swoją własną masę komórkową (respiracja endogenna). Ta sytuacja doprowadza do uzyskania wysokiej efektywności oczyszczania ścieków i niskiej produkcji biomasy. Wadą systemów z przedłużonym napowietrzaniem jest duże zużycie tlenu na jednostkę oczyszczanych ścieków oraz duża objętość reaktorów.



Rys. 18. *Schemat reaktora o przedłużonym napowietrzaniu*

Sekwencyjne reaktory biologiczne (SBR) są to komory osadu czynnego, w których cały proces oczyszczania ścieków oraz sedymentacji osadu czynnego, zachodzi cyklicznie w jednym zbiorniku. W każdym cyklu pracy reaktora SBR można wyróżnić pięć faz pracy związanych z realizacją poszczególnych, następujących po sobie procesów:

- napełnienie reaktora ściekami,
- reakcja biologiczna (napowietrzanie),
- oddzielenie osadu czynnego od oczyszczonych ścieków (sedymentacja),
- odprowadzanie oczyszczonych ścieków (dekantacja),
- przestój reaktora, kiedy to możliwe jest odprowadzanie osadu nadmiernego.

Stosując reaktory typu SBR unika się problemu recyrkulacji osadu, ponieważ po każdym cyklu ich działania pozostaje niezbędna ilość osadu odpowiadająca wymaganemu stężeniu. Bardziej rozbudowane cykle pracy reaktorów typu SBR pozwalają na skuteczne usuwanie związków azotu w procesach nitryfikacji, denitryfikacji i biologicznej defosfatacji [77, 78, 80].

4.4. Procesy stosowane w biologicznym oczyszczaniu ścieków.

4.4.1. Usuwanie związków azotu.

Azot w ściekach surowych znajduje się głownie w postaci N_{org}., N_{NH4}+. Może on być usuwany ze ścieków w procesach biologicznych takich jak:

- Amonifikacja
- Nitryfikacja
- Denitryfikacja

4.4.1.1. Amonifikacja

Amonifikacja jest procesem, w którym azot zawarty w związkach organicznych jest przekształcany do azotu amonowego przy udziale bakterii heterotroficznych. W trakcie tego procesu nie następuje zmiana wartościowości azotu, pozostaje on na poziomie utleniania (-3) [77, 86]. Schematycznie biologiczną amonifikację obrazuje reakcja:

$$N_{org} \xrightarrow{mikroorganizmy} NH_4^+ / NH_3$$

Amonifikacja może przebiegać zarówno w obecności, jak i bez dostępu tlenu.
W warunkach tlenowych obrazuje ją równanie stechiometryczne:

$$C_{10}H_{19}O_3N + 12{,}5O_2 \rightarrow 10CO_2 + 8H_2O + NH_3$$

równanie to można przekształcić do postaci:

$$C_{10}H_{19}O_3N + 12{,}5O_2 \rightarrow 9CO_2 + 7H_2O + NH_4HCO_3$$

Na podstawie tego równania można obliczyć wzrost zasadowości spowodowany amonifikacją, wynosi on (50/14) = 3,57 g $CaCO_3$/g N.

4.4.1.2. **Nitryfikacja**

Proces nitryfikacji odbywa się przy udziale bakterii autotroficznych *Nitrosomonas* i *Nictrobacter*. W wyniku dwustopniowego przebiegu, azot amonowy utleniany jest do azotynów i dalej do azotanów według poniższego równania.[87]

$$2NH_4 + 3O_2 \xrightarrow{Nitrosomonas} 4H + 2H_2O + 2NO_2^-$$

$$2NO_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Nitrobacter} 2NO_3^-$$

Intensywność nitryfikacji zależy od wielu czynników takich jak:

- temperatura,
- stężenie tlenu rozpuszczonego,
- pH,
- obciążenie osadu,
- wiek osadu,
- stężenie substancji toksycznych,
- stężenie związków azotu w ściekach poddawanych oczyszczaniu.

Przebieg nitryfikacji wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Jej optimum przebiega w granicach 25 ÷ 28 °C, a sam proces występuje w granicach 5 ÷ 30 °C. Wraz ze spadkiem temperatury do 5 °C może nastąpić całkowite zahamowanie procesu utleniania. Duże wahania temperatury można zrównoważyć poprzez zmniejszenie obciążenia osadu w układzie oczyszczania co prowadzi do wydłużenia wieku osadu.

Aby przebieg nitryfikacji zachodził bez zakłóceń pH ścieków musi mieścić się w granicach 7,5 ÷ 8,5, a stężenie tlenu powinno być wyższe niż 1 ÷ 2 g O_2/m^3. Większa ilość tlenu rozpuszczonego w ściekach zapewnia pełniejszy przebieg nitryfikacji.

Utlenianie azotu amonowego zależy przede wszystkim od obecności bakterii nitryfikacyjnych. Szybkość wzrostu tych bakterii jest około dziesięciokrotnie mniejsza niż szybkość wzrostu bakterii heterotroficznych, degradujących związki węgla. W układzie oczyszczania osadem czynnym pracującym przy obciążeniu ładunkiem BZT_5 0,3 kg O_2/kg s.m.·d szybkość wzrostu bakterii heterotroficznych jest bardzo duża, co powoduje konieczność intensywniejszego usuwania osadu nadmiernego. Niski wiek osadu uniemożliwia nitryfikację. Aby bakterie nitryfikacyjne miały szansę rozwoju, należy ograniczyć rozwój bakterii heterotroficznych. Można to osiągnąć limitując substancje biogenne i zmniejszając obciążenie osadu. Intensywną nitryfikację w temperaturze 12÷15 °C zapewnia obciążenie osadu ładunkiem BZT_5 nie przekraczające 0,15 kg O_2 /kg s.m.·d. Obciążenie to powinno występować w zakresie 0,1÷0,2 kg O_2/kg s.m.·d. Oddziaływanie substancji toksycznych, w tym metali ciężkich, na bakterie nitryfikacyjne jest zwykle większe niż na bakterie heterotroficzne. Dlatego też nawet po wyeliminowaniu szkodliwych czynników okres odnowy tych bakterii jest dłuższy niż okres odnowy bakterii heterotroficznych. Azot amonowy w dużym stężeniu w ściekach może być toksyczny dla bakterii nitryfikacyjnych i będzie hamował ich rozwój.

4.4.1.3. **Denitryfikacja**

Denitryfikacja jest procesem redukcji azotu azotanowego i azotynowego w wyniku działania bakterii fakultatywnych, heterotroficznych (*Achromobacter*, *Aerobacter*, *Bacillus*). W procesie tym substancje organiczne służą jako donor elektronów, a azotany i azotyny pełnią funkcję jak tlen, tzn. są akceptorami elektronów.
Proces denitryfikacji zależy od:

- stężenia azotanów w mieszaninie ścieków i osadu
- prawidłowego składu osadu czynnego
- obecności substancji organicznych

- stężenie tlenu rozpuszczonego w ściekach nie większe niż 0,5 mg O_2/l

Redukcja azotanów do azotu gazowego przebiega następująco:

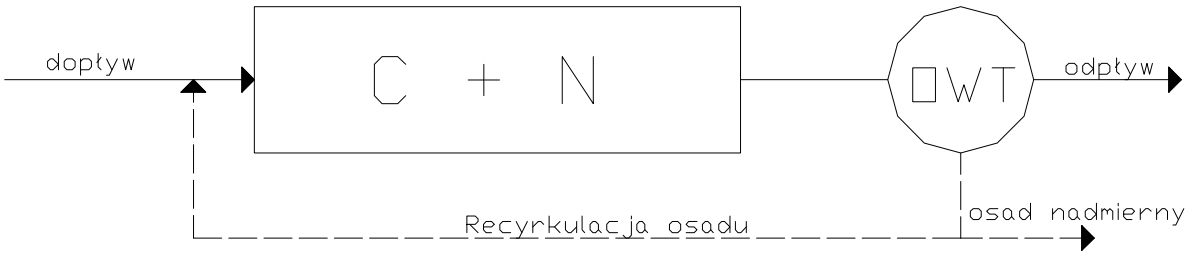
$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$$

W procesie denitryfikacji oprócz redukcji związków azotu ulegają rozkładowi również związki węgla. Czynnikami wpływającymi na przebieg denitryfikacji, oprócz dostępności źródła węgla są również temperatura, odczyn, stężenie tlenu rozpuszczonego w ściekach. Denitryfikacja jest procesem, której największa efektywność przebiega w temperaturze 20°C. Podwyższenie temperatury nie powoduje przyspieszania reakcji. Przy temperaturze 5°C proces denitryfikacji zachodzi, jednak stanowi on 20% szybkości odpowiadającej temperaturze 20°C. Optymalny dla przebiegu denitryfikacji zakres pH wynosi 6,5 – 7,5. Proces ten ulega szybkiemu zahamowaniu, jeśli pH zmniejsza się poniżej 6,0, lub wartość przekracza 8,0 [77, 86, 87].

Obecność tlenu w procesie denitryfikacji ma wpływ hamujący. Występujący w ściekach tlen rozpuszczony staje się akceptorem elektronów zamiast tlenu z azotanów, ponieważ szybkość redukcji azotanów przez mikroorganizmy jest mniejsza niż szybkość oddychania tlenowego komórek. Dlatego stężenie tlenu w reaktorze nie powinno przekraczać 0,5 g O_2/m^3. Węgiel potrzebny do procesu denitryfikacji może pochodzić ze związków organicznych zawartych w ściekach lub z innych źródeł zewnętrznych np. w postaci metanolu.

4.4.2. Systemy usuwania azotu

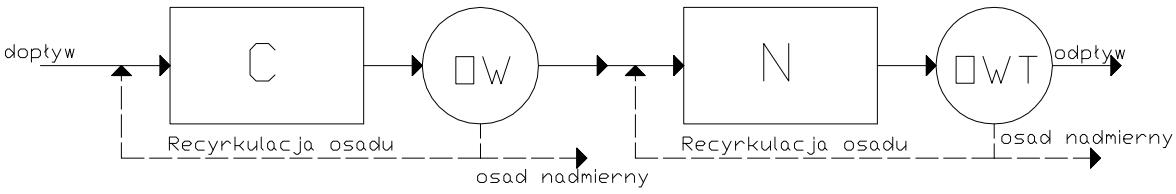
Konwencjonalna metoda osadu czynnego polega na tłokowym przepływie ścieków przez reaktor wraz z pełnym wymieszaniem. Szybkość nitryfikacji i jej efektywność zależy przede wszystkim od obciążenia osadu czynnego i stężenia tlenu rozpuszczonego w reaktorze. Aby proces nitryfikacji był w pełni efektywny należy podać osad stabilizacji, przedłużając jego wiek do 20 dni, oraz zastosować przedłużone napowietrzanie.



C + N – utlenianie węgla i nitryfikacja, OWT – osadnik wtórny

Rys. 19. *Schemat konwencjonalnej metody osadu*

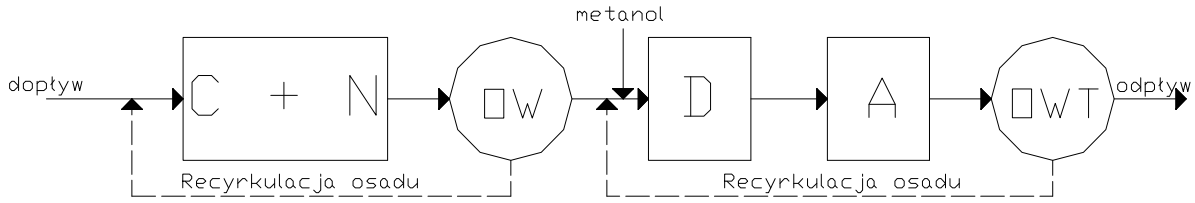
W wydzielonym procesie nitryfikacji pierwszy etap stanowi usunięcie BZT_5 jak w klasycznym osadzie czynnym. Nitryfikacja przebiega w drugiej komorze napowietrzania, dokąd dopływają ścieki oczyszczone ze związków węgla, a bogate w azot amonowy. Układ zapewnia dobre warunki rozwoju dla bakterii nitryfikacyjnych oraz dobrą kontrolę procesu. Osad zawierający duży procent bakterii nitryfikacyjnych sedymentuje gorzej niż osad klasyczny. Powoduje to zwiększoną ilość zawiesiny w odpływie i w rezultacie gorszą jakość ścieków [80].



C – utlenianie węgla, OW – osadnik wstępny, N – nitryfikacja, OWT – osadnik wtórny

Rys. 20. *Schemat wydzielonego procesu nitryfikacji*

Denitryfikacja wydzielona z wewnętrznym lub zewnętrznym źródłem węgla jest rzadko stosowanym systemem ze względów ekonomicznych. Denitryfikacja prowadzona jest jako proces równoczesny, w systemach osadu czynnego, w wspólnym systemie przemian, z zastosowaniem ścieków surowych, lub metanolu jako źródła węgla.



C + N – utlenianie węgla i nitryfikacja, OW – osadnik wstępny, D – denitryfikacja, A – napowietrzanie, OWT – osadnik wtórny

Rys. 21. *Schemat denitryfikacji wydzielonej z wewnętrznym lub zewnętrznym źródłem węgla*

4.4.3. Procesy usuwania fosforu ze ścieków

4.4.3.1. **Zasady biologicznego usuwania związków fosforu ze ścieków**

Charakterystyczną cechą metody biologicznej usuwania fosforu jest występowania w układzie oczyszczania stref beztlenowej i tlenowej. W systemach zintegrowanych, obejmujących oprócz defosfatacji również nitryfikację i denitryfikację, między strefą beztlenową i tlenową usytuowaną jest strefa niedotleniona. Warunkiem koniecznym usuwania fosforu metodą biologiczną jest przebywanie biomasy osady czynnego kolejno w środowisku beztlenowym oraz tlenowym. Naprzemienny przepływ osadu dzięki recyrkulacji przez strefę (lub komorę) beztlenową, a następnie tlenową powoduje uzyskanie dominacji w biomasie osadu populacji mikroorganizmów mających zdolność pobierania fosforu ze ścieków i wewnątrz komórkowego magazynowania go w ilości większej niż potrzebna do wzrostu komórek. Usunięcie przyrastającej biomasy (o zwiększonej zawartości fosforu) w postaci osadu nadmiernego powoduje efektywną eliminację fosforu ze ścieków. W układach takich istnieje duże niebezpieczeństwo (jeśli w komorze napowietrzania zachodzi nitryfikacja ścieków) doprowadzenia azotanów do komory beztlenowej wraz z osadem recyrkulowanym. Biologiczna defosfatacja jest hamowana, gdyż azotany w komorze beztlenowej umożliwiają biochemiczny rozkład

łatwo podatnych na biodegradację substancji zawartych w ściekach surowych, niezbędnych dla bakterii kumulujących fosforany [22, 87, 88].

Podwyższone usuwanie fosforu metodą biologiczną można osiągnąć utrzymując w układzie oczyszczania przemienne warunki beztlenowe i tlenowe. W strefie beztlenowej bakterie kumulujące fosfor pobierają odpowiednie substraty. Mogą one pochodzić z rozpuszczalnych części ładunku zanieczyszczeń węglowych, wyrażonych BZT_5, lub gotowych produktów fermentacji. W strefie tlenowej procesu bakterie kumulujące fosfor zużywają zaabsorbowane substraty do wzrostu i rozwoju komórek. Następuje pobieranie rozpuszczonego fosforu i magazynowanie go w formie polifosforanów.

Na efektywność biologicznego usuwania fosforu wpływa wiele czynników, zależnych zarówno od składu ścieków, jak i parametrów procesu. Do najważniejszych z nich zaliczyć należy:

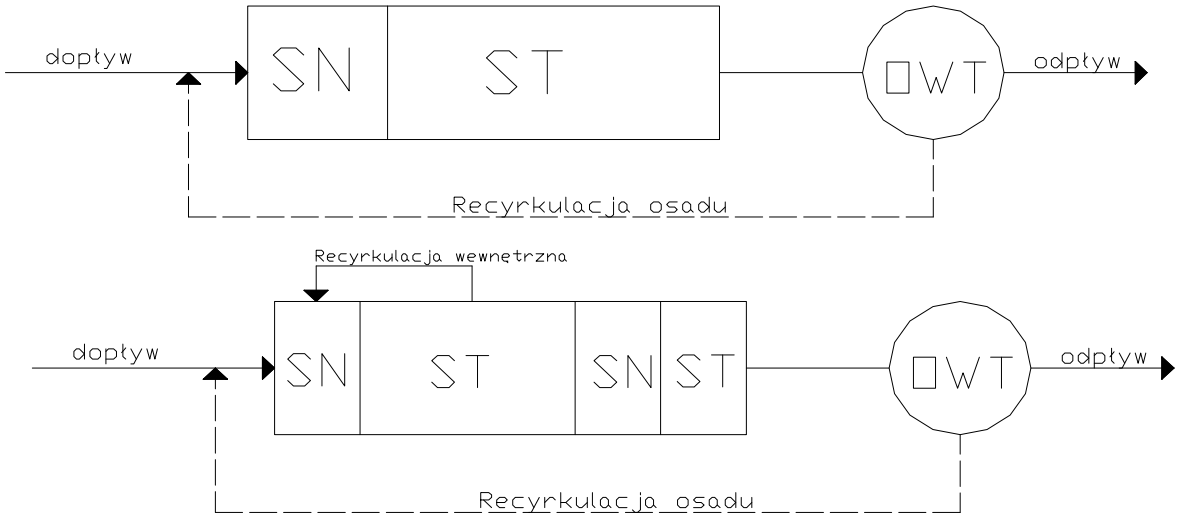
- obecność substancji organicznych przyswajanych przez bakterie kumulujące fosfor
- obciążenie osadu
- wiek osadu
- ilość azotanów w ściekach w strefie beztlenowej
- warunki tlenowe i czas zatrzymania ścieków w obu strefach
- sprawność działania osadnika wtórnego

Istotny wpływ na ilość usuwanego fosforu w ściekach ma ilość produktów fermentacji – lotnych kwasów tłuszczowych (LKT). Za podstawę oceny możliwości usuwania fosforu przyjmuje się stosunek BZT_5 do ilości P w dopływie. Uzyskanie małego stężenia fosforu w ściekach oczyszczonych, około 1 g P/m^3, możliwe jest przy wartości stosunku BZT_5:P w granicach 20 – 25 i większej. Wraz ze zmniejszeniem się obciążenia osadu i wydłużeniem jego wieku zmniejsza się efektywność procesów usuwania fosforu. Odnosi się to głownie do zintegrowanych systemów usuwania azotu i fosforu. Przy niskich obciążeniach osadu BZT_5 (poniżej 0,2 kgBZT_5/kg s.m.o) do uzyskania wysokiego stopnia usuwania fosforu konieczne jest, aby stosunek wartości BZT_5 do P w dopływie wynosił 25 i więcej [22, 87, 88].

Efektywność usuwania fosforu zależy również od sprawności działania osadnika wtórnego. Nadmierne wydłużenie czasu zatrzymania może spowodować proces oddawania fosforu w postaci ortofosforanów do otoczenia przez bakterie. Obecność dużej ilości zawiesin w odpływie wpłynie na podwyższenie stężenia fosforu w postaci polifosforanów.

4.4.3.2. **Systemy biologicznego usuwania związków fosforu**

Pierwszymi rozwiązaniami technologicznymi służącymi do usuwania fosforu metodą biologiczną były systemy BARDENPHO i PHOREDOX. Trudności w osiągnięciu intensywnego i stabilnego usuwania fosforu były przyczyną modyfikacji tych systemów. W klasycznych układach A/O (przeciwieństwie do PHOREDOX), strefa beztlenowa i tlenowa są dodatkowo podzielone na kilka sekcji jednakowej wielkości, dając w efekcie przepływ ścieków typu kaskadowego [22, 87, 88, 89].
Spośród najczęściej stosowanych systemów należy wymienić zmodyfikowany system BARDENPHO A/O, A_2/O, UCT 9 i jego modyfikacje.



SN – strefa niedotleniona, ST – strefa tlenowa, OWT – osadnik wtórny

***Rys. 22**. Schematy systemów PHOREDOX i BARDENPHO*

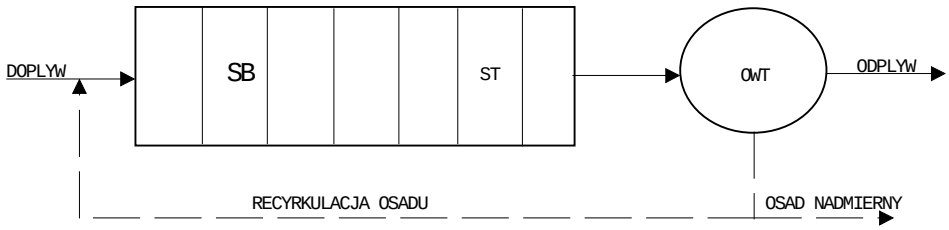
Zmodyfikowany system BARDENPHO jest zintegrowanym systemem obejmującym usuwanie azotu i fosforu. W systemie tym ścieki i osad recyrkulowany kierowane są do strefy beztlenowej, a następnie przepływają do czterech stref na przemian niedotlenionych i tlenowych. W pierwszej strefie niedotlenionej zachodzi denitryfikacja. Źródłem azotanów są recyrkulowane ścieki z pierwszej strefy tlenowej. W strefie tlenowej następuje utlenianie węgla i nitryfikacja. W drugiej strefie niedotlenionej przebiega wtórna denitryfikacja. W końcowej strefie tlenowej zachodzi natlenienie ścieków, zapobiegające uwalnianiu fosforu w osadniku wtórnym i zwiększające zdolności sedymentacji osadu.



SB – strefa beztlenowa, SN – strefa niedotleniona, ST – strefa tlenowa, OWT – osadnik wtórny

***Rys. 23**. Schemat zmodyfikowanego systemu BARDENPHO*

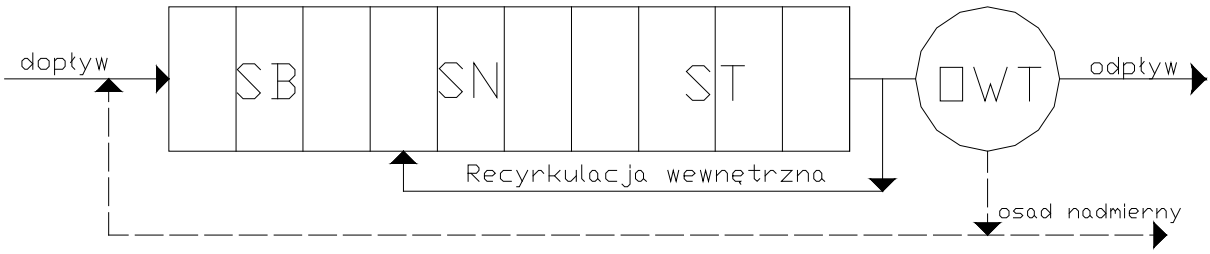
System A/O przeznaczony jest do usuwania fosforu. Strefy beztlenowa i tlenowa podzielone są na kilka sekcji o pełnym wymieszaniu. Charakterystyczną cechą tego systemu jest krótki wiek osadu i odpowiadające mu wysokie obciążenie. W konsekwencji ilość produkowanego osadu jest większa niż w innych systemach [22, 87, 88].



SB – strefa beztlenowa, ST – strefa tlenowa, OWT – osadnik wtórny

***Rys. 24**. Schemat zmodyfikowanego systemu BARDENPHO*

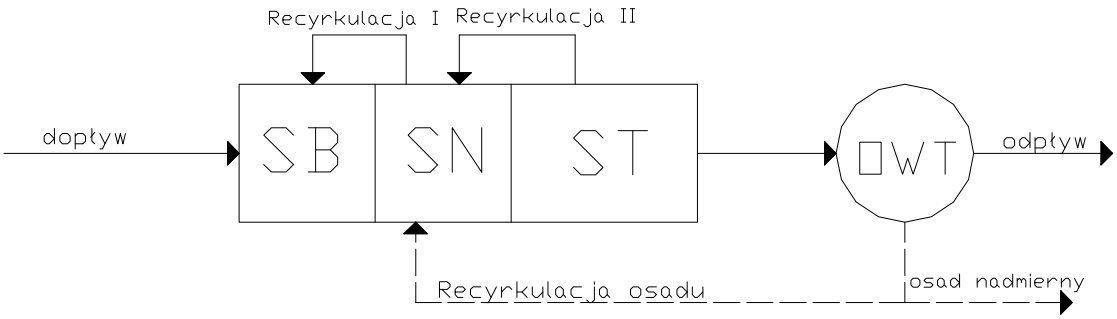
System A_2/O jest zmodyfikowaną wersją systemu A/O. Wydzielono w nim trzy strefy: beztlenową, niedotlenioną i tlenową i stosowany jest do łącznego usuwania azotu i fosforu. Ścieki z osadem czynnym przepływają kolejno przez komorę (lub strefę) anaerobową, anoksyczną i aerobową. W celu zapewnienia usunięcia azotu ogólnego ze ścieków wprowadzona jest recyrkulacja wewnętrzna z komory tlenowej (nitryfikacji) do komory anoksycznej (denitryfikacji). Wielkość recyrkulacji wynosi 100 – 300% ilość ścieków doprowadzanych do układu zwiększa się w zależności od wymaganego stopnia redukcji azotanów. Osad z osadnika wtórnego jest recyrkulowany bezpośrednio do komory beztlenowej. W klasycznych systemach A_2/O, podobnie jak w układach A/O, poszczególne reaktory (lub strefy) są podzielone na kilka sekcji. Rozwiązanie takie sprzyja tworzeniu osadu czynnego o dobrych właściwościach sedymentacyjnych.



SB – strefa beztlenowa, SN – strefa niedotleniona, ST – strefa tlenowa, OWT – osadnik wtórny

***Rys. 25.** Schemat systemu A_2/O*

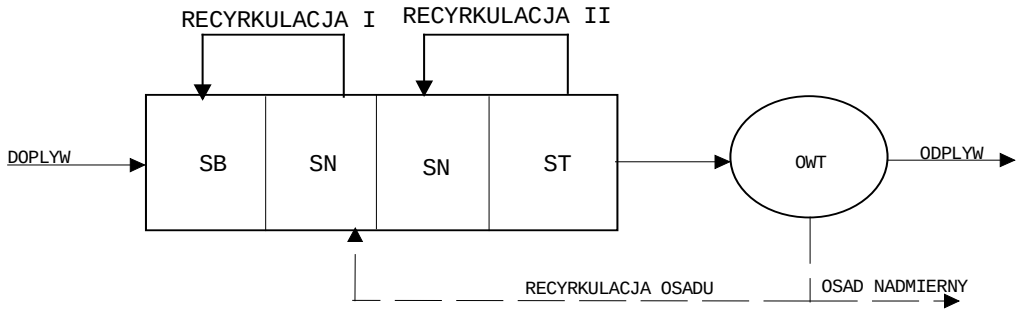
System UCT charakteryzuje dodatkowa recyrkulacja wewnętrzna, wprowadzona aby zapobiec wpływowi azotanów zawartych w osadzie na uwalnianie fosforu. Sposób recyrkulacji osadu czynnego w układzie UCT zapobiega przedostawaniu się azotanów do komory beztlenowej. Osad z osadnika wtórnego jest najpierw zawracany do komory anoksycznej w celu usunięcia z niego azotanów, a następnie przez dodatkową recyrkulację wewnętrzną kierowany do komory beztlenowej [22, 87, 88].



SB – strefa beztlenowa, SN – strefa niedotleniona, ST – strefa tlenowa, OWT – osadnik wtórny

Rys. 26. *Schemat systemu UCT*

Zmodyfikowany system UCT charakteryzują wydzielone dwie strefy niedotlenione. W pierwszej następuje redukcja azotanów obecnych w osadzie, a w drugiej – dalsza denitryfikacja. Systemy UCT zalecane są przy oczyszczaniu ścieków zawierających niekorzystny stosunek azotu do węgla.



SB – strefa beztlenowa, SN – strefa niedotleniona, ST – strefa tlenowa, OWT – osadnik wtórny

Rys. 27*. Schemat zmodyfikowanego systemu UCT*

4.4.3.3. **Chemiczne usuwanie fosforu**

Sole żelaza i glinu dodawane do ścieków wchodzą w reakcje z fosforanami, tworząc nierozpuszczalne związki. Najczęściej stosowanymi reagentami są: siarczan żelazawy i żelazowy, chlorek żelazowy oraz siarczan glinu. Rzadziej używany jest glinian sodowy ($Na_2Al_2O_4$). Jest on stosowany głównie przy niskiej alkaliczności ścieków. Reakcje między siarczanem glinu i fosforanami przebiegają zgodnie z równaniem.

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O + 2PO_4^{3-} \rightarrow 2AlPO_4 + 3SO_4^{2-} + 18H_2O$$

Najistotniejszymi czynnikami wpływającymi na dawkę glinu są: zasadowość i końcowe pH ścieków a ponadto ilość i charakter zawiesin oraz stężenia siarczanów, sodu itp. Optymalna wartość pH przy stosowaniu glinu do strącania fosforanów wynosi 5,5 – 6,5 pH. Nie zawsze stosowana dawka glinu spowoduje zmniejszenie pH ścieków. Dlatego też do strącenia fosforu ze ścieków poza tym zakresem pH konieczna jest większa dawka reagentu. Reakcje między solami żelazowymi a fosforanami wyrażają równania:

$$FeCl_3 + PO_4^{3-} \rightarrow FePO_4 + 3Cl^-$$

$$2Fe_2(SO_4)_3 + 2PO_4^{3-} \rightarrow 2FePO_4 + 3SO_4^{2-} + Fe_2(SO_4)_3$$

Jeżeli do strącenia fosforu stosujemy sole żelazawe, reakcja ma następujący przebieg:

$$3FeSO_4 + 2PO_4^{3-} \rightarrow Fe_3(PO_4)_2 + 3SO_4^{2-}$$

Podobnie jak przy stosowaniu glinu, efektywność strącania fosforanów solami żelaza wymaga odpowiedniego pH ścieków. Dla żelaza trójwartościowego (Fe^{3+}) pH optymalne do przebiegu reakcji wynosi 4,5 – 5,0. Jednakże w praktyce stwierdzono, że dobre usuwanie fosforu można osiągnąć również przy wyższym pH, kosztem większej

dawki reagentu. Dla żelaza dwuwartościowego (Fe^{2+}) optymalna wartość pH wynosi około 8,0. Dobre efekty można jednak osiągnąć także przy pH ścieków w granicach 7÷8. Podczas wstępnego strącania fosforu solami metali można zmniejszyć ilość fosforu o 70÷90%, przy symultanicznym i wielopunktowym jego strącaniu, efektywność procesu natomiast może wynosić 80÷95%. Przez strącanie wtórne można usunąć ze ścieków 90 ÷95% fosforu. Konsekwencją chemicznego strącana fosforu jest zwiększenie ilości osadów [77, 80, 87, 88, 89].

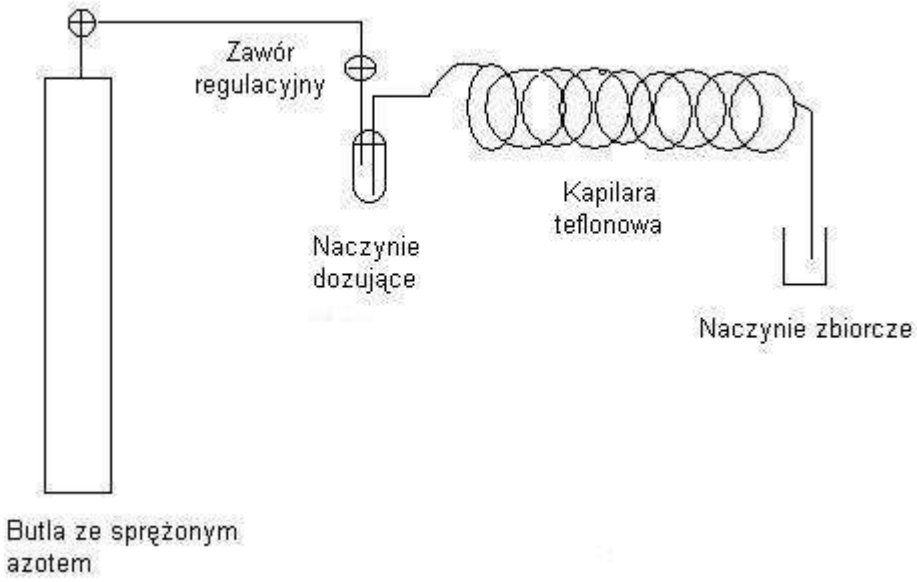
5. Część doświadczalna

5.1. Aparatura i sprzęt laboratoryjny

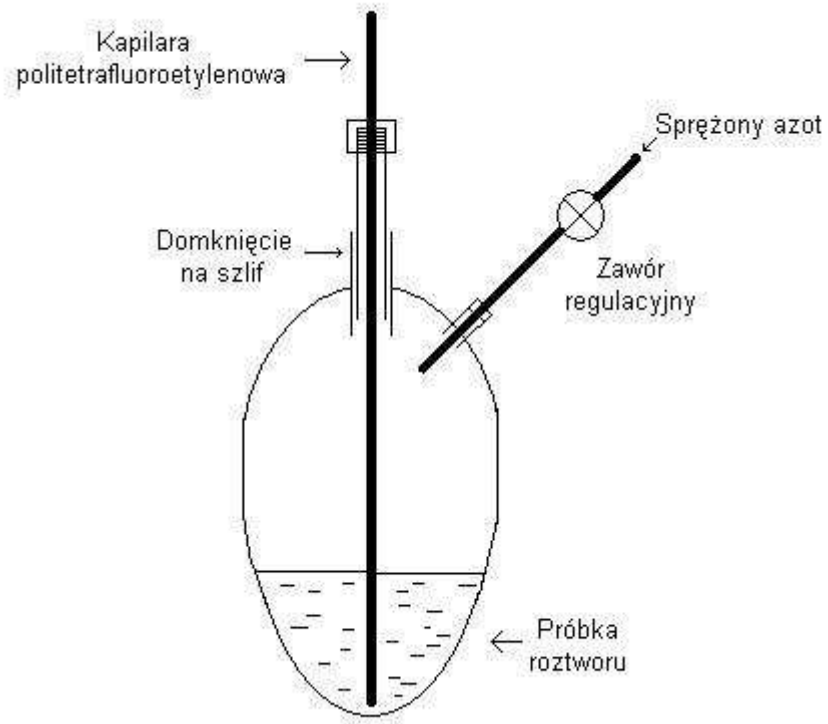
Do oznaczania surfaktantów niejonowych został zastosowany analizator elektrochemiczny μAUTOLAB (ECOChemie, Holandia) pracujący w technice woltamperometrii zmiennoprądowej sinusoidalnej o następujących parametrach: szybkość polaryzacji 400 mV/min, czas uspokojenia 10 sekund, amplituda napięcia 2 mV. Pomiary przeprowadzano w naczyńku trójelektrodowym z mieszadłem mechanicznym o zmiennej szybkości obrotów (regulacja obrotów poprzez zmianę napięcia). Elektrody to: wiszącą rtęciowa elektroda kroplowa (WREK) produkcji firmy Radiometr (Dania), nasycona elektroda kalomelowa oraz pomocnicza elektroda platynowa. Użyte oprogramowanie na komputerze to program GPES wersji 4.2. W zestawie woltamperometrycznym zastosowano kwarcowe naczyńko pomiarowe. Spiek ceramiczny na końcu klucza elektrolitycznego został zabezpieczony wężykiem polietylenowym w celu zredukowania strat adsorpcyjnych surfaktantów.

Separacji surfaktantów niejonowych dokonywano w kapilarnej pułapce PTFE, przedstawionej na rysunku 28, która składa się z :

- butli ze sprężonym azotem technicznym wraz z reduktorem gazu i manometrami (nisko- i wysokociśnieniowy)
- naczynia dozującego przedstawionego na rysunku 29
- ciśnieniowego zaworu regulacyjnego
- kapilary z politetrafluoroetylenu o długości 14 metrów i średnicy 0,5 mm
- naczynia zbiorczego



Rys. 28. *Pułapka kapilarna PTFE do separacji surfaktantów niejonowych*



Rys. 29. *Naczynie dozujące*

Pomiary HPLC wykonano stosując system UltiMate 3000 RSLC (Dionex Sunnyvale, CA, USA) z analityczną kolumną (150 mm x 2,0 mm I.D.) wypełnioną 1,9 µm Hypersil Gold C18 pracującą w 35°C. Fazę mobilną stanowił 5 mM roztwór wodny octanu amonu (A) i metanol (B) podawany z szybkością 0,2 ml min^{-1} w gradiencie: 2 min 70% B, 10 min 100% B. System HPLC był połączony z spektrometrem mas API 4000 QTRAP (AB Sciex Foster City, CA, USA), pracujący w pozytywnym zakresie z jonizacją poprzez elektrorozpraszanie. Rejestrowano chromatogramy całkowitego prądu jonowego i widma masowe w zakresie m/z od 100 do 1200.

5.2. Odczynniki i roztwory

W badaniach wykorzystano następujące związki chemiczne o czystości cz. d. a.: siarczan sodowy, octan etylu, metanol, (producent POCh Gliwice). Substancją odniesienia był oksyetylenowany alkilofenol Triton X-100. Siarczan sodowy dodatkowo oczyszczano przez prażenie w temperaturze 550 ^{o}C przez 5 godzin. Wszystkie roztwory wodne przygotowywano z użyciem wody trzykrotnie destylowanej w aparaturze kwarcowej. Do sporządzenia elektrolitu podstawowego dla pomiarów tensammetrycznych stosowano roztwór 1M Na_2SO_4, który otrzymywano poprzez rozpuszczenie w 1000 cm^3 wody 142 g Na_2SO_4.

5.3. Typowe procedury analityczne

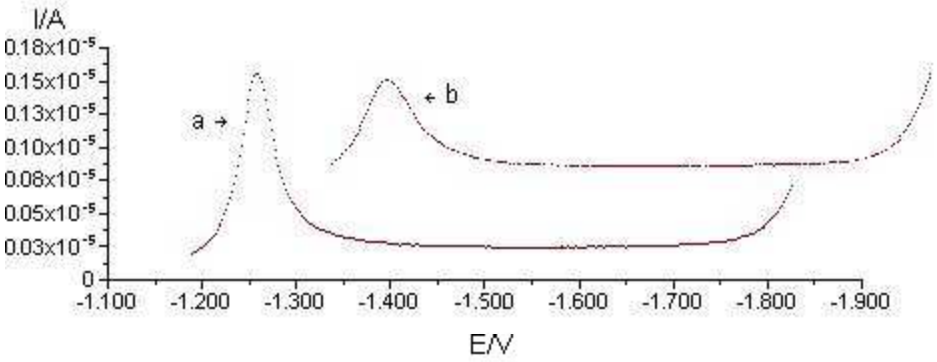
5.3.1. Wykonanie krzywych kalibracyjnych dla niejonowych surfaktantów przy użyciu metody ITM

W przypadku metody ITM do oznaczanej próbki dodawano 12,5 cm^3 1M siarczanu sodowego oraz wodę destylowaną w takiej ilości, aby całkowita objętość tego roztworu równa była 25 cm^3. Następnie dodawano 1,5 cm^3 octanu etylu. Roztwór mieszano do momentu kiedy nadmiar rozpuszczalnika odparował w temperaturze pokojowej, o czym świadczyło zniknięcie nadmiarowych kropelek octanu etylu powodujących zmętnienie roztworu, po czym przelewano go do naczyńka pomiarowego

dokonując oznaczenia. Oznaczenie polegało na rejestracji katodowego piku tensammetrycznego octanu etylu, który jest substancją monitorującą w metodzie pośredniego pomiaru tensammetrycznego. W obecności niejonowych surfaktantów następuje obniżenie piku octanu etylu w porównaniu do piku w czystym elektrolicie. Obniżenie wynika z konkurencyjnej adsorpcji oznaczanych niejonowych surfaktantów. Seria pików o coraz niższej wysokości w miarę zwiększania stężenia Tritonu X-100 (wzorca) pozwoliła uzyskać krzywą kalibracyjną.

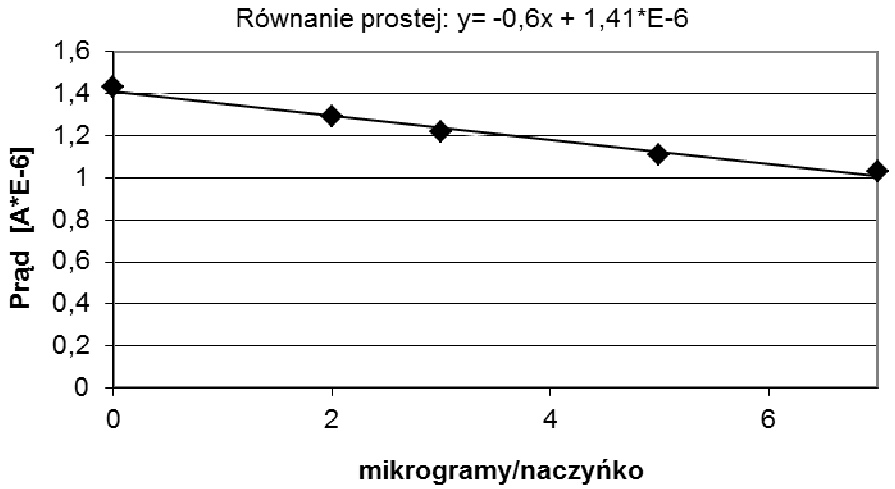
W celu zarejestrowania krzywej tensammetrycznej nastawiano potencjał początkowy równy –1,20 V. Po wprowadzeniu testowanego roztworu do naczyńka pomiarowego oraz uruchomieniu mieszadła następowało wyciśnięcie nowej kropli rtęci z wiszącej rtęciowej elektrody kroplowej i uruchomienie pomiaru. Od momentu uruchomienia pomiaru do rejestracji krzywej tensammetrycznej upływało 10 sekund. Zawartość surfaktantu w naczyńku pomiarowym powinna wynosić co najmniej 2 μg.

Krzywą kalibracyjną, przedstawioną na rysuneku 29, uzyskano stosując roztwór wzorcowy surfaktanta – Tritonu X-100 o stężeniu $1x10^{-3}$ %.



Rys. 29. *Tworzenia się sygnału analitycznego w pośredniej technice tensammetrycznej*
a - krzywa tensammetryczna nasyconego octanu etylu
b - jak a w obecności niejonowego surfaktantu.

Przykład tworzenia się sygnału analitycznego w pośredniej technice tensammetrycznej (podobnie wyglądają krzywe dla metody ITM z adsorpcyjnym zatężaniem). Przedstawiono krzywe tensammetryczne czystego octanu etylu (a), oraz w obecności 0,5 μg (b - przesunięta w celu lepszej widoczności) Tritonu X-100. Warunki pomiaru: elektrolit podstawowy 0,5M Na_2SO_4 nasycony octanem etylu, potencjał zatężania E_e = -1,2V, czas zatężania t_e = 120 s, amplituda ΔE = 2 mV, napięcie zasilające mieszadło 3,5 V.



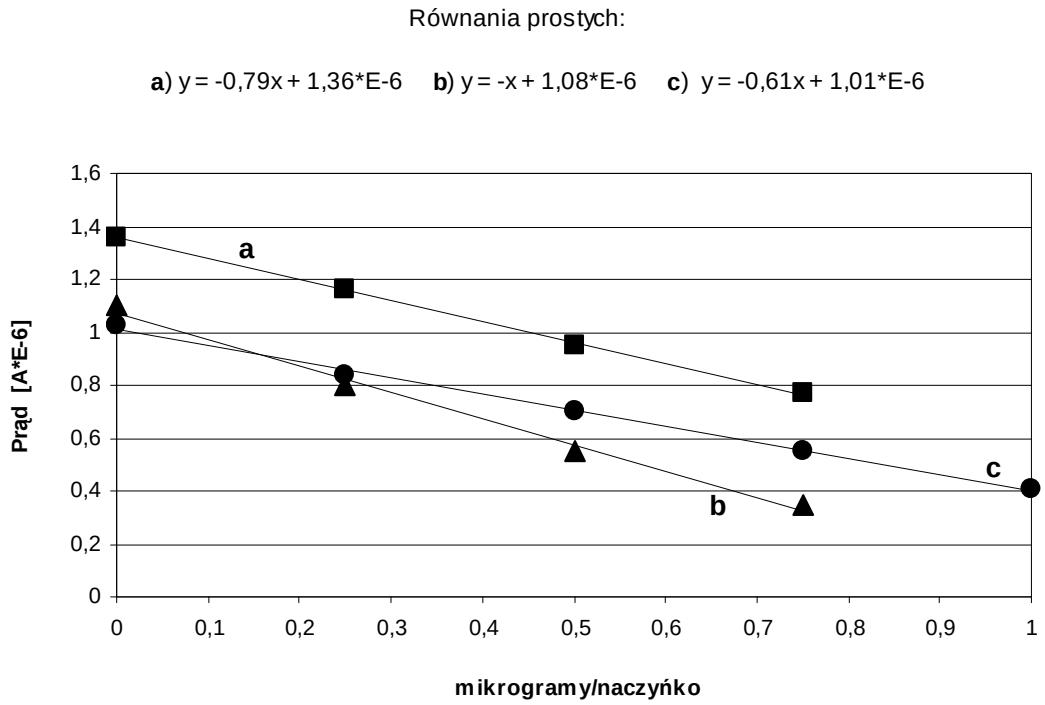
***Rys. 31**. Krzywa kalibracyjna Tritonu X-100, wykonana techniką ITM bez zatężania*

Warunki pomiarów: elektrolit podstawowy 0,5 M Na_2SO_4 nasycony octanem etylu, potencjał zatężania E_e = -1,2 V, amplituda zmiennego napięcia ΔE = 2 mV, napięcie zasilające mieszadło 3,5 V.

5.3.2. Wykonanie krzywych kalibracyjnych dla niejonowych surfaktantów przy użyciu metody ITM z adsorpcyjnym zatężaniem

Przygotowanie próbki i zasada pomiaru jest identyczna jak dla metody ITM opisanej w punkcie 4.3.1. Różnica - to zastosowany etap zatężania adsorpcyjnego surfaktantów niejonowych na kropli rtęci. Operacja ta pozwala oznaczać niższe

stężenia. Uzyskany liniowy zakres krzywej kalibracyjnej sięgał do 1 μg w naczynku pomiarowym. W celu uzyskania krzywej tensammetrycznej stosowano potencjał zatężenia równy -1,20 V oraz czas zatężania równy 120 lub 60 sekund z 10 sekundową przerwą na uspokojenie roztworu przed rejestracją krzywej tensammetrycznej. Przy potencjale –1,2 V nie obserwuje się wpływu anionowych związków powierzchniowo czynnych na wynik oznaczania surfaktantów niejonowych. Do wymywania surfaktantów niejonowych z kapilarnej pułapki politetrafluoroetylenowej stosowano 1,75 ml octanu etylu, gdzie dodatkowe 0,25 ml dodawano ze względu na powstające straty podczas parowania opuszczającego wężyk octanu etylu do naczyńka zbiorczego.



Rys. 32. *Krzywe kalibracyjne Tritonu X-100 z zatężaniem.*
Czas zatężania (s): a - 60; b -120; c -120 (szybsze obroty mieszadła)

Krzywe kalibracyjne Tritonu X-100, wykonane techniką ITM z zatężaniem adsorpcyjnym dla dwóch różnych czasów zatężania i prędkości obrotowych mieszadła. Krzywa (a) to czas zatężania $t_e = 60$ s i napięcie zasilające mieszadło równe 3,5 V,

krzywa (b) to czas zatężania t_e = 120 s i napięcie zasilające mieszadło równe 3,5 V, krzywa (c) to czas zatężania t_e = 120 s i napięcie zasilające mieszadło równe 4,5 V. Wspólne warunki pomiarów: elektrolit podstawowy 0,5 M Na_2SO_4 nasycony octanem etylu, potencjał zatężania E_e = -1,2 V, amplituda zmiennego napięcia ΔE = 2 mV.

5.3.3. Separacja surfaktantów niejonowych za pomocą pułapki kapilarnej politetrafluoroetylenowej

Zastosowano kapilarę o długości 14 metrów i średnicy 0,5 mm wykonaną z politetrafluoroetylenu. W kapilarze następowała adsorpcja niejonowych surfaktantów z przepływającej próbki. Po wymyciu octanem etylu następowało oznaczenie za pomocą metody ITM z adsorpcyjnym zatężaniem. Tabela 9 zawiera porównanie techniki separacji z użyciem pułapki politetrafluoroetylenowej i ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz.

Tab. 8. *Porównanie operacji w metodach oznaczania surfaktantów niejonowych z zastosowaniem ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz i separacji na w pułapce teflonowym przy użyciu techniki ITM*

Oznaczanie surfaktantów niejonowych metodą ITM z zastosowaniem separacji ekstrakcyjnej w układzie ciecz-ciecz.	Oznaczanie surfaktantów niejonowych metodą ITM z zastosowaniem separacji w pułapce teflonowej.
PRÓBKA WODY ⇓ FILTRACJA ⇓ EKSTRAKCJA DO OCTANU ETYLU ⇓ ODPAROWANIE ALIKWOTY FAZY OCTANU ETYLU	PRÓBKA WODY ⇓ FILTRACJA ⇓ *UMIESZCZENIE PRÓBKI* *W NACZYNIU ODPORNYM NA* *CIŚNIENIE* ⇓ *PRZEPUSZCZANIE PRÓBKI PRZEZ* *WĘŻYK PTFE ZA POMOCĄ AZOTU*

⇓ ROZPUSZCZENIE POZOSTAŁOŚCI W 1,5 ml OCTANU ETYLU ⇓ ROZPUSZCZANIE OCTANOWEGO ROZTWORU SURFAKTANTÓW W ELEKTROLICIE PODSTAWOWYM ⇓ POŚREDNI POMIAR TENSAMMETRYCZNY Z ZATĘŻANIEM	⇓ *WYMYCIE ZAADSORBOWANYCH SURFAKTANTÓW ZA POMOCĄ OCTANU ETYLU* ⇓ ROZPUSZCZANIE OCTANOWEGO ROZTWORU SURFAKTANTÓW W ELEKTROLICIE PODSTAWOWYM ⇓ POŚREDNI POMIAR TENSAMMETRYCZNY Z ZATĘŻANIEM

5.3.4. Pomiary techniką łączoną HPLC–MS

Wydzielanie NS z surowych i oczyszczonych ścieków było dokonywane przez sekwencyjną ekstrakcję octanem etylu i chloroformem [90]. Do 50 ml próbki dodano 15 g soli NaCl oraz 0,1 g wodorowęglanu sodu. Tak przygotowaną próbkę ekstrahowano za pomocą dwóch porcji octanu etylu (łącznie 25 ml) i dwóch porcji chloroformu (łącznie 25 ml). Alikwoty połączonych ekstraktów octanu etylu oraz chloroformowych o objętości 10 µl zostały wprowadzone do spektrometru w celu dokonania pomiaru technika HPLC-MS.

5.3.5. Pobór próbek środowiskowych

W badaniach prowadzonych w ramach pracy próbki ścieków surowych i czyszczonych pobierane były w opisany niżej sposób. W okresie od 2003 do 2004 próbki ścieków pobierano ręcznie, pobierając stałą objętość w równych odstępach czasu (co dwie godziny.) W latach 2005 – 2010 pobór próbek odbywał się przy użyciu automatycznych stacji poboru próbek, po jednej dla ścieków oczyszczonych i surowych. Algorytm przewidywał pobór próbki proporcjonalnie do przepływu tj. objętość 50 ml po każdych 200 m^3 przepływu. Ze względu na szybkość biodegradacji surfaktantów, w każdym przypadku do pojemników na próbki przed poborem dodawano formalinę. Dla ścieków surowych dodatek formaliny stanowił 5% objętości próbki a dla ścieków oczyszczonych 1%.

6. Miejska Oczyszczalnia Ścieków w Błoniu przed i po modernizacji

6.1. Charakterystyka techniczna obiektów oczyszczalni ścieków - ciąg ściekowy

6.1.1. Punkt zlewny ścieków dowożonych

Przed modernizacją punkt zlewny ścieków dowożonych obejmował zbiornik podziemny, wykonany z kręgów betonowych. Na stropie zbiornika znajdowała się dmuchawa, która czerpała powietrze znad lustra ścieków w zbiorniku i transportowała je do komór napowietrzania, w celu dezodoryzacji. W zbiorniku znajdowały się trzy króćce służące do podłączenia wozów asenizacyjnych. Wokół punktu zlewnego znajdował się utwardzony, wybetonowany plac. W ramach modernizacji istniejący punkt zlewny został zachowany jako rezerwowy. Po modernizacji stacja to budynek wolnostojący z urządzeniem wielofunkcyjnym. Stacja posiada przepustowość 50 m^3/h. Wyposażona jest w sito o prześwicie 5 mm oraz transporter ślimakowy i workownicę. Stacja wyposażona jest w automatyczne sterowanie poprzez uruchomienie kartą magnetyczną właściwą dla danego dostawcy. Po zbliżeniu karty następuje otwarcie zasuwy elektrycznej na dopływie do kontenera. Transporter ślimakowy uruchamiany jest algorytmem czasowym. Wydzielone skratki po odwodnieniu i workowaniu magazynowane są w kontenerze. Po zakończeniu spustu ścieków zawór elektryczny zostaje zamknięty i uruchamia się tryb automatycznego płukania wnętrza kontenera stacji. Wyposażenie stacji pozwala na archiwizację ilości dowożonych ścieków oraz

kontrolę jakości ścieków w zakresie pomiaru odczynu i przewodności elektrolitycznej. W przypadku przekroczenia wartości granicznych (pH 6,5 – 9,0 i 5 mS) następuje zamknięcie zasuwy i włączenie alarmu.

6.1.2. Pompownia główna ścieków

Pompownia wykonana została jako studnia opuszczana o średnicy D = 12 m i głębokości 8 m. Obiekt pompowni głównej podzielony jest na dwie części: mokrą w której znajdują się kraty oraz suchą gdzie zainstalowane są pompy ścieków surowych – do obu pomieszczeń prowadzą osobne wejścia. Pod halą krat znajdują się dwie komory czerpne ścieków. Do przepompowni ścieki doprowadzane są kanałem o średnicy 800 mm. Przed modernizacją na wlocie ścieków znajdowała się krata schodkowa, zainstalowana na kanale obejściowym, spełniająca jednocześnie funkcję kraty podstawowej i krata ręczna na kanale głównym. Przepustowość kraty schodkowej wynosiła 600 – 700 m^3/h. Po modernizacji stara krata schodkowa po remoncie pełni rolę kraty rezerwowej. Na kanale głównym zamontowano nową mechaniczną automatyczną kratę schodkową o prześwicie 6 mm i wydajności około 1000 m^3/h. Zarówno nowo zaprojektowana, jak i istniejąca krata zaopatrzone zostały w nową praskę do skratek. Pompownia jest wyposażona w cztery pompy ściekowe. Dwie pompy o wydajności 131 m^3/h i dwie o wydajności 342 m^3/h.

6.1.3. Piaskownik

Obecnie oczyszczalnia wyposażona jest w piaskownik poziomy, dwukomorowy, wyniesiony ponad powierzchnię terenu, wyposażony w mechaniczny zgarniacz piasku z napędem elektrycznym oraz separator i płuczkę piasku. Przed modernizacją piasek odprowadzany był grawitacyjnie z lejów w dnie piaskownika do komory odciekowej (z drenażem), skąd usuwany był za pomocą koparki.
Na kanale za piaskownikiem znajduje się zwężka Venturiego.

6.1.4. Osadnik wstępny

Przed modernizacją na terenie oczyszczalni znajdowały się dwa radialne osadniki wstępne, z mechanicznym zgarniaczem osadu oraz kożucha, a także z lejem zagęszczającym.

Wymiary osadnika wstępnego: średnica - D = 20 m; powierzchnia - F = 314 m^2, wysokość czynna - H = 2,3 m; pojemność czynna - V = 720 m^3.

W ramach modernizacji, z dwóch istniejących osadników wstępnych radialnych, jeden został zaadaptowany na zagęszczacz grawitacyjny, drugi utrzymał pierwotną funkcję.

6.1.5. Zagęszczacz grawitacyjny osadu wstępnego i zbiornik retencyjny

Zagęszczenie osadu wydzielanego w osadniku wstępnym odbywa się w zagęszczaczu grawitacyjnym. Część centralna drugiego istniejącego osadnika wraz z lejem została wydzielona. Osad z leja osadnika wstępnego podawany jest grawitacyjnie na zagęszczacz grawitacyjny, skąd po otwarciu elektrozasuwy trafia do komory czerpnej pompowni osadu przy WKF-ach. Górna część zagęszczacza posiada pomost technologiczny oraz przykrycie z laminatu w celu hermetyzacji obiektu. Część zewnętrzna dawnego osadnika została zaadaptowana na zbiornik retencyjny dla wód opadowych. Objętość czynna zbiornika wynosi około 600 m^3.

6.1.6. Reaktory biologiczne

Przed modernizacją oczyszczalnia w Błoniu wyposażona była w dwie komory osadu czynnego o wymiarach: w planie: - 12 x 23,5 m; głębokość średnia - 3 m, pojemność czynna jednej komory - 770 m^3.

Napowietrzanie realizowane było przy pomocy dwóch aeratorów powierzchniowych: 12 aeratorów statycznych oraz paneli napowietrzających (HAFI) powietrzem dostarczanym z dmuchaw zainstalowanych w pobliżu komory. Recyrkulacja osadu

odbywała się do czoła komory razem ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie. Komory pracowały w układzie równoległym .

W pierwszym etapie modernizacji wykonano dwa reaktory biologiczne typu LANR II. W drugim etapie planowane jest wybudowanie dodatkowego trzeciego reaktora. Każdy ciąg posiada przepustowość projektowaną na poziomie $Q_{dśr.}$ = 2400 m^3/d [92, 93, 94]. Czas zatrzymania ścieków w poszczególnych strefach jednego reaktora LANR II w stosunku do projektowanego $Qdb_{śr.}$= 4800 m^3/d przedstawia tabela nr 9.

Tab. 9. *Strefy reaktora LANR II*

Lp.	**Nazwa strefy**	**Komora**		
		Pojemność [m^3]	**Czas zatrzymania [h]**	**Udział komory [%]**
1.	Anaerobowa (beztlenowa) → DF	160	0,8	4,8
2.	Anoksyczna (niedotleniona)			
	→ DN1	170	0,9	5,2
	→ DN2	750	3,7	22,7
	→ DN1 + DN2	920	4,6	27,9
3.	Aerobowa (tlenowa) → N1	1120	5,6	33,9
	→ N2	554	2,8	16,8
	→ N3	550	2,8	16,6
	→ N1 + N2 + N3	2224	11,2	67,3

4.	Razem DF+DN1+DN2+N1+N2+N3	3304	16,6	100,0

W nowych reaktorach zainstalowano system napowietrzania drobnopęcherzykowego opartego o dyfuzory płytowe HAFI. Ścieki z mechanicznej części oczyszczalni wpływają do komory defosfatacji (DF). Następnie przepływają do komory denitryfikacji nr1 (DN1) gdzie wpływa osad czynny (recyrkulat) z osadników wtórnych i strumień osadu czynnego z komory nitryfikacji nr 3 (N3) – recyrkulacja wewnętrzna nr 2. Odpowiednie stężenie osadu czynnego w komorze DF zapewnia recyrkulacja wewnętrzna nr 1 z komory denitryfikacji nr 2 (DN2) dokąd trafia mieszanina ścieków i osadu czynnego z komory DN1. Z komory DN2 mieszanina ścieków i osadu przepływa kolejno do komór nitryfikacji N1, N2 i N3. Recyrkulacje wewnętrzne zapewniają mieszadła pompujące. W komorach DF, DN1 i DN2 mieszanie zapewniają mieszadła mechaniczne. Reaktory pracują w układzie równoległym [95].

6.1.7. Osadniki wtórne

Modernizacja dwóch istniejących osadników radialnych objęła wymianę zgarniaczy, zamontowano przelewy pilaste, ogrzewanie toru jezdnego oraz podniesiono zwierciadło robocze ścieków o 0,5 m. Ponadto wykonano nowe koryto odpływowe oczyszczonych ścieków za osadnikami wtórnymi oraz zamontowano na nim urządzenie do poboru prób. Podstawowe dane osadników po modernizacji: liczba osadników pracujących - 2 szt.; średnica osadnika - D = 25 m; średnia głębokość osadnika – $h_{śr.}$ = 3,38 m. Osadniki pracują w układzie równoległym.

6.1.8. Pompownia osadu czynnego

Modernizacja pompowni osadu czynnego objęła w zakresie osadu recyrkulowanego wprowadzenie recyrkulacji osadu z osadników wtórnych do komór denitryfikacji. Przebudowę rurociągu tłocznego osadu recyrkulowanego. Likwidację części nadziemnej i zaadaptowanie jednej z dwóch komór czerpnych na komorę zasuw. Zamontowanie trzech pomp do recyrkulacji osadu (w tym jedną rezerwową).

6.1.9. Odbiornik ścieków

Miejska Oczyszczalnia ścieków w Błoniu znajduje się w zlewni rzeki Wisły. Odbiornikiem ścieków jest rzeka Rokitnica Nowa będąca lewym dopływem rzeki Utraty.

6.1.10. Stanowisko koagulantu – PIX

Projekt modernizacji oczyszczalni ścieków przewidywał powstanie stacji dawkowania i magazynowania płynnego koagulantu, opartego o sole żelaza. Zbiornik wykonany jest z prefabrykowanego laminatu poliestrowo – szklanego o pojemności 28 m^3, posadowionego nad szczelną wanną żelbetową o wymiarach 13,7 x 3,5 x 0,9m.

6.1.11. Zbiornik ścieków oczyszczonych

Zbiornik o pojemności 10,5 m^3 jest wykonany z laminatu poliestrowego. W zbiorniku gromadzone są ścieki oczyszczone, które dopływają z kanału odpływowego za osadnikiem wtórnym. Zgromadzone ścieki wykorzystywane są do płukania taśmy filtracyjnej w mechanicznym zagęszczaczu osadu nadmiernego i stacji odwadniania osadu.

6.2. Charakterystyka techniczna obiektów oczyszczalni ścieków - ciąg osadowy.

6.2.1. Zagęszczacz grawitacyjny osadu wstępnego

Zagęszczenie osadu wydzielanego w osadniku wstępnym odbywa się w zagęszczaczu grawitacyjnym. Część centralna drugiego istniejącego osadnika wraz z lejem została wydzielona dla potrzeb zagęszczacza grawitacyjnego. Osad z leja osadnika wstępnego podawany jest grawitacyjnie na zagęszczacz grawitacyjny, a następnie do pompowni osadu przy WKF-ach.

6.2.2. Pompownia osadu czynnego

Modernizacja pompowni osadu czynnego objęła w zakresie osadu nadmiernego zainstalowanie pompy tłoczącej osad nadmierny na zagęszczacz mechaniczny zlokalizowany w budynku zaplecza WKF. Przebudowę rurociągu tłocznego osadu nadmiernego. Likwidację części nadziemnej i zaadaptowanie jednej z dwóch z komór czerpnych na komorę zasuw.

6.2.3. Wydzielone komory fermentacyjne

Na terenie oczyszczalni w Błoniu znajdują się dwie wydzielone komory fermentacyjne (WKF) konstrukcji żelbetowej, o wymiarach: średnica - D = 10 m; wysokość - H = 13 m; pojemność czynna - V = 2 x 930 m^3.

Przed modernizacją ogrzewanie i mieszanie osadu realizowane było przy pomocy trzech pomp w wymiennikach rurowych typu krzyżowego przy użyciu gorącej wody z kotłowni. Z WKF-ów odbywał się grawitacyjny pobór osadu na prasę oraz grawitacyjny odpływ cieczy nadosadowej. Przed modernizacją WKF-y pracowały w układzie szeregowym – WKF I° pracował bez usuwania wody osadowej, a osad na prasę odbierany był z WKF-u II°.

Modernizacja zamkniętych komór fermentacyjnych objęła: zainstalowanie nowych wymienników spiralnych typu osad – woda, zainstalowanie nowych pomp mieszających, zdemontowanie istniejących rur centralnych w obu komorach fermentacyjnych, zainstalowanie mieszadeł Halberga.

6.2.4. Instalacja biogazu

Na terenie oczyszczalni znajduje się instalacja biogazu złożona ze skrubera, odsiarczalników, zbiornika biogazu o pojemności czynnej 350 m^3, rodzielni biogazu, pochodni biogazu. Biogaz spalany jest w kotłach. Uzyskane ciepło zużywane jest do ogrzewania obiektów technologicznych, budynku administracyjnego i WKF

6.2.5. Zbiornik pośredni osadu po fermentacji

Mieszadła Halberga zainstalowane w WKF wymagają do prawidłowej pracy stałego lustra cieczy. Osad przefermentowany do odwadniania spływa grawitacyjnie do zbiornika pośredniego o pojemności 160 m^3 skąd jest pobierany do odwadniania.

6.2.6. Stacja odwadniania i higienizacji osadu

Instalacja odwadniania i higienizacji osadu została zmodernizowana w roku 2010. W jej skład wchodzi prasa taśmowa firmy BELLMER oraz układ dozowania i mieszania wapna palonego z osadem.

6.2.7. Wiata na osad odwodniony

W czasie modernizacji została wybudowana wiata na osad odwodniony. Zapewnia przetrzymanie osadu przez około 30 dni.

6.2.8. Poletka osadowe

Poletka osadowe na terenie oczyszczalni służą do magazynowania osadu. Ich powierzchnia wynosi 5700 m^2 i jest podzielona na 20 kwater. Poletka posiadają drenaż zbierający odcieki [92, 93, 94].

7. Wyniki.

7.1 Zestawienie wyników

W latach 2002-2004 Miejska Oczyszczalnia Ścieków w Błoniu została rozbudowana i zmodernizowana. Pierwszą serię badań wykonano w styczniu 2003 roku. Tabela 10 zawiera charakterystykę ścieków w tym okresie badawczym. Próbki ścieków pobierane były ręcznie co dwie godziny nieproporcjonalnie do przepływu. Tabela 11 zawiera dane opisujące parametry pracy osadu czynnego. Analizując dane zawarte w Tabeli 12 należy zwrócić uwagę na dużą nierównomierność stężeń i ładunków niejonowych surfaktantów w ściekach surowych. Najniższe wartości stężeń i ładunków zanotowano w dniu 07.01.2003. Wynosiły one odpowiednio 2,4 mgl^{-1} i 6,6 $kgdb^{-1}$. Najwyższe wartości stężeń i ładunków zanotowano w dniu 05.01.2003. Wynosiły one

odpowiednio 10,7 mgl^{-1} i 26,9 $kgdb^{-1}$. W przypadku ścieków oczyszczonych wartości stężeń i ładunków są równomierne. Różnica w ładunku NS dopływającym do oczyszczalni w dniach 05÷07.01.2003 wynosiła w stosunku do średniej od 50 do 150%. Przy analizie wyników należy uwzględnić czasowe przesunięcie pomiędzy dopływem i odpływem z oczyszczalni związane z hydraulicznym czasem retencji obiektu, który w styczniu 2003 wynosił około 32 godz.

Tab. 10. *Charakterystyka ścieków – styczeń 2003*

Data	**Ścieki surowe**							**Ścieki oczyszczone**								**HRT biologia**	**WO**
	pH	ChZT	BZT_5	Nog	$N\text{-}NH_4$	Pog	Z.og	pH	ChZT	BZT_5	TKN	$N\text{-}NH_4$	$N\text{-}NO_3$	Pog	Z.og	h	db
		mgO_2/dm^3	mgO_2/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3		mgO_2/dm^3	mgO_2/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3		
11.12.2002	7,6	536	225	70	68	5	195	7,6	133	9	42	36	0,1	3	5		
18.12.02	7,5	670	342				211	7,5	142	12		0,4		5,8	6	11	9
02.01.2003	7,8	639	265				277	7,6	203	36					21	10	10
03.01.03																11	9
04.01.03																15	11
05.01.03																12	9
06.01.03	7,5	736					197	7,5	155						10	13	10
07.01.03																12	9
08.01.03																	
09.01.03	7,4	741	368	63	55	9	163	7,5	152	19	49	40	0,1	3	27		
15.01.03	7,3	629	205	48	30	3	169	7,3	155	32	33	30	0,1	3	37		

Tab. 11. *Parametry pracy osadu czynnego – styczeń 2003*

Data	Temperatura	Odczyn	Stężenie tlenu	Stężenie osadu	Indeks osadu
	°C	pH	mgO_2/dm^3	g/dm^3	cm^3/g
31.12.2002	11	7,5	1,1	6,7	144
02.01.2003	11	7,7	1,6	6,2	152
03.01.2003	11	7,4	0,5	6,8	140
06.01.2003	9	7,5	0,4	6,4	149
07.01.2003	9	7,4	0,2	6,7	145
08.01.2003	8	7,6	0,8	6,2	153
09.01.2003	8	7,4	1,6	6,2	153

Tab. 12. *Zestawienie wyników oznaczenia stężenia NS w ściekach surowych i oczyszczonych – styczeń 2003*

Data	Przepływ	Stężenie surowe	Ładunek	Stężenie oczyszczone	Ładunek	Redukcja
	m^3/db	mg/l	kg/db	mg/l	kg/db	%
02.01.03	3476	3,4	11,8	0,67	2,34	80
03.01.03	3600	4,1	14,8	0,63	2,27	85
04.01.03	3360	5,8	19,5	0,69	2,32	88
05.01.03	2520	10,7	27	0,74	1,86	93
06.01.03	3054	3,6	11	0,69	2,11	81
07.01.03	2800	2,4	6,7	0,84	2,35	65
08.01.03	3090	5,8	17,9	0,76	2,35	87

Rozruch technologiczny pierwszego nowego reaktora biologicznego przeprowadzony został we wrześniu 2004 roku. Charakterystyka ścieków w okresie poboru próbek została przedstawiona w Tabeli 13. W Tabeli 14 przedstawione zostały parametry pracy osadu czynnego. Tabela 15 zawiera zestawienie wyników oznaczenia zawartości niejonowych surfaktantów w ściekach. Próbki pobierane były ręcznie co dwie godziny, nieproporcjonalnie do przepływu. Stężenie NS w ściekach surowych jest wyrównane i wynosi średnio 2,5 mgl^{-1}. Ładunek NS mieścił się w zakresie od 6,5 $kgdb^{-1}$ do 7,6 $kgdb^{-1}$. Stężenia NS w ściekach oczyszczonych są wyrównane i wynoszą średnio 0,25 mgl^{-1}. Redukcja wynosiła średnio 97 %.

Tab. 13. *Charakterystyka ścieków – wrzesień 2004*

	Ścieki surowe							Ścieki oczyszczone								HRT biologia	WO
Data	pH	ChZT	BZT_5	Nog	$N\text{-}NH_4$	Pog	Z.og	pH	ChZT	BZT_5	TKN	$N\text{-}NH_4$	$N\text{-}NO_3$	Pog	Z.og		
		mgO_2/dm^3	mgO_2/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3		mgO_2/dm^3	mgO_2/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	h	db
02.09.04	7,4	949	460	66	52	22	318	7,8	87	10	11	2	3	0,3	3		
03.09.04								7,7	73			2,8					
06.09.04								7,6	92			13,7				27	17
07.09.04								7,7	131			7,4			4	26	15
09.09.04	7,7	744	460	70	52	15	163	8	64	16	16	4,8	1	0,3	2	28	18
10.09.04								7,8	74			3,7			3	28	15
13.09.04																	
14.09.04								7,7	91			4,6			2.		
16.09.04	7,6	907	660	68	53	19	222	8	91	32	19	10,6	0,1	0,7	2		
17.09.04								7,9	81			1,1			3		
20.09.04																	
21.09.04								8	107			15,4			6		
23.09.04	7,6	714	460	69	52	13	144	8	102	56	35	27	0,4	2,6	4		
24.09.04																	
27.09.04																	
28.09.04								7,9	93			25			3		
30.09.04	7,5	1150	700	81	48	20	531	739	363	60	47	36	0,2	21	12		

***Tab. 14**. Parametry pracy osadu czynnego – wrzesień 2004*

Data	Temperatura	Odczyn	Stężenie tlenu	Stężenie osadu	Indeks osadu
	°C	pH	mgO_2/dm^3	g/dm^3	cm^3/g
02.09.2004	19	7,1	0,3	5,9	151
03.09.2004	19	7,4	0,8	6,3	143
06.09.2004	20	7,2	1,1	6,6	136
07.09.2004	20	7,1	1,6	6,3	143
08.09.2004	19	7,2	0,6	5,2	169
09.09.2004	18	7,3	0,9	5,7	153
10.09.2004	18	7,4	1,4	5,8	155
13.09.2004	19	7,3	1,7	5,9	151
14.09.2004	19	7,1	0,7	6,6	136

***Tab. 15.** Zestawienie wyników oznaczenia stężenia NS w ściekach surowych i oczyszczonych – wrzesień 2004*

Data	Przepływ	Stężenie surowe	Ładunek	Stężenie oczyszczone	Ładunek	Redukcja
	m^3/db	mg/l	kg/db	mg/l	kg/db	%
06.09.04	2915	2,4	7	0,1	0,29	96
07.09.04	3034	2,4	7,3	0,07	0,21	97
08.09.04	2806	2,33	6,5	0,09	0,25	96
09.09.04	2857	2,6	7,4	0,08	0,23	97
10.09.04	2651	2,9	7,7	0,1	0,27	97

Trzecia seria badań została przeprowadzona na przełomie stycznia i lutego 2005. Od grudnia 2004 oczyszczalnia pracowała na dwóch nowych reaktorach biologicznych włączonych w układzie równoległym. Tabela 16 zawiera charakterystykę ścieków surowych i oczyszczonych w okresie poboru próbek. Tabela 17 zawiera parametry pracy osadu czynnego. W tabeli 18 przedstawione zostały wyniki oznaczenia NS w ściekach. Średnie stężenie niejonowych surfaktantów w ściekach surowych wynosiło 3,5 mgl^{-1} a ładunek zawierał się w przedziale od 8,9 do 15,4 $kgdb^{-1}$. W ściekach oczyszczonych średnie stężenie NS wynosiło 0,07 mgl^{-1} a ładunek 0,25 $kgdb^{-1}$. W tym okresie badawczym próbki ścieków pobierane były przy pomocy automatycznych stacji poboru próbek tj. proporcjonalnie do przepływu. Przy poborze próbek ścieków oczyszczonych uwzględniono przesunięcie czasowe wynikające z czasu retencji obiektu (około 65 godzin).

Tab. 16. *Charakterystyka ścieków – styczeń/luty 2005*

	Ścieki surowe							Ścieki oczyszczone								HRT biologia	WO
Data	pH	ChZT	BZT_5	Nog	$N\text{-}NH_4$	Pog	Z.og	pH	ChZT	BZT_5	TKN	$N\text{-}NH_4$	$N\text{-}NO_3$	Pog	Z.og		
		mgO_2/dm^3	mgO_2/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3		mgO_2/dm^3	mgO_2/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	h	db
19.01.05	7,6	1184	680	91	64	29	390	8,1	77	3	8,5	0,2	3,5	2,5	2		
20.01.05								7,8	92			0,2	3,8	1,7			
21.01.05								7,5	87			0,3	2,7	1,9	2		
24.01.05								7,7				0,2	2,9	1,2			
25.01.05								7,7	97			0,2	3,5	0,9	4		
26.01.05	7,5	1382	800	93	65	28	475	7,7	66	4	8	0,2	3,6	0,9	2	48	30
27.01.05																47	23
28.01.05								7,5	86			0,3	3,5	1,1	6	50	29
31.01.05																44	24
01.02.05								7,1	71			0,3	3,5	4	11	52	31
02.02.05	7,5	847	480	99	73	38	476	7,7	77	3	6,5	0,2	3	3,2	11	39	41
03.02.05																47	43
04.02.05								7,8	96			0,2	2,7	5,4	2	39	38

***Tab. 17**. Parametry pracy osadu czynnego – styczeń/luty2005*

Data	Temperatura	Odczyn	Stężenie tlenu	Stężenie osadu	Indeks osadu
	°C	pH	mgO_2/dm^3	g/dm^3	cm^3/g
24.01.05	11	6,9	3,6	4,5	195
25.01.05	11	7,1	3,7	3,9	217
26.01.05	11	6,9	3,6	4,5	176
27.01.05	11	6,9	3,8	4,5	201
28.01.05	10	6,9	3,8	4,7	177
31.01.05	10	6,9	3,7	4,9	175
01.02.05	10	6,8	3,6	4,4	197
02.02.05	10	6,5	3,8	5	170
03.02.05	10	7	3,2	4,6	183
04.02.05	10	7,1	3,9	4,5	197
07.02.05	8	7	3,8	4,9	185
08.02.05	7	6,6	3,7	4,9	187
09.02.05	8	6,7	3,8	5,1	180

***Tab. 18**. Zestawienie wyników oznaczenia stężenia NS w ściekach surowych i oczyszczonych – styczeń/luty2005*

Data	Przepływ	Stężenie surowe	Ładunek	Stężenie oczyszczone	Ładunek	Redukcja
	m^3/db	mg/l	kg/db	mg/l	kg/db	%
26/27.01.05	3294	2,7	8,9	0,07	0,23	97
27/28.01.05	3366	3,9	13,1	0,07	0,24	98
28/29.01.05	3146	3,6	11,3	0,07	0,22	98
29/30.01.05	3637	3	10,9	0,08	0,29	97
30/31.01.05	3024	5	15,1	0,07	0,21	99
31/01.02.05	4044	2,5	10,1	0,07	0,28	97
01/02.02.05	3396	3	10,2	0,07	0,24	98
02/03.02.05	4009	3,9	15,6	0,08	0,32	98

Kolejne dwie serie badań przeprowadzone zostały w maju i lipcu 2006. W związku z planowanym w maju 2006 wyłączeniem jednego reaktora biologicznego podjęto próbę wykorzystania tego zdarzenia w kontekście prowadzonych badań. Charakterystykę ścieków dopływających i odpływających z oczyszczalni przedstawiono w Tabeli 19. Przy wyłączeniu jednego reaktora czas zatrzymania w części biologicznej uległ skróceniu o połowę. Tabela 20 zawiera parametry pracy osadu czynnego. Opróżnienie remontowanego zbiornika polegało na przepompowaniu jego zawartości do drugiego czynnego. Po około siedmiu dniach przeznaczonych na przystosowanie układu rozpoczęto pobór próbek.

Próbki pobierane były w przy użyciu automatycznych stacji poboru próbek. Średni ładunek niejonowych surfaktantów dopływający w tym okresie do oczyszczalni wyniósł 20,4 $kgdb^{-1}$. Średnia redukcja wyniosła 95%. Wyniki oznaczeń NS w próbkach ścieków surowych i oczyszczonych zebrano w Tabeli 21.

Tab. 19. *Charakterystyka ścieków – maj 2006*

	Ścieki surowe							Ścieki oczyszczone								HRT biologia	WO
Data	pH	ChZT	BZT_5	Nog	$N\text{-}NH_4$	Pog	Z.og	pH	ChZT	BZT_5	TKN	$N\text{-}NH_4$	$N\text{-}NO_3$	Pog	Z.og		
		mgO_2/dm^3	mgO_2/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3		mgO_2/dm^3	mgO_2/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	h	db
06.05.06								8,1	76			0,2	2,4	9	18		
08.05.06												0,2	2,4	7,1			
09.05.06								8,1	80			0,2	2,6	9,3	2		
10.05.06	7,8	1710	850	106	55	42	670	8,2	70	2	9	0,4	2,6	9,4	3		
11.05.06												2,3	3,5	11		28	17
12.05.06								7,5	70			0,5	2,5	4	2	24	18
13.05.06																20	8
14.05.06																26	17
15.05.06												0,2	2,7	0,8		25	18
16.05.06								7,5	89			0,2	2,8	5,4	12,8	22	17
17.05.06																20	33
18.05.06	7,1	1506	1150	54	42	10	294	7,5	79	12	9,3	2,6	1,9	5,5	22	17	20
19.05.06								7,6	74			12,4	0,4	14,6			
22.05.06												6,8	1,5	0,1			
23.05.06								8,4	143			6,6	2,8	0,6	11		

***Tab. 20**. Parametry pracy osadu czynnego – maj 2006*

Data	Temperatura	Odczyn	Stężenie tlenu	Stężenie osadu	Indeks osadu
	°C	pH	mgO_2/dm^3	g/dm^3	cm^3/g
09.05.06	16	7,2	4,2	5,2	154
10.05.06	15	7,2	3,2	5,7	147
11.05.06	16	7,2	3,8	5,9	139
12.05.06	16	7,2	3	5,7	140
15.05.06	16	7,2	5,4	5,2	142
16.05.06	16	7,2	3	6,6	120
17.05.06	16	7,2	3	7	123
18.05.06	16	7,2	2,1	7,3	118
19.05.06	17	7,3	2,2	7,6	118
22.05.06	17	7,2	1,3	8,2	110
23.05.06	18	7,1	2,1	7,4	124

***Tab. 21**. Zestawienie wyników oznaczenia stężenia NS w ściekach surowych i oczyszczonych – maj 2006*

Data	Przepływ	Stężenie surowe	Ładunek	Stężenie oczyszczone	Ładunek	Redukcja
	m^3/db	mg/l	kg/db	mg/l	kg/db	%
11/12.05.06	2818	6,7	18,9	0,26	0,73	96
12/13.05.06	3367	4,8	16,2	0,24	0,8	95
13/14.05.06	4079	5,2	21,2	0,22	0,9	96
14/15.05.06	3073	5,3	16,3	0,29	0,89	96
15/16.05.06	3150	6,4	20,2	0,33	1,04	95
16/17.05.06	3660	6,7	24,5	0,43	1,57	94
17/18.05.06	3863	5,2	20,1	0,19	0,74	96
18/19.05.06	4531	6,7	30,4	0,45	2,04	93

Następną serię oznaczeń wykonano w lipcu 2006 roku po włączeniu remontowanego reaktora. Próbki ścieków pobierane były przy użyciu automatycznych stacji poboru próbek. Tabela 22 zawiera charakterystykę ścieków w tym okresie badawczym. Tabela 23 przedstawia parametry pracy osadu czynnego. Analizując dane zawarte w tabeli 24 należy zwrócić uwagę na wyraźne obniżenie wartości stężeń i ładunków w ściekach surowych w okresie od 11 do 13.07.2006. Spadek ilości niejonowych surfaktantów dopływających do oczyszczalni nie przekłada się na wzrost stopnia redukcji. W tym okresie można zaobserwować wyraźne obniżenie wartości redukcji.

Tab. 22. *Charakterystyka ścieków – lipiec 2006*

	Ścieki surowe							Ścieki oczyszczone								HRT biologia	WO
Data	pH	ChZT	BZT_5	Nog	$N\text{-}NH_4$	Pog	Z.og	pH	ChZT	BZT_5	TKN	$N\text{-}NH_4$	$N\text{-}NO_3$	Pog	Z.og		
		mgO_2/dm^3	mgO_2/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3		mgO_2/dm^3	mgO_2/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	h	db
03.07.06								7,8				0,2	1,5	5,7			
04.07.06								7,8	75			0,3	1,8	2,9	10		
05.07.06	7,9	1340	1000	96	63	11	756	8,5	70	4	11,3	0,4	1,9	4,1	8		
06.07.06												0,3	2	1,5		50	24
07.07.06								8,3	80			0,3	1,9	1,3	11	60	24
10.07.06								7,8				0,3	2	2,5		54	30
11.07.06								7,8	83			0,4	2,9	3,5	18	63	30
12.07.06	7,7	1290	950	85	73	21	465	7,8	93	7	11,5	0,3	1,6	3,6	9	52	69
13.07.06												0,2	1,4	3,1		51	41
14.07.06								7,5	88			0,3	3,3	2,8	8	47	29
17.07.06												0,3	2,6	3		42	36
18.07.06								7,8	111			0,6	2,3	4	2		
19.07.06	8	1502	650	81	76	33	480	8,2	81	5	7,5	0,6	1,9	4,6	5		

***Tab. 23**. Parametry pracy osadu czynnego – lipiec 2006*

Data	Temperatura	Odczyn	Stężenie tlenu	Stężenie osadu	Indeks osadu
	°C	pH	mgO_2/dm^3	g/dm^3	cm^3/g
03.07.06	21	7,4	4,4	3,2	114
04.07.06	21	7,5	4,2	3,3	129
05.07.06	21	7,4	4,6	3,2	126
06.07.06	22	7,4	4,4	3,4	133
07.07.06	22	7,5	4,8	3,2	147
10.07.06	24	7,5	4	3,3	108
11.07.06	23	7,4	3,7	3,5	153
12.07.06	23	7,5	3,5	3,2	154
13.07.06	23	7,5	3,6	4,1	126
14.07.06	23	7,4	3,7	3,6	134
17.07.06	21	7,4	4	3,5	153
18.07.06	21	7,1	4	3,5	127
19.07.06	21	7,3	4,1	3,8	131
20.07.06	21	7,2	4,2	3,4	123

***Tab. 24**. Zestawienie wyników oznaczenia stężenia NS w ściekach surowych i oczyszczonych – lipiec 2006*

Data	Przepływ	Stężenie surowe	Ładunek	Stężenie oczyszczone	Ładunek	Redukcja
	m^3/db	mg/l	kg/db	mg/l	kg/db	%
6/7.07.06	3138	7,6	23,8	0,55	1,73	93
7/8.07.06	2636	7,1	18,7	0,26	0,69	96
8/9.07.06	2928	8,3	24,3	0,38	1,11	95
9/10.07.06	2518	5,2	13,1	0,14	0,36	97
10/11.07.06	3046	6,7	20,4	0,24	0,73	96
11/12.07.06	3090	3,1	9,6	0,29	0,9	91
12/13.07.06	3368	4,1	13,8	0,43	1,45	89
13/14.07.06	3785	3	11,4	0,31	1,17	90

Następne dwie serie badań zostały wykonane w maju i w czerwcu 2010. Tabele 25 i 28 zawierają charakterystykę ścieków surowych i oczyszczonych w okresie poboru próbek. Tabele 26 i 29 zawierają parametry pracy osadu czynnego. W tabelach 27 i 30 przedstawione zostały wyniki oznaczenia NS w ściekach. Średnie stężenie niejonowych surfaktantów w ściekach surowych wynosiło w maju 6,1 mg l^{-1} a w czerwcu - 10,4 mg l^{-1}. Ładunek zawierał się w przedziale od 22,5 do 79,2 kg db^{-1} w maju 2010 i od 26,3 do 95,7 kg db^{-1} w czerwcu 2010. W ściekach oczyszczonych średnie stężenie NS wynosiło 0,6 mgl^{-1} w maju 2010 a w czerwcu średnie stężenie NS wynosiło 0,4 mgl^{-1}. Ładunek NS w ściekach oczyszczonych w maju zawierał się w przedziale od 1,82 kg db^{-1} do 8,19 kg db^{-1} a w czerwcu w przedziale od 0,99 kgdb^{-1} do 4,94 kg db^{-1}.

Tab. 25. *Charakterystyka ścieków – maj 2010*

	Ścieki surowe							Ścieki oczyszczone								HRT biologia	WO
Data	pH	ChZT	BZT_5	Nog	$N\text{-}NH_4$	Pog	Z.og	pH	ChZT	BZT_5	TKN	$N\text{-}NH_4$	$N\text{-}NO_3$	Pog	Z.og		
2010		mgO_2/dm^3	mgO_2/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3		mgO_2/dm^3	mgO_2/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	h	db
27.05	8,4	1726	850	58	44	15	512	7,9	62	2	4,5	0,2	0,5	0,6	22	17	48
28.05	8,2	2808	700	79	54	20,5	1193	7,8	65	4	6	0,2	0,6	1,7	8	17	42
29.05	7,7	1421	900	55	38	14	913	8,3	86	11	7,2	1,9	2,0	1,5	21	18	42
30.05	7,6	1452	900	50	40	14	586	8,5	86	6	5	1	1,6	1	18	18	40
31.05	8,0	665	300	29	20	7	371	8,3	55	5	4	0,4	0,1	0,6	22	19	19
01.06	8	605	300	48	21	19	515	8,2	50	2	8	0,2	1,6	0,3	23	18	24
02.06	8,1	1129	710	39	26	18	425	8,3	91	10	7	1,6	0,5	4,7	24	18	26

Tab. 26. *Parametry pracy osadu czynnego – maj 2010*

Data	Temperatura	Odczyn	Stężenie tlenu	Stężenie osadu	Indeks osadu
2010	°C	pH	mgO_2/dm^3	g/dm^3	cm^3/g
27.05.	16	7,6	5,2	4,5	171
28.05.	16	7,6	4,6	4,5	174
29.05.	16	7,5	4,7	4,6	170
30.05.	16	7,5	5,1	4,7	164
31.05.	17	7,4	4,2	4,9	162
01.06.	16	7,4	3,6	4,6	174
02.06.	17	7,4	2,6	5,1	155

Tab. 27*. Zestawienie wyników oznaczenia stężenia NS w ściekach surowych i oczyszczonych – maj 2010*

Data	Przepływ	Stężenie surowe	Ładunek	Stężenie oczyszczone	Ładunek	Redukcja
	m^3/db	mg/l	kg/db	mg/l	kg/db	%
27.05.2010	5210	9,1	47,4	0,35	1,82	96
28.05.2010	6096	7,4	45,1	0,74	4,51	90
29.05.2010	5915	8,3	49,1	0,78	4,61	91
30.05.2010	6253	3,6	22,5	0,38	2,38	89
31.05.2010	13209	6	79,2	0,62	8,19	90
01.06.2010	10336	4,2	43,4	0,7	7,23	83
02.06.2010	10181	4	40,7	0,78	7,94	81

***Tab. 28**. Charakterystyka ścieków – czerwiec 2010*

	Ścieki surowe							Ścieki oczyszczone								HRT biologia	WO
Data	pH	ChZT	BZT_5	Nog	$N\text{-}NH_4$	Pog	Z.og	pH	ChZT	BZT_5	TKN	$N\text{-}NH_4$	$N\text{-}NO_3$	Pog	Z.og		
2010		mgO_2/dm^3	mgO_2/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3		mgO_2/dm^3	mgO_2/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	h	db
16.06.	8,3	1191	620	67	42	18	524	8	74	6	4	0,2	0,8	0,3	2	25	46
17.06.	8,1	1427	750	66	50	18	634	8,4	64	2	3	0,2	1,6	0,1	4	24	46
18.06.	8	1752	1150	80	56	22	760	8,5	84	3	5,7	0,3	2	0,3	2	23	48
19.06.	7	1859	1250	66	51	18	649	8,2	97	17	4	0,3	0,6	1,1	3	25	48
20.06.	8	1481	850	72	46	16	533	8,5	92	5	2,7	0,4	0,1	0,7	2	27	62
21.06.	8,2	1210	750	44	36	11	264	8,4	97	6	5,5	0,3	0,1	0,4	4	29	48
22.06.	8	1268	850	67	47	14	578	8,5	102	4	4,2	0,2	0,4	0,2	9	28	46

Tab. 29. *Parametry pracy osadu czynnego – czerwiec 2010*

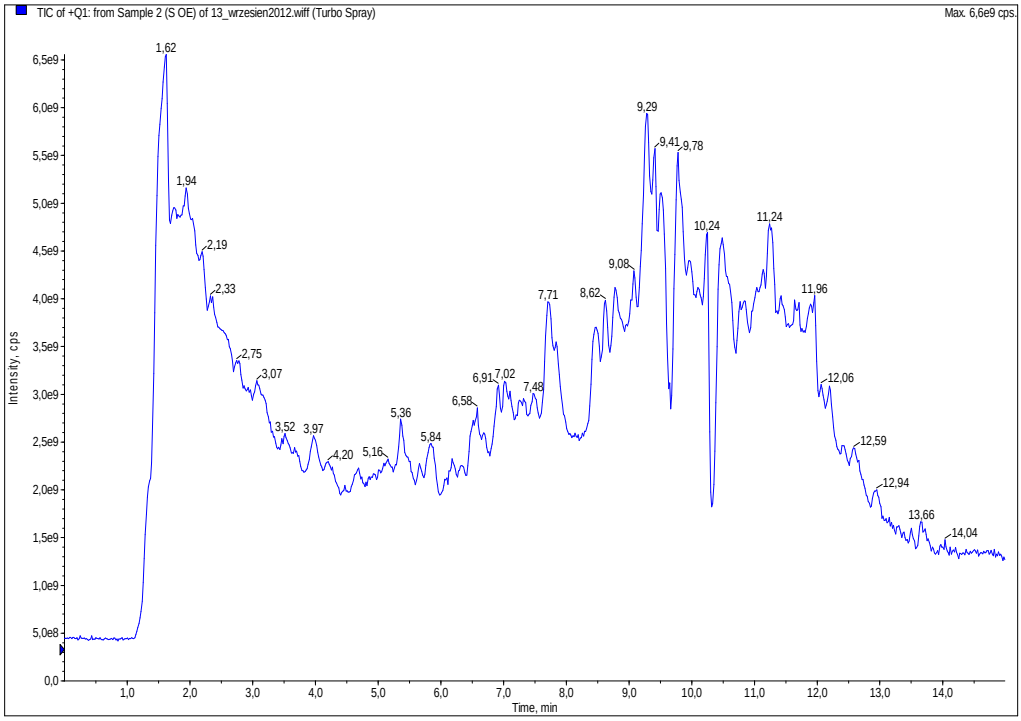
Data	Temperatura	Odczyn	Stężenie tlenu	Stężenie osadu	Indeks osadu
2010	°C	pH	mgO_2/dm^3	g/dm^3	cm^3/g
16.06.	19	7,6	4,7	5,1	147
17.06.	18	7,5	3,6	4,8	157
18.06.	19	7,6	3,8	4,7	154
19.06.	18	7,5	3,3	5,1	150
20.06.	18	7,6	4,1	5,4	146
21.06.	19	7,6	4,4	5,9	141
22.06.	18	7,6	4,3	5,7	149

Tab. 30. *Zestawienie wyników oznaczenia stężenia NS w ściekach surowych i oczyszczonych – czerwiec 2010*

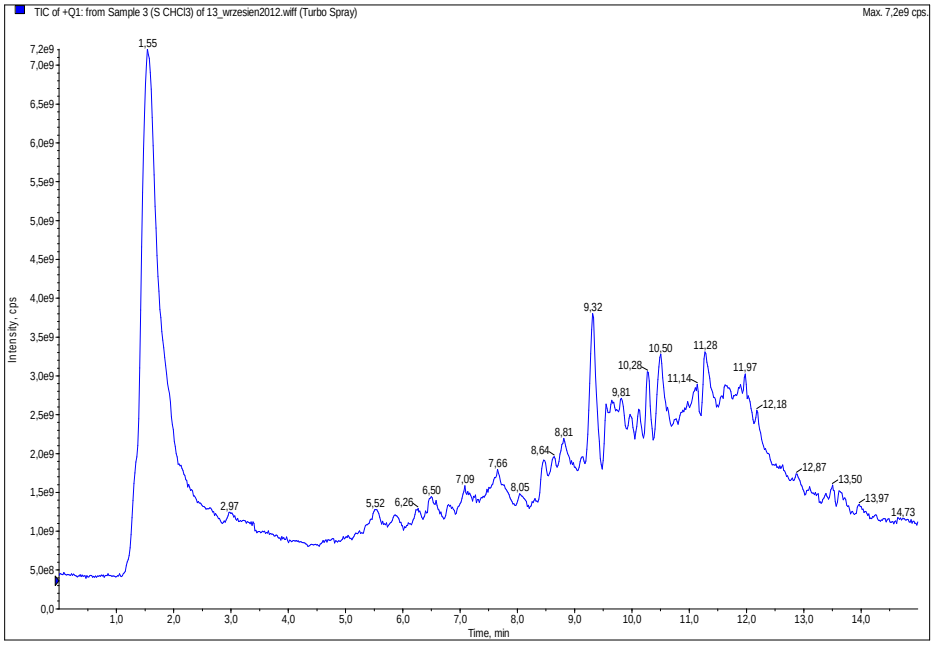
Data	Przepływ	Stężenie surowe	Ładunek	Stężenie oczyszczone	Ładunek	Redukcja
	m^3/db	mg/l	kg/db	mg/l	kg/db	%
16.06.2010	5485	16,2	88,9	0,9	4,94	94
17.06.2010	5597	17,1	95,7	0,52	2,91	97
18.06.2010	5369	6,9	37	0,36	1,93	95
19.06.2010	5334	7,6	40,5	0,38	2,03	95
20.06.2010	4132	12,4	51,2	0,24	0,99	98
21.06.2010	5270	5	26,3	0,3	1,58	94
22.06.2010	5409	7,9	42,7	0,3	1,62	96

7. 2 Identyfikacja NS w ściekach surowych i oczyszczonych.

W celu identyfikacji NS w surowych i oczyszczonych ściekach, próbki poddano sekwencyjnej ekstrakcji octanem etylu i chloroformem. Do 50 ml próbki dodano 15 g soli NaCl oraz 0,1 g wodorowęglanu sodu. Tak przygotowaną próbkę ekstrahowano sekwencyjnie za pomocą 25 ml octanu etylu i 25 ml chloroformu (w każdym przypadku dwoma porcjami rozpuszczalnika). Ekstrakty poddano analizie chromatograficznej techniką LC-MS. Chromatogramy ekstraktów surowych ścieków przedstawiono na Rys. 33 i Rys. 34, odpowiednio dla ekstraktu uzyskanego octanem etylu (Rys. 33) i chloroformem (Rys.34).

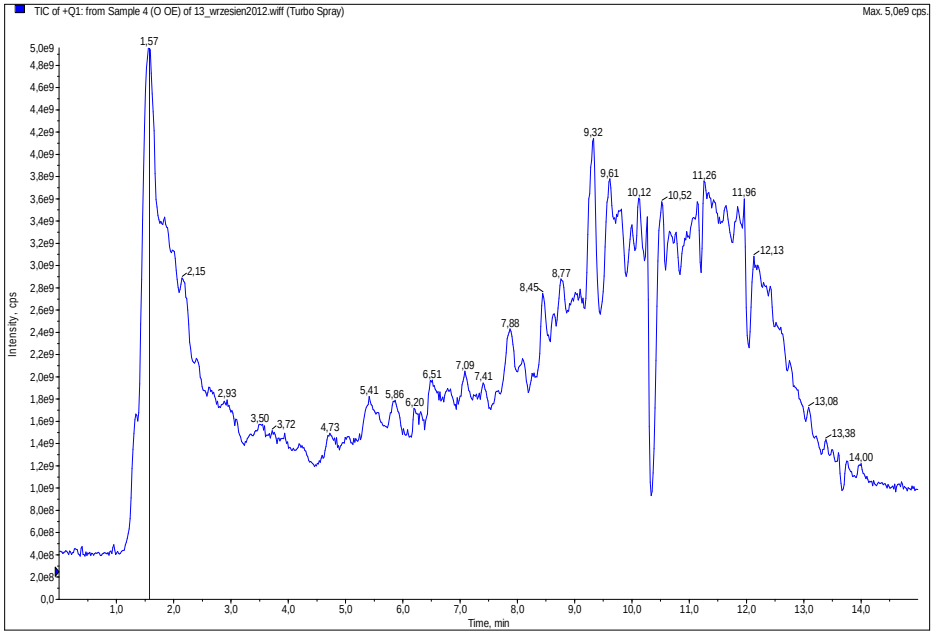


***Rys. 33**. Chromatogram (technika LC-MS) ekstraktu (octan etylu) surowych ścieków*

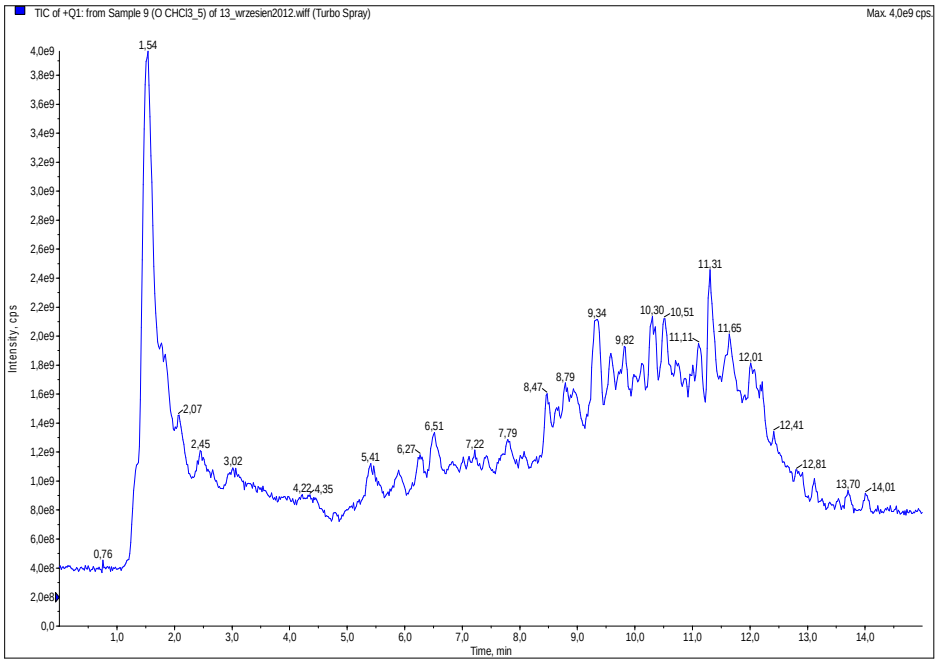


Rys. 34. *Chromatogram (technika LC-MS) ekstraktu chloroformowego surowych ścieków*

Analogicznie poddano analizie ekstrakty oczyszczonych ścieków. Chromatogram ekstraktu octanem etylu przedstawiono na Rys. 35 a ekstraktu chloroformowego – na Rys.36.

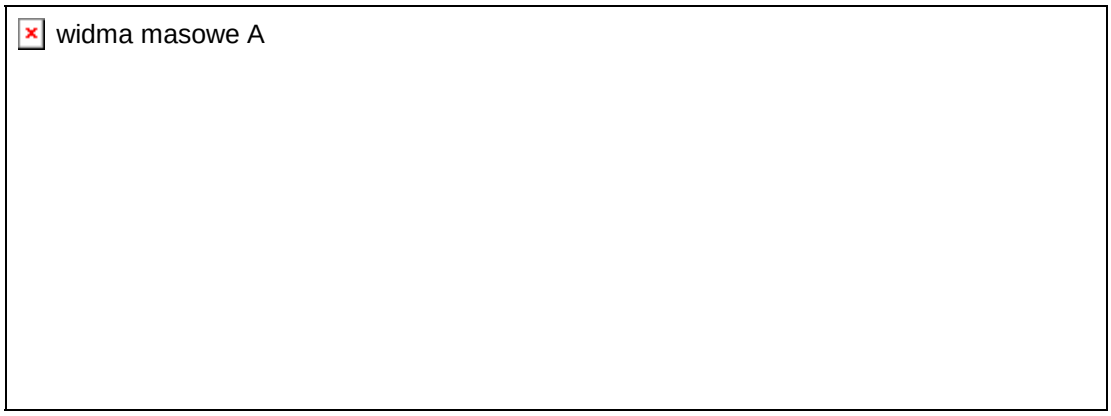


Rys. 35. *Chromatogram (technika LC-MS) ekstraktu octanem etylu oczyszczonych ścieków*

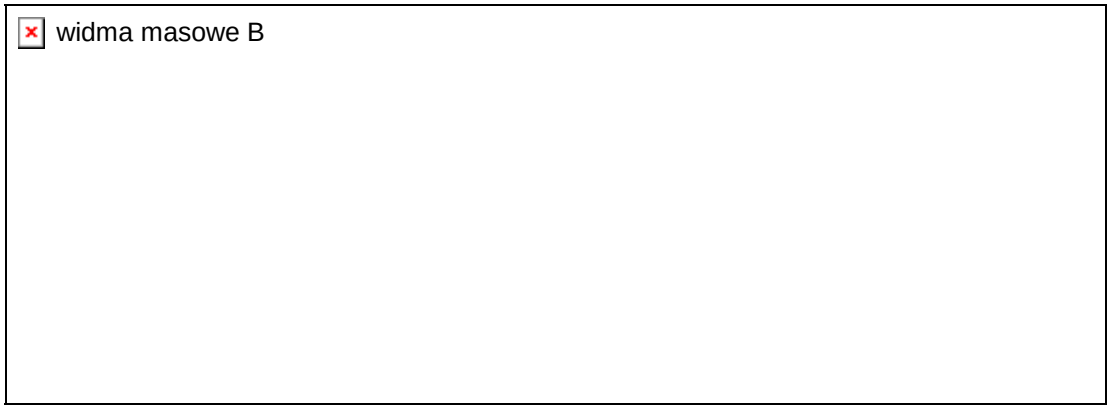


Rys. 36. *Chromatogram (technika LC-MS) ekstraktu chloroformowego oczyszczonych ścieków.*

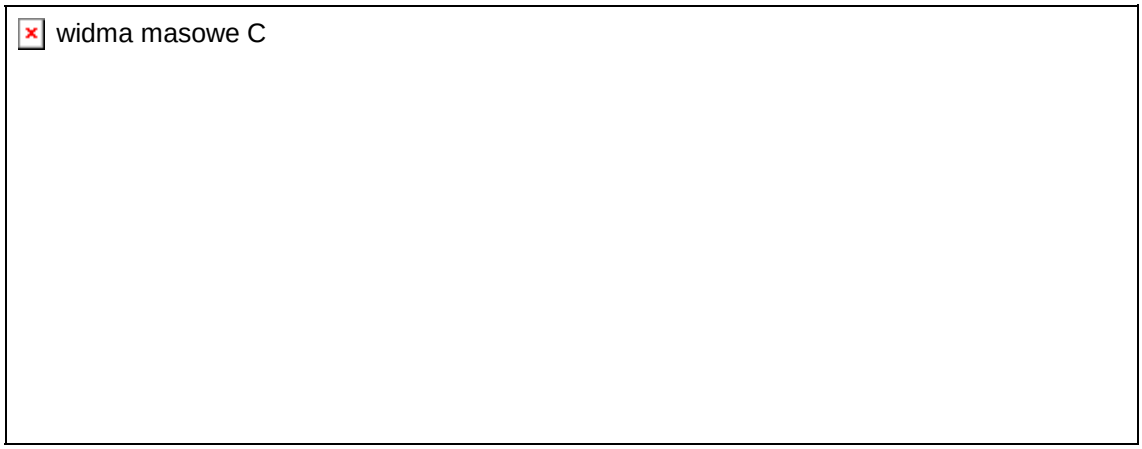
Identyfikacja związków związanych z poszczególnymi pikami chromatograficznymi została dokonana na podstawie widm masowych. Identyfikacja ta jest ułatwiona dzięki temu, że NS zawierające grupy oksyetylenowe (a takich jest zdecydowana większość) tworzą długie serie pików różniących się w przybliżeniu o m/z = 44. Długie serie wynikają z polidyspersyjności etoksylatów. Przykłady widm masowych odpowiadajacych oksyetylenowanym NS przedstawiono niżej:
oksyetylenowane oktylofenole - na Rysunku 37, oksyetylenowane tridekanole - na Rysunku 38, oksyetylenowane dodekanole - na Rysunku 39 oraz oksyetylenowane dekanole - na Rysunku 40. Pełną analizę NS zidentyfikowanych w surowych i oczyszczonych ściekach zawarto w dyskusji wyników.



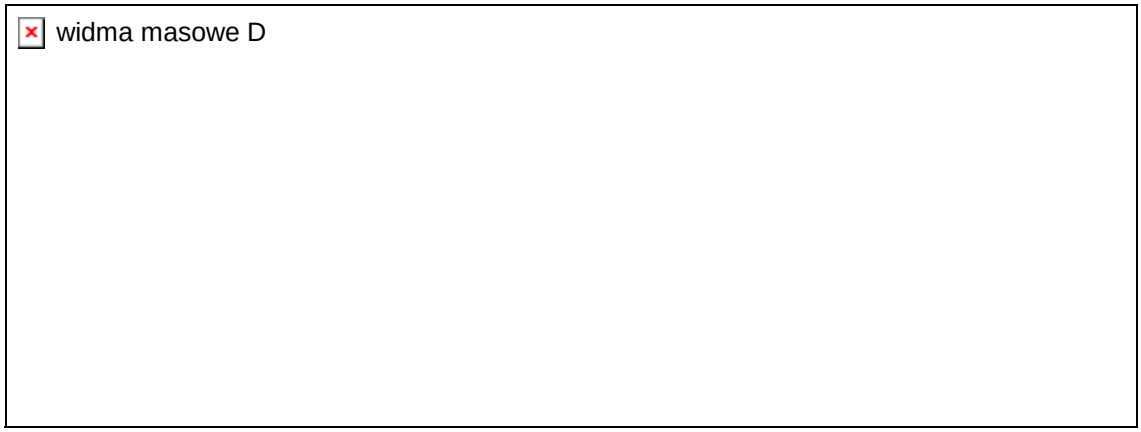
Rys. 37. *Widmo masowe dla ścieków oczyszczonych potwierdzające obecność oksyetylenowanych oktylofenoli (m/z =444,8 + n44)*



Rys. 38. *Widmo masowe dla ścieków oczyszczonych potwierdzające obecność oksyetylenowanych tridekanoli (m/z = 526.9 + n44)*



Rys. 39. *Widmo masowe dla ścieków oczyszczonych potwierdzające obecność oksyetylenowanych dodekanoli (m/z = 336.6 + n44)*



Rys. 40. *Widmo masowe dla ścieków oczyszczonych potwierdzające obecność oksyetylenowanych dekanoli (m/z = 396.6 + n44)*

8. Dyskusja wyników.

8.1 Identyfikacja NS

Identyfikacja związków wchodzących w skład strumienia NS jest pożądana ponieważ oznaczanie NS pośrednią techniką tensammetryczną jest niespecyficzne. Identyfikacja poszczególnych związków tworzących strumień potwierdza, że zarówno surowe, jak i oczyszczone ścieki zawierają NS. Wyniki identyfikacji NS w surowych i oczyszczonych ściekach uzyskane techniką LC-MS zebrano w Tabelach 31 i 32.

Tab. 31. *Etoksylaty zidentyfikowane w surowych ściekach na podstawie widm masowych*

Rf piku [min]	m/z pierwszego homologu	m/z ostatniego homologu	Zidentyfikowany szereg Homologiczny	
Surowe ścieki Ekstrakt octanu etylu				
7,72	396.6	1189,6	C10E5-C10E23	Oksyetylenowany dekanol
9,28	380,7	1173,4	C12E4-C12E22	Oksyetylenowany dodekanol
9,78	394,7	1143,4	C13E4-C13E21	Oksyetylenowany tridekanol
10,24	364,2	673,1	C14E3- C14E10	Oksyetylenowany tetradekanol
11,24	701,0	1097,4	C16E10- C16E19	Oksyetylenowany heksadekanol
11,49	817,1	1169,6	C18C12-C18E20	Oksyetylenowany oktadekanol
Surowe ścieki Ekstrakt chloroformowy				
1,55	300,6	917,3	E6-E20	Poli(glikole etylenowe)

Tab. 32. *Etoksylaty zidentyfikowane w oczyszczonych ściekach na podstawie widm masowych*

Rf piku [min]	m/z pierwszego homologu	m/z ostatniego homologu	Zidentyfikowany szereg homologiczny	
Oczyszczone ścieki Ekstrakt octanu etylu				
7,88	444,9	929,2	C8C6E5- C8C6E16	Oksyetylenowany oktylofenol
9,61	526,9	1099,3	C13E7- C13E20	Oksyetylenowany tridekanol
9,82	545,8	909,3	C12E8-C12E16	Oksyetylenowany nienasycony dodekanol
10,13	613,1	745,1	C16E8- C16E11	Oksyetylenowany heksadekanol
Oczyszczone ścieki Ekstrakt chloroformowy				
1,55	388,7	652,9	E8-E14	Poly(ethylene glycols)
7,79	396,6	705,1	C10E5-C10E12	Oksyetylenowany dekanol
8,47	438,2	1099,3	C13E5-C13E20	Oksyetylenowany tridekanol
9,32	336,6	1041,3	C12E3-C12E19	Oksyetylenowany dodekanol
11,31	612,9	833,3	C16E8-C16E13	Oksyetylenowany heksadekanol

Jak wynika z Tabeli 31, ekstrakty octanu etylu surowych ścieków zawierały 6 szeregów homologicznych należących do oksyetlenowanych alkoholi tłuszczowych: C10Ex, C12Ex, C13Ex, C14Ex, C16Ex oraz C18Ex. Łączna liczba zidentyfikowanych związków chemicznych w tych szeregach wynosiła 83. Najdłuższe szeregi obejmowały 19 etoksamerów (np. od C12E4 do C12E22). Można przypuszczać, że poza

zidentyfikowanymi oksyetylenowanymi alkoholami mieszanina zawierała jeszcze pewną liczbę komponentów, których nie udało się odróżnić od tła. Zidentyfikowane oksyetylenowane alkohole pod względem hydrofobowych części molekuł w większości posiadały parzystą liczbę atomów węgla. Daje to informację o źródłach surowcowych stosowanych do wytworzenia tych surfaktantów, prawdopodobnie powstały one z kwasów tłuszczowych pochodzenia rolniczego, z oleju kokosowego oraz z łoju. Mieszanina oksyetylenowanych alkoholi zawierała także szereg homologiczny C13Ex, którego źródłem surowcowym były zapewne alkohole pochodzące z syntezy okso.

Ekstrakty chloroformowe surowych ścieków zawierały szereg homologiczny etoksylowanego nonylofenolu, obejmujący 15 homologów posiadających od 5 do 18 grup oksyetylenowych a ponadto szereg homologiczny poliglikoli etylenowych zawierający homologi posiadające od 6 do 24 grup oksyetylenowych. Warto zauważyć, że analiza identyfikacyjna surowych ścieków dostarcza danych o źródłach surowcowych stosowanych do produkcji NS, których pozyskanie na innej drodze jest praktycznie niemożliwe, ze względu na liczne źródła NS trafiających do ścieków.

W ekstraktach octanu etylu i chloroformowych oczyszczonych ścieków zidentyfikowano 7 szeregów homologicznych zawierających łańcuch oksyetylenowy, w tym 2 szeregi niezidentyfikowane w surowych ściekach. Zidentyfikowano szeregi homologiczne: C10Ex, C12Ex, C13Ex, C16Ex oraz poli(glikole etylenowe). Nie zidentyfikowano zatem szeregów homologicznych C14Ex oraz C18Ex, które zidentyfikowano w surowych ściekach. W przypadku pozostałych szeregów homologicznych zidentyfikowano mniejszą liczbę homologów np. dla szeregu homologicznego C10Ex zidentyfikowano tylko 8 homologów, podczas gdy w surowych ściekach zidentyfikowano 19 homologów. Wyniki te nie świadczą o całkowitej biodegradacji tych homologów, których nie zidentyfikowano, a raczej o takim obniżeniu ich stężeń, że ich sygnały analityczne wtopiły się w tło. Z drugiej strony, w oczyszczonych ściekach zidentyfikowano 2 szeregi homologiczne zawierające grupę oksyetylenową, których nie zidentyfikowano w ściekach surowych. Jeden z nich stanowi szereg homologiczny oksyetylenowanego oktylofenolu, obejmujący homologi od 5 do 16 grup oksyetylenowych. Drugi szereg homologiczny obejmuje homologi zawierające od 8 do 16 grup oksyetylenowych i wydaje się należeć do oksyetylenowanego

nienasyconego alkoholu zawierającego 12 atomów węgla. Zidentyfikowanie tych szeregów homologicznych dopiero w oczyszczonych ściekach może wynikać z usunięcia ze ścieków dużej części matrycy ściekowej, która wcześniej maskowała sygnały analityczne tych związków.

Mieszanina NS w surowych ściekach zawierała 112 zidentyfikowanych związków posiadających łańcuch oksyetylenowy. W oczyszczonych ściekach zidentyfikowano 76 etoksylatów. Wskazuje to na trudności w oznaczaniu ilościowym NS w oparciu o oznaczanie indywidualnych składników. Dlatego oznaczanie ilościowe oparto o stosowanie techniki pośredniego pomiaru tensammetrycznego, oznaczającej sumę NS.

8.2 Efektywność usuwania NS w oczyszczalni ścieków przed i po modernizacji

Badania wykonane w tej pracy obejmowały blisko 8-letni okres od stycznia 2003 do czerwca 2010. W tym okresie testowana oczyszczalnia w Błoniu była poddana rekonstrukcji. W jej wyniku oczyszczalnia pracująca tylko w układzie komór napowietrzania została zastąpiona przez dwustrumieniową oczyszczalnię posiadającą obok komór napowietrzania, komory denitryfikacyjne oraz defosfatacyjne. W okresie przejściowym pracowała tylko jedna nitka. Podobnie, ze względów eksploatacyjnych, tylko jedna nitka pracowała w maju 2006. Pełne wyniki przedstawione w Tabelach 10-30, obejmowały 7 tygodniowych okresów: 1 – przed rekonstrukcją, 2 - podczas pracy jednej nitki oczyszczalni oraz 4- podczas pełnej aktywności oczyszczalni. Wyniki te podsumowano w Tabeli 33.

Jak wynika z Tabeli 33, stężenie NS w surowych ściekach zmieniało się w szerokich granicach od 2,4 do 17 mg l^{-1} a mediana tego stężenia wzrosła z 2,4 ÷ 4,0 mg l^{-1} w latach 2003-2004 do 6,0 ÷ 7,9 mg l^{-1}w r. 2010. Jest to skutkiem rosnącego stosowania NS. Objętość przerabianych ścieków wzrosła z około 3000 m^3/dobę w latach 2003-2004 do około 6000 m^3/dobę w roku 2010 tj. istotnie ponad projektowany przepływ 4800 m^3/dobę. Tym samym ładunek NS zawarty w surowych ściekach mieścił się w bardzo szerokim przedziale od 6,5 do 95,7 kg/dobę. Wartość mediany ładunku rosła z 7 – 14,7 kg/dobę w latach 2003-2004 do około 45 kg/dobę w roku 2010.

Stężenie NS w ściekach oczyszczonych w oczyszczalni przed rekonstrukcją było stosunkowo wysokie (630 – 840 µg l^{-1}). Rekonstrukcja spowodowała spektakularne obniżenie stężeń NS w oczyszczonych ściekach (do 65 – 100 µg l^{-1} w 2004). Jednakże w dalszych okresach stężenie NS w oczyszczonych ściekach rosło do 140 – 550 (mediana 300) µg l^{-1} w roku 2006 i do 240-900 (mediana 360-700) w roku 2010. Na skutek tego wzrostu, stężenie NS w oczyszczonych ściekach zmodernizowanej oczyszczalni w roku 2010 było prawie takie samo jak w oczyszczalni przed modernizacją. Było to spowodowane wzrostem stężenia NS w surowych ściekach oraz zwiększeniem strumienia ścieków powyżej projektowanego przerobu. Z drugiej jednak strony redukcja ładunku NS w zmodernizowanej oczyszczalni była stosunkowo wysoka (93,4 – 97,9%), podczas gdy oczyszczalnia przed rekonstrukcją redukowała tylko 82,7% ładunku NS.

Porównanie wyznaczonych stężeń NS w surowych i oczyszczonych ściekach z nielicznymi danymi dostępnymi w literaturze zawarto w Tabeli 34. Stężenia NS w surowych ściekach wyznaczone w tej pracy są tego samego rzędu jak w doniesieniach literaturowych, aczkolwiek górne wyznaczone wartości są wyraźnie wyższe. Stężenia NS w oczyszczonych ściekach wyznaczone w tej pracy są tego samego rzędu jak w doniesieniach literaturowych.

Porównanie warunków pełnej pracy oczyszczalni oraz pracy tylko jednej nitki prowadzi do wniosku, że pod względem redukcji ładunku NS oraz stężenia NS w oczyszczonych ściekach nie ma istotnych różnic spowodowanych pracą tylko jednej nitki oczyszczalni.

Porównanie redukcji ładunku NS z redukcją ChZT oraz BZT_5 prowadzi do wniosku, że BZT_5 we wszystkich przypadkach jest redukowany w większym stopniu niż ładunek NS. Ładunek NS jest jednak redukowany w większym lub porównywalnym stopniu (z jednym wyjątkiem) jak ChZT. Świadczy to o stosunkowo dobrej biodegradowalności NS występujących ściekach w badanym okresie.

***Tab. 33**. Porównanie stężenia NS w oczyszczonych ściekach z redukcja ładunku NS, ChZT oraz BZT_5 a także stężeniem NS w surowych ściekach i objętością dopływających ścieków*

Okres	Objętość ścieków m^3 $doba^{-1}$	Ładunek [kg $doba^{-1}$]		Redukcja [%]			Stężenie NS [mg l^{-1}]			
							surowe ścieki		oczyszczone ścieki	
		zakres	mediana	ChZT	BZT_5	ładunek NS	zakres	mediana	zakres	mediana
Przed rekonstrukcją										
	3090	6,6-29,9	14,7	75,5	91,4	82,7	2,4-10,7	4,1	0,63-0,84	0,69
Po rekonstrukcji: obie nitki technologiczne										
26.01-2.02.2006	3380	8,9-15,4	11,0	93,2	99,4	82,7	2,5-5,0	3,7	0,065-0,08	0,07
7-13.07.2006	3070	9,6-24,4	16,2	93,7	99,4	93,4	3,0-8,3	5,95	0,14-0,55	0,30
27.05-2.06.2010	6250	22,5-79,2	45,1	95,0	99,1	88,6	3,6-9,05	6,0	0,35-0,78	0,70
16-22.06.2010	5370	26,3-95,7	42,7	94,0	99,3	95,6	5,0-17,1	7,9	0,24-0,90	0,36
Po rekonstrukcji: jedna nitka technologiczna										
4-10.09.2004	2860	6,5-7,6	7,3	88,4	96,8	96,6	2,4-2,9	2,4	0,07-0,10	0,09
11-17.05.2006	3510	16,2-30,4	19,5	95,1	99,3	95,1	4,8-6,7	5,9	0,19-0,45	0,28

***Tab. 34.** Porównanie stężeń NS w surowych i oczyszczonych ściekach dostępnych w literaturze z wynikami tej pracy*

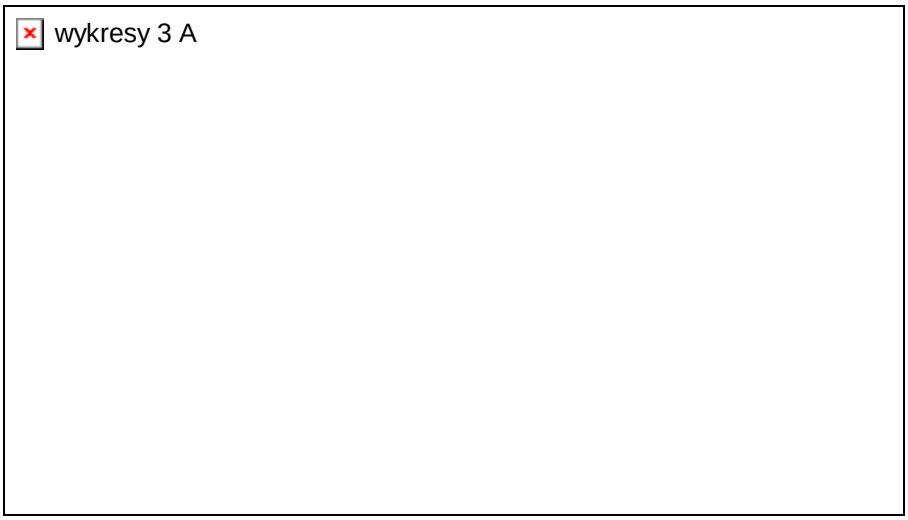
Stężenie NS w ściekach: [µg l^{-1}]		źródło
surowych	oczyszczonych	
1500	90	[95]
3080	280	[96]
1000 - 2350	250 - 500	[97]
2400 - 10700	630 - 840	ta praca 2003
2400 - 2900	70 - 100	ta praca 2004
4600 - 5900	700 - 1000	ta praca 2005
3000 - 8300	140 - 550	ta praca 2006
5000 - 17100	240 - 900	ta praca 2010

8.3 Czynniki istotne z punktu widzenia biodegradacji NS obecnych w ściekach.

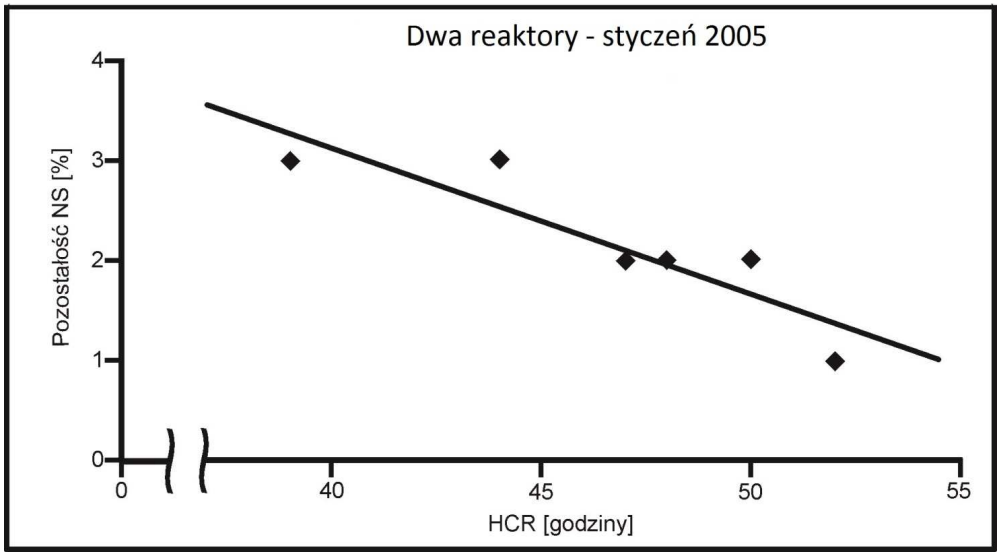
Na podstawie wyników zawartych w Tabelach 10-30 podjęto próbę określenia, które parametry pracy oczyszczalni mają istotny wpływ na usuwanie NS ze ścieków. Poddano analizie takie czynniki jak ładunek NS wprowadzany do oczyszczalni, hydrauliczny czas retencji, wiek osadu, indeks osadu, stężenie zawiesin (osadu czynnego), stężenie tlenu oraz temperaturę w komorze napowietrzania a także pH surowych ścieków.

Zależność stężenia NS w oczyszczonych ściekach od ładunku NS przedstawiono na Rysunku 41. Ogólna tendencja zależności jest czytelna: efektywność usuwania NS silnie zależy od ładunku NS, im wyższy ładunek NS w surowych ściekach tym wyższe stężenie NS w oczyszczonych ściekach tj. tym gorsza efektywność biodegradacji NS. Trudno jednak zależność tę ująć ilościowo. Nawet jednak półilościowa zależność pozwala na prognozowania stężenia w oczyszczonych ściekach według ładunku NS zawartego w surowych ściekach. Warto podkreślić, że takiej zależności można się było spodziewać na podstawie ogólnej wiedzy o działaniu oczyszczalni ścieków.

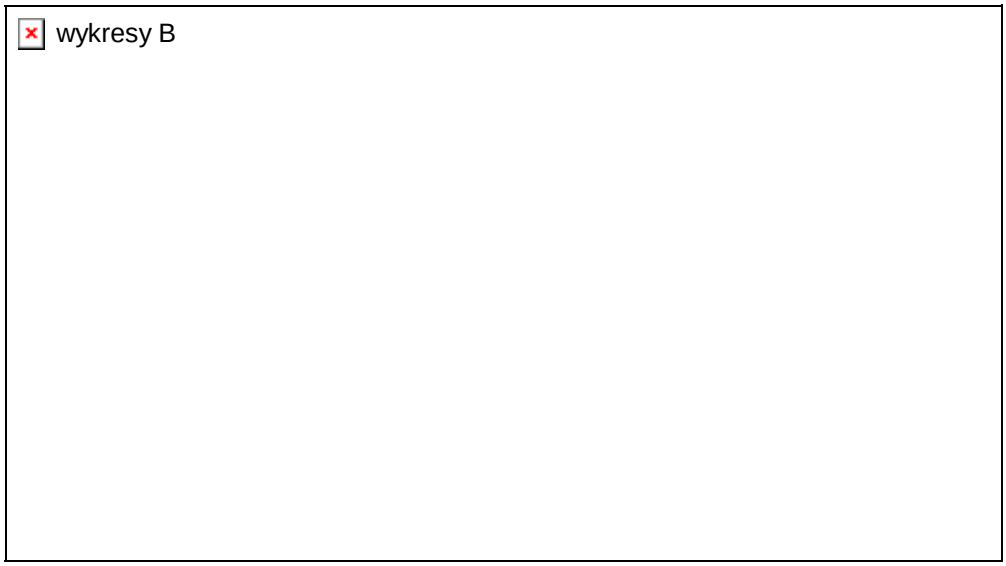
Znacznie wyraźniejsza była zależność resztkowego ładunku NS od hydraulicznego czasu retencji. Resztkowy ładunek NS jest odwrotnie proporcjonalny do hydraulicznego czasu retencji. Zależność ta jest w przybliżeniu liniowa, co świadczy o braku niedegradujących się składników mieszaniny NS. Została ona przedstawiona na rysunkach 42, 43 , 44, 45 i 46, oddzielne dla każdego okresu badań. Dopasowanie do liniowej zależności jest zróżnicowane, jak można sadzić z R^2 tych zależności, jednak poza starą oczyszczalnia – statystycznie istotne. Kąty nachylenia poszczególnych prostych są różne. Zależność stopnia biodegradacji substancji organicznej od czasu retencji mieści się w ogólnych prawidłowościach takich procesów, pod warunkiem braku substancji nie ulegających biodegradacji. Zaskakująca jest jednak liniowa zależność, która pozwala na krótkoterminowe prognozowanie oczekiwanego stężenia NS w oczyszczonych ściekach.



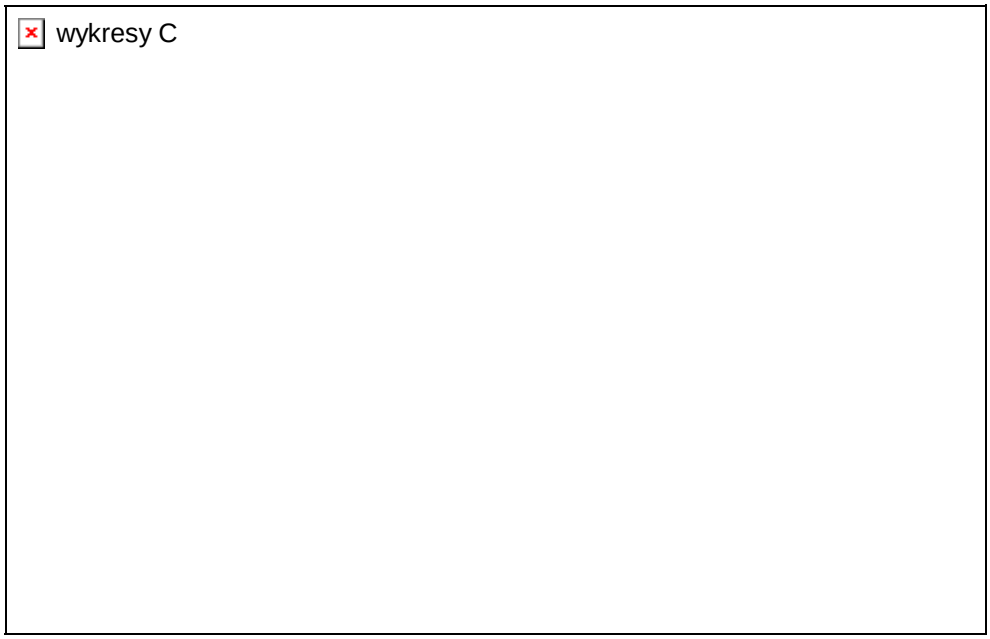
Rys. 41. *Zależność stężenia NS w oczyszczonych ściekach od ładunku NS*



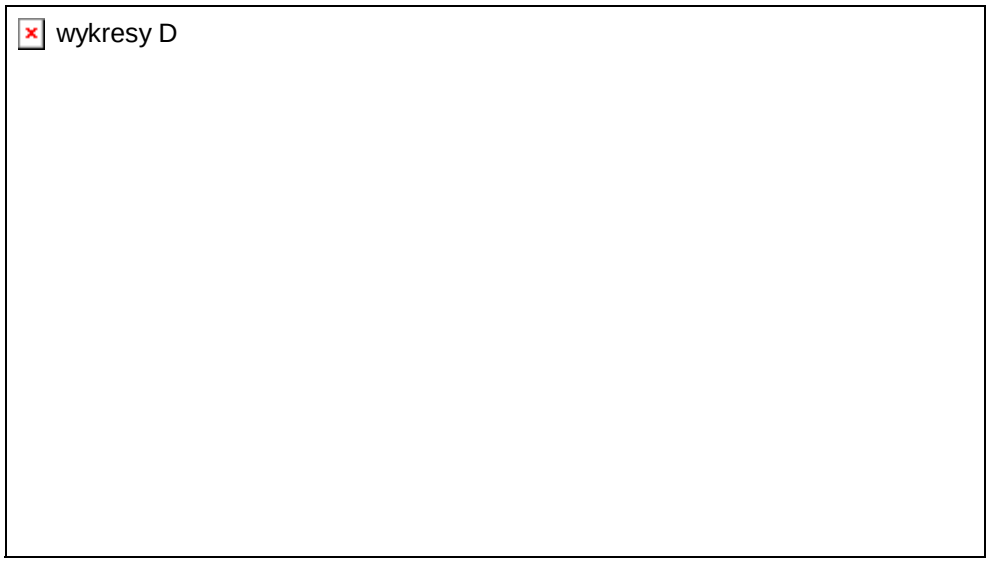
Rys. 42. *Zmodernizowana oczyszczalnia. Praca obu nitek oczyszczalni. Zależność resztkowego stężenia NS od hydraulicznego czasu retencji. Styczeń 2005* $R^2 = 0{,}805$



Rys. 43. *Zmodernizowana oczyszczalnia. Praca obu nitek oczyszczalni. Zależność resztkowego stężenia NS od hydraulicznego czasu retencji. Lipiec 2006* $R^2 = 0{,}721$



Rys. 44. *Zmodernizowana oczyszczalnia. Praca obu nitek oczyszczalni. Zależność resztkowego stężenia NS od hydraulicznego czasu retencji 2010* $R^2 = 0{,}944$

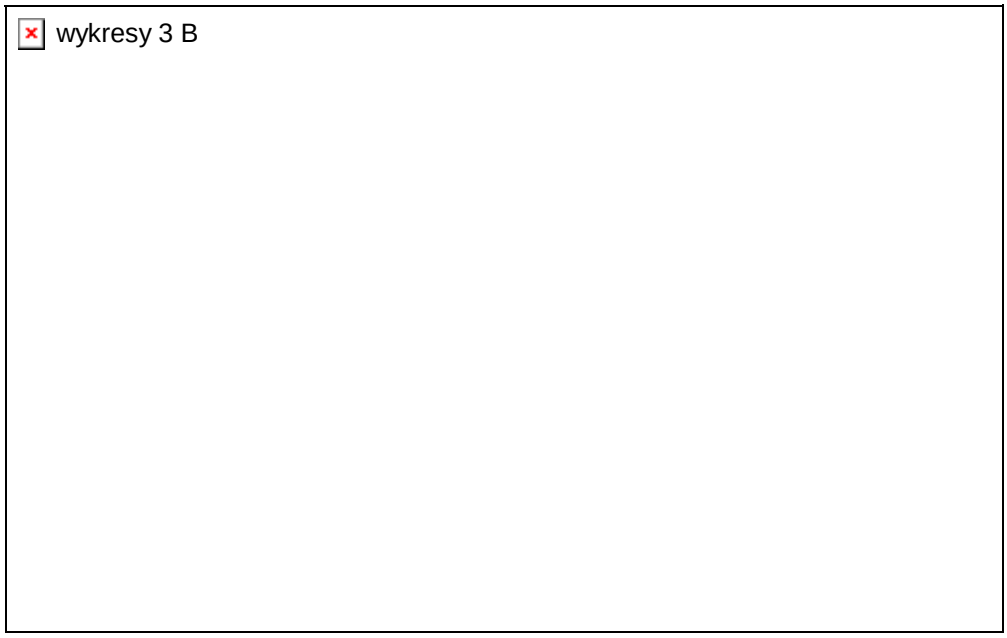


Rys. 45. *Zmodernizowana oczyszczalnia. Praca jednej nitki oczyszczalni. Zależność resztkowego stężenia NS od hydraulicznego czasu retencji* $R^2 = 0{,}937$



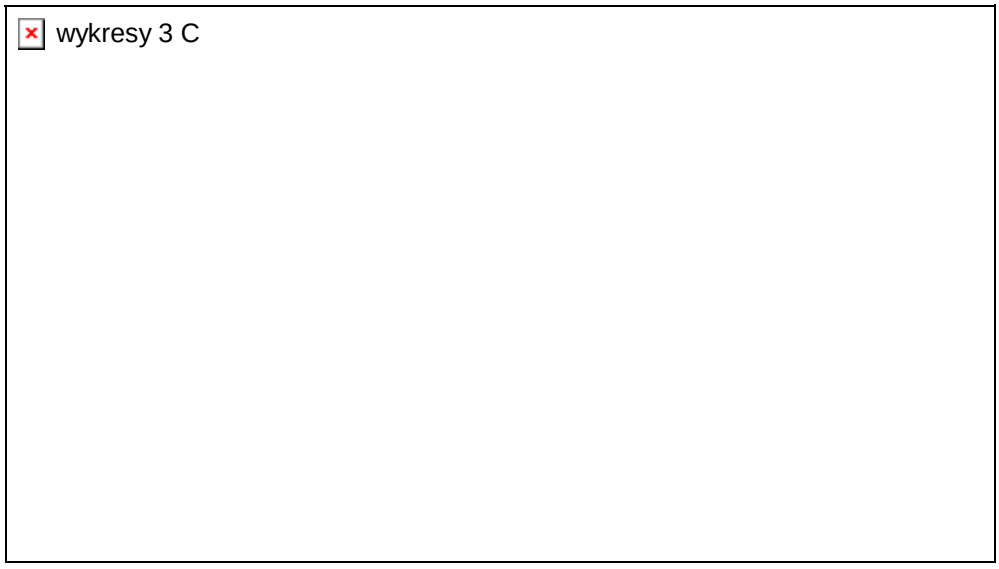
Rys. 45. *Oczyszczalnia przed modernizacją. Zależność resztkowego stężenia NS od hydraulicznego czasu retencji* $R^2 = 0{,}481$

Z pozostałych czynników charakteryzujących pracę oczyszczalni, na resztkowe stężenie NS ma wpływ indeks osadu. Im wyższy indeks osadu tym resztkowe stężenie NS jest wyższe. Ilustruje to rysunek 47.

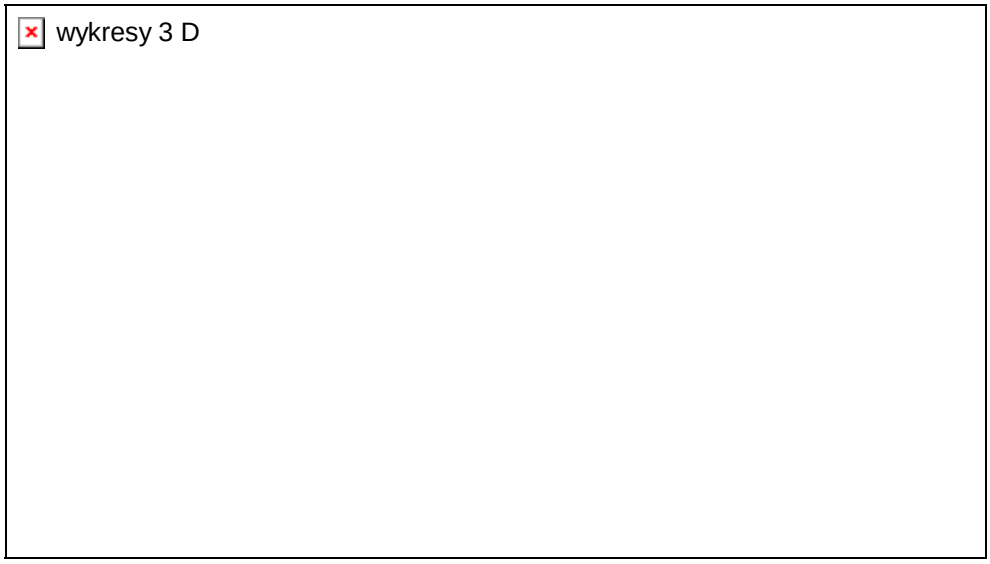


Rys. 47. *Zależność resztkowego stężenia NS od indeksu osadu*

Próby powiązania resztkowego stężenia ze stężeniem osadu czynnego oraz stężeniem tlenu w komorach napowietrzania przedstawiają rysunki 48 i 49. Rysunki te nie wskazują na istnienie regularnych zależności. Podobnie nie stwierdzono zależności resztkowego stężenia osadu od wieku osadu oraz pH surowych i oczyszczonych ścieków. Natomiast wyraźną zależność można zaobserwować między pozostałością ładunku NS a temperaturą w komorach napowietrzania. Ilustruje to rysunek 50. Wyższym temperaturom towarzyszy gorsza biodegradacja NS. Ta zaskakująca nieoczekiwana zależność może być wyjaśniona sezonowymi zmianami ładunku NS a nie wpływem temperatury na biodegradacje, który powinien być odwrotny.



Rys. 48. *Zależność resztkowego stężenia NS od stężenia osadu czynnego*



Rys. 49. *Zależność resztkowego stężenia NS od stężenia tlenu w komorach napowietrzania*

rys temperatura

Rys. 50. *Wpływ temperatury w komorach napowietrzania na pozostałość NS w oczyszczonych ściekach*

9. Wnioski.

1. Modernizacja oczyszczalni ścieków w Błoniu spowodowała spektakularne zmniejszenie stężenia niejonowych surfaktantów w oczyszczonych ściekach z 630 – 840 µg l^{-1} przed modernizacją do 65 – 100 µg l^{-1} po modernizacji. Jednak podczas dalszych lat eksploatacji stężenie NS w oczyszczonych ściekach stopniowo rosło (do 240-900 µg l^{-1}) w wyniku znacznego wzrostu ładunku NS kierowanego do oczyszczalni.
2. Redukcja ładunku NS w zmodernizowanej oczyszczalni jest stosunkowo wysoka: 93,4 – 97,9 % i jest ona wyższa lub równa redukcji ChZT, jednak znacząco niższa niż redukcja BZT_5.
3. W surowych ściekach zidentyfikowano 112 indywidualnych związków należących do NS tworzących szeregi homologiczne oksyetylenowanych alkoholi: C10Ex, C12Ex, C13Ex, C14Ex, C16Ex i C18Ex a ponadto szereg homologiczny poli(glikoli etylenowych).
4. W oczyszczonych ściekach zidentyfikowano 76 indywidualnych związków należących do NS tworzących szeregi homologiczne oksyetylenowanych alkoholi: C10Ex, C12Ex, C13Ex i C16Ex a ponadto szeregi homologiczne oksyetylenowanych oktylofenoli oraz poli(glikoli etylenowych).
5. Resztkowe stężenie NS w oczyszczonych ściekach zależy od ładunku NS, hydraulicznego czasu retencji oraz indeksu osadu. Im wyższy ładunek NS w surowych ściekach tym gorsza jest efektywność usuwania NS.
6. Im dłuższy hydrauliczny czas retencji tym bardziej efektywne jest usuwanie NS; zależność resztkowego stężenia NS od hydraulicznego czasu retencji jest odwrotnie proporcjonalna.
7. Im wyższy jest indeks osadu, tym efektywność usuwania NS jest gorsza.
8. Technika pośredniego pomiaru tensammetrycznego okazała się skutecznym instrumentem monitoringu NS w oczyszczalni ścieków.

10. Streszczenie.

Niejonowe surfaktanty (NS), na skutek licznych zastosowań w chemii gospodarczej i w przemyśle, są jednym z głównych źródeł syntetycznego węgla organicznego w środowisku wodnym. Pomimo to, obecnie nie przywiązuje się dużej wagi do ich monitoringu w surowych ściekach i w ściekach oczyszczonych w biologicznych oczyszczalniach ścieków.

Celem badań było określenie wpływu różnych czynników i parametrów pracy oczyszczalni ścieków na efektywność usuwania NS. Do monitorowania stężenia NS zastosowano technikę pośredniego pomiaru tensammetrycznego, która jest znacznie tańszym i szybszym instrumentem badawczym od dotychczas stosowanych. Do identyfikacji NS zastosowano technikę łączoną chromatografii cieczowej z spektrometrią mas – aktualnie najlepszy instrument badawczy do tego celu. Badania przeprowadzono w oczyszczalni ścieków w Błoniu, pracującej w technologii osadu czynnego z podwyższonym usuwaniem biogenów. Badania trwały w okresie 2003÷2010 i obejmowały okres modernizacji oczyszczalni a także szybkiego wzrostu presji urbanizacyjnej zlewni oczyszczalni.

Modernizacja oczyszczalni, dokonana w latach 2003÷2004, spowodowała spektakularne obniżenie stężenia NS w oczyszczonych ściekach z 630 – 840 $\mu g\ l^{-1}$ do 65 – 100 $\mu g\ l^{-1}$ po modernizacji. Jednak w późniejszym okresie wartość ta rosła do 650 – 900 $\mu g\ l^{-1}$ na skutek silnego wzrostu obciążenia ściekami ponad projektowane wartości oraz znacznego wzrostu ładunku NS. Zmodernizowana oczyszczalnia stosunkowo dobrze redukuje ładunek NS (93,4 – 97,9%) to jest lepiej lub w podobnym stopniu jak ChZT, jednak znacznie gorzej niż BZT_5.

W surowych i oczyszczonych ściekach zidentyfikowano obecność polidyspersyjnych oksyetylenowanych alkoholi posiadających łańcuch alkilowy C10, C12 , C13, C14, C16 oraz C18. Ponadto w oczyszczonych ściekach zidentyfikowano obecność polidyspersyjnych oksyetylenowanych oktylofenoli.

Resztkowe stężenie NS w oczyszczonych ściekach zależy od ładunku NS, hydraulicznego czasu retencji oraz indeksu osadu. Zależność resztkowego stężenia NS od hydraulicznego czasu retencji jest odwrotnie proporcjonalna. Wpływ stężenia i wieku

osadu, stężnia tlenu, pH na stężenie NS w oczyszczonych ściekach nie wykazuje regularności.

Abstract

Non-ionic surfactants (NS) are a major source of synthetic organic carbon discharged into surface water, due to numerous household and industrial applications. However, little attention is currently paid to the NS monitoring in raw and treated sewage of sewage treatment plants (STP).

The aim of this work was the investigation of the influence of different factors and parameters on NS removal in an activated sludge STP. New analytical tools were used for fast and inexpensive NS determination. The STP in Blonie, near Warsaw (Poland) was the subject of research. It lasted from 2003 to 2010 in order to investigate how fast urbanization influences the STP's ability to remove NS. The influence of different variable parameters of the STP on NS removal was investigated.

The STP's reconstruction in 2003÷2004 caused a spectacular lowering of NS concentration in the treated sewage from 630 – 840 $\mu g\ l^{-1}$ before to 65 – 100 $\mu g\ l^{-1}$ after reconstruction. However, in subsequent years, NS concentration significantly rose, due to a dramatic increase in the NS load in the raw sewage. The NS load reduction in the reconstructed STP was relatively high (93,4 – 97,9%) and was significantly lower than BOD reduction and better or equal to COD reduction. The presence of polydispersal alcohol ethoxylates containing C10, C12 , C13, C14, C16 and C18 alkyl moiety in raw and treated sewage, as well as polidispersal alkylphenolethoxylates in treated sewage was confirmed by the liquid chromatography-mass spectrometry method.

The residual NS concentration in treated sewage is dependent on the NS load in the raw sewage and on the HRT: the higher the NS load in raw sewage, the worse the efficiency of the treatment, and the longer HRT, the better the NS removal. It is also dependent on the activated sludge state: the higher the sludge volume index, the less efficient the treatment.

Keywords: ethoxylates; waste water treatment plant; indirect tensammetric technique; PTFE capillary trap; LC-MS;

11. Literatura

1. Dymaczewski Z., „Woda, Człowiek, Środowisko zarządzanie operacjami i procesami technologicznymi we współczesnych systemach wodociągowo-kanalizacyjnych”. IV Konferencja Naukowo-Techniczna Licheń (2004)
2. Troczyński M., Ekologia i technika Vol XIV, nr 4, (2006)
3. Rynek Chemiczny 11, Instalator Polski, Warszawa (2006)
4. Anastasiu S., Jelescu E., „Środki powierzchniowo czynne’’, Wydanie 1, WNT, Warszawa (1973).
5. Zieliński R., ,,Surfaktanty towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich zastosowania”, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej, Poznań (2000).
6. Profic J., Planeta B., Pilichowski B., Szmidtgal E., „Środki powierzchniowo czynne Technologia i zastosowanie” PWT, Warszawa (1959)
7. Mały Rocznik Statystyczny Polski, Warszawa (2000-2012)
8. Kajl M., Pollena – Tłuszcze, Środki Piorące, Kosmetyki, 16, 3, (1972)
9. „Normalizacja – Terminologia w dziedzinie środków powierzchniowoczynnych” Pollena – Tłuszcze, Środki Piorące Kosmetyki, 42, (1998) 116
10. Swisher R.D. (Ed.), Surfactants Biodegradation, 2nd Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker Inc., New York, Bassel. (1987)
11. Dojlido J.R., “ Chemia wód powierzchniowych ”Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok (1995)
12. Białowąs E., Herczuch W., Szymanowski J., Przemysł Chemiczny 10 (2001) 449
13. Herczuch W., Chemik, 2, 42 (1997)
14. Matthijs E., Hennes E.C. Tenside Deterg., 28, (1991), 22
15. Różycka D., Stechman M., Chemik 3, 74 (1995)
16. Wyrwas B., Praca Doktorska, Metoda oznaczania niejonowych surfaktantów łącząca schemat rozdziału procedury BiAS z pośrednią metodą tensametryczną., Poznań, Politechnika Poznańska (1996)
17. Morrison R.T., Boyd R.N., „Chemia organiczna”, tom I, Wydanie IV, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (1997)
18. Schick M.J., “Nonionic surfactant”, Volume 2, Marcel Dekker, INC, New York (1966)

19. Henze M., Harremöes P., Jes la Cour Jansen, Arvin E.,: “Oczyszczanie ścieków. Procesy biologiczne i chemiczne.” WPŚ, (2002)
20. Kowal A.L., Świderska-Bróż M., „Oczyszczanie wody” Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław (1997)
21. Imhoff K., „Kanalizacja miast i oczyszczanie ścieków”, Wydawnictwo Budownictwo i Architektura, Warszawa (1957)
22. Bever J., Stein A., Teichmann H., „Zaawansowane metody oczyszczania ścieków”, Projprzem-EKO Bydgoszcz (1997)
23. Kafarski P., Lejczak B., „Chemia bioorganiczna”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (1994)
24. Chmiel A., „Biotechnologia”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (1998)
25. Balson T., Felix S.B., Biodegrad. Surfactants, Glasgow, UK (1995)
26. Kączkowski J., „Podstawy Biochemii” WNT, Warszawa (1996)
27. Ahel M., Giger W., Koch M., Wat. Res., 28, (1994) 1131
28. Schöberl P., Kunkel E., Espeter K., Tenside Dt., 18, (1981) 64
29. Kravetz L., Chung H., Guin K.F., Shebs W.T., Amith L.S., Tenside Det., 21, (1984)
30. Okpokwasili G.C., Olisa A.O., Water Res., 25, (1991), 1425
31. OECD Guidelines for Testing Chemicals, Volume 1, Section 3, Organisation for Economic Cooperation and Develepment, Paris (1981)
32. Rheinheimer G., „Mikrobiologia wód”, Państwowe wydawnictwo rolnicze i leśne, Warszawa (1977)
33. Gilbert P.A., Watson G.K., Tenside Det., 14 (1977) 171
34. Griffin G.J.L., Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers., Blackie Academic & Professional., London- Glasgow (1994)
35. Norma ISO 9436 (1990) Badanie biodegradacji w oparciu o oznaczenie uwolnionego w czasie dwutlenku węgla.
36. Norma ISO 7827 (1990) Oznaczenie spadku rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) w naczyniach zawierających wodny roztwór badanego związku.
37. Norma ISO 9888 (1991) Oznaczanie biodegradacji w oparciu o pomiar rozpuszczonego węgla organicznego.

38. Norma ISO 9408 (1991). Oznaczanie zapotrzebowania tlenu w zamkniętym respiratorze
39. Łukaszewski Z., Stud. Surf. Sci. Catal., 120, (1990) 135
40. Wickbold R., Tenside Deterg., 9, (1972), 173
41. Waters J., Garrigan J.T., and Paulson A.M., Water Res., 20, (1986) 247
42. Wyrwas B., Szymański A., Łukaszewski Z., Anal. Chim. Acta., 278, (1993) 197
43. Wyrwas B., Szymański A., Łukaszewski Z., Talanta 47, (1998) 325
44. Brown D., De Henau H., Garrigan J.T. Gerike P., Holt M., Keck E., Kunkel E., Matthijs E., Waters J., Watkinson R.J., Tenside Deterg., 24, (1987) 14
45. Szymański A., Łukaszewski Z., Anal. Chim. Acta., 260, (1992) 25
46. Kalinoski H.T., Jansen A., Am. Oil Chem. Soc., 66, (1989) 1171
47. Szymański A., Łukaszewski Z., Anal. Chim. Acta., 273, (1993) 313
48. Szymański A., Łukaszewski Z., Anal. Chim. Acta., 260, (1992) 25
49. Szymański A., Łukaszewski Z., Wat. Res., 34, (2000) 3635
50. Szymański A., Świt Z., Łukaszewski Z., Anal. Chim. Acta., 311, (1995) 31
51. Wyrwas B., Szymański A., Łukaszewski Z., Talanta, 41, (1994) 1529
52. Wyrwas B., Szymański A., Łukaszewski Z., Talanta 42, (1995) 1251
53. Łukaszewski Z., Szymański A., Wyrwas B., Trends in Analitical Chemistry, 15/10 (1996) 525
54. Łukaszewski Z., Szymański A., Wyrwas B., Tomaszewski K., „ Determination of Poly(ethylene glycols) by the Indirect Tensammetric Method Combined with the BiAS Separation Scheme", DC 96 Confernce , 4th Symposium on Analytical Sciences, Brussels (1996)
55. Zanette M, Marcomini A., Marchiori E., Samperi R., High-Performance Liquid Chromatographic-Fluorescence Determination of Aliphatic Alcohol Polyethoxylates and Poly(ethylene Glycols) in Aqueous Samples, J.Chromatogr.A. 756, 159, (1996)
56. Kiewiet A.T., Van Der Steen J.M.D., Parsons J.R. Trace analysis of ethoxylated non-ionic surfactant in samples of influent and effluent of sewage treatment plants by high-performance liquid chromatography. Anal.Chem. 67, 4409, (1995)

57. Kiewiet A.T., Parsons J.R., Govers H.A.J. Prediction of the fate of alcohol ethoxylates in sewage treatment plants. Chemosphere 34, 1795, (1997)
58. Crescenzi C., Di Corica A., Marchiori E., Samperi R., Marcomini A., Determination of Nonionic Polyethoxylate Surfactants in Environmental Waters by Liquid Chromatography/Electrospray Mass Spectrometry, Anal.Chem., 34, 1797, (1995)
59. Zanette, M.; Marcomini, A.; Marchiori, E.; Samperi, R.; J. Chromatogr. A, 756, 159–174 (1996)
60. Crescenzi, C.; Di Corcia, A.; Samperi, R.; Marcomini, A.; Anal. Chem, 67, 1797–1804 (1995)
61. Evans, K. A.; Dubey, S. T.; Kravetz, L.; Evetts, S. W.; Dzidic, I.; Dooyema, C. C.; JAOCS, 74, 765–773 (1997)
62. Di Corcia, A.; Crescenzi, C.; Marcomini, A.; Samperi, R.; Environ. Sci. Technol. 32, 711–718. (1998)
63. Cohen, A.; Klint, K.; Bøwadt, S.; Persson, P.; Jönsson, J. A.; J. Chromatogr. A, 927, 103–110 (2001)
64. Yokoyama, Y.; Fukazawa, Y.; Ito, T.; Sato, H.; Spectrochim. Acta Part A, 58, 1453–1460 (2003)
65. Krogh, K. A.; Vejrup, K. V.; Mogensen, B. B.; Halling-Sørensen, B.; J. Chromatogr. A, 957, 45–57 (2002)
66. Krogh, K. A.; Bugel Mogensen, B.; Halling-Sorensen, B.; Cortes, A.; Vejrup, K. A.; Barcelo, D.; Anal. Bioanal. Chem, 376, 1089–1097 (2003)
67. Reznıckova, I. R.; Hoffmann, J.; Komarek, K.; Chemosphere, 48, 83–87 (2002)
68. Zhu, J.; Shi, Z.; Int. J. Mass Spectrom. 226, 369–378 (2003)
69. Cantero, M.; Rubio, S.; Pèrez-Bendito, D.; J. Chromatogr. A, 1046, 147–153 (2004)
70. Eadsforth, C. V.; Sherren, A. J.; Selby, M. A.; Toy, R.; Eckhoff, W. S.; McAvoy, D.C.; Matthijs, E.; Ecotox. Environ. Safe, 64, 14–29 (2006)
71. Lee, D.; Rumbelow, S.; Ratanathanawongs Williams, K.; Anal. Chim. Acta, 654, 59–63 (2009)

72. Cassani, G.; Tibaldi, F.; Donato G.; Andriollo, N.; J. Surfact. Deterg. 14, 139–150 (2011)
73. Franska M., Franski R., Szymanski A., Lukaszewski Z. A central fission pathway in alkylphenol 128ethoxylates biodegradation, Wat. Res. 37, 1005, (2003)
74. Ewans K.A., Dubay.T., Kravetz L., Dzidzic I., Gumulka J., Mueller R., Stork J.B. Quantitative determination of linear primary alcohol 128thoxylates 128thoxylates in environmental samples by thermospray LC/MS. Anal.Chem. 66, 699, (1994)
75. Brunner P.H., Capri S., Marcomini A. and Giger W. Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment. Wat. Res. 22, 1465, (1988)
76. Cywiński B., Gdula S., Kempa E., Kurbiel J., Płoszański H., „Oczyszczanie ścieków miejskich", Wydawnictwo Arkady, Warszawa (1972)
77. Łomotowski J., Szpindor A., „Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków" Wydawnictwo Arkady, Warszawa (2000)
78. Heidrich Z., „Wodociągi i kanalizacja" Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa (1999)
79. Apolinarski M., Bartkiewicz B., Wąsowski J., „Ćwiczenia laboratoryjne z technologii ścieków" Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa (2001).
80. Dymaczewski Z., Oleszkiewicz J.A., „Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków". Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Poznań (1997)
81. Margel L., „Uzdatnianie wody i oczyszczanie ścieków- urządzenia, procesy, metody", Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok (2000)
82. Roman M., „Kanalizacja i Oczyszczanie ścieków". Tom 2. Arkady, Warszawa, (1986)
83. Fiałkowska E., Fyda J., Pajdak – Stós A., Wiąckowski K., „Osad czynny – biologia i analiza mikroskopowa", Oficyna Wydawnicza „Impuls" Kraków (2005)

84. Jaroszyński T., Dymaczewski Z., „Miejskie oczyszczalnie ścieków w Polsce – technologie, efekty, problemy eksploatacyjne" Konferencja Naukowo-Techniczna, Kołobrzeg – Kopenhaga (2000)
85. Lemmer H. „Przyczyny powstawania i zwalczanie osadu spęczniałego" Wydawnictwo Seidel Przywecki, Wydanie pierwsze, Szczecin (2000)
86. Mikscha K., Praca zbiorowa „Biotechnologia ścieków" Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice (2000)
87. Bernacki J., Kurbiel J., Pawłowski L., „Usuwanie związków biogennych ze ścieków miejskich" Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa (1995)
88. Hetman L., „Biologiczne oczyszczanie ścieków" Wydawnictwo Instalator Polski Warszawa (1996)
89. Anielak A.M., „Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków" Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2002)
90. Nowicka, D., Ginter-Kramarczyk, D., Holderna-Odachowska, A., Budnik, I., Kaczorek, E. and Lukaszewski, Z. Biodegradation of oxyethylated fatty alcohols by bacteria Microbacterium strain E19. Ecotoxicity and Environmental Safety **91**: 32-38.) (2013)
91. Roman M., „Wodociągi i kanalizacja", Wydawnictwo Arkady 1991.
92. Materiały własne MPWiK, „Koncepcja programowo – przestrzenna modernizacji i rozbudowy Miejskiej Oczyszczalni Ścieków dla miejscowości Błonie", Hydro-Lemna, Kielce(2000)
93. Materiały własne MPWiK, Projekt technologiczny. Modernizacja i rozbudowa miejskiej oczyszczalni ścieków dla miejscowości Błonie., Hydro- Lemna, Kielce, (2000)
94. Materiały własne MPWiK, Heidrich Z., Witkowski A., Bilans ilościowy i jakościowy ścieków, jakie będą dopływać do zmodernizowanej miejskiej oczyszczalni ścieków. Politechnika Warszawska, Warszawa (2000)
95. Fuerhacker, M., Scharf , S. Pichler , W. Ertl, T. Haberl, R. Sources and behaviour of bismuth active substances (BiAS) in a municipal sewage treatment plant. The Science of the Total Environment 277 , 95-100. (2001)

96. Wagner, R. Concerning the behavior of MBAS and BiAS in a municipal sewage treatment plant(Ueber das Verhalten von MBAS and BiAS auf einer kommunalen Klaeranlage). GWF-Wasser_Abwasser 119,235-241 (1978)
97. Traczyk, L., Szymanski, A., Wyrwas, B., Jaroszynski, T., Lukaszewski, Z. Efficiency of non-ionic surfactant removal in biological sewage treatment plants. Polish Journal of Environmental Studies, 15,493-499 (2006)

12. Załączniki

12.1. Schemat Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Błoniu przed modernizacją

1. ŚCIEKI SUROWE
2. UKŁAD UŚREDNIANIA ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH
3. ŚCIEKI DOWOŻONE
4. POMPOWNIA GŁÓWNA
5. PIASKOWNIK POZIOMY
6. KOMORA ROZDZIAŁU ŚCIEKÓW
7. OSADNIKI WSTĘPNE

7A. OSAD WSTĘPNY

8. REAKTORY BIOLOGICZNE
9. OSADNIKI WTÓRNE

9A. OSAD RECYRKULOWANY

10. WYLOT ŚCIEKÓW OCZYSZCZONYCH DO ODBIORNIKA
11. POMPOWNIA OSADU CZYNNEGO

11A. OSAD CZYNNY RECYRKULOWANY

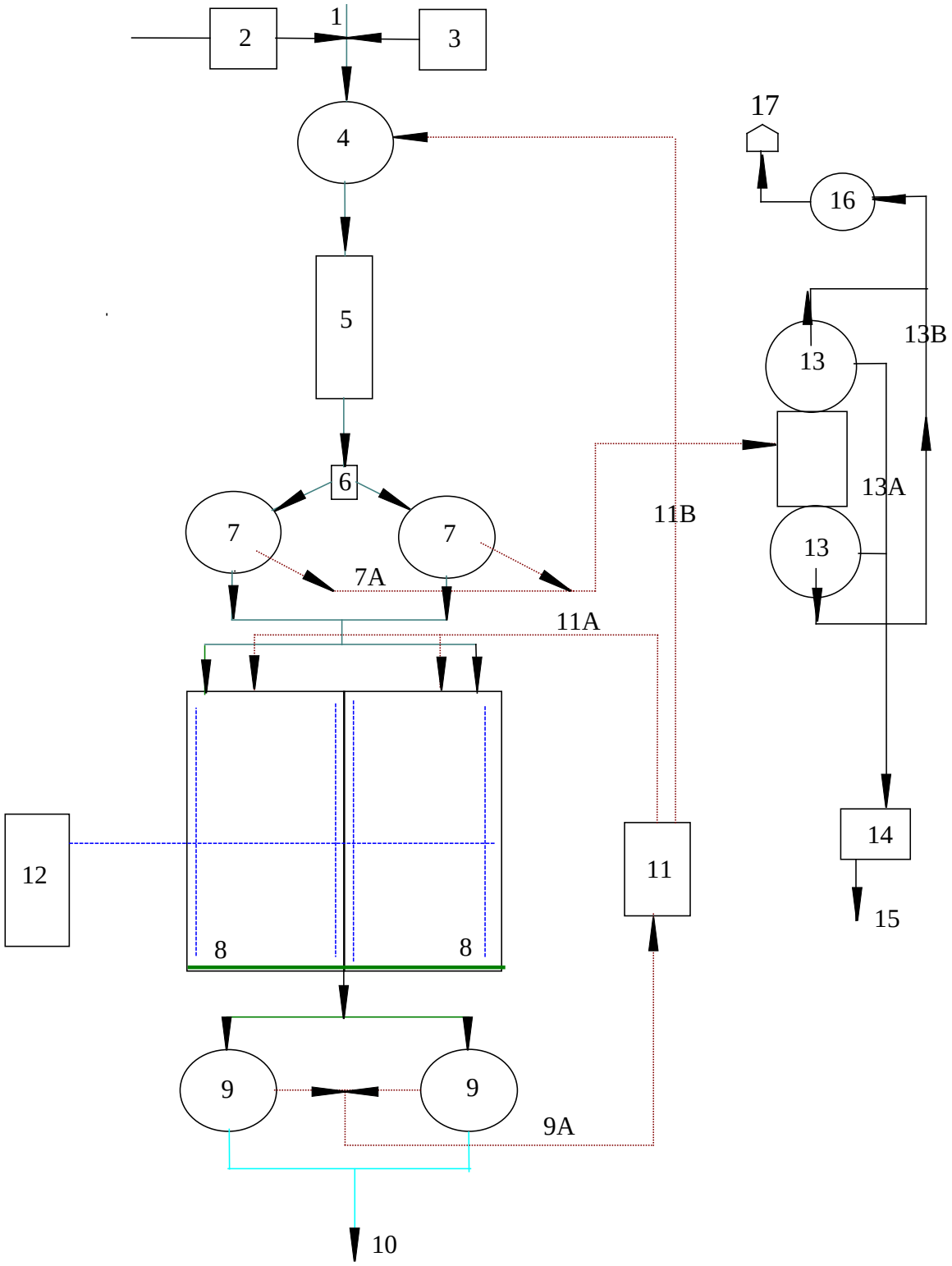
11B OSAD CZYNNY NADMIERNY

12. STACJA DMUCHAW
13. WYDZIELONE KOMORY FERMENTACYJNE Z BUDYNKIEM ZAPLECZA

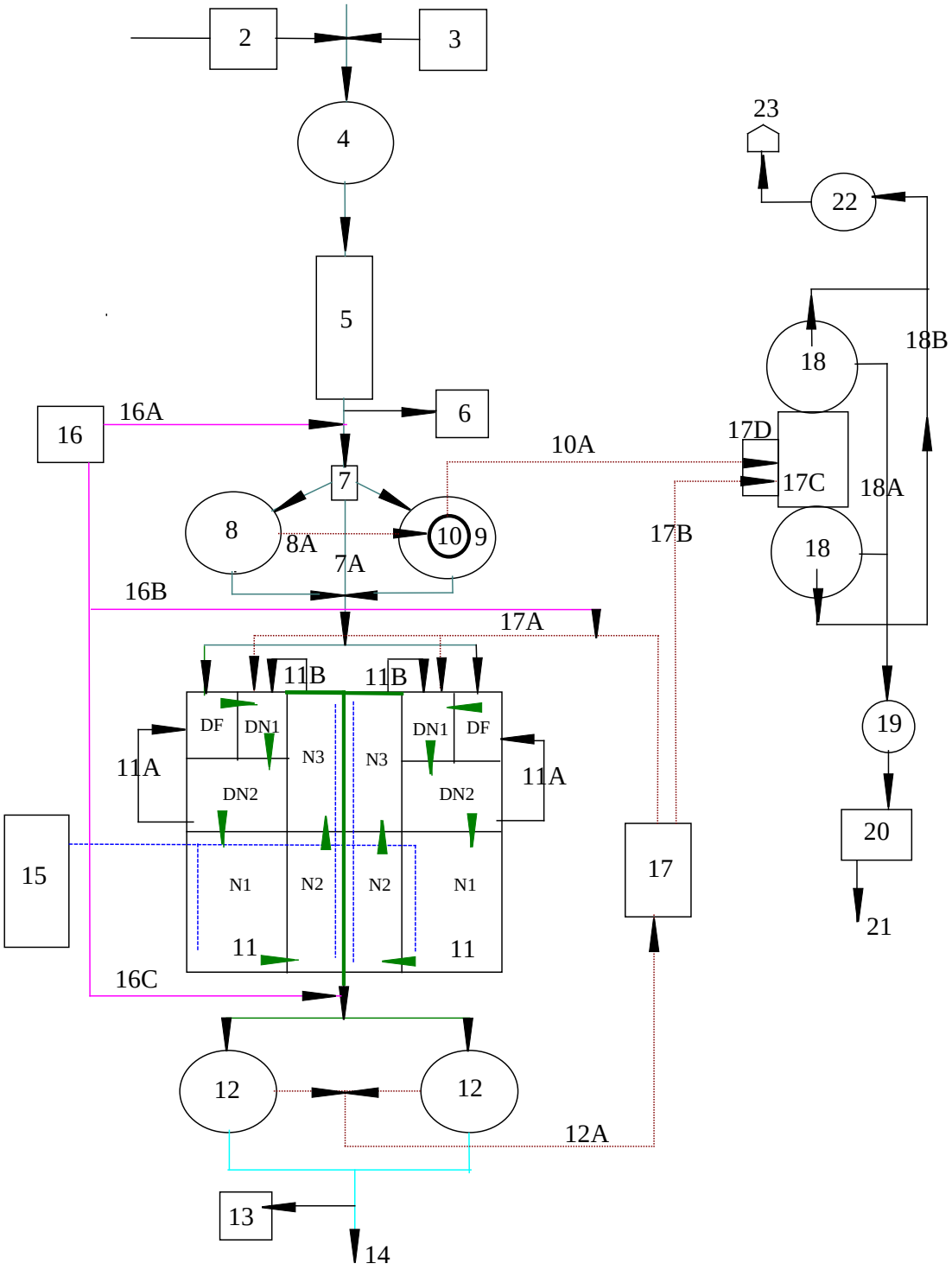
13A. OSAD PRZEFERMENTOWANY

13B. BIOGAZ

14. STACJA MECHANICZNEGO ODWODNIENIA OSADU PO FERMENTACJI
15. CZASOWE MAGAZYNOWANIE OSADU NA POLETKACH
16. ZBIORNIK BIOGAZU
17. KOTŁOWNIA


1
2
3
4
5
6
7
7
7A
11A
11B
8
8
9
9
9A
10
11
12
13
13
13A
13B
14
15
16
17

12. 2. Schemat Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Błoniu po modernizacji zakończonej w 2004 roku



1. ŚCIEKI SUROWE
2. UKŁAD UŚREDNIANIA ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH
3. ŚCIEKI DOWOŻONE
4. POMPOWNIA GŁÓWNA
5. PIASKOWNIK POZIOMY
6. AUTOMATYCZNA STACJA POBORU PRÓBEK
7. KOMORA ROZDZIAŁU ŚCIEKÓW

7A. KANAŁ OBEJŚCIOWY

8. OSADNIK WSTĘPNY

8A. OSAD WSTĘPNY

9. ZBIORNIK RETENCYJNY WÓD OPADOWYCH

10 ZAGĘSZCZACZ GRAWITACYJNY OSADU WSTĘPNEGO

10A. OSAD WSTĘPNY ZAGĘSZCZONY

11. REAKTORY BIOLOGICZNE

DF – komora defosfatacji

DN1 – komora denitryfikacji nr 1

DN2 - komora denitryfikacji nr 2

N1 - komora nitryfikacji nr 1

N2 - komora nitryfikacji nr 2

N3 - komora nitryfikacji nr 3

11A. RECYRKULACJA WEWNĘTRZNA NR1

11B. RECYRKULACJA WEWNĘTRZNA NR2

12. OSADNIKI WTÓRNE

13. AUTOMATYCZNA STACJA POBORU PRÓBEK

14. WYLOT ŚCIEKÓW OCZYSZCZONYCH DO ODBIORNIKA

15. STACJA DMUCHAW

16. STACJA KOGULANTA

16A,16B,16C. MOŻLIWY PUNKT DOZOWANIA KOAGULANTA

17. POMPOWNIA OSADU CZYNNEGO

17A. OSAD CZYNNY RECYRKULOWANY

17B OSAD CZYNNY NADMIERNY

17C. MECHANICZNE ZAGĘSZCZANIE OSADU NADMIERNEGO

17D KOMORA CZERPNA OSADU SUROWEGO

18. WYDZIELONE KOMORY FERMENTACYJNE Z BUDYNKIEM ZAPLECZA

18A. OSAD PRZEFERMENTOWANY

19. ZBIORNIK POŚREDNI OSADU PRZED ODWODNIENIEM

20. STACJA MECHANICZNEGO ODWODNIENIA OSADU PO FERMENTACJI

21. CZASOWE MAGAZYNOWANIE OSADU NA POLETKACH

22. ZBIORNIK BIOGAZU

23. KOTŁOWNIA

13. Wykaz symboli i skrótów zamieszczonych w pracy

BiAS	Klasyczna metoda jodobizmutanowa oznaczania oksyetylatów (Bismuth Actice Substance)
BiAS-ITM	Metoda oznaczania oksyetylatów łącząca etapy wydzielania metody BiAS z końcowym pomiarem techniką ITM
PEG	Poli(glikole etylenowe)
HPLC	Wysokosprawna (wysokociśnieniowa) chromatografia cieczowa (High Performance (Presure) Liguid Chromatograpy)
HPLC-MS	Wysokosprawna chromatografia cieczowa – spektrometria mas (High Performance Liguid Chromatograpy – Mass Spectrometry)
ITM	Pośrednia metoda tensammetryczna (Indirect Tensammetric Method)
PIX	Koagulant żelazowy
ŚPC	Środki powierzchniowoczynne
APE	Oksyetylenowane alkilofenole (AlkylPhenol Ethoxylates)
NPE	Oksyetylenowany nonylofenol (NonylPhenol Ethoxylates)
EO	Średni stopień oksyetylenowania
RWO	Rozpuszczony węgiel organiczny
ChZT	Chemiczne zapotrzebowanie tlenu
NS	Niejonowe surfaktanty
BZT_5	Biologiczne zapotrzebowanie tlenu po pięciu dobach
OWO	Ogólny węgiel organiczny
WWA	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
WO	Wiek osadu
HRT	Hydrauliczny czas retencji (Hydraulic Retention Time)
IO	Indeks osadu

SBR	Sekwencyjny reaktor biologiczny (Sequencing Batch Reactor)
TKN	Azot ogólny Kjeidhala
Pog	Fosfor ogólny
Zog	Zawiesina ogólna
ZPC	Związki powierzchniowoczynne

Wykaz dorobku naukowego.

1. Z. Lukaszewski, **D. Kopiec**, R. Rydlichowski, B. Wyrwas,

Monitoring of non-ionic surfactants in sewage treatment plants by their separation in a PTFE capillary trap and determination by indirect adsorptive strippng tensammetry,

Book of Abstracts of the 4th International Conference on Instrumental Analysis, (IMA'2005 – International Conference), Iraklion, Crete/Greece, 2-6 October, 2005, edited By Organizing Committee, Department of Chemistry University of Crete, Iraklion, 2005, abstract of poster L55, p. 158.

2. Konieczny P., Szymański M., **Kopiec D**., **Mycie i detergenty w przemyśle spożywczym jako problem środowiskowy** – Zeszyty Komunalne 2(49) 40-44, Przegląd Komunalny 2/2007

3. Konieczny P., **Kopiec D**., **Osady z przemysłu spożywczego jako problem środowiskowy** – Materiały II Ogólnopolskiej Konferencji Szkoleniowej „Metody zagospodarowania osadów ściekowych", 67-82 Zielona Góra, 3-4 lutego 2011

4. Z. Łukaszewski, **D. Kopiec**, B. Wyrwas, R. Rydlichowski, I. Budnik

Nowe zastosowania tensammetrii,

Materiały XII Konferencji „Elektroanaliza w Teorii i Praktyce", Kraków 6-7 czerwca 2013, (komunikat ustny – K4).

5. Zenon Lukaszewski, **Daniel Kopiec**, Bogdan Wyrwas, Zbysław Dymaczewski, Joanna Zembrzuska, Robert Rydlichowski, Irena Budnik,

Analytical tools for monitoring of non-ionic surfactant biodegradation in a sewer and a sewage treatment plant,

Book of abstract XVII Euroanalysis, Analytical chemistry for human well-being and sustainable development, Editor: BEL Studio Sp. z o.o. Warsaw, ISBN: 978-83-7798-089-7, Warsaw, 25-29 August 2013, (abstract of poster), str. 193.

6. Zenon Łukaszewski**, Daniel Kopiec**, Robert Rydlichowski, Joanna Zembrzuska, Irena Budnik,

Removal of Non-Ionic Surfactants in an Activated Sludge Sewage Treatment Plant.

Tenside Surfactants Detergents (51) 5/2014 445 – 450, Carl Hanser Publisher, Munich