

**POLITECHNIKA KRAKOWSKA  
IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI  
WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA**

**LUCYNA PRZYWARA**

**Akademia Techniczno – Humanistyczna w Bielsku - Białej  
Wydział Nauk o Materiałach i Środowisku  
Zakład Procesów i Technologii Środowiska**

**Rozprawa doktorska**

**WARUNKI I MOŻLIWOŚCI USUWANIA  
FOSFORANÓW I FOSFORU OGÓLNEGO  
ZE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH**

**Promotor: prof. dr hab. inż. Jan Suschka**

**Bielsko – Biała, 2006 r.**



*Promotorowi mojej pracy  
Panu prof. dr hab. inż. Janowi Suschka  
składam podziękowanie za cenne rady i pomoc  
udzieloną mi w trakcie wykonywania badań  
i redagowania niniejszej rozprawy.*

*Dziękuję wszystkim,  
którzy przyczynili się do powstania tej pracy.*

## Spis Treści

1. Wstęp .....	4
2. Cel i tezy pracy .....	6
3. Fosfor - w przyrodzie, w wodzie i ściekach .....	7
3.1. Fosfor w przyrodzie .....	7
3.2. Formy występowania fosforu w wodzie i w ściekach .....	10
3.2.1. Formy występowania .....	10
3.2.2. Związki nieorganiczne fosforu .....	11
3.2.3. Związki organiczne fosforu -fosfolipidy .....	13
3.3. Fosfor w ściekach komunalnych .....	17
3.4. Specyfika ścieków z produkcji margaryny i oleju jadalnego .....	18
4. Stosowane procesy usuwania fosforanów .....	23
4.1. Strącanie wapnem .....	23
4.2. Strącanie solami żelaza i glinu .....	26
4.3. Zaawansowane procesy biologicznego usuwania fosforu .....	28
5. Rozkład związków organicznych celem usunięcia fosforu ogólnego .....	33
5.1. Utlenianie metodami chemicznymi .....	33
5.2. Biodegradacja - podstawy teoretyczne .....	38
6. Problem siarczanów .....	47
6.1. Stosowane procesy usuwania siarczanów .....	47
6.2. Biologiczne usuwanie siarczanów ze ścieków .....	49
7. Metodyka badań .....	57
7.1. Metodyka i zakres przeprowadzonych badań .....	57
7.2. Materiał badań .....	59
7.3. Chemiczne procesy wytrącania .....	62
7.4. Chemiczne utlenianie .....	62
7.5. Biologiczne procesy .....	63
7.6. Metodyka oznaczeń i stosowane urządzenia .....	67
8. Wyniki badań .....	68
8.1. Usuwanie fosforanów w procesie strącania przy pomocy wapna .....	68
8.2. Usuwanie fosforu ogólnego w procesach chemicznego utleniania .....	80
8.3. Uwalnianie fosforu w procesie beztlenowym przy jednoczesnej redukcji siarczanów .....	100
8.3.1. Mikrobiologiczne obserwacje .....	125
8.3.2. Usuwanie uwolnionych fosforanów .....	129
9. Dyskusja wyników .....	131
10. Podsumowanie i wnioski .....	146
11. Bibliografia .....	151

## 1. Wstęp

Oczyszczanie ścieków przemysłowych stwarza poważne problemy natury technicznej i technologicznej. Wynika to z faktu, iż niektóre ścieki przemysłowe charakteryzują się niejednorodnym składem, wysokim stężeniem zanieczyszczeń organicznych oraz zawartością specyficznych substancji. Dodatkowo ścieki te mogą się cechować obecnością jednocześnie prostych fosforanów, jak też fosforu organicznego. Przykładem takich ścieków są ścieki z przemysłu spożywczego – produkcji margaryny i oleju jadalnego. W ściekach tych występują jednocześnie fosforany oraz organiczne związki fosforu – fosfolipidy, stanowiące złożone tłuszcze zawierające oprócz kwasów tłuszczowych i alkoholu, także reszty kwasu fosforowego.

Czasami zakłady przemysłowe odprowadzają ścieki bezpośrednio do systemu kanalizacji komunalnej. Substancje zawarte w ściekach przemysłowych mogą w istotny sposób utrudniać eksploatację systemu kanalizacji lub w skrajnych przypadkach toksyczne oddziaływanie substancji zawartych w ściekach przemysłowych może zniszczyć biocenozę osadu czynnego, złóż biologicznych czy wydzielonych komór fermentacji metanowej w oczyszczalni komunalnej. Z tego względu najczęściej normuje się dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych do poziomu, który nie wpływa na pracę biologicznych oczyszczalni ścieków komunalnych (Łomotowski, 1999).

Zgodnie z rozporządzeniem opracowanym przez Ministerstwo Infrastruktury z dnia 20 lipca 2002 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych Dz.U. Nr 129 poz.1107 i 1108 dla ścieków z zakładów przemysłu spożywczego, w tym tłuszczowego, głównie normowane są zawartości fosforu ogólnego i siarczanów.

Mianem fosforu ogólnego określa się sumę stężeń związków fosforu: ortofosforanów, polifosforanów i fosforu organicznego zawartych w ściekach. Przekroczenia dopuszczalnych ilości siarczanów w ściekach analizowanych zdarzały się sporadycznie, w przeciwieństwie do fosforu ogólnego, którego stężenie w ściekach było na poziomie od 67 do 350 mg P/dm<sup>3</sup>.

Związki organiczne fosforu stanowią poważny problem przy oczyszczaniu ścieków. Są trudne do usunięcia. Konwencjonalne metody usuwania ich ze ścieków nie zawsze są skuteczne. Dotychczas problem ten nie został do końca rozwiązany. Z tego

powodu uzasadnione wydaje się poszukiwanie nowych metod usuwania związków fosforu ze ścieków.

W celu usunięcia fosforu ogólnego pochodzącego od organicznych związków fosforu – fosfolipidów, należy zastosować takie metody, które spowodują rozkład tych związków z jednoczesnym uwolnieniem prostych form fosforu – fosforanów, które następnie można w łatwy sposób usunąć w procesie wytrącenia.

## **2. Cel i tezy pracy**

Podstawowym celem pracy było opracowanie metody umożliwiającej skuteczne usunięcie fosforu ogólnego (organicznego) ze ścieków przemysłu spożywczego – produkcji margaryny i olejów jadalnych. Zakres pracy obejmował zastosowanie metod chemicznych oraz biologicznych usuwania fosforanów i fosforu organicznego.

W przypadku usuwania fosforanów najczęściej stosuje się proces chemicznego strącania solami metali, głównie glinu i żelaza lub wapnem. Wytrącanie wapnem prowadzi do powstawania nierozpuszczalnych fosforanów wapnia, głównie hydroksyapatytu. Metoda z wykorzystaniem wapna jest bardzo skuteczna i efektywna, bowiem praktycznie możliwe jest usunięcie fosforanów do wartości rzędu 0,5 mg P-PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> i poniżej. Uzyskując zadowalające efekty usuwania fosforanów, w ściekach zwykle pozostaje stosunkowo znaczna zawartość fosforu ogólnego (organicznego - zawartego w związkach organicznych – fosfolipidach). Zatem wymagane usunięcie fosforu ogólnego nie jest możliwe wyłącznie w procesie chemicznego strącania. Zachodzi, więc konieczność rozkładu związków organicznych, celem uwolnienia fosforu do postaci prostych fosforanów z tych związków.

Założono, że usunięcie fosforu organicznego ze ścieków prawdopodobnie możliwe jest w wyniku dekompozycji (destrukcji) w procesie utlenienia chemicznego lub anaerobowej biodegradacji związków organicznych zawierających fosfor.

Dodatkowo założono również możliwość równoczesnego usuwania siarczanów poprzez redukcję do siarczków i rozkład związków organicznych celem usunięcia fosforu organicznego.

Udowodnienie tezy stanowi cel użyteczny, a wyjaśnienie przebiegu procesów stanowi cel naukowy pracy.

### 3. Fosfor - w przyrodzie, w wodzie i ściekach

#### 3.1. Fosfor w przyrodzie

Ze względu na swoją wysoką aktywność, fosfor nie występuje w postaci czystej (cząsteczkowej) w skorupie ziemskiej. Zazwyczaj występuje w postaci apatytu – minerału będącego zanieczyszczonym fosforanem trójwapniowym. Fosfor posiada liczbę atomową równą 15 oraz masę atomową 31. Występuje na +1, +2, +3 oraz +5 stopniu utlenienia, przy czym we wszystkich związkach mineralnych i organicznych fosfor występuje jako pięciododatni, głównie w postaci  $\text{PO}_4^{3-}$  (Dojlido, 1995).

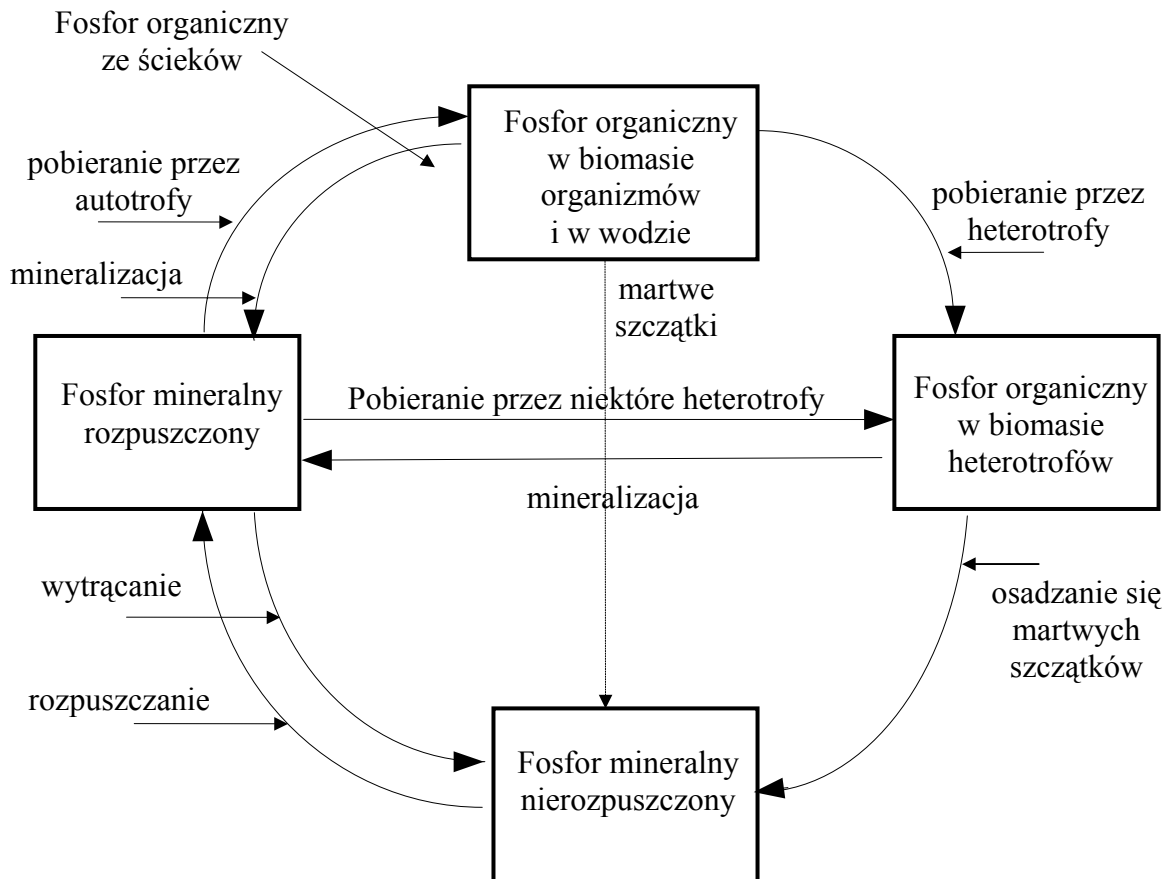
Fosfor może się przedostać do środowiska wodnego na drodze wypłukiwania bądź erozji atmosferycznej skał zawierających minerały fosforanowe takie jak: fluoroapatyt ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ), hydroksyapatyt ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ), berlinit ( $\text{AlPO}_5$ ) oraz strengit ( $\text{Fe}(\text{PO}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ ). Może także przedostać się do środowiska wodnego przez odprowadzanie ścieków z gospodarstw domowych, z przemysłu, a także przez spływy powierzchniowe z terenów rolniczych, na których stosowane jest nawożenie (Coleman, 1997).

Fosfor, choć nie występuje w dużych ilościach w komórkach roślin i zwierząt, jest ważnym ich składnikiem i dzięki jego obecności zachodzi wzrost organizmów. Nie wchodzi on w skład białek, lecz żadna cząsteczka białka nie może być wytworzona bez udziału fosforu. „Wysokoenergetyczne” odwracalne wiązania fosforu przy przechodzeniu z dwufosforanu adenozy (ADP) do trójfosforanu adenozy (ATP) są uniwersalnym paliwem dla wszystkich reakcji biochemicznych, które zachodzą wewnątrz komórki. Tak, więc wiązanie węgla w procesie fotosyntezy byłoby bezużyteczne, jeśli później nie zachodziłaby fosforylacja produktów tej fotosyntezy. Chociaż ani ADP, ani ATP nie zawierają wiele fosforu, jeden atom tego pierwiastka na jedną cząsteczkę adenozy jest bezwzględnie potrzebny. Żadne procesy życiowe nie byłyby bez niego możliwe (Wiackowski, 1998).

Na kuli ziemskiej fosfor zalega w postaci nieorganicznych złóż ortofosforanów albo w organicznych pokładach guana ptasiego lub kości zwierząt. Złoża te są źródłem fosforanów rozpuszczalnych w wodzie, które w tej postaci są pobierane przez korzenie roślin.

Obieg fosforu zalicza się do tzw. typu sedymentacyjnego, gdyż w ogóle nie ma fazy gazowej w cyklu biogeochemicznym (jest to wyjątek wśród najważniejszych

biogenów). Fakt ten utrudnia, więc przemieszczanie się fosforu w środowisku. Fosfor rozpuszcza się dobrze tylko w środowisku kwaśnym, a w środowisku zasadowym ma tendencję do występowania w formie trwałej, trudno dostępnej dla roślin, jako fosforan wapnia, żelaza czy manganu (Weiner, 1999). Poniższy rysunek (1) przedstawia schemat cyklu biogeochemicznego fosforu w przyrodzie.



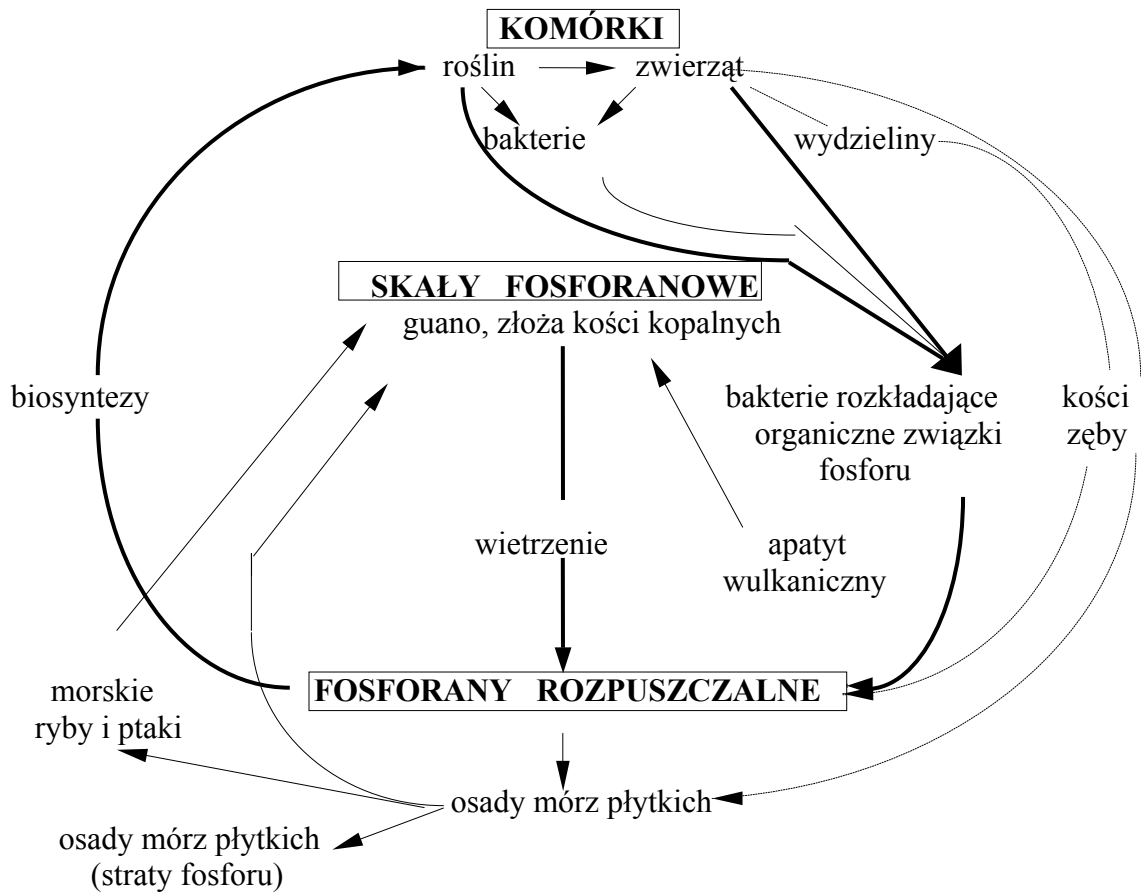
Rys. 1. Cykl biogeochemiczny fosforu.

W procesie syntezy protoplazmy fosfor zostaje wbudowany w skład związków organicznych protoplazmy i przekształcony w liczne organiczne związki fosforowe. Pewne bakterie na poziomie destruentów w procesie przemian w łańcuchach troficznych uwalniają ze związków organicznych fosforany rozpuszczalne w wodzie.

W ten sposób cykl obiegu zamyka się. Jednak część ortofosforanów rozpuszczalnych jest wyłączana z obiegu, ponieważ trwale odkłada się w osadach głębinowych. Możliwości ponownego włączenia się w obieg są tu niewspółmierne w stosunku do ilości ubywającej. Powrót odbywa się głównie dzięki organizmom morskim a szczególnie ptakom. Człowiek znacznie przyspiesza obieg fosforu, dzięki



czemu jego cykl staje się mniej pełny. Poniższy rysunek (2) przedstawia uproszczony schemat obiegu fosforu w przyrodzie (Strzałko, 1999).



Rys. 2. Obieg fosforu w przyrodzie.

Część fosforu konsumowanego przez człowieka i zwierzęta zawarta jest w pokarmie pochodzenia morską. Zwierzęta natomiast zdobywają niezbędne ilości fosforu głównie z pożywienia roślinnego. Organiczne związki fosforu zawarte w biomacie roślin i zwierząt są po ich obumarciu mineralizowane przez bakterie z rodzaju *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Flavobacterium* oraz grzyby z rodzaju *Penicillium*, *Aspergillus* i inne. W procesach biodegradacji ortofosforanów organicznych uczestniczą enzymy: fosfatazy kwaśne i alkaliczne, a produktem tych reakcji są rozpuszczalne ortofosforany (Strzałko, 1999).

Fosfor obok azotu i węgla nieorganicznego stanowi podstawowy składnik pokarmowy, a zatem decyduje o produkcji biologicznej. Najczęściej jednak to fosfor jest czynnikiem ograniczającym produktywność. Jego brak powoduje obniżenie produktywności ekosystemów morską. Z tego samego powodu dodanie nawet

niewielkiej ilości tego pierwiastka do wód śródlądowych jest przyczyną natychmiastowych zakwitów glonów i wodorostów, które w procesie ich obumierania ulegają bakteriologicznej degradacji. Powoduje to z kolei deficyt rozpuszczonego tlenu, wpływający na obumieranie ryb (Weiner, 1999).

Organiczny związany fosfor obecny jest zwłaszcza w osadach i niektórych ściekach przemysłowych. Fosfor organiczny może zostać zmetabolizowany dopiero po rozłożeniu się na formę  $PO_4$ .

Proces hydrolizy beztlenowej prowadzi do wprowadzenia rozpuszczonych ortofosforanów do systemu. Jednym sposobem usunięcia fosforu byłoby jego chemiczne związanie przez strącenie. W określonych warunkach, w których obecne są jony magnezu i innych metali, nierozpuszczalne związki chemiczne mogą związać fosfor w sposób trwały – np. w formie struvitu.

### 3.2. Formy występowania fosforu w wodzie i w ściekach

#### 3.2.1. Formy występowania

Istnieje bardzo wiele różnych nieorganicznych i organicznych połączeń fosforu zarówno wytwarzanych przez naturę (tabela 1) (Kowal, 1998), jak i sztucznie produkowanych przez człowieka. Ogólnie można je podzielić na: ortofosforany, nieorganiczne skondensowane fosforany, organiczne ortofosforany, organiczne skondensowane fosforany.

Tabela 1. Różnorodność nieorganicznych i organicznych połączeń fosforu wytwarzanych przez naturę i sztucznie produkowanych przez człowieka.

Forma	Główne związki
Ortofosforany	$H_3PO_4$ , $H_2PO_4^-$ , $HPO_4^{2-}$ , $PO_4^{3-}$ , $FeHPO_4^+$ ,
Nieorganiczne skondensowane fosforany: - pirofosforany - tripolifosforany - trimetafosforany	$H_4P_2O_7$ , $H_3P_2O_7^-$ , $H_2P_2O_7^{3-}$ , $HP_2O_7^{3-}$ , $P_2O_7^{4-}$ , $H_2P_3O_{10}^{3-}$ , $HP_3O_{10}^{4-}$ , $P_3O_{10}^{5-}$ , $CaP_3O_{10}^{3-}$ , $HP_3O_9^{2-}$ , $P_3O_9^{3-}$ , $CaP_3O_9^-$ ,
Organiczne ortofosforany: - fosforany cukrowe - fosforany izotynolu - fosfolipidy - fosfoaminy	glukozy-1-fosforan, monofosforan adenozy, monofosforan izotynolu, heksafosforan izotynolu, glicerofosforan, kwas fosfatydowy, fosfokreatyna, fosfoarginina,

- fosfoproteiny	
Organiczne skondensowane fosforany	adenozyno-5'-trifosforan, koenzym A.

Związki fosforu trafiają do wód powierzchniowych w wyniku wietrzenia skał i rozpuszczania minerałów fosforanowych, erozji gleby, szczególnie intensywnie nawożonej nawozami sztucznymi i mineralnymi, doprowadzania do wód ścieków komunalnych czy przemysłowych oraz z opadami atmosferycznymi. W wodach naturalnych fosfor występuje głównie w postaci ortofosforanów. W zakresie pH spotykanym najczęściej w wodach naturalnych dominuje  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Obecnie mogą być również poli- i metafosforany oraz organiczne połączenia fosforu (Kowal, 1998).

### 3.2.2. Związki nieorganiczne fosforu

Fosfor może występować w wodzie i ściekach jako;

- ortofosforany
- polifosforany
- tripolifosforany
- metafosforany
- organiczne fosforany: fosfolipidy, fosfoamidy, nukleotydy, fosforany cukrów

Najważniejszą grupę związków fosforu stanowią fosforany, które w wodzie i ściekach mogą występować w następujących formach:

◆ ortofosforany

$\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  kompleksy.

Do ortofosforanów zalicza się fosforany nie wymagające wstępnej hydrolizy lub mineralizacji. Mogą być rozpuszczalne, jak i też nierozpuszczalne (zawiesiny). Do celów metabolizmu biologicznego dostępne są różne formy ortofosforanów ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  oraz  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Ortofosforany jako sole trójzasadowe kwasu ortofosforowego  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mają atom P centralnie związany z atomami tlenu. Ortofosforany w wodzie ulegają dysocjacji i w zależności od odczynu mają formę jonów  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  lub  $\text{PO}_4^{3-}$ .

W tabeli 2 przedstawiono procentową zawartość jonów ortofosforanowych, przy różnym pH ścieków, wyliczoną na podstawie stałych dysocjacji (Łomotowski, 1999).

Tabela 2. Formy występowania ortofosforanów [%] w zależności od pH.

Forma	Udział, % ortofosforanów przy pH							
	5	6	7	8	8,5	9	10	11
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,10	0,01	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	97,99	83,68	33,90	4,88	1,60	0,51	0,05	-
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,91	16,32	66,10	95,12	98,39	99,45	99,59	96,53
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-	-	-	-	0,01	0,04	0,36	3,47

Ortofosforany w wodach i ściekach występują, więc prawie wyłącznie w postaci jonów H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> i HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Poniżej pH = 6 przeważają jony H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, przy pH powyżej 6 występują głównie jony HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, a przy pH powyżej 9 powstają także jony PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Ortofosforany w ściekach surowych stanowią 20-50% fosforu ogólnego, a pozostałą część stanowią polifosforany i fosfor organiczny (Łomotowski, 1999).

Kolejną grupą związków fosforu występującą w wodzie i ściekach są

♦ polifosforany,

które stanowią bardzo liczną grupę związków syntetycznych, otrzymywanych przez termiczne odwadnianie kwaśnych fosforanów. Do najczęściej spotykanych należą:

- pirofosforany - H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>3-</sup>, P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>3-</sup>

kompleksy,

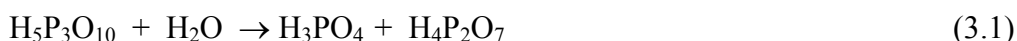
- tripolifosforany - H<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>3-</sup>, HP<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>4-</sup>, P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>5-</sup>, HP<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>4-</sup> kompleksy.

- metafosforany - HP<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>2-</sup>, P<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>3-</sup>.

Poli- i metafosforany powstają przez połączenie dwu lub więcej grup ortofosforanów i mają charakterystyczne ogniwo P-O-P. Polifosforany są połączeniami liniowymi, a metafosforany cyklicznymi skondensowanych fosforanów o ogólnym wzorze (NaPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (Materiały seminaryjne, Kraków 1999).

Polifosforany ulegają w wodach dysocjacji dając głównie jony: H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> i HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>3-</sup>. Natomiast tripolifosforany dysocjują dając jony: H<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>3-</sup> i HP<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>4-</sup>.

Polifosforany, będące składnikiem syntetycznych środków piorących, składają się z cząsteczek o dwóch lub większej ilości atomów fosforu i tlenu ulegają w wodach i ściekach także procesowi hydrolitycznego rozpadu do ortofosforanów (Halliwell i in., 2001). Rozpad zachodzi w dwóch reakcjach:



Pierwszy etap rozkładu obejmuje tworzenie pirofosforanu, a drugi dysocjację do ortofosforanów.

Szybkość rozpadu zależy głównie od składu wody, odczynu pH, temperatury oraz od stopnia rozwoju biomasy w odbiorniku (Hermanowicz, 1999). Szybkość hydrolizy zależy także od zawartości jonów wapnia i magnezu oraz obecności bakterii i enzymów. Jednak największy wpływ na hydrolizę ma temperatura i biokataliza. Jak donosi Halliwell i in. (2001) za Minchin (1999) ważną rolę czynnika biologicznego odpowiedzialnego za hydrolizę trifosforanów przypisuje się enzymatycznej biokatalizie przez fosfomonoesterazę. A wzrost temperatury z 15 do 20°C przyczynia się do znacznego zmniejszenia czasu półtrwania trifosforanów z 7h dla 15°C do niecałych 3h dla 20°C (Halliwell i in., (2001).

### **3.2.3. Związki organiczne fosforu -fosfolipidy**

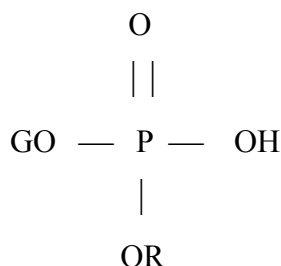
Fosfor obecny może być również w wodach i ściekach jako:

- ♦ organiczne fosforany - fosfolipidy, fosfoamidy, nukleotydy, fosforany cukrów.

Związki organiczne fosforu pochodzenia naturalnego, wchodzące w skład komórek organizmów, wirusów, witamin dostają się do środowiska w czasie rozkładu organizmów żywych i częściowo z wydaliniami tych organizmów. Do związków tych można zaliczyć różnego rodzaju fosfoproteiny, fosfolipidy, fosfoglikozydy, fosfoaminy, kwasy nukleinowe i szereg innych połączeń. Występują one w postaci rozpuszczonej, koloidalnej i w postaci zawiesin.

Związki organiczne syntetyczne dostają się do środowiska wraz ze ściekami przemysłowymi. Mogą to być między innymi: katalizatory, rozpuszczalniki, odczynniki flotacyjne, emulgatory. Zatem organicznie związany fosfor obecny jest zwłaszcza w osadach i niektórych ściekach przemysłowych. Fosfor organiczny może zostać zmetabolizowany dopiero po rozłożeniu do formy ortofosforanów. Beztlenowe warunki, jak i wysokie pH sprzyjają uwalnianiu nieorganicznych związków fosforu. Obserwowane uwolnienie fosforu organicznego jest odpowiedzią na szybkie zmiany zasolenia, a w konsekwencji podwyższenia odczynu pH, co przyczynia się do plazmolizy komórek bakteryjnych (Gardolinski i in., 2004).

W większości fosfolipidów według Morrisona i Boyda (1994) fosforan ma postać:

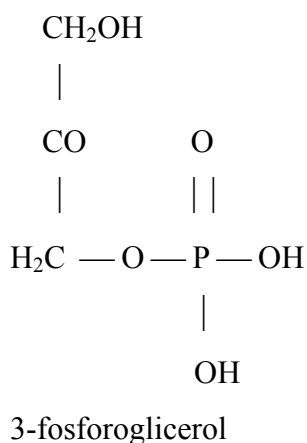


gdzie: G jest podwójnie zacylowaną grupą glicerynową ,

R – pochodną innego alkoholu ROH (najczęściej etanoloaminy HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, lub choliny HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>).

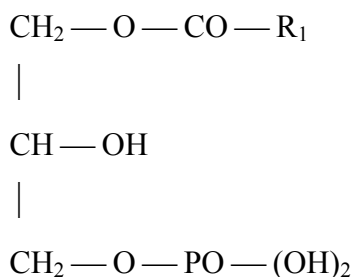
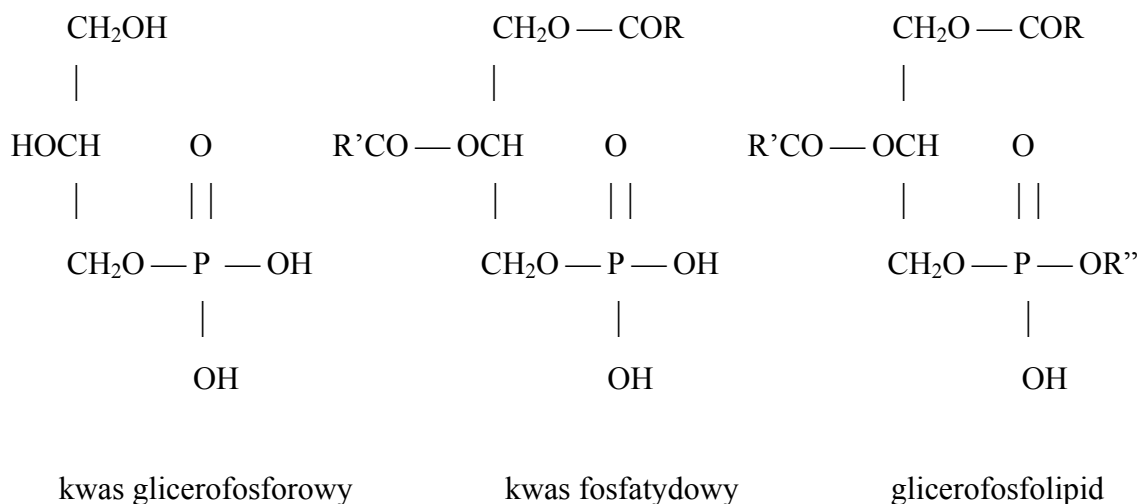
Fosfolipidy to naturalne glicerydy (estry gliceryny), w których dwie grupy – OH zostały zestryfikowane kwasami tłuszczowymi, a jedna kwasem fosforowym dodatkowo zestryfikowanym jedną cząsteczką aminoalkoholu (np. lecytyna). Podczas procesu hydrolizy omawianych fosforanów rozszczepieniu ulega na ogół wiązanie między atomem fosforu i atomem tlenu, P – O – R.

Do fosfolipidów, związków bardzo rozpowszechnionych w przyrodzie zalicza się głównie glicerofosfolipidy, które wywodzą się z kwasu glicerofosforowego, czyli fosforanu sn-3-glicerolu, zwanego inaczej 3-fosforoglicerolem (wzór podano poniżej). sn-1,2-diacylowany kwas glicerofosforowy nosi nazwę kwasu fosfatydowego (Kołodziejczyk, 2003). Z kwasów fosfatydowych w wyniku łagodnej hydrolizy zasadowej można łatwo usunąć reszty acylowe i otrzymać kwas glicerofosforowy. sn-1,2-Diacylglicerolo-3-fosforan w skrócie nazywany jest fosfatydem. Zatem biosubstratem kwasu fosfatydowego jest 3-fosforoglicerol.

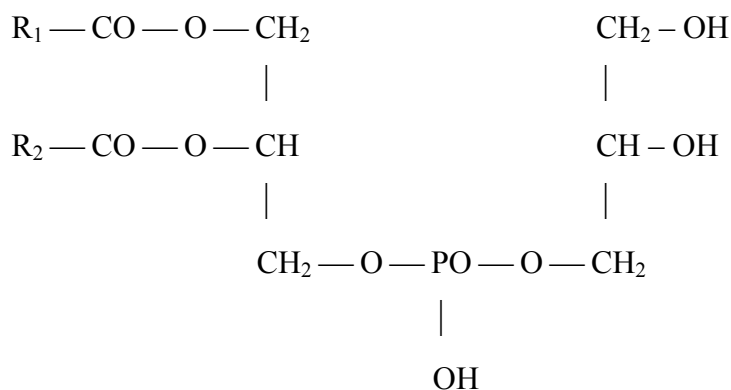


W typowych glicerofosfolipidach jedna grupa hydroksylowa kwasu fosforowego związana jest z diacyloglicerolem, druga jest zestryfikowana hydroksyzwiązkami, takimi jak seryna, etanoloamina, cholina lub inozyt, a trzecia tworzy parę jonową (sól wewnętrzna) z grupą aminową R". Glicerofosfolipidy zawierające w swym składzie cholinę nazywane są fosfatydylocholinami lub lecytinami, a fosfatydyloetanoloaminy kefalinami.

Glicerofosfolipidy są związkami chiralnymi, ponieważ zwykle wszystkie grupy hydroksylowe glicerolu są estryfikowane resztami różnych kwasów. Wzory różnych kwasów i glicerofosfolipidów pokazano poniżej:

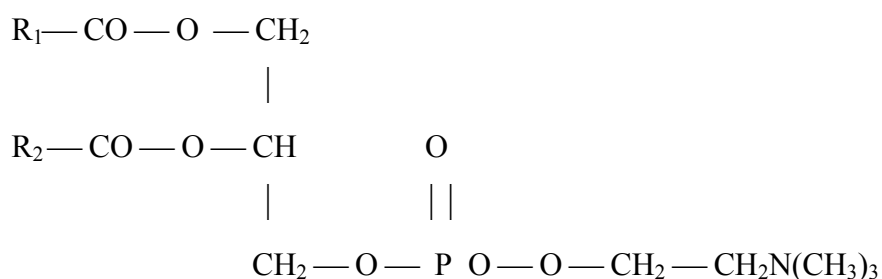


kwas lizofosfatydowy

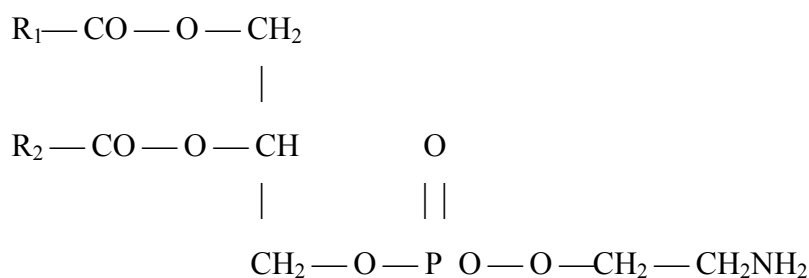


kwask glicerofosfatydowy

$R_1, R_2$  - reszty acylowe kwasów tłuszczowych



lecytyna



kefalina

W wyniku działania fosfolipaz na glicerofosfolipidy następuje selektywne odszczepienie jednej grupy, obu grup acylowych lub reszty kwasu fosforowego. Działanie fosfolipaz polega na hydrolitycznym uwalnianiu kwasów tłuszczowych.



Ze względu na jonową budowę jednej części cząsteczki i hydrofobową drugą część, właściwości fizyczne fosfolipidów zbliżone są do właściwości detergentów, a nie tłuszczów. Część hydrofobowa cząsteczki fosfolipidu jest utworzona przez długie łańcuchy alifatyczne reszt kwasów tłuszczowych, a część hydrofilową stanowią silnie zjonizowane grupy fosforanowa i aminowa (Kołodziejczyk, 2003).

### 3.3. Fosfor w ściekach komunalnych

Skład ścieków komunalnych jest zróżnicowany, na co wpływ ma charakter i wielkość aglomeracji oraz rodzaj i udział przemysłu.

Fosfor zawarty w ściekach komunalnych może pochodzić z wydaliny ludzkiej, z rozkładu związków organicznych, ze ścieków przemysłowych, jak np. fabryk nawozów sztucznych, z syntetycznych związków piorących, a także ze spływów powierzchniowych z terenów rolniczych, na których stosowano nawożenie.

W ściekach komunalnych fosfor występuje w związkach nieorganicznych (ortofosforany i polifosforany) oraz w związkach organicznych jako niskocząsteczkowe polifosforany i organicznie związane fosforany. Stężenie związków fosforu podaje się w  $\text{mg P/dm}^3$  ( $\text{g P/m}^3$ ), czyli jako stężenie fosforu ogólnego. Wg Klimiuk i in. (2003) ortofosforany w ściekach stanowią około 50 – 70 % fosforu ogólnego. Źródłem skondensowanych polifosforanów są detergenty, które podczas transportu ścieków do oczyszczalni wraz z organicznymi związkami fosforu łatwo ulegają hydrolizie do prostych form, czyli fosforanów.

Chemiczne formy fosforanów i polifosforanów zależą od składu ścieków, a przede wszystkim od odczynu pH oraz obecności innych kationów, a w szczególności: Ca, Mg, Al, Zn. Przy pH 7,5 dominują ortofosforany –  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , pirofosforany -  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$  oraz politrifosforany -  $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$ . W środowisku obojętnym fosforany ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) oraz wodor- i diwodorofosforany ( $\text{HPO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) wykazują małą rozpuszczalność. Większą rozpuszczalnością charakteryzują się polifosforany, a zwłaszcza jon trifosforanowy ( $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ ).

Wg Halliwell i in. (2001) dodatkowa zawartość jonów magnezu w ilości 100 mg/l w ściekach opóźnia proces hydrolizy w przeciwieństwie do jonów wapnia, przy obecności, których w stężeniu 100  $\text{mg/dm}^3$  hydroliza trifosforanów następuje w ciągu kilku godzin.

Podawane w wybranej przykładowo literaturze stężenia związków fosforowych w ściekach komunalnych zawarto w tabeli 3.

Tabela 3. Występowanie fosforu w ściekach komunalnych według:

Dane literaturowe	Związki fosforu w ściekach			
	P – PO <sub>4</sub> mg/dm <sup>3</sup>		P og. mg P/dm <sup>3</sup>	
	Zakres	Średnia	Zakres	Średnia
(1) Klimiuk i in. (2003)			6,0 – 13,8	10,3
(2) Styka (2004)	1,9- 7,5	4,5	1,8 – 10,0	6,0
(3) Heidrich (2005)				12,0
(4) Gromiec (2005)			13,6 – 20,9	15,1
(5) Biernacka i in. (2001)			6,8 – 22,4	13,6
(6) Metcalf (2003)	3,0 – 8,0	5,0	4,0 – 12,0	7,0
(7) Łomotowski i in. (2002)			6,0 – 23,0	

W ściekach fosfor występuje w postaci rozpuszczonej, i jedynie jak donosi Rybicki (1997) ok. 15 % ładunku fosforu występuje w postaci pozwalającej na usunięcie go na drodze sedymentacji.

#### 3.4. Specyfika ścieków z produkcji margaryny i oleju jadalnego

Fosfor występuje w roślinach jako kwasy nukleinowe, bezazotowe estry fosforowe, (jak fityna), kwas heksozofosforowy, czy glicerofosforowy, fosforany nieorganiczne i fosfolipidy. W oleju rozpuszczają się jednak tylko fosfolipidy, natomiast ich kompleksy z węglowodanami, czy białkami nie są w nim rozpuszczalne (Niewiadomski, 1979). Zatem głównym źródłem fosforu organicznego w ściekach uzyskanych w wyniku wytwarzania olei jadalnych są fosfolipidy.

Fosfolipidy należą do substancji ubocznych zawartych w oleju surowym (surowy olej sojowy zawiera od 1 do 3,5 % glicerofosfolipidów, olej rzepakowy od 0,1 do 0,5 %), które podczas przeróbki oleju usuwane są w wysokim stopniu w procesie odśluzowywania za pomocą hydratacji. Fosfolipidy wydzielają się w postaci tzw. szlamu pohydratacyjnego. Zawiera on do 70 % glicerofosfolipidów, głównie lecytyny (Kołodziejczyk, 2003).

Wyróżnia się dwie grupy fosfolipidów; hydratujące i niehydratujące. Fosfolipidy niehydratujące zawierają bezazowe produkty degradacji fosfolipidów hydratujących, które w przypadku posiadania grupy azowej w postaci estrowej ulegałyby działaniu

wody. Jeżeli jednak w cząsteczce występuje inna grupa hydrofilowa np. hydroksylowa w postaci inozytolu, to również ona powoduje hydratację.

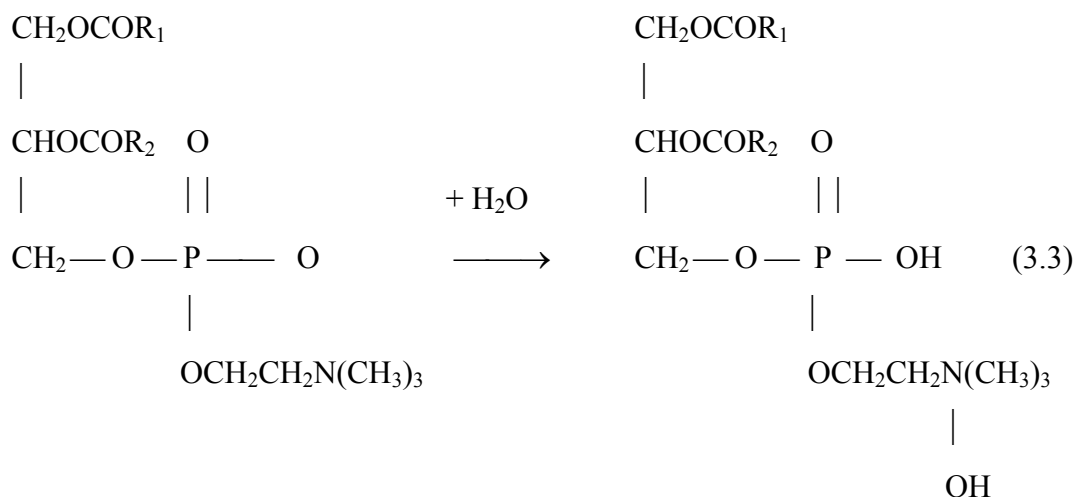
Grupa fosfolipidów niehydratyzujących obejmuje sole wapnia i magnezu oraz kwasów glicerofosfatydowych, lizofosfatydowych i fosfatydowych, których wzory przedstawiono wcześniej. Poza tym występują fosforany nieorganiczne.

Stosunek ilościowy fosfolipidów hydratujących do niehydratujących nie jest stały, nawet w tłuszczach pochodzących z tych samych roślin. Zależy on, bowiem od reakcji przebiegających w czasie magazynowania i procesów technologicznych, jakim podlegają nasiona. Czynnikiem wywołującym te zmiany są fosfolipazy, które powodują hydrolizę fosfolipidów do postaci kwasów przez przerywanie wiązań i odszczepienie grup charakterystycznych dla swojej aktywności.

W składzie fosfolipidów niehydratujących występują też niektóre fosfolipidy hydratujące, prawdopodobnie przez zaadsorbowanie ich na powierzchni fosforanów nieorganicznych, co prowadzi do powstawania nietrwałych kompleksów fosfolipidowo-fosforanowych (Niewiadomski, 1979).

Jak już wcześniej wspomniano, fosfolipidy usuwa się z oleju w procesie odśluzowania. W śluzach, oprócz głównych składników, jakimi są lecytyna i kefaliny, występują także kwasy fosfatydowe, które charakteryzują się własnościami silnie hydrofilowymi.

W celu usunięcia śluzów z maksymalnym obniżeniem zawartości fosforu, niezbędne jest poznanie układu pod względem fizykochemicznym. Występują w nim dwie grupy substancji, z których jedna ulega wytrąceniu, a druga pozostaje w roztworze i zwana jest fosfolipidami niehydratującymi. Pierwsza frakcja zostaje uwodniona wskutek przyłączenia wody do fosfolipidów, co na przykładzie jednego z nich, lecytyny, przedstawia się w sposób następujący:



Fosfolipidy przed uwodnieniem mają charakter zarówno lipo jak i hydrofilny, gdyż mają silną grupę lipofilną w postaci dwóch łańcuchów kwasów tłuszczowych oraz polarną, np. fosforo - kolaminową, występującą w kefalinie. Przyłączenie wody zwiększa hydrofilność o dwie grupy OH związane z fosforem oraz z azotem.

Technologia wydobywania oleju z nasion prowadzona jest w dwóch etapach: pierwszy obejmuje wytłoczenie części oleju z rozdrobnionych podgrzanych nasion, drugi – wydobycie pozostałości oleju z wycłoku w procesie ekstrakcji przy pomocy benzyny ekstrakcyjnej lub heksanu.

W procesie wytłaczania uzyskuje się ok. 60 % oleju zawartego w nasionach, który następnie się filtruje w celu oddzielenia pozostałości części nasiennych od oleju. Uzyskany w ten sposób olej surowy poddaje się dalszej obróbce technologicznej, gdyż nie nadaje się do celów spożywczych. Pozostały częściowo odolejony wycłok poddawany jest bezpośrednio procesowi ekstrakcji, podczas którego następuje wyekstrahowanie pozostałego oleju zawartego w wycłoku.

Olej surowy pozyskany z działu przerobu nasion nie nadaje się do celów spożywczych, ponieważ charakteryzuje się niepożądanym smakiem i zapachem oraz nieodpowiednią barwą stąd, aby spełniał podstawowe wymagania jako surowiec do produkcji wyrobów gotowych musi być poddany procesowi oczyszczania, czyli rafinacji.

**Rafinacja oleju** polega na usunięciu z niego substancji zanieczyszczających wydobytych z nasion wraz z olejem w procesie tłoczenia i ekstrakcji.

Proces ten prowadzi się w trzech etapach:

I etap – neutralizacja (wykwaszanie, odkwaszanie), to usunięcie wolnych kwasów tłuszczowych z oleju, w którym ich zawartość może wynosić od 1 do 5%,

II etap - bielenie, to adsorpcyjne usuwanie barwników oraz resztek innych substancji np. mydeł, fosfolipidów, metali, związków siarki z oleju,

III etap – dezodoryzacja (rafinacja), to oddestylowanie od oleju wszystkich substancji zapachowo-smakowych (Bartkiewicz, 2000).

**Etap I - Neutralizacja** polega na usunięciu wolnych kwasów tłuszczowych z oleju i przebiega w kilku stopniach.

Pierwszym stopniem procesu neutralizacji jest hydratacja – odśluzowanie oleju poprzez dozowanie do niego kwasu fosforowego (reakcja hydratacji fosfolipidów - przyłączanie wody do fosfolipidów), jest to proces obejmujący usunięcie substancji występujących w postaci roztworów koloidalnych i zawiesiny. W śluzach oprócz głównych składników, jakimi są fosfolipidy w postaci lecytyny i kefaliny, występują też kwasy fosfatydowe oraz produkty rozpadu kompleksów fosfolipidowo – białkowych. Proces ten prowadzi się w celu maksymalnego obniżenia zawartości fosforu w oleju, lecz zawiera on jeszcze 0.2 do 0.5 % fosfolipidów, a wytrącona śluza zawiera 15 % oleju i 35 – 50 % lecytyny. Dodatek kwasu fosforowego powoduje rozkład kompleksów fosfolipidowo – białkowych (Niewiadomski, 1979).

Następnie do oleju dodawany jest ług sodowy celem neutralizacji wolnych kwasów tłuszczowych. Powstałe w wyniku neutralizacji mydła oddzielane są od oleju. Wydzielone w procesie neutralizacji mydło (sopstok) rozszczepia się kwasem siarkowym. Otrzymane w ten sposób kwasy tłuszczowe oddzielane są od wody i stanowią surowiec dla różnych gałęzi przemysłu. W procesie rozszczepiania mydeł otrzymuje się wysokiej jakości kwasy tłuszczowe oraz neutralne ścieki o odczynie  $\text{pH}=7$  (uzyskane poprzez dodatek ługu sodowego). Przebieg tego procesu jest następujący:

- a. domydlenie sopstoku
- b. rozszczepianie sopstoku
- c. neutralizacja kwaśnej wody

**Etap II - Bielenie** polega na dodaniu do oleju ziemi bielącej, która absorbuje rozpuszczone w oleju barwniki. W procesie tym nie powstają ścieki.

**Etap III - Dezodoryzacja** (rafinacja) polega na oddestylowaniu z parą wodną substancji smakowych i zapachowych w warunkach wysokich temperatury i głębokiej próżni. Ściekami są skropliny z procesu destylacji.

Aby wyprodukować margaryny oraz tłuszcze 100 % potrzebna jest zmiana konsystencji olejów z ciekłej na stałą, tzn. taką, by topiły się w temperaturze około 32 °C lub wyższej. W tym celu rafinowane oleje poddaje się procesowi utwardzania, który polega na katalitycznym uwodornieniu podwójnych wiązań pomiędzy atomami węgla w cząsteczkach kwasów tłuszczowych - trójglicerydów w obecności katalizatora niklowego.

Zakłady przetwórstwa spożywczego, w tym zakłady tłuszczowe przyczyniają się do powstania ścieków, które charakteryzują się znacznym zróżnicowaniem składu zanieczyszczeń i pewną specyfiką. Specyfika ścieków wynika głównie z obecnie stosowanej technologii wytwarzania produktów, przerabianego surowca i stosowanych reagentów.

Głównym zanieczyszczeniem ścieków zakładów tłuszczowych są oleje. W największym stopniu ścieki z produkcji oleju słonecznikowego, jak donosi Saatci i in. (2003), zanieczyszczone są kwasem linolowym, bowiem zawierają kwas linolowy w 52.4 %. Ścieki zawierają także 29.3% oleju oleinowego, 5.9 % arachidowego, 5% stearynowego, 4.8 % palmitynowego. Oprócz znacznej zawartości kwasów tłuszczowych w ilości od 237 do 1293 mg/dm<sup>3</sup> oraz lipidów w zakresie od 364 - do 1696 mg/dm<sup>3</sup> ścieki zawierają fosfor ogólny na poziomie od 216 do 556 mgP/dm<sup>3</sup>. Ścieki te charakteryzują się stężeniem związków organicznych określonych jako ChZT od 5600 do 15300 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>.

Podczas wytwarzania produktów tłuszczowych z rzepaku uzyskuje się również ścieki obciążone znaczną zawartością zarówno związków organicznych określonych jako ChZT w zakresie od 940 do 9000 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, fosforu ogólnego od 67 do 350 mg P/dm<sup>3</sup>.

Ładunek fosforanów i siarczanów odprowadzany z działu wykwaszania jest największy, bowiem w procesie wykwaszania (neutralizacji) prowadzonym w celu usunięcia wolnych kwasów tłuszczowych dozowany jest:

- kwas fosforowy – zachodzi reakcja hydratacji fosfolipidów – przyłączanie wody do fosfolipidów – usunięcie związków fosforu,
- ług sodowy – celem neutralizacji wolnych kwasów tłuszczowych, powstaje mydło,
- kwas siarkowy - celem rozszczepienia mydeł, otrzymane w ten sposób kwasy tłuszczowe oddzielane są od wody.

A więc obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń ścieków wytwarzanych podczas rafinacji oleju zależy od ilości zadozowanego kwasu fosforowego i siarkowego w procesie technologicznym wytwarzania produktów tłuszczowych oraz ilości organicznych związków fosforu zawartych w olejach.

Zatem powstające ścieki z przemysłu tłuszczowego zawierają:

- fosforany – z użycia kwasu fosforowego,
- fosfor organiczny – pochodzący od fosfolipidów – tj. tłuszczów złożonych zawierających oprócz kwasów tłuszczowych i alkoholu, także reszty kwasu fosforowego, są to substancje uboczne zawarte w oleju surowym,
- siarczany – z użycia kwasu siarkowego.

Jakość ścieków powstałych podczas procesu rafinacji oleju zależy od ilości zadozowanego kwasu fosforowego i siarkowego w procesie technologicznym wytwarzania produktów tłuszczowych oraz ilości organicznych związków fosforu zawartych w olejach.

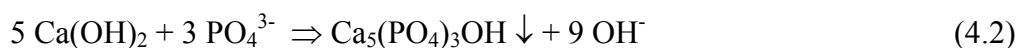
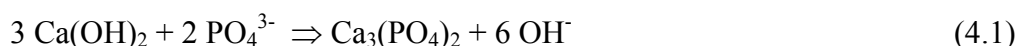
## 4. Stosowane procesy usuwania fosforanów

### 4.1 Strącanie wapnem

Możliwość wytrącania fosforanów w postaci fosforanów wapnia w warunkach podwyższonego pH jest ogólnie znana i stosowana do oczyszczania ścieków przemysłowych.

Ortofosforany wskutek reakcji z wapnem wytrącają się w postaci amorficznego fosforanu trójwapniowego  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , lub w postaci krystalicznego hydroksyapatytu  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , rzadziej w postaci fosforanu czterowapniowego  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ .

Reakcje powodujące powstanie wyżej wymienionych form fosforanów wapnia przebiegają następująco:



Wytrącanie fosforanów wapnia może być wywołane w warunkach wysokiej koncentracji wapnia i przy wzrastającym pH, przez dodanie wapnia, który jest niedrogi i łatwo dostępny. Wapno stosuje się najczęściej w formie wodorotlenku wapnia lub mleka wapiennego.

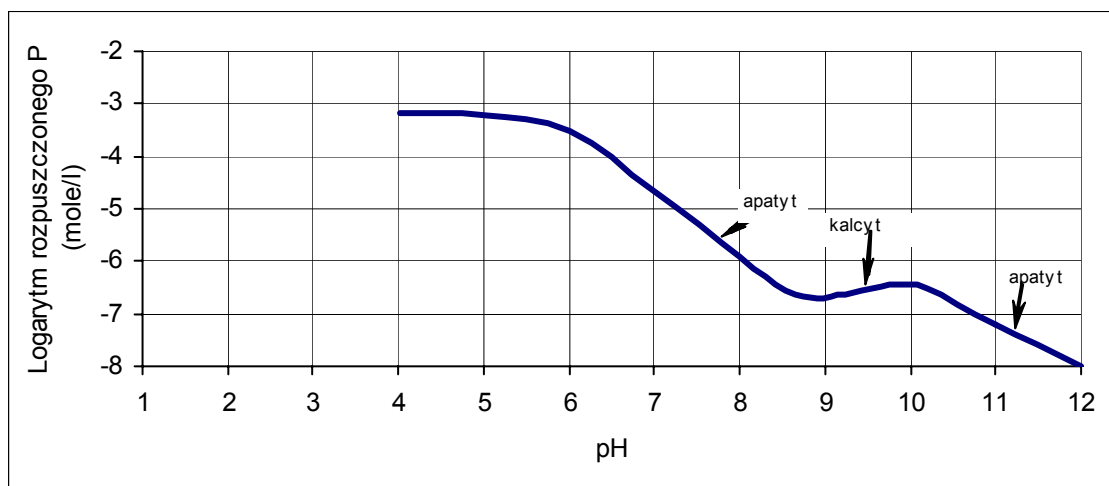
Każda postać fosforanu wapnia wytrąca się z systemu, który zawiera wapń i fosforany. Lecz ze względu na różnorodność form wytrąconych związków wapnia i fosforu trudno określić jednoznacznie, jaki związek otrzymuje się podczas procesu oczyszczania. Poniżej w tab. 4 przedstawiono wybrane formy fosforanów wapniowych, które można uzyskać podczas strącania fosforanów przy pomocy wapnia.

Tabela 4. Wybrane formy fosforanów wapniowych

Formy fosforanów	Związek	Ca/P molowy
Fosforan dwuwapniowy	$\text{CaH}(\text{PO}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1,00
Fosforan trójwapniowy	$\text{Ca}_3\text{H}(\text{PO}_4)_2$	1,50
Hydroksyapatyt	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	1,67



Przy wartości pH większej niż 6,8 oraz zawartości wapnia i fosforanów w ilości 10 mmol/dm<sup>3</sup> każde wytrącanie hydroksyapatytu jest zawsze poprzedzone tworzeniem się bezpostaciowego fosforanu wapnia, który następnie przekształca się w strukturę produktu ostatecznego, czyli hydroksyapatytu Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH, który przybiera postać kryształów. Jednak dla niektórych zakresów wartości odczynu pH nie uzyskuje się hydroksyapatytu, lecz inne formy fosforanów wapnia. Otrzymanie hydroksyapatytu zależne jest głównie od ilości fosforanów zawartych w ściekach oraz ilości zadozowanego wapnia. Aby otrzymać hydroksyapatyt to stosunek wagowy Ca:P powinien wynosić 2,15:1, a teoretyczny stosunek molowy 1,67:1 Na rysunku 3 przedstawiającym zależność ilości rozpuszczonych fosforanów od wartości odczynu pH zauważono, że im wyższa jest wartość odczynu pH tym niższa jest zawartość rozpuszczonego apatytu.



Rys. 3. Wykres równowagi fosforanów w roztworze wodnym.

Z wykresu powyższego wyraźnie widać, że hydroksyapatyt można uzyskać dla następujących zakresów odczynu pH: od 7 do 8,5 i od 10,5 do 12. Natomiast w zakresie pH od 8,5 do 10,5, przy strącaniu jonami wapniowymi, powstaje kalcyt (węglan wapnia):



Dodatnią cechą strącania wapnem jest to, że dawka jest zależna od pH oraz zasadowości ścieków, a nie od stężenia fosforu. Minusem jest konieczność użycia

znacznie większych dawek niż przy zastosowaniu soli glinu i żelaza, a w konsekwencji powstanie zwiększonej ilości osadu.

Rozróżnia się dwa sposoby prowadzenia procesu:

- system małej dawki – gdy pH wynosi poniżej 10, stężenie fosforu można obniżyć do  $1 \text{ g P/m}^3$ ,
- system dużej dawki – gdy pH wynosi 11,0 – 11,5, stężenie fosforu na odpływie jest poniżej  $1 \text{ g P/m}^3$  (Miksch, 2000).

Dla procesu strącania tzn. dla wytworzenia nierozpuszczalnego fosforanu wapnia rozstrzygające jest podwyższenie wartości pH, poprzez jony  $\text{OH}^-$  wodorotlenku wapnia, ponieważ rozpuszczalność tego związku maleje w miarę wzrostu wartości pH. Dla podniesienia odczynu pH do wartości, co najmniej 10 niezbędne jest stosowanie znaczących dawek tego reagenta. Zawartość wapnia po dodaniu wapna wynosić musi, co najmniej  $0,5 \text{ mg Ca}^{2+} / \text{mg P}$ . Eliminacja ortofosforanów przy zastosowaniu dodatku wodorotlenku wapnia jest prawie niezależna od stężenia tych związków dopływie (Bever, 1997).

Obok wartości pH ścieków dalszym ważnym parametrem mającym wpływ na strącenie fosforanu wapnia jest stężenie wodorowęglanu. Ilość wapna dla uzyskania określonego pH rośnie w miarę wzrostu twardości (alkaliczności) ścieków. „Zapotrzebowanie na zasadowość” w przypadku wapna jest zazwyczaj o rząd wielkości wyższe niż ilość wapna wymagana dla strącenia fosforu, zatem dawka wapna potrzebna do wytrącenia fosforanu wapnia jest w znacznym stopniu zdeterminowana wartością całkowitej zasadowości ścieków. Dawka wapna potrzebna do osiągnięcia usuwania fosforu równa jest w przybliżeniu 1,5 – krotności całkowitej zasadowości (wyrażonej w  $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ ) (Coleman, 1997).

Do zalet strącania wapnem należy zaliczyć:

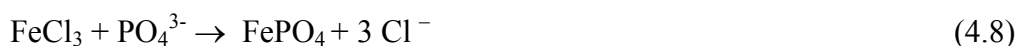
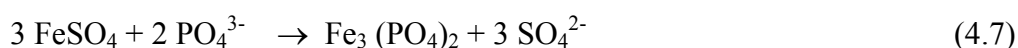
- prosta kontrola dawkowania reagentu, dawka wapna jest ustalana na podstawie pH ścieków,
- niezależność dawki od wahań stężenia fosforu na odpływie,
- usuwanie również metali ciężkich,
- w systemie dużej dawki osiąga się bardzo dużą redukcję fosforu.

Do najważniejszych wad tego strącania można zaliczyć:

- znacznie większa ilość osadu niż w innych metodach usuwania fosforu,
- wysokie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne,
- duży koszt reagenta przy dużej zasadowości ścieków,
- duże koszty wyposażenia i eksploatacji urządzeń do magazynowania i dawkowania wapna,
- przy dużych dawkach wapna wymagana jest rekarbonizacja ścieków (Bernacka i in., 1995).

#### 4.2 Strącanie solami żelaza i glinu

Najczęściej stosowanymi reagentami, oprócz wapna są siarczany żelazawy i żelazowy oraz chlorek żelazowy. Związki te dodane do ścieków reagują z rozpuszczonymi w wodzie fosforanami tworząc nierozpuszczalne sedymentujące związki według poniższych reakcji:



Poprzez dodanie soli metali do ścieków dochodzi, wskutek wymiany anionów ( $\text{PO}_4^{3-}$  zostają usunięte, a  $\text{Cl}^-$  oraz/lub  $\text{SO}_4^{2-}$  przechodzą do ścieków), także do podwyższenia stężenia soli ( $\text{Cl}^-$  oraz/lub  $\text{SO}_4^{2-}$ ) w odpływie z oczyszczalni (Bever, 1997).

Zasadniczy wpływ na efektywność usuwania fosforu ma pH ścieków oraz dawka reagenta. Optymalny odczyn ścieków dla procesu koagulacji zależy od rodzaju stosowanego koagulanta. Dla siarczany glinu optymalne pH wynosi 5,5 – 6,5. Dawka zależy od ilości fosforanów, które mają być strącone. Teoretyczny stosunek wagowy siarczany glinu do fosforu (P) wynosi 10,7 : 1. W praktyce stosuje się dawki 1,5 - 3 razy większe.

Dla soli żelaza dwuwartościowego optymalne pH wynosi 8,0. Dobre efekty uzyskuje się przy pH 7,0–8,0. Dawka teoretyczna siarczanu żelazowego wynosi 7,4 g FeSO<sub>4</sub> na każdy 1 g P. Dawka stosowana w praktyce wynosi ok. 1,0 – 1,7 dawki teoretycznej (Anielak, 1998).

Dla soli żelaza trójwartościowego optymalne pH wynosi 4,5 – 5,0. Jeśli zwiększy się dawkę reagentu, to proces można prowadzić z powodzeniem przy wyższym pH. Dawka teoretyczna wynosi 6,5 g Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> na 1 g P.

Oprócz tradycyjnie podawanych dawek wynikających z przebiegu reakcji strącania stosowany jest również współczynnik  $\beta$  korygujący dawkę. Definiowany jest ilością kationów metalu strącającego do ilości usuwanego fosforu. Współczynnik  $\beta$  wyznacza się według wzoru;

$$\beta = (\text{Me}^{n+}) [\text{mol/dm}^3] / (\text{P- PO}_4) [\text{mol/dm}^3], \text{ gdzie } \beta > 1$$

W przypadku soli żelaza trójwartościowego zaleca się podczas strącania utrzymywanie  $\beta$  pomiędzy 1 a 1,5 ze względu na ekonomiczne gospodarowanie środkiem strącającym oraz ograniczenie powstawania zwiększonej ilości osadu poprzez tworzenie się Fe(OH)<sub>3</sub> (Miksch, 2000).

Reagenty będące solami żelaza takie jak siarczan żelazowy lub ciecz potrawienna będąca mieszanina siarczanów i chlorków: żelazawego (Fe<sup>2+</sup>) oraz żelazowego (Fe<sup>3+</sup>) mogą również zostać użyte. Związki żelaza (Fe<sup>2+</sup>) są z lepszym skutkiem wykorzystywane w tlenowych warunkach strącania, gdyż duża dostępność tlenu rozpuszczonego pozwala na utlenienie ich do formy na +3 stopniu utlenienia (Coleman, 1997).

Wśród zalet strącania solami metali należy wymienić:

- metoda prosta i łatwa w eksploatacji,
- metoda niezawodna,
- poprawienie właściwości sedymentacyjnych osadu,
- stężenie fosforu w oczyszczonych ściekach oraz jego wymagany poziom zależy od wielkości dawki reagentów,
- niskie koszty inwestycyjne przy modernizacji istniejących oczyszczalni,
- możliwość zmniejszenia kosztów reagentów poprzez wykorzystanie odpadów potrawiennych w postaci chlorku i siarczanu żelazawego.

Do wad strącania solami metali należą:

- koszt usuwania fosforu jest większy o koszt reagentów od kosztu biologicznego usuwania fosforu,
- zwiększenie zasolenia oczyszczonych ścieków,
- korozja,
- większa ilość powstających osadów niż przy metodach biologicznych (Bernacka i in., 1995).

Aktualnie do oczyszczania wody i ścieków, usuwania związków fosforu powszechnie stosowane są reagenty o nazwach handlowych PIX i PAX (Kemipol, 1998). Reagent PIX jest wodnym 40 – 45 % roztworem siarczanu żelaza (III) barwy ciemnobrązowej, a PAX jest wodnym roztworem polichlorku glinu.

W stosunku do innych stosowanych reagentów PIX i PAX tworzą mniejsze ilości osadów, przy oczyszczaniu wymagane są mniejsze ich dawki i w mniejszym stopniu zakwaszają środowisko wodne (Anielak, 2000).

#### **4.3. Zaawansowane procesy biologicznego usuwania fosforu**

Usuwanie fosforu ze ścieków metodą biologiczną oparte jest na wykorzystaniu specyficznych bakterii osadu czynnego (zwanych bakteriami fosforowymi), które są zdolne do gromadzenia fosforu w swojej biomacie w zwiększonych ilościach (> 2% P w suchej masie osadu), niż wynikająca z ich zapotrzebowania metabolicznego. Zapotrzebowanie mikroorganizmów na fosfor nieorganiczny wynika z roli ortofosforanów w metabolizmie komórkowym. Fosforany są elementem struktur komórkowych (DNA i RNA) i odgrywają ważną rolę w gospodarce energetycznej komórki, a także w budowie błon cytoplazmatycznych, które składają się z lipidów, szczególnie fosfolipidów.

Bakterie znajdujące się w biocenozie osadu czynnego uwalniają fosforany z komórek w warunkach beztlenowych, natomiast pobierają je w dalszej kolejności w środowisku tlenowym. Utrzymanie naprzemiennych warunków beztlenowych i tlenowych pozwala na zwiększony rozwój i udział w biocenozie osadu czynnego pewnych gatunków bakterii (np. *Acinetobacter*, *Pseudomonas*), które gromadzą

nadmierne ilości fosforu w komórkach w postaci polifosforanów, do syntezy związków, do budowy komórek (Miksch, 2000). Ze względu na fakt, że ilość pobranych fosforanów jest większa od uprzednio uwolnionej w strefie beztlenowej możliwe jest usunięcie wraz z osadem nadmiernym części ładunku fosforu dopływającego do systemu oczyszczania ścieków. Cechą istotną bakterii fosforowych umożliwiającą przeżycie w warunkach beztlenowo - tlenowych jest możliwość pobierania materii organicznej w warunkach beztlenowych, a następnie wykorzystania zgromadzonych zapasów w strefie tlenowej, gdzie panuje silna rywalizacja o pokarm.

Jak już wcześniej wspomniano biologiczne usuwanie fosforu zachodzi w dwóch strefach: beztlenowej (z wysoką zawartością węgla) i tlenowej (z niską zawartością węgla). W warunkach tych równocześnie występują metaboliczne cykle przemian polifosforanów, polihydroksyalkanianów, takich jak poli- $\beta$ -hydroksymaślan (PHB) i poli- $\beta$ -hydroksywalerian (PHV).

W strefie beztlenowej bakterie fosforowe za pomocą odpowiednich enzymów hydrolitycznych rozkładają zmagazynowane w komórkach polifosforany, uwalniając ortofosforany na zewnątrz komórki do środowiska. W wyniku tego procesu wyzwalana jest energia potrzebna do przekształcenia pobieranych przez bakterie substratów - produktów kwaśnej fermentacji – głównie octanów, w złożone związki organiczne (polihydroksymaślan) i następnie magazynowane w komórkach.

Prawidłowy przebieg akumulacji fosforu warunkowany jest obecnością w ściekach łatwo rozkładalnych substratów tzn. dostępnością właściwego źródła węgla w strefie beztlenowej w postaci lotnych kwasów tłuszczowych (LKT), bowiem substratami pobieranymi przez bakterie są produkty fermentacji, a kwas octowy jest faworyzowanym substratem, który uruchamia mechanizm magazynowania węgla organicznego w postaci PHB (Wojnowska – Baryła i in., 1997). Zatem celowe jest, aby wszystkie substancje organiczne doprowadzane były przez bakterie fakultatywne do kwasu octowego. Obecność w ściekach gotowych produktów fermentacji np. octanów można uzyskać wskutek zastosowania odpowiednio długiego czasu zatrzymania ścieków w warunkach beztlenowych, dopływu ścieków zagniętych lub cieczy nadosadowej z komór fermentacyjnych. Szczególnie kwasy organiczne o krótkich łańcuchach i alkohole wspierają przyrost i wchłanianie fosforu przez bakterie magazynujące polifosforany. Niemniej jednak kwas octowy, a także lotne kwasy tłuszczowe w procesie eliminacji fosforu mogą być zastąpione przez glukozę (Yan Hua Liu, 1998). Wówczas, aby uwalnianie ortofosforanów komórkowych było możliwe przy

wykorzystaniu innych substancji organicznych niż kwas octowy ścieki nie powinny zawierać azotanów, gdyż najpierw będzie zachodził proces denitryfikacji. Obecność azotanów osłabia intensywność procesów tlenowego i beztlenowego, a także zmniejsza intensywność wchłaniania fosforanów w strefie aerobowej (Denesh i in., 1997).

W strefie tlenowej procesu bakterie wykorzystujące tlen jako akceptor elektronów utleniają polihydroksymaślany (zostają one zmetabolizowane), aby zaspokoić zapotrzebowanie na energię i węgiel. Podczas tego procesu następuje synteza nowych komórek i równocześnie występuje pobieranie rozpuszczonego fosforu i magazynowanie go w formie polifosforanów (do syntezy biomasy oraz syntezy polifosforanów).

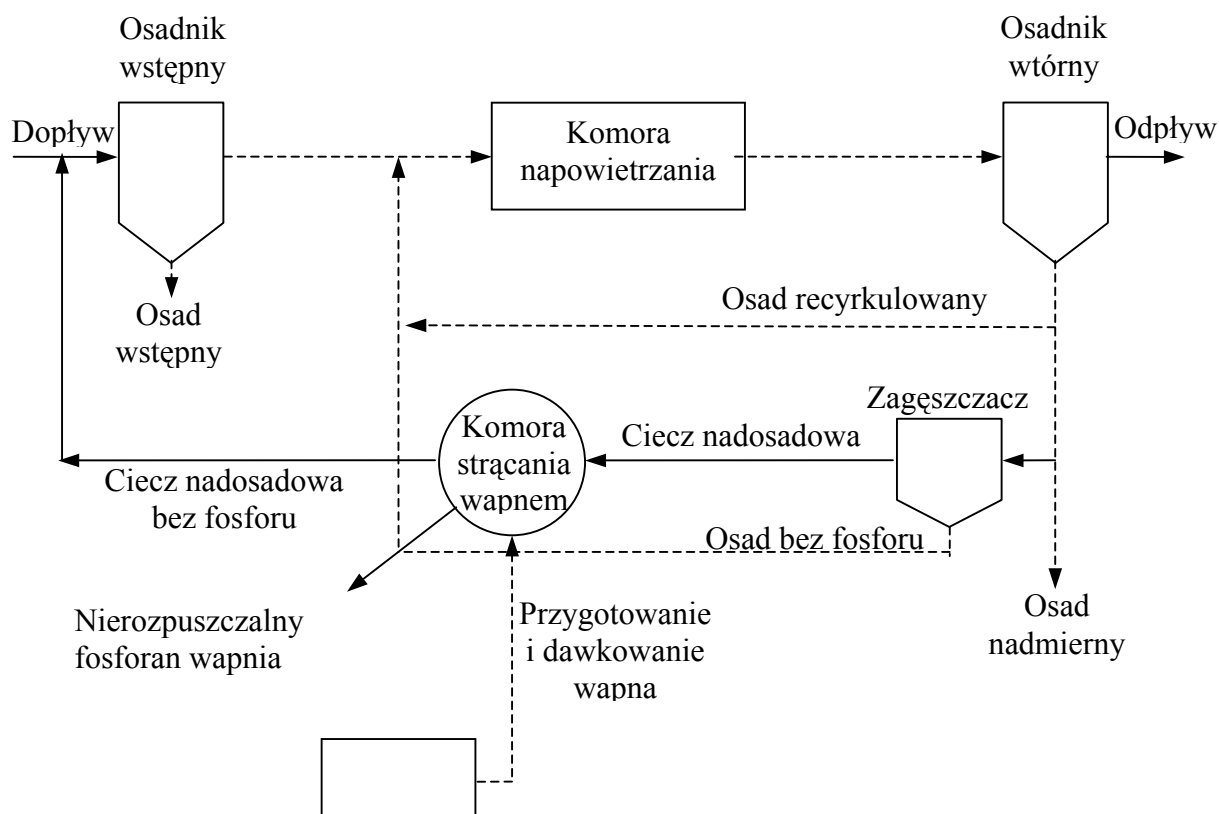
W prawidłowym przebiegu usuwania fosforu w układach beztlenowo – tlenowych ważną rolę odgrywają następujące czynniki: temperatura, pH, potencjał redoks, obecność tlenu, metali, azotanów w strefie beztlenowej oraz zawartość substancji organicznych, ale również parametry technologiczne procesu takie jak: obciążenie i wiek osadu, czas zatrzymania w strefie beztlenowej.

Odczyn pH wpływa na szybkość wzrostu mikroorganizmów, jak i szybkość uwalniania ortofosforanów z komórek bakteryjnych. Wg Wojnowska – Baryła i in. (1997) za Potgeiter i in. (1983) maksymalne uwalnianie fosforanów następuje przy odczynie pH 4, a wzrost wartości pH do 7 w strefie beztlenowej może powodować syntezę polifosforanów w komórkach bakteryjnych zamiast ich hydrolizę. Inne spostrzeżenia wykazali w swej pracy Barbusiński i in. (1997), gdzie największy stopień redukcji fosforu oraz stabilność efektów defosfatacji uzyskano poprzez zwiększenie odczynu pH ścieków do wartości 8. W tym czasie zaobserwowano najbardziej intensywne wydzielanie fosforanów w reaktorze beztlenowym, co było zbieżne z obserwacjami Smoldersa i in. (1994), którzy wykazali, że podwyższenie odczynu w fazie anaerobowej zwiększyło stopień uwalniania fosforu z komórek mikroorganizmów do środowiska.

Biologiczna defosfatacja, zgodnie z systematyką podaną przez Bernacką i in. (1995) może przebiegać w różnych układach oczyszczania np. w połączeniu z usuwaniem węgla (system PHOREDOX i A/O) lub w połączeniu z chemicznym strącaniem wapnem w obiegu osadu (system PHOSTRIP). Natomiast wysoko efektywne technologie oczyszczania obejmujące procesy usuwania zarówno azotu jak i fosforu (nitryfikacja, denitryfikacja i defosfatacja biologiczna) to systemy BARDENPHO i BARDENPHO zmodyfikowany, A<sub>2</sub>O, UCT, MUCT, SBR.



System PHOSTRIP łączy ze sobą dwa procesy: biologicznego usuwania związków fosforu i chemicznego strącania. Związki fosforu usuwane są przez część osadu czynnego poddanego działaniu warunków beztlenowo - tlenowych. Następnie uwolnione w warunkach beztlenowych z osadu czynnego ortofosforany wytrącane są chemicznie. Ciąg technologiczny składa się z osadnika wstępnego, komory napowietrzania i osadnika wtórnego. Schemat układu PHOSTRIP przedstawia poniższy rysunek 4.



Rys. 4. Schemat technologiczny systemu PHOSTRIP

W porównaniu z układem konwencjonalnym system PHOSTRIP zawiera zagęszczanie i chemiczne strącanie. W zagęszczaczu grawitacyjnym cały osad czynny recyrkulowany lub jego część (30 – 60 %) są poddawane zagęszczaniu. W wyniku wytworzonych w zagęszczaczu warunków beztlenowych następuje uwolnienie fosforu zgromadzonego w osadzie do cieczy nadosadowej. Osad pozbawiony fosforu jest zawracany z zagęszczacza do komory napowietrzania, w której następują procesy przyrostu osadu czynnego oraz wewnątrzkomórkowego magazynowania ortofosforanów. Natomiast ciecz nadosadowa bogata w rozpuszczone ortofosforany kierowana jest do komory chemicznego strącania, gdzie po dodaniu koagulanta np.



wapna, następuje chemiczne wytrącenie ortofosforanów. Po oddzieleniu osadów chemicznych woda nadosadowa zawracana jest do układu technologicznego.

W klasycznym systemie PHOSTRIP można zastosować dwa różne rozwiązania zagęszczacza: z recykulacją oraz z przemywaniem. W zagęszczaczu z recykulacją usuwanie uwolnionych ortofosforanów odbywa się w wyniku recykulacji wody nadosadowej poprzez masę osadu, natomiast w zagęszczaczach z przemywaniem stosuje się przemywanie osadu ściekami po mechanicznym oczyszczeniu. Rozwiązanie to umożliwia jednocześnie usunięcie uwolnionych fosforanów i zmniejszenie stężenia azotanów w zagęszczaczu.

Układ PHOSTRIP jest metodą biologiczno – chemiczną, pozwalającą na uzyskanie w odpływie stężenia fosforu poniżej  $1 \text{ mg P/dm}^3$ . Wadą tej metody są wyższe koszty eksploatacyjne w porównaniu z systemami całkowicie biologicznymi, głównie ze względu na stosowanie wapna i zwiększoną produkcję osadu.

## **5. Rozkład związków organicznych celem usunięcia fosforu ogólnego**

### **5.1. Utlenianie metodami chemicznymi**

Usunięcie trudno biologicznie rozkładanych związków organicznych wymaga ich wcześniejszego utleniania – rozkładu do związków prostszych. Możliwymi do zastosowania utleniaczami są: nadmanganian potasu, chlor, dwutlenek chloru i ozon. Efektywność utleniania często wspomagana jest poprzez podniesienie temperatury procesu, naświetlanie promieniami UV lub ultradźwiękami.

Wobec odprowadzania do wód i ścieków coraz większej ilości złożonych związków organicznych, trudnych a często wręcz niemożliwych do usunięcia w klasycznych procesach oczyszczania zaszła konieczność opracowania efektywnych (skutecznych) metod utleniania. W literaturze światowej pojawiło się w ostatnim dziesięcioleciu bardzo wiele różnych wariantów tzw. zaawansowanych procesów utleniania – (Advanced Oxidation Processes – AOP). Większość tych procesów pod akronimem AOP wykorzystuje substancje (produkty) o wysokim potencjale utleniającym prowadząc do produkcji (powstawania) rodników  $\text{OH}^\bullet$  o dużej szybkości reakcji. Ponieważ działanie rodników nie jest specyficzne, a jednocześnie wykazują duże powinowactwo do różnych związków, to produktami utleniania mogą być związki pośrednie hydroksylowe lub częściowo utlenione produkty przejściowe, dimery, dwutlenek węgla i sole mineralne.

Potencjał oksydacyjny rodnika  $\text{OH}^\bullet$  jest wysoki i wynosi 2,80 V. Potencjał ten jest wyższy od potencjału oksydacyjnego ozonu wynoszącego 2,07 V.

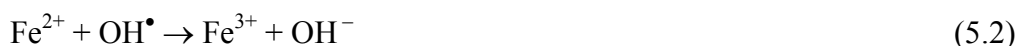
Największą popularność wśród procesów AOP zyskała metoda z wykorzystaniem reakcji Fenton'a. W roku 1894 w Journal of the Chemical Society Fenton doniósł o utlenieniu kwasu winowego  $[\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COOH}]$  z wykorzystaniem nadtlenu wodoru i soli żelaza (Burbano i in. 2005). Pomimo tak starego rodowodu reakcja Fenton'a w zastosowaniu do oczyszczania wód i ścieków zyskała dopiero niedawno największą popularność.

Reakcja znana jest powszechnie w uproszczonej formie. Opisywana jest jako generowanie rodników hydroksylowych poprzez katalityczny rozkład nadtlenu wodoru jonami  $\text{Fe}^{2+}$ . Przebieg reakcji Fenton'a można w sposób ogólny przedstawić równaniem:



W rzeczywistości przebieg procesów związanych z katalitycznym rozkładem nadtlenu wodoru przy udziale jonów  $\text{Fe}^{2+}$  jest znacznie bardziej skomplikowany niż przedstawia to powyższe równanie.

Produktami końcowymi katalitycznego rozkładu nadtlenu wodoru w reakcji Fenton'a jest woda, tlen i wodorotlenek żelazowy. W przeciwieństwie, zatem do innych metod dodawane produkty –  $\text{H}_2\text{O}_2$  oraz  $\text{Fe}^{2+}$  są powszechnie dostępne oraz nie są toksyczne. Nadtlenek wodoru dodany w nadmiarze powoli się rozkłada do tlenu i wody, a ewentualny nadmiar żelaza można łatwo usunąć. Podkreślić należy, iż dodatek nadtlenu wodoru nie prowadzi do powstawania szkodliwych produktów ubocznych. Przy braku organicznych substratów nadmiar jonów żelaza  $\text{Fe}^{2+}$  wiąże rodniki  $\text{OH}^\bullet$  wg reakcji (Barbusiński, 1997):



Biorąc pod uwagę dysocjację wody powyższe równanie można wyrazić następująco:



Równanie to pokazuje, że jon  $\text{H}^+$  jest czynnikiem niezbędnym do rozkładu  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dlatego też do optymalnego rozkładu nadtlenu wodoru wymagany jest kwaśny odczyn reakcji Fenton'a.

Przy obecności związków organicznych, w środowisku kwaśnym i przy udziale nadmiaru jonów żelaza zachodzą dalsze reakcje typu redoks. Rodnik wodorotlenowy odrywa atom wodoru z organicznego substratu (RH), tworząc rodnik organiczny ( $\text{R}^\bullet$ )



Rodnik organiczny ( $\text{R}^\bullet$ ) reaguje szybko z zawartym w środowisku tlenem molekularnym, tworząc organiczny rodnik nadtlenkowy ( $\text{ROO}^\bullet$ ):



Organiczny rodnik nadtlenkowy ( $\text{ROO}^\bullet$ ) odrywa atom wodoru z organicznego substratu, tworząc organiczny wodoronadtlenek ( $\text{ROOH}$ ) oraz jeszcze jeden rodnik organiczny ( $\text{R}^\bullet$ ):



W obecności soli żelaza rozkład nadtlenu wodoru tworzy więc ciągły łańcuch rodników i przyspiesza ogólną szybkość utleniania:



Rodniki hydroksylowe inicjują nie selektywny proces utleniania związków organicznych i nieorganicznych. Efektywność procesu zależy od szybkości generowania rodników hydroksylowych oraz od specyficznej reaktywności w odniesieniu do określonego związku utlenianego. Reaktywność  $\text{OH}^\bullet$  przedstawiona została przez Buxtona i in. (1988) w formie stałej reakcji drugiego rzędu -  $k_{\text{OH}^\bullet}$ . Największe efekty utleniania wyrażają się stałą szybkości utleniania  $k_{\text{OH}^\bullet}$  rzędu  $10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$  i powyżej. Wartości takie uzyskuje się przy utlenianiu związków aromatycznych i alkilowych. Reaktywność  $\text{OH}^\bullet$  w odniesieniu do związków zawierających utlenione atomy węgla, takie jak czterochlorek węgla lub chloroform wyraża się znacznie mniejszymi wartościami  $k_{\text{OH}^\bullet}$ .

Ze względu na nie selektywność procesu utleniania jonów hydroksylowych, rozróżnienie efektywności w odniesieniu do specyficznego związku (w tej pracy w odniesieniu do fosfolipidów) w niejednorodnych ściekach nie jest możliwe.

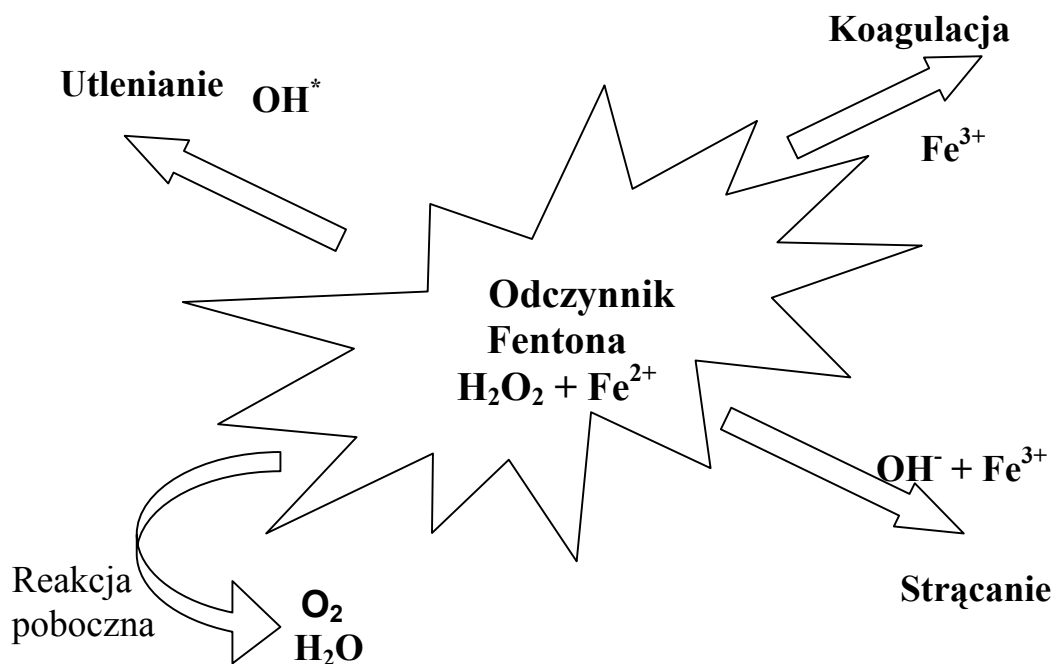
Celem zwiększenia efektów utleniania związków organicznych próbuje się łączyć reakcje Fenton'a z działaniem ultradźwięków (kawitacji), promieniowania UV lub ozonu. Wpływ pola ultradźwiękowego na utlenienie chlorofenolu badali Lin i Ma (2000).

Jak wcześniej wspomniano, jon  $\text{H}^+$  jest istotnym czynnikiem rozkładu  $\text{H}_2\text{O}_2$  z generowaniem wysoko reaktywnych rodników  $\text{OH}^\bullet$  w reakcji Fenton'a. Stąd optymalny odczyn reakcji wymaga niskiego zakresu pH (Barbusiński, 1997).

Działanie mieszaniny  $\text{FeSO}_4$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  opiera się na następujących procesach:

- utlenienie (rodniki  $\text{OH}^\bullet$ ),
- koagulacja ( $\text{Fe}^{3+}$ ),
- strącanie ( $\text{OH}^- + \text{Fe}^{3+}$ ),

a schemat ideowy mechanizmu reakcji Fenton'a przedstawiono na rysunku 5 (Barbusiński, 2004).



Rys. 5. Schemat ideowy mechanizmu reakcji Fenton'a

Rola rodników była również podważana (Bossmann i in. 1998) i uznano, że działanie utleniające posiada nadżelazian (żelazian VI)  $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ . Ponieważ nie można odróżnić utleniającej roli rodników  $\text{OH}^\bullet$  od działania nadżelazianu (Goldstein i in., 1993), klasyczna interpretacja oddziaływania rodników  $\text{OH}^\bullet$  jest dalej przyjmowana.

Chociaż klasyczna reakcja Fenton'a polega na katalitycznym rozkładzie  $\text{H}_2\text{O}_2$  i generowaniu przy tym rodników hydroksylowych przy użyciu jonów  $\text{Fe}^{2+}$ . Można stosować również jony żelaza  $\text{Fe}^{3+}$ . Zachodzi wówczas reakcja:



a następnie klasyczna reakcja Fenton'a



Uważa się, że szybkość reakcji z udziałem  $\text{Fe}^{3+}$  jest mniejsza, bowiem limitowana jest szybkością powstawania jonów  $\text{Fe}^{2+}$  zgodnie z reakcją (5.9). Reakcja ta określana jest jako reakcja "Fentono- podobna", (Safarzadeh – Armini i in., 1996).

Generalnie, kiedy stosuje się sole żelazawe, rodniki  $\text{OH}^\bullet$  powstają natychmiast przez szybką reakcję (60) pomiędzy jonami  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Przy zastosowaniu soli żelazowych, rodniki  $\text{OH}^\bullet$  generowane są w procesie dwustopniowym poprzez powolną

reakcją pomiędzy jonami  $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$  (reakcja 59), a następnie szybką reakcją pomiędzy wytworzonymi jonami żelazawymi i  $\text{H}_2\text{O}_2$  (reakcja 60) (Barbusiński, 1997).

Wśród soli żelaza (III) wykorzystuje się do utleniania związków organicznych jedynie chlorek i żelazocjanek potasu. Utleniane są fenole, które w wyniku sprzężania utleniającego dają dimery i trimery. Niektóre fenole utleniają się do chinonów. Takie utlenienie wiąże się z przeniesieniem jednego elektronu, jak widać to na przykładzie hydrochinonu (QH), (Tomasik, 1998).



Labilne kompleksy żelaza katalizują procesy utleniania wielu grup związków organicznych za pomocą tlenu cząsteczkowego. Badania przeprowadzone przez Naróg (2004) dowodzą, że aktywacja tlenu cząsteczkowego może zachodzić wyłącznie pod wpływem jonów metali występujących na niższym stopniu utlenienia (w formie zredukowanej).

Lecz w wyniku utlenienia związków organicznych obecnych w ściekach przemysłowych następuje redukcja żelaza (III) do żelaza (II).

Oprócz wcześniej wspomnianych soli żelaza, to jest chlorku żelaza (III) i żelazocjanu potasu, w procesie utleniania może być zastosowany również siarczan żelaza (III).

Wyjaśnieniem zdolności utleniających siarczanu żelaza zajmowali się Ito i in. (2000) wykonując próby wymywania metali z osadów. Stwierdzili, że siarczan żelaza jest użyteczny dla zakwaszenia osadów, a obecne żelazo do utlenienia zredukowanych związków metali ciężkich, to jest siarczków w osadach. Stwierdzili również obecność w ściekach żelaza II przy większej dawce siarczanu żelaza (III), co wskazuje, że dodane żelazo (III) było redukowane do żelaza (II) w wyniku jednoczesnego utleniania zredukowanych związków metali np. siarczków.

Utleniające działanie siarczanu żelaza polega na zakwaszeniu ścieków wskutek wydzielania się kwasu siarkowego oraz jednoczesnego wytrącania się wodorotlenku żelaza (III) w wyniku hydrolizy siarczanu żelaza w środowisku kwaśnym. Chociaż

wartość potencjału utleniającego  $\text{Fe}^{3+}$  wynosi 0,771V (Metcalf, 2003) i jest znacznie mniejsza od np. chociażby tlenu  $\text{O}_2$ , to ze względu na zachodzące procesy można domniemywać, że siarczan żelaza posiada właściwości utleniające, a działanie może być zbliżone do utleniającego działania odczynnika Fenton'a.

## **5.2. Biodegradacja - podstawy teoretyczne**

W ściekach występują podstawowe grupy zanieczyszczeń: substancje organiczne i związki nieorganiczne. Substancje organiczne występują w postaci zawiesin i w formie związków rozpuszczonych. Główne pierwiastki zawarte w substancjach organicznych to węgiel, wodór, tlen i azot. W mniejszych ilościach występuje żelazo, fosfor, siarka i inne mikroelementy.

Rozkład związków organicznych może odbywać się przy udziale mikroorganizmów, zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych.

W odniesieniu do substancji organicznych wyróżnia się biologicznie dobrze i trudno rozkładaną oraz nierozkładalną materię organiczną. Do substancji dobrze rozkładalnych należą węglowodany i białka, które w znacznym stopniu ulegają hydrolizie wraz z tłuszczami do aminokwasów i kwasów tłuszczowych. Produkty hydrolizy są łatwo przyswajalne przez drobnoustroje i wykorzystywane w procesach katabolicznych (oddychania), które umożliwiają uzyskanie energii chemicznej. Oddychanie to proces uzyskiwania energii, która jest zmagazynowana w związku zwanym adenozyntrifosforan (ATP), który wytwarzany jest w różnych procesach w zależności od wymagań tlenowo/beztlenowych mikroorganizmów.

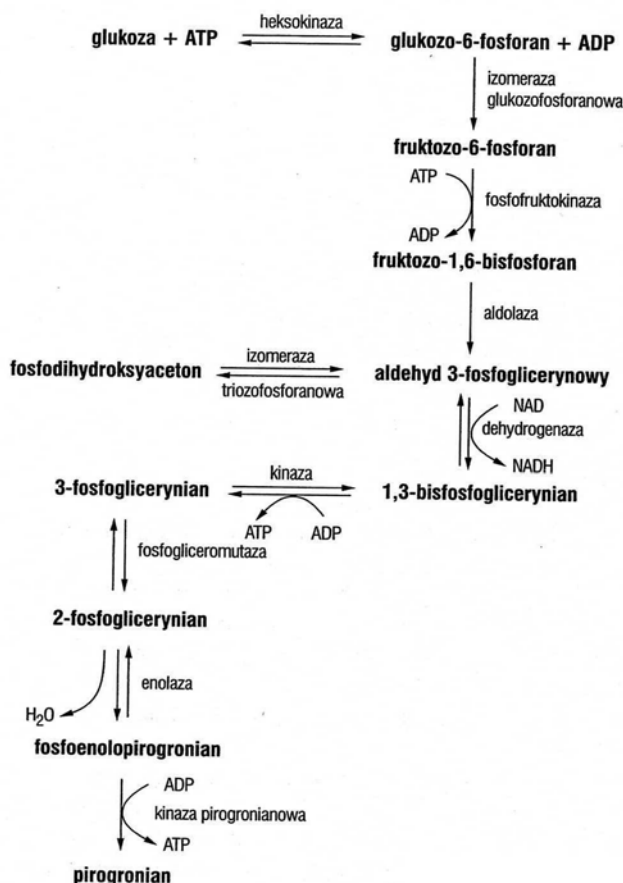
Procesy oddychania polegają na przeniesieniu w łańcuchu oddechowym elektronów i protonów odrywanych od utlenianego substratu na końcowy akceptor, którym w przypadku oddychania tlenowego jest tlen, anoksydacyjnego – azotany, siarczany, a fermentacji – pośredni związek organiczny.

Substancje organiczne rozpuszczone stanowią źródło energii i materiał budulcowy dla mikroorganizmów. We wnętrzu komórek bakteryjnych związki organiczne ulegają skomplikowanym reakcjom enzymatycznym.

W zależności od utlenianego substratu oraz specyfiki mikroorganizmów pierwszym etapem tlenowego metabolizmu będzie glikoliza lub cykl pentozowy dla cukrów, a w przypadku tłuszczu  $\beta$ - oksydacja. Produkty tych przemian najczęściej poprzez pirogronian są przekształcane w acetylokoenzym A i włączane do cyklu

Krebsa, który jest szlakiem służącym do dostarczania energii organizmom w warunkach tlenowych. Rola cyklu Krebsa nie ogranicza się jedynie do dostarczania energii. Powstające w nim związki pośrednie są również wykorzystywane w procesie syntezy komórek (które są metabolitami niezbędnymi do biosyntezy składników komórkowych). W wyniku cyklicznych przemian substrat zostaje całkowicie utleniony, a odszczepiane w czasie tego cyklu wodory w łańcuchu oddechowym przenoszone są przez szereg przenośników na tlen.

Glikoliza obejmuje ciąg reakcji biochemicznych prowadzących do wytworzenia z glukozy pirogronianu i niewielkiej ilości ATP (rys. 6). W procesie tym 2 cząsteczki ATP zużywane są na fosforylację glukozy i fruktozo-6-fosforanu, w procesie z 2 cząsteczek 1,3-bisfosfoglicerynianu i 2 cząsteczek fosfoenolpirogronianu powstają 4 cząsteczki ATP (Klimiuk i in., 2003).



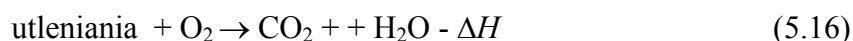
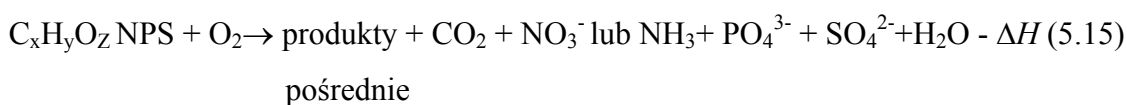
Rys. 6. Schemat glikolizy



Tłuszcze ulegają rozkładowi do glicerolu i kwasów tłuszczowych na drodze hydrolizy w obecności enzymów – lipaz. Glicerol jest przekształcany do fosfodihydroksyacetonu, a następnie przez izomeryzację powstaje aldehyd 3-fosofoglicerynowy- metabolit pośredni glikolizy.

Kwasy tłuszczowe są utleniane w drodze  $\beta$ -oksydacji prowadzącej do skrócenia łańcucha kwasu o dwa węgle. Oddzielenie fragmentów dwuwęglowych zachodzi cyklicznie, aż do rozłożenia całego łańcucha, a powstający z tych fragmentów acetylo – CoA wchodzi do cyklu Krebsa.

Reakcje rozkładu substratu w warunkach tlenowych można zapisać następująco:



gdzie x, y, z – ilość atomów, -  $\Delta H$  – efekt energetyczny reakcji.

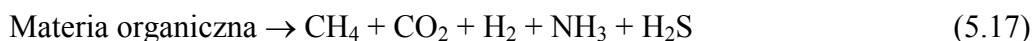
W warunkach beztlenowych mikroorganizmy chemolitotroficzne wykorzystują utlenione związki mineralne jak: azotany, siarczany jako ostateczny akceptor wodoru. Utlenienie wodoru przebiega wówczas, tak jak w warunkach tlenowych przez łańcuch oddechowy, a końcowymi produktami są odpowiednio azot cząsteczkowy, siarkowodór i metan. W warunkach braku tlenu rozpuszczonego mogą powstawać produkty niepełnego utlenienia: etanol, mleczan, propionian, maślan, octan, bursztynian, n-butanol, aceton, które stają się dostępne dla innych drobnoustrojów. Te z kolei w drodze swoistych fermentacji lub oddychania mogą wytwarzać metan, a w obecności siarczanów także siarkowodór.

W procesie beztlenowym materiał organiczny jest przetwarzany biologicznie przez mikroorganizmy, głównie bakterie, do produktów końcowych: metanu i dwutlenku węgla i innych produktów gazowych ( $NH_3$ ,  $H_2S$ ).

Chociaż bakterie są dominującymi mikroorganizmami, to w środowisku beztlenowym można również znaleźć grzyby i pierwotniaki. Wśród bakterii obligatoryjnych i fakultatywnych beztlenowych prowadzących procesy rozkładu

substancji organicznych można wymienić: *Bacteroides*, *Bifidobacterium*, *Clostridium*, *Lactobacillus*, *Streptococcus* (Bitton, 1994).

Ogólną reakcję zachodzących przemian można zapisać następująco:



Proces beztlenowej degradacji wymaga zgodnego działania różnych grup bakterii, czy też drobnoustrojów, które odpowiedzialne są za przebieg poszczególnych faz rozkładu związków organicznych. Proces całkowitego rozkładu substancji organicznej do metanu zachodzi w czterech następujących fazach:

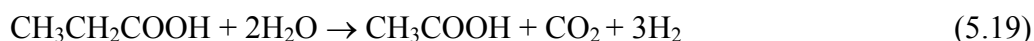
1. **Podczas pierwszej fazy** – hydrolitycznej - bakterie hydrolityczne rozkładają spolimeryzowane i nierozpuszczalne związki organiczne - białka, węglowodany, tłuszcze na mniejsze fragmenty takie jak odpowiednio aminokwasy, cukry proste (monosacharydy), alkohole wielowodorotlenowe (glicerol) i kwasy tłuszczowe. Procesy hydrolizy przebiegają przy współdziałaniu zewnątrzkomórkowych enzymów (celulazy, proteazy, lipazy), dla wartości potencjału redoks w zakresie od 0 do – 100 mV
2. **Druga faza** – acidogenna (zakwaszająca) zawierająca głównie fakultatywne bakterie acidogenne, dla których substratem wyjściowym są produkty hydrolizy, czyli aminokwasy, cukry proste, kwasy tłuszczowe. Produkty te przetwarzane są do krótkołańcuchowych kwasów organicznych, głównie w 76 % do lotnych kwasów tłuszczowych (jak mrówkowy, octowy, propionowy, masłowy, walerianowy), do alkoholi (np. metanolu, etanolu), aldehydów i produktów gazowych CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>. Pozostała część biodegradowana jest do octanów (ok. 20 %). Powstałe produkty w tej fazie takie jak kwas mrówkowy, octowy, metanol, CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> mogą być bezpośrednio wykorzystywane przez bakterie metanowe i przetwarzane do końcowego produktu fermentacji, tj. metanu CH<sub>4</sub>. Wytworzenie metanu z produktów gazowych wskutek redukcji dwutlenku węgla wodorem przyczynia się do obniżenia ciśnienia wodoru (< 10<sup>-5</sup> bara według Hartmanna, 1996 lub < 10<sup>-4</sup> bara według Mikscha, 2000) co wpływa korzystnie na prawidłowy rozwój bakterii biorących udział w trzeciej fazie procesu.

Procesowi nie towarzyszy znaczne zmniejszenie wartości ChZT lub BZT. Fermentacje acidogenną prowadzą bakterie z rodzaju *Aerobakter*, *Clostridium*, *Escherichia*, *Streptococcus*, *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Flavobacterium* należące zarówno do względnych beztlenowców, jak i bezwzględnych beztlenowców.

Mikroorganizmy te w porównaniu z bakteriami metanowymi są mniej wrażliwe na zmiany pH i temperatury, stąd też mogą szybko się mnożyć. Według Oleszkiewicza (1997) proces zachodzi dla wartości ORP od – 100 do – 250 mV

3. **W trzecim etapie beztlenowej biodegradacji** – acetogennym, następuje przetwarzanie alkoholi (etanolu) oraz lotnych kwasów tłuszczowych do octanów, wodoru oraz CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. W przemianach lotnych kwasów tłuszczowych do octanów biorą udział bakterie acetogenne z rodzaju *Syntrophobacter* i *Syntrophomonas*. Bakterie te charakteryzują się wydłużonym czasem namnażania, dlatego też zahamowanie ich aktywności na skutek np. podwyższenia ciśnienia wodoru powyżej 10<sup>-4</sup> bara może spowodować nagromadzenie lotnych kwasów organicznych w środowisku, co spowoduje obniżenie wartości odczynu pH i w konsekwencji zahamowanie wzrostu bakterii metanowych oraz wytwarzania metanu.

Podczas acetogenezy zachodzące przemiany etanolu, kwasu propionowego oraz masłowego do kwasu octowego można przedstawić według poniższych równań reakcji:



Reakcje te mogą przebiegać tylko wówczas, gdy wodór cząsteczkowy usuwany jest ze środowiska, ponieważ utlenianie zredukowanych związków organicznych przez bakterie octowe nie jest korzystne z termodynamicznego punktu widzenia (de Bok i in. 2004, Hattori i in., 2001). Dlatego też bakterie produkujące kwasy żyją w symbiozie z bakteriami metanowymi, które wykorzystują powstały wodór do produkcji metanu.

Jako akceptory wodoru cząsteczkowego mogą również służyć azotany i siarczany. Ze względu na wyższy potencjał redoks mają większe powinowactwo do wodoru cząsteczkowego niż do dwutlenku węgla. Utlenienie wodoru przebiega wówczas tak jak w warunkach tlenowych przez łańcuch oddechowy, a końcowymi produktami są odpowiednio siarkowodór i azot cząsteczkowy oraz energia. W związku z tym, gdy obecne są siarczany lub azotany, bakterie metanowe nie rozwijają się i nie obserwuje się produkcji metanu.

W fazie tej pojawiają się także bakterie z rodzaju *Desulfovibrio* i *Desulfotomaculum*, które redukują obecne w ściekach siarczany. Źródłem węgla dla nich są przede wszystkim kwasy organiczne, które są degradowane do octanów w procesie oddychania. Wewnątrz komórki dochodzi do oddychania siarczanowego i powstaje siarkowodór. Proces przebiega z powodzeniem dla wartości potencjału redoks od – 250 do – 350 mV

4. **Faza czwarta metanogenna** zachodzi pod wpływem bakterii metanogennych z rodzaju *Methanobacterium*, *Methanococcus*, *Methanogenium* (Hartmann, 1996). Bakterie te należą do mikroorganizmów wrażliwych i czułych na zmiany, głównie temperatury i odczynu pH. Z tych powodów proces wymaga zachowania ścisłych parametrów: stałego odczynu (co najmniej w granicach 6 – 8 pH) i stałej (w granicach 2°C) temperatury. Każdy gatunek bakterii metanogennych jest ściśle wyspecjalizowany i bierze udział w rozkładzie wąskiej grupy związków chemicznych, powstałych w poprzednich fazach. Najwięcej gatunków tych bakterii wykorzystuje wodór i dwutlenek węgla w celu uzyskania metanu według poniższej reakcji:



Druga grupę stanowią bakterie z rodzaju *Methanosarcina* i *Methanothrix*, które przekształcają octany do metanu i dwutlenku węgla według reakcji:



Proces tworzenia metanu uzależniony jest od toksyczności środowiska ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ , niektóre wyższe kwasy tłuszczowe) a zwłaszcza od obecności tlenu w środowisku, dlatego też powinny być zapewnione warunki silnie redukcyjne na poziomie od –350 do – 500 mV.

Zatem podczas fermentacji związków organicznych istotną rolę odgrywają następujące parametry: temperatura, odczyn pH, skład ścieków, konkurencyjność bakterii metanowych i bakterii redukujących siarczany, obecność substancji toksycznych, zakres potencjału oksydacyjno - redukcyjnego. Na podstawie wartości potencjału redoks można ocenić charakter reakcji zachodzących w danej chwili w układzie oraz można monitorować, kontrolować i optymalizować przebieg procesów. Dodatkowo wartości potencjału świadczą o dominacji procesów utleniania, ujemne o przewadze procesów redukcyjnych.

Związki trudno degradowane ulegają biodegradacji w drodze kometabolizmu - procesowi polegającemu na rozkładzie związku w obecności drugiego składnika jako źródła węgla i energii, zapewniającego wzrost mikroorganizmów. Często jako kosubstrat dla związków odpornych na biodegradację stosuje się fenol, toluen lub melasę (Klimiuk, 2003 za Boopothy i in., 1998). Melasa jako kosubstrat wykorzystana została w warunkach tlenowo – atoksycznych do degradacji związków organicznych takich jak: 2,4,6 - trinitrotoluen, 2,4,6- trinitrofenylometylonitroamina, stosowanych do wyrobu środków wybuchowych.

Wg Klimiuk (2003) za Martelli i in. (1995) najłatwiej rozkładane są oleje roślinne i estrowe, a najtrudniej mineralne. Mikroorganizmy są zdolne do rozkładu wiązań estrowych, ponieważ zawierają enzymy hydrolityczne – esterazy, powszechnie wytwarzane i wykorzystywane w procesach fizjologicznych drobnoustrojów do rozkładu związków wielkocząsteczkowych. Badania Szeji i in. (1998) wykazały, że oleje estrowe o długich podstawnikach alkilowych w substracie kwasowym ulegają biodegradacji łatwiej aniżeli te estry, w których występują związki cykliczne. Podatność oleju rzepakowego na biodegradację jest bardzo dobra, a mineralnego umiarkowana.

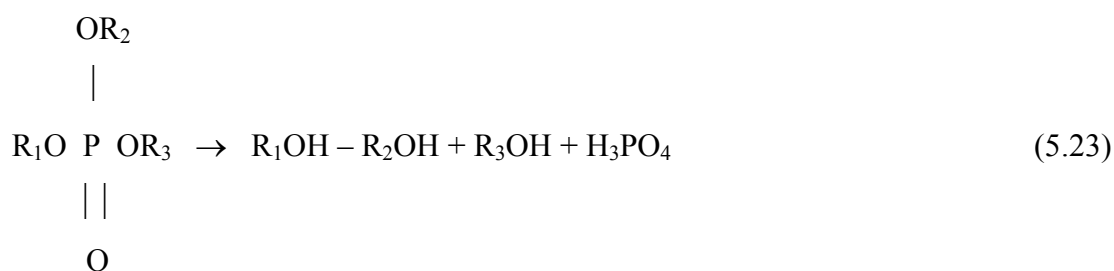
W warunkach beztlenowych oleje roślinne i lipidy ulegają hydrolizie (hydrolizują) do długo łańcuchowych kwasów tłuszczowych i glicerolu (propanotolu) (Salminen i in. 2000). Glicerol następnie degradowany jest do 1,3 propanodiol (Qatibi i in. 1991) i dalej do octanu.

W tłuszczach jadalnych fosfolipidy jako substancje uboczne stanowią do 1,33 %, a w oleju nie odśluzowanym nawet do 3,5 %. Substancje te ulegają stopniowej spontanicznej hydratacji i wytrącają się z roztworu koloidalnego w postaci tzw. szlamu pohydratacyjnego. Zawiera on do 70 % glicerofosfolipidów, głównie lecytyny. Związki te pod wpływem właściwych grup enzymów ulegają hydrolizie. W wyniku działania fosfolipaz na glicerofosfolipidy następuje selektywne odszczepianie jednej grupy, obu grup acylowych lub reszty kwasu fosforowego (Kołodziejczyk, 2003). Enzymy te odznaczają się niską specyficznością w stosunku do rodzaju kwasu tłuszczowego, są natomiast wysoce specyficzne odnośnie pozycji rozkładanego wiązania estrowego.

Szybkość hydrolizy tłuszczów rośnie wraz z liczbą reszt kwasów tłuszczowych oraz długością ich łańcucha i stopniem nienasycenia. Wśród tłuszczów złożonych najbardziej rozpowszechnione są trójglicerydy, związki zbudowane z glicerolu zestryfikowanego dwiema resztami kwasów tłuszczowych i resztą kwasu fosforowego (z gliceryny połączonej estrowo kwasami tłuszczowymi i z kwasem fosforowym), który

z kolei łączy się z drugą grupą - OH z choliną, kolaminą, aminokwasem seryną lub inozytolem. Ze względu na możliwość hydrolizy fosfolipidy prawdopodobnie mogą być wykorzystywane jako źródło węgla dla procesów metabolicznych bakterii.

Mikroorganizmy zdolne są do hydrolizy również amidów i estrów fosforoorganicznych - pestycydów. Hydroliza herbicydów fosforoorganicznych (Alloway i in. 1999) prowadzi do powstania dioli i alkoholi oraz kwasu fosforowego wg reakcji:



Również dichlorowos ulega hydrolizie do wodorofosforanu dimetylu i aldehydu dichlorooctowego. Powstałe produkty ulegają dalszemu rozkładowi z wytworzeniem Cl<sup>-</sup> kwasu fosforowego i CO<sub>2</sub>.

Przytoczone powyższe przykłady dowodzą możliwości rozkładu organicznych związków zawierających fosfor. Rozkład następuje w wyniku procesu hydrolizy, który prowadzi do destrukcji związków organicznych i uwolnienia fosforu w postaci ortofosforanów lub kwasu ortofosforowego.

Jeśli substancje organiczne są wykorzystywane przez mikroorganizmy jako substraty pokarmowe, to następuje zmniejszenie zawartości substratów. W efekcie tego procesu mogą następować nie tylko modyfikacje wybranych grup funkcyjnych, ale w przeważającej większości przypadków rozpad podstawowej struktury związku prowadzący w końcu do całkowitej degradacji do dwutlenku węgla, wody i soli nieorganicznych.

Aby ocenić podatność pojedynczych związków organicznych oraz ich mieszanin na mikrobiologiczny rozkład prowadzi się badania biodegradacji. Najczęściej w ocenie biodegradacji stosuje się niespecyficzne wskaźniki ubytku substratu. Są to takie same wskaźniki jak wskaźniki stosowane do oceny organicznych zanieczyszczeń

ścieków. Jednak najbardziej wiarygodne wyniki można uzyskać wykorzystując metody analityczne do oznaczania badanej substancji (Klimiuk i in., 2003).

## 6. Problem siarczanów

### 6.1. Stosowane procesy usuwania siarczanów

W ściekach z produkcji margaryny i olejów jadalnych oprócz znacznych zawartości związków organicznych, fosforu ogólnego dodatkowo znajduje się znaczna zawartość siarczanów. Stężenie zmienia się w zakresie od 915 do 4210 mg SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>. Największym źródłem siarczanów jest kwas siarkowy, który jest stosowany do rozszczepiania mydła powstałego w procesie neutralizacji wolnych kwasów tłuszczowych ługiem sodowym. W procesie tym uzyskuje się wysokiej jakości kwasy tłuszczowe, które stanowią surowiec dla różnych gałęzi przemysłu oraz ścieki zawierające jony siarczanowe.

Nadmierne ilości siarczanów zawarte w ściekach przemysłowych można usuwać stosując procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne.

Procesy fizyczne usuwania siarczanów polegają głównie na ich adsorpcji na mieszaninie tlenków żelaza i krzemionki. Jednak ze względu na małą efektywność tych procesów nie są stosowane powszechnie.

Chemiczne procesy polegają na wytrącaniu siarczanów w postaci słabo rozpuszczalnych soli. Do strącania siarczanów ze ścieków przemysłowych zastosowane mogą być następujące substancje: wapno, wodorotlenek baru, sole glinu takie jak: fluorek glinu oraz cement glinowy. Jednak, jak donosi Ruffer (1998) wytrącanie siarczanów technicznym Ca(OH)<sub>2</sub>, ze względu na brak obniżenia stężenia tych związków poniżej 2000 mg/dm<sup>3</sup> jest trudne do zrealizowania, a z powodu znacznych ilości osadów problematyczne.

Najmniejszą rozpuszczalność posiada siarczan baru. Można, więc poprzez dodanie związków baru (wodorotlenek, węglan i siarczek baru) wytrącić BaSO<sub>4</sub>. Reakcje związków baru z siarczanami przebiegają następująco:

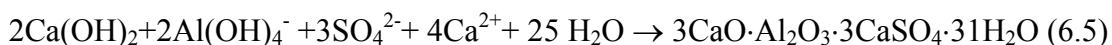
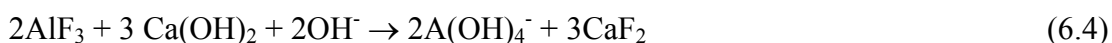


Zastosowanie wodorotlenku baru wiąże się z koniecznością uzyskania zgody na stosowanie produktów toksycznych oraz względnie wysokimi kosztami oczyszczania,



wynikającymi z warunków prowadzenia procesu strącania. Najlepsze efekty uzyskuje się w podwyższonej temperaturze i przy nadmiarze dawki wodorotlenku baru. Jednocześnie wodorotlenek baru jest stosunkowo drogi i stad znajduje ograniczone zastosowanie do oczyszczania ścieków – do wytrącania siarczanów.

Innym rodzajem związków stosowanych do chemicznego strącania siarczanów są sole glinu takie jak: hydroksylchlorek, chlorek, azotan oraz glinian sodu, glin metaliczny, fluorek glinu (Chmielarz i in., 1994). Możliwe do uzyskania efekty usunięcia siarczanów przy zastosowaniu fluorku glinu i cementu glinowego są bardzo znaczne. Metody z zastosowaniem związków glinu opierają się na wytrąceniu trójsiarczanoglinianu wapnia o wzorze  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ . Związek ten występuje w przyrodzie jako minerał ettringit, którego właściwości pokrywają się z własnościami sztucznie wytworzonego związku, stosowanego do produkcji cementów ekspansywnych (Sobczyk i in., 2002). Trójsiarczanoglinian wapnia powstaje w silnie alkalicznym środowisku ( $\text{pH} = 11,5 - 12$ ) w obecności jonów wapnia wprowadzonych z zawiesiną wodorotlenku wapnia (który jednocześnie służy do uzyskania  $\text{pH}$  alkalicznego) oraz glinu w postaci jonowej. Reakcja wytrącania trójsiarczanoglinianu wapnia przebiega w następujących etapach:



Fluorek glinu jest jednak nie tylko drogi, ale także toksyczny. Natomiast cement glinowy stosowany w przemyśle szamotowym nie jest toksyczny, lecz zastosowanie tego produktu wymaga użycia stosunkowo dużych dawek, co może prowadzić do wysokich kosztów oczyszczania. Obecnie na rynku krajowym dostępne są produkty techniczne zawierające związki glinu o nazwie handlowej Górkal. Podstawowymi składnikami produktu Górkal są tlenki glinu i wapnia.

Podstawowym procesem stosowanym do zmniejszania zawartości soli w wodach i ściekach jest proces odwróconej osmozy, który pozwala na usunięcie cząstek o wielkości w zakresie od 0,0001 do 0,003  $\mu\text{m}$ . W procesie tym wymagane jest ciśnienie w przedziale od 20 do 200 bar. Przy zastosowaniu tego procesu możliwe jest

usunięcie siarczanów powyżej 98 %. Równocześnie w procesie tym można uzyskać zmniejszenie zawartości chlorków o 84 – 95% i metali ciężkich w 98%.

Proces ultrafiltracji wymaga znacznie mniejszych ciśnień w zakresie od 2 do 12 bar. Pozwala jednak jedynie na usunięcie cząstek o wielkości od 0,005 do 0,12  $\mu\text{m}$ . Proces ultrafiltracji nie pozwala, zatem na usunięcie siarczanów.

Procesem pośrednim pomiędzy odwróconą osmozą, a ultrafiltracją jest proces nanofiltracji. Wielkość zatrzymanych cząstek mieści się w zakresie od 0,0007 do 0,008  $\mu\text{m}$ . Chociaż w procesie tym stosuje się ciśnienia od 7 do 25 bar, to w wystarczającym stopniu zatrzymywane są siarczany w granicach od 90 do 97%.

## 6.2. Biologiczne usuwanie siarczanów ze ścieków

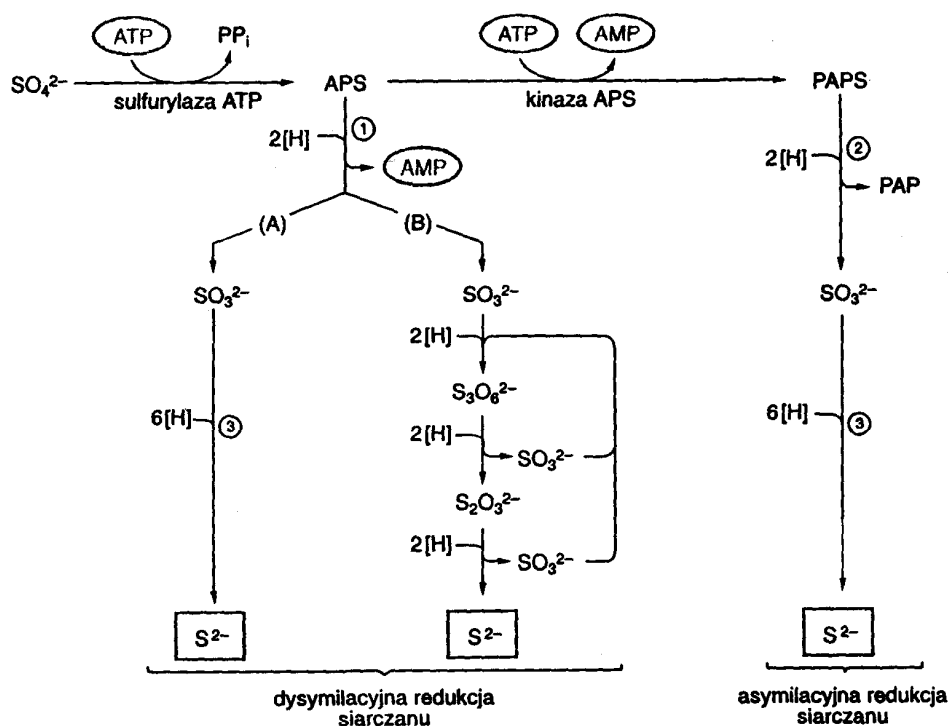
Do usuwania siarczanów można zastosować procesy biologiczne. Biologiczna redukcja siarczanów jest procesem bardzo rozpowszechnionym i polega na wykorzystaniu do tego procesu odpowiedniej grupy bakterii. Są to bakterie redukujące siarczany, inaczej zwane bakteriami desulfurykacyjnymi. Wspólną właściwością bakterii redukujących siarczany jest ich ścisła beztlenowość. Charakterystyczną cechą tej grupy bakterii jest zdolność przekazywania wodoru do siarczanu, jako ostatecznego akceptora elektronów i redukcja siarczanu do siarczku. Donorami wodoru dla bakterii mogą być różnego rodzaju związki niskocząsteczkowe takie jak: mleczan, octan, propionian, maślan, mrówczan, alkohole (metanol, etanol), wyższe kwasy tłuszczowe, związki aromatyczne i wodór cząsteczkowy. Proces ten pozwala na transport elektronów przy współdziałaniu cytochromu c, a zysk energetyczny w warunkach beztlenowych pochodzi z fosforylacji oksydacyjnej. Ponieważ taki typ redukcji siarczanu pod pewnymi cechami przypomina oddychanie tlenowe, często nazywany jest oddychaniem siarczanowym lub dysymilacyjną redukcją siarczanu. Głównym produktem redukcji jest siarkowodór:



Zgodnie z powyższą reakcją powstaje większość siarczków w przyrodzie. Temperatura rozwoju bakterii redukujących siarczany jest w zakresie 25 – 44 °C, a pH środowiska może wahać się w granicach 5,5 do 9, przy czym optimum wynosi 7,2.

Biologiczna redukcja siarczanów może przebiegać dwoma odrębnymi szlakami metabolicznymi, z których pierwszy nosi nazwę drogi asymilacyjnej, a drugi dysymilacyjnej. Asymilacyjna redukcja siarczanów ma na celu dostarczenie komórce zredukowanych związków siarki potrzebnych do biosyntezy aminokwasów siarkowych i zachodzi u większości mikroorganizmów, grzybów i roślin.

Dysymilacyjna redukcja siarczanów (zwana inaczej oddychaniem siarczanowym) natomiast ograniczona jest do niewielkiej liczby bakterii, w których mineralne związki siarki pełnią rolę akceptora elektronów w procesach oksydacyjno - redukcyjnych. W przypadku redukcji typu dysymilacyjnego następuje wydzielenie siarkowodoru do środowiska zewnętrznego, przy czym ilość wydzielonego siarkowodoru jest proporcjonalna do ilości zużytego substratu organicznego. Ponadto intensywność dysymilacyjnej redukcji nie ulega zmniejszaniu po wprowadzeniu do podłoża aminokwasów siarkowych. Oba wymienione procesy różnią się liczbą aktywowania siarczanów. Schemat dysymilacyjnej i asymilacyjnej redukcji siarczanu pokazano na rys. 7.



Rys. 7. Schemat dysymilacyjnej i asymilacyjnej redukcji siarczanu.

APS - adenozy-5'-fosfosiarczan; PAPS - fosfoadenozy-5'-fosfosiarczan; PAP - fosfoadenozy-5'-fosforan. Enzymy: (1) reduktaza APS, (2) reduktaza PAPS, (3) reduktaza siarczynowa (wg: Schlegel, 1996).

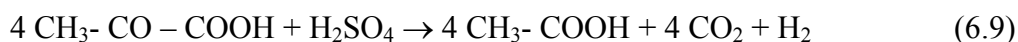
Z obliczeń termodynamicznych wynika, że redukcja siarki na +6 stopniu utlenienia do siarki na - 2 stopniu utlenienia jest reakcją wysoce endoergiczną. Przeprowadzona przez mikroorganizmy redukcja siarczanów w siarczki, uwarunkowana beztlenowym środowiskiem i obecnością silnego reduktora, jakim może być np. wodór molekularny, powstający w wyniku metabolizmu substratów organicznych może zachodzić według egzoergicznej reakcji



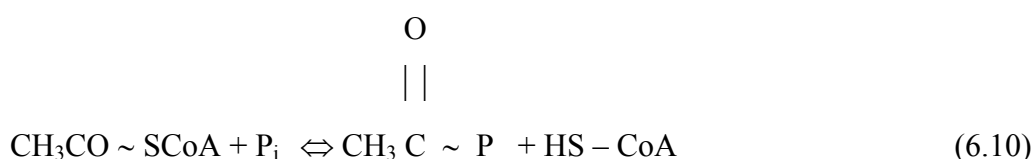
Zmiana entalpii ( $\Delta G_0'$ ) reakcji, oszacowana według dostępnych danych termodynamicznych (Szulczyński i in., 1979 za Wake i in., 1977) posiada wartość ujemną i wynosi  $\Delta G_0' < - 31$  [kcal • mol<sup>-1</sup>]. Można, zatem przyjąć, że niektóre organizmy dostosowały się do wykorzystywania powstającej energii chemicznej przekształcając ją w energię zużywaną w procesach biologicznych. Z badań izotopowych wynika, że w redukcji siarczanów, która rozpoczęła się przed 800 milionami lat, czynnikiem redukującym jest wodór wytwarzany w wyniku utleniania substratów organicznych. Zaobserwowano ponad to, że bakterie *Desulfovibrio desulfuricans* posiadają zdolność wzrostu na podłożach niezawierających siarczanów, chociaż wówczas wzrost jest na ogół słabszy w porównaniu z ich wzrostem w pożywkach zawierających siarczany. Szybszy wzrost bakterii w pożywkach zawierających siarczany jest oczywiście uwarunkowany termodynamicznym uprzywilejowaniem redukcji (reakcja powyższa). Wzrost w nieobecności jonów siarczanowych zachodzi na podłożu zawierającym pirogronian, którego częściowe utlenienie związane jest z wydzielaniem wodoru molekularnego (Szulczyński i Domka, 1979):



Jak donosi Schlegel (2001) powyższa reakcja zastąpiła reakcje utlenienia pirogronianu w obecności siarczanów.



Schlegel (2001) donosi, że niektóre bakterie desulfurykacyjne w warunkach braku siarczanów oprócz pirogronianu mogą metabolizować również mleczan. Na zdolności fermentacyjne bakterii desulfurykacyjnych wskazuje fermentacja mleczanu. Warto przypomnieć, że podczas utleniania jednego mola pirogronianu powstaje tylko jeden mol ATP, a proces można zilustrować następująco (Szulczyński i in. 1979):

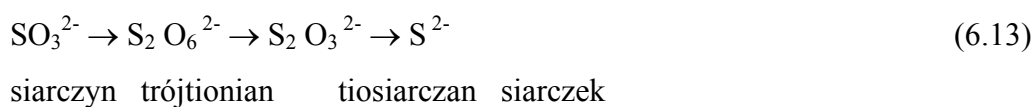


Na podłożach zawierających jony siarczanowe pełniące role akceptora elektronów masa mikroorganizmów przyrasta z większą wydajnością. W przypadku tym funkcjonuje nietypowy łańcuch oddechowy, w którym do syntezy ATP na drodze fosforylacji oksydacyjnej, wykorzystana jest energia pochodząca z utlenienia wodoru.

Siarczan pobrany przez mikroorganizmy przechodzi w formę aktywną zanim ulegnie redukcji. W poznanych dotychczas przypadkach aktywacja polega na utworzeniu adenozyno-5'-fosfosiarczanu, czyli APS). Syntezę aktywnego siarczanu katalizuje enzym sulfurylaza ATP. Zatem w procesie dysymilacji redukcji siarczanów, siarczan zostaje aktywowany tylko jeden raz przez sulfurylazę ATP, która wymienia difosforan ATP na siarczan w wyniku, czego powstaje APS. Schematycznie proces można zilustrować następująco:



Wydzielony w powyższej reakcji pirofosforan ulega w obecności pirofosfatazy natychmiastowemu rozkładowi na dwa mole fosforanu. Wytworzony adenozyno – 5' – fosfosiarczan jest nukleotydem zawierającym wysokoenergetyczne wiązanie P-O-S typu mieszanego bezwodnika kwasowego, którego rozpad powoduje uwolnienie 18 kcal (Szułczyński i Domka, 1979). W dalszym etapie procesu APS jest redukowany przez reduktazę APS do AMP (adenozynomonofosofranu) i siarczynu ( $\text{SO}_3^{2-}$ ). Następnie siarczyn redukowany jest etapowo poprzez odpowiednie reduktazy do siarczku ( $\text{S}^{2-}$ ), co przedstawia schemat poniżej.



W procesie asymilacyjnej redukcji siarczanów zachodzi podwójna aktywacja siarczanu. Pierwsza aktywacja jest taka sama jak w przypadku dysymilacyjnej redukcji siarczanów, co zapisać można:



Dalszy etap procesu to druga aktywacja siarczanu – APS jest fosforylowany przez kinazę APS do PAPS (fosfoadenozyno – 5' – fosfosiarczanu). Następnie PAPS jest redukowany poprzez reduktazę PAPS do PAP (fosfoadenozyno – 5' – fosofranu) i siarczynu ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), a siarczyn poprzez reduktazę siarczynową do siarczku ( $\text{S}^{2-}$ ).

Bakterie redukujące siarczany w warunkach beztlenowych posiadają zdolność nie tylko do redukcji siarczanów, ale także do oczyszczania ścieków przemysłowych ze związków organicznych. Szereg badań przeprowadzono wykorzystując bakterie desulfurukacyjne do oczyszczania ścieków z przemysłu celulozowego i gorzelniczego (Kosińska i in. 1986), tłuszczowego (Kubica, 2000), garbarskiego (Genschow, 1996) oraz produkcji kwasu cytrynowego (O'Flaherty i in., 1998). Według literatury źródłowej w procesach beztlenowych bakterie redukujące siarczany mają zdolność do oczyszczania ścieków przemysłowych z aromatycznych związków takich jak fenol czy benzoesan, krótko i długo łańcuchowych kwasów tłuszczowych (Li i in., 1996).

Efektywność usunięcia związków organicznych (wyrażonych jako ChZT) związana jest bezpośrednio z redukcją siarczanów. Poszczególni badacze uzyskiwali

zróżnicowane efekty usuwania związków organicznych i siarczanów. Na skuteczność tego procesu wpływa między innymi obciążenie hydrauliczne, obciążenie ładunkiem związków organicznych, stężenie początkowe siarczanów, stosowane źródło węgla, skala i metoda doświadczalna, współzawodnictwo bakterii redukujących siarczany z bakteriami metanowymi o substrat organiczny.

Bakterie desulfurykacyjne w odniesieniu do niektórych substratów cechują się większą szybkością rozkładu aniżeli bakterie metanowe, a gwałtowny ich rozwój powodować może zahamowanie wzrostu bakterii metanowych. Zarówno z punktu widzenia produkcji metanu jako końcowego produktu oraz z punktu widzenia redukcji siarczanów istotne znaczenie posiada współzawodniczenie bakterii metanowych i redukujących siarczany. Współzawodniczenie bakterii desulfurykacyjnych odnosi się w szczególności do kwasu octowego oraz wodoru jako podstawowych prekursorów metanu. Jednocześnie jednak Isa i in. (1986 a i b) stwierdzili stosunkowo niewielkie wykorzystanie kwasu octowego przez bakterie redukujące siarczany, a dodawany etanol okazał się lepszym źródłem wodoru dla tych bakterii. Diametralnie inny wniosek wysuwają Parkin i in. (1990), a według Yody i in. (1987), kiedy źródłem węgla organicznego jest kwas octowy połowiczna szybkość wzrostu bakterii desulfurykacyjnych  $K_s$  wynieść może 9,5 mg kwasu octowego/dm<sup>3</sup>, i jest znacznie mniejsza od wartości dla bakterii metanowych – 32,8 mg kwasu octowego/dm<sup>3</sup>. Pomimo tak dużych różnic możliwe jest efektywne współistnienie bakterii desulfurykacyjnych i metanowych. Dotyczy to w szczególności beztlenowej fermentacji stężonych ścieków lub osadów. Wówczas bakterie redukujące siarczany mogą być aktywne nawet przy bardzo niskich wartościach potencjału redoks, typowych dla fermentacji metanowych. Chociaż z doświadczeń Bhattacharya i in. (1996) wynika, że przy wartościach potencjału na poziomie – 175 mV bakterie desulfurykacyjne w dalszym ciągu są aktywne. Lepsze efekty redukcji siarczanów przez bakterie desulfurykacyjne uzyskano jednak przy wyższych wartościach potencjału redoks rzędu – 75 mV.

Według Mizumo i in. (1998) zależność pomiędzy produkcją wodoru i siarczków, a równoczesną redukcją siarczanów w trakcie krótkiego czasu zatrzymania procesu podczas fazy kwaśnej (acidofilnej) w wysokim stopniu związane było z ilością wyprodukowanego wodoru. W badaniach prowadzonych bez udziału siarczanów wodór przemieniany był do metanu. Wraz ze wzrostem poziomu siarczanów, tworzenie metanu malało, a produkcja siarczków wzrastała i w przeważającej części dominujące



bakterie redukujące siarczany (SRB) zużywały wodór. Zatem SRB potrafią rozwijać się dzięki obecności wodoru, który wykorzystywany jest jako donor elektronów, a zredukowane siarczany w fazie acidogennej mogą pobudzać acetogenezę. SRB odgrywają ważną rolę w pobudzaniu acetogennych bakterii dla przemiany kwasów organicznych i etanolu do octanów. Rolę SRB w przemianie związków organicznych do octanów opisywali w swych pracach Harada i in. (1994) i Yomamoto- Ikemoto i in. (1998).

Dla krótkiego czasu zatrzymania i przy niskim stężeniu siarczanów sacharoza była metabolizowana do octanu, propionianu, maślanu, etanolu, wodoru i dwutlenku węgla. Wówczas wodór nie był całkowicie zużywany ze względu na niski poziom siarczanów. Wydłużenie czasu zatrzymania spowodowało wykorzystanie wodoru i dwutlenku węgla przez bakterie metanowe do produkcji metanu. Natomiast dla krótkiego czasu zatrzymania i wysokiego stężenia siarczanów sacharoza degradowana była do takich samych produktów jak, powyżej lecz wykorzystanie wodoru głównie odbywało się przez SBR w celu wytworzenia  $H_2S$ . Przy dłuższym czasie zatrzymania wodór przemieniany był do  $CH_4$  lub  $H_2S$ , zależnie od koncentracji siarczanów w substracie.

Bakterie desulfurykacyjne rywalizują nie tylko z bakteriami związanymi z produkcją metanu, ale również z synantropijnymi acetogennymi bakteriami występującymi w komorze beztlenowej, gdzie donorami są wodór, octan, propionian, maślan (Li i in. 1996). Bakterie redukujące siarczany mają wysokie powinowactwo do tych substratów, znacznie większe niż metanowe, ale w warunkach, gdy w środowisku siarczany występują w dużych stężeniach bakterie desulfurykacyjne mogą nie konkurować o donory elektronów z bakteriami metanogennymi (Mizumo i in. 1998). Rywalizacja pomiędzy tymi grupami bakterii jest uzależniona od stosunku  $ChZT/S$  lub  $ChZT/SO_4$ .

Nedwell (1996) donosi za Donnelly (1986), że w procesie beztlenowej fermentacji ścieków z rafinacji olejów zawierających siarczany jest możliwe usunięcie  $ChZT$  powyżej 76%, gdy stosunek  $ChZT/SO_4$  jest zachowany pomiędzy 0,6 a 0,7. Potwierdzeniem uzyskanych takich rezultatów są badania przeprowadzone przez Nedwella (1996), w których stwierdzono maksymalne usunięcie  $ChZT$  powyżej 90 % dla stosunku  $ChZT/SO_4$  równego 0,67. Natomiast Kosińska i in. (1986) procesowi desulfurykacji poddali ścieki o stosunku  $ChZT/SO_4$  w zakresie od 0,5 do 3,4. Autorzy stwierdzili, że w kolejnych próbach wraz ze zmniejszaniem się wartości stosunku



ChZT/SO<sub>4</sub> występowało zwiększenie się stopnia usuwania ChZT przy jednoczesnym zmniejszaniu się efektu eliminacji siarczanów. Rezultaty zbieżne są z wynikami uzyskanymi w badaniach (Kubica i in., 2000) oraz przez Machnicką i in. (2003).

Zwykle w warunkach beztlenowych, siarczki powstające w wyniku redukcji siarczanów przez bakterie desulfurykacyjne, powyżej określonych stężeń, powodują hamowanie biodegradacji związków organicznych. W szczególności dotyczy to toksycznego oddziaływania wolnego siarkowodoru. W literaturze znaleźć można rozbieżne stwierdzenia, co do poziomu siarczków czy siarkowodoru tolerowanego przez bakterie redukujące siarczany czy metanowe. Stężenie rozpuszczonych siarczków w ilości 200 mg S/dm<sup>3</sup> hamuje aktywność bakterii metanowych i desulfurykacyjnych (Annachatre, 2001). Według Li i in. (1996) stężenia siarczków na poziomie 260 mg S/dm<sup>3</sup> i 50 mg/dm<sup>3</sup> siarkowodoru powodują zmniejszenie stopnia rozkładu związków organicznych. Natomiast Mizumo i in. (1998) stwierdzili toksyczne oddziaływanie siarczków już przy stężeniu 99 mg S/dm<sup>3</sup>.

## 7. Metodyka badań

### 7.1. Metodyka i zakres przeprowadzonych badań

Zagadnienie dotyczące usuwania fosforanów i fosforu ogólnego ze ścieków komunalnych jest powszechnie znane. Natomiast ze ścieków przemysłowych jest problemem rzadziej opisywanym i do końca niezbadanym. Zwłaszcza, jeżeli chodzi o ścieki przemysłowe, które cechują się obecnością jednocześnie prostych ortofosforanów, jak też fosforu organicznego. Przykładem takich ścieków są ścieki z przemysłu tłuszczowego. W ściekach tych występują jednocześnie ortofosforany oraz organiczne związki fosforu – fosfolipidy stanowiące złożone tłuszcze zawierające oprócz kwasów tłuszczowych i alkoholu, także reszty kwasu fosforowego.

Najczęściej stosowanym procesem w celu usunięcia fosforanów jest proces strącania przy pomocy wapna. Efekty usuwania ortofosforanów zależą od zastosowanego odczynu pH i praktycznie możliwe jest całkowite usunięcie ortofosforanów.

Równocześnie badania dotyczące efektywności oczyszczania ścieków z przemysłu tłuszczowego zwróciły uwagę na występowanie bardzo niskich stężeń ortofosforanów przy jednocześnie stosunkowo dużych zawartościach fosforu ogólnego po procesie wytrącania przy pomocy wapna. Zatem usunięcie fosforu ogólnego nie jest możliwe wyłącznie w procesie chemicznego strącania. Zachodzi, więc konieczność rozkładu związków organicznych celem uwolnienia fosforu w postaci prostych fosforanów z tych związków.

Założono, że usunięcie fosforu organicznego prawdopodobnie możliwe jest w wyniku dekompozycji (destrukcji) związków organicznych w procesie utleniania chemicznego. Stąd drugim etapem badań było stwierdzenie możliwości utlenienia organicznych połączeń fosforu za pomocą odczynnika Fenton'a. Odczynnik Fenton'a to mieszanina  $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ , a jego działanie utleniające polega na generowaniu rodników hydroksylowych  $\text{OH}^\bullet$  poprzez katalityczny rozkład nadtlenu wodoru jonami  $\text{Fe}^{2+}$ . Powstałe rodniki  $\text{OH}^\bullet$  mają wysoki potencjał utleniający (2,80 V), są bardzo reaktywne i wchodzi w reakcje niemal ze wszystkimi zanieczyszczeniami. Zastosowanie połączenia żelaza II z nadtlentkiem wodoru okazało się skuteczne do oczyszczenia ścieków stężonych z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego

(Barbusiński i in., 1997), z przemysłu meblarskiego (Gniady i in., 1998), farbiarskich (Muskalska, Krauze, 1997).

Działanie utleniające reagenta Fenton'a przyczynia się do rozkładu atrazyny, chlorowanego trudno rozkładalnego pestycydu (Arnold i in., 1995), bisfenolu A – monomeru stosowanego w przemyśle polimerowym (Gözmen i in., 2003) lub utlenienia arsenu III (Hug i in., 2003), dwuhydroksyfenoli (katecholu i hydrochinonu) (Godala i in. 2002), alkoholu pinakolinowego zawartego w ściekach pochodzących z syntezy bojowych środków trujących (Niesiobędzka, 2001).

Dzięki właściwościom utleniającym rodników  $\text{OH}^\bullet$  zastosowanie odczynnika Fenton'a wydaje się uzasadnione w celu rozkładu organicznych połączeń fosforu, lecz ze względu na stosunkowo wysoki koszt utleniania odczynnikiem Fenton'a, dodatkowo analizowano alternatywne utlenianie za pomocą roztworu soli żelaza o nazwie handlowej PIX.

PIX cechuje się ograniczoną właściwością utleniającą. Jednocześnie niskie wartości pH wynikające z dodatku tego odczynnika prowadzą do denaturacji związków organicznych.

Istotnie zastosowanie PIX'u pozwala także na znaczne obniżenie stężeń fosforu organicznego, a stopień usunięcia fosforu organicznego zależy w istotny sposób od odczynu pH (Witkowski i in., 1998).

Podjęcie prac badawczych nad chemicznym utlenianiem związków organicznych zawierających fosfor miało na celu uwolnienie fosforu w formie fosforanów i w efekcie do ich wytrącenia (zarówno w przypadku zastosowania odczynnika Fenton'a, jak i PIX'u) w postaci fosforanów żelaza.

Chemiczne utlenianie związków organicznych w przypadku zastosowania powyższych reagentów powoduje znaczne dodatkowe zwiększenie zasolenia ścieków – zwiększenia stężenia siarczanów.

Dlatego, też pojawiła się koncepcja innego podejścia do problemu utleniania i zastosowania anaerobowej biodegradacji związków organicznych zawierających fosfor. Zastosowanie procesu biologicznego uzasadnione było również możliwością równoczesnego usuwania siarczanów w procesie anaerobowym poprzez redukcję do siarczków i rozkład związków organicznych celem usunięcia fosforu organicznego.

Trzecim etapem badań było stwierdzenie i udowodnienie obserwowanego zjawiska usuwania (ubytku) fosforu organicznego wskutek rozkładu związków organicznych w postaci fosfolipidów wykorzystywanych jako źródło węgla do

procesów metabolicznych bakterii w procesie beztlenowym. W procesie tym następuje równocześnie uwolnienie fosforu z organicznych związków, co odzwierciedla się wzrostem stężenia fosforanów w ściekach odprowadzanych ze złoza oraz redukcja siarczanów. Uzyskane w ten sposób fosforany usuwano następnie przy pomocy wapna.

Podjęcie prac badawczych miało na celu określenie warunków i możliwości usuwania fosforanów i fosforu organicznego ze ścieków tłuszczowych, zarówno w procesie strącania, chemicznego utleniania jak i w beztlenowym procesie biologicznym.

Zmierzając do realizacji celu pracy przeprowadzono następujące badania w skali laboratoryjnej:

- badania wytrącania ortofosforanów przy pomocy wapna,
- badania usuwania fosforu organicznego przy pomocy odczynnika Fenton'a i siarczanu żelaza (PIX),
- badania beztlenowego procesu biologicznego z wykorzystaniem złoza beztlenowego biodegradacji związków organicznych z równoczesną redukcją siarczanów.

## 7.2. Materiał badań

Badania nad warunkami i możliwościami usuwania fosforanów i fosforu ogólnego realizowano na materiale rzeczywistym – ściekach z zakładów tłuszczowych. Doświadczenia przeprowadzono z wykorzystaniem ścieków przemysłowych dopływających do podczyszczalni zlokalizowanej na terenie zakładów tłuszczowych oraz ścieków po procesie sedymentacji wytrąconych fosforanów wapnia. Różnice te wynikały z charakteru i rodzaju prowadzonych badań.

Badania strącania fosforanów przy pomocy wapna wykonano na ściekach przemysłowych, nie zależnie od ich obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń takich jak fosforanów, siarczanów i związków organicznych. Natomiast właściwe badania laboratoryjne procesu beztlenowego prowadzono na ściekach przemysłowych dodatkowo rozcieńczonych celem uzyskania ścieków o następujących parametrach:

- odczyn pH od 6 do 6,5
- stężenie siarczanów od 1000 do 1500 mg SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>
- stężenia fosforanów ok. 200 mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>

W doświadczeniach nad utlenieniem chemicznym przy pomocy odczynnika Fenton'a czy PIX'u wykorzystano ścieki po procesie sedymentacji wytrąconych

fosforanów wapnia. Dodatkowo w celu określenia zdolności utleniających PIX'u wykonano badania na ściekach syntetycznych zawierających fosfor związany organicznie w postaci glicerofosforanu sodu.

Poboru substratu do badań laboratoryjnych wytrącania fosforanów oraz do procesu beztlenowego biologicznego dokonywano za pomocą zaworu umieszczonego na przewodzie doprowadzającym ścieki do podczyszczalni. Ścieki wykorzystywane w eksperymentach z odczynnikiem Fenton'a oraz PIX'u pobierano bezpośrednio ze zbiornika sedymentacji.

Miejsca poboru substratu do badań laboratoryjnych zaznaczono na schemacie technologicznym procesu oczyszczania ścieków podczyszczalni zakładów tłuszczowych przedstawionym na rysunku (8):

I - do badań nad wytrącaniem ortofosforanów przy pomocy wapna oraz procesu biologicznego beztlenowego

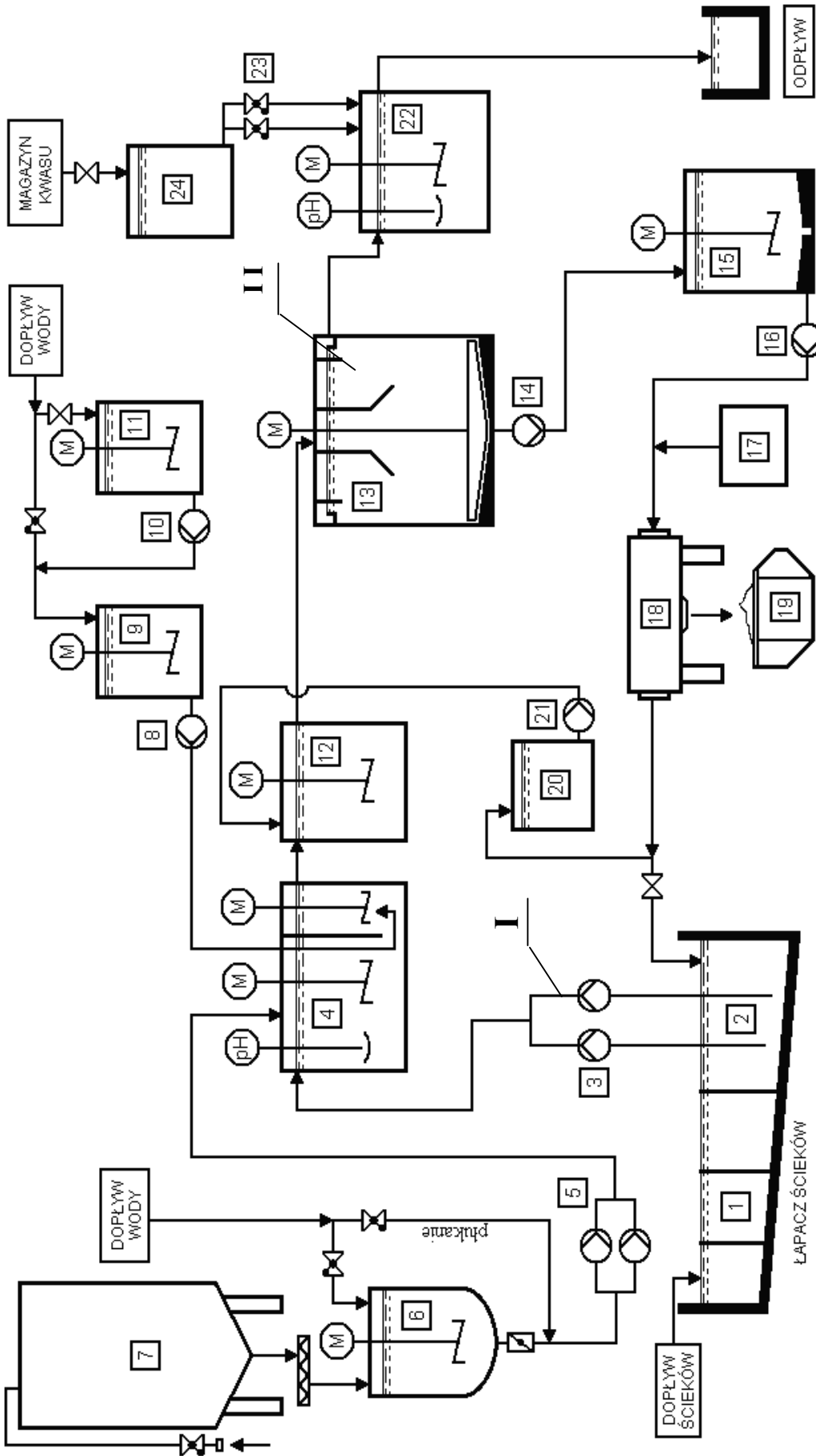
II - do badań procesu chemicznego utleniania przy pomocy odczynnika Fenton'a i PIX'u

Przykładowe parametry charakteryzujące jakość ścieków przemysłowych z zakładów tłuszczowych przedstawiono w tabeli 5, natomiast w tabeli 6 parametry ścieków po procesie sedymentacji wytrącania ortofosforanów.

Tabela 5. Wybrane parametry jakości ścieków przemysłowych w zakładach tłuszczowych

Oznaczenia	Jednostka	Ścieki przemysłowe
Fosforany	mg P- PO <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>	37 - 402
Fosfor ogólny	mg P/dm <sup>3</sup>	67 - 350
Fosfor organiczny	mg P/dm <sup>3</sup>	6 - 65
Siarczany	mg SO <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>	915 - 4210
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	940 - 9000

Dodatkowo ścieki przemysłowe zazwyczaj cechuje wartość odczynu pH na poziomie od 5,5 do 6,5 znaczna mętność, barwa od lekko kremowej poprzez żółtawą, brązową do ciemno szarej. Jakość ścieków uzależniona jest od jakości ścieków z poszczególnych wydziałów produkcyjnych



Rys. 8. Schemat procesu podczyszczania ścieków przemysłowych: 1- komory odtuszczające ścieki, 2- komora ścieków odtuszczonych, 3- pompy ścieków surowych, 4- zbiornik mleka wapiennego, 5- pompy mleka wapiennego, 6- zbiornik mleka wapiennego, 7- silos wapna, 8-pompa koagulantu 0,5 %, 9- zbiornik koagulantu 0,5 %, 10- pompa koagulantu 0,1 %, 11- zbiornik koagulantu 0,1 %, 12- zbiornik flokulacji, 13- zbiornik sedimentacji, 14- pompa szlamu, 15- zbiornik ciekłych szlamów, 16- pompa szlamu, 17- stacja dozowania koagulantu, 18- dekanter, 19- kontener na odwirowany osad, 20- zbiornik filtratu, 21- pompa filtratu, 22- zbiornik neutralizacji, 23- elektrozawory dozujące kwas, 24- zbiornik kwasu HCl.

Tabela 6. Wybrane parametry jakości ścieków po procesie sedymentacji w podczyszczalni zakładów tłuszczowych

Oznaczenia	Jednostka	Ścieki po sedymentacji
Fosforany	mg P-PO <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>	0,3 – 3,1
Fosfor ogólny	mg P/dm <sup>3</sup>	5,4 – 41,7
Fosfor organiczny	mg P/dm <sup>3</sup>	4,9 – 41,4
Siarczany	mg SO <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>	1676 - 3700
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	905 - 1846

Użyte do badań ścieki po procesie sedymentacji zazwyczaj cechowały się jasnożółtą barwą, klarownością i intensywnym zapachem wapna.

### 7.3. Chemiczne procesy wytrącania

Procesy wytrącania fosforanów wapnem wykonano metodą naczyniową w naczyniach szklanych o objętości 1000 ml. Wapno dozowano do ścieków w postaci 10 %, 15%, 20 % roztworu mleka wapiennego lub w postaci sypkiej. Próby ścieków po zadozowaniu wapna mieszano przy pomocy mieszadła wolnoobrotowego sześciostanowiskowego JLT6 z prędkością 50 obr./min. w ciągu ½ godziny. Po zakończeniu mieszania próby poddawano procesowi sedymentacji przez kolejne ½ godziny, po czym po przesączeniu próby wykonywano analizy chemiczne, obejmujące oznaczenie fosforanów, fosforu ogólnego.

Po dodaniu wapna powstawały drobne kłaczkę o szarawym zabarwieniu, które po zakończeniu mieszania ulegały szybko sedymentacji.

### 7.4. Chemiczne utlenianie

W badaniach chemicznego utleniania przy zastosowaniu odczynnika Fenton'a czy PIX'u wykorzystano naczynia szklane o pojemności 1000 ml.

PIX dozowano do ścieków w ilości zapewniającej uzyskanie wymaganej wartości odczynu pH na poziomie 3, 3,5, 4,5, 5,5, 6,5 i 8. Odczynnik Fenton'a jest mieszaniną siarczanu żelaza i nadtlenu wodoru. Ilość siarczanu żelaza w wykonanych badaniach określono na podstawie ilości żelaza zadozowanego do ścieków w postaci



PIX'u. Następnie wyznaczono ilość nadtlenu wodoru zapewniającą stosunek Fe : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jak 1: 2 i 1:3.

Po zadozowaniu odpowiednich ilości reagentów próby mieszano przez ½ godziny również wykorzystując mieszadło wolnoobrotowe JLT6 z prędkością 50 obr./min.

Następnie próbę pozostawiono do opadnięcia wytworzonego osadu przez kolejne ½ godziny. W dalszej kolejności próby przesączono i przeprowadzono badania. Głównie zajęto się analizą zawartości fosforanów, fosforu ogólnego i związków organicznych oraz resztkowego H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. ChZT obliczono z uwzględnieniem pozostałego H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, zawyżającego oznaczenie chemicznego zapotrzebowania tlenu według zależności podanej przez Barbusińskiego i in. (1999) za Talinli i in. (1992). Oprócz typowych analiz chemicznych analizowano również wartości potencjału redoks ORP.

### 7.5. Biologiczne procesy

W badaniach wykorzystano model beztlenowego złoża biologicznego o pojemności 2,7 dm<sup>3</sup>, pracującego w sposób ciągły. Złoże wypełnione było pierścieniami Białeckiego (kształtki z tworzywa sztucznego) o średnicy 0,025 m i wysokości 0,025 m (fot.1, 2). Ze względu na lepsze upakowanie kształtek w złożu dla uzyskania większej powierzchni rozwoju błony biologicznej pierścienie Białeckiego zostały przecięte na połowę. Uzyskano w ten sposób kształtki o tej samej średnicy i wysokości równej 0,0125 m.



Fot. 1 Pierścienie Białeckiego zastosowane jako wypełnienie złoża





Fot. 2 Pierścienie Białeckiego zastosowane jako wypełnienie złoża

Wypełnienie stanowiło około 10 % objętości złoża. Złoże beztlenowe zastosowane w doświadczeniach stanowiła rura PCV o średnicy wewnętrznej 0,07 m, wysokości 0,7 m, szczelnie zamknięta z dołu i z góry pokrywami zaopatrzonymi w króćce umożliwiające wprowadzanie i odprowadzanie ścieków.

Podczas prowadzenia procesu złoże biologiczne umieszczono w szafie termostatycznej (fot.3), w której temperatura utrzymywała się na stałym poziomie  $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Dzięki temu procesy na złożu zachodziły w stałych warunkach termicznych.

Ogrzewanie złożeń realizowano za pomocą grzałki i wentylatora umieszczonego we wnętrzu obudowy. Dodatkowo w celu zapewnienia stabilności temperatury zamontowano we wnętrzu szafy czujnik i regulator do automatycznej kontroli temperatury.



Fot. 3. Szafa termostatyczna ze złożem

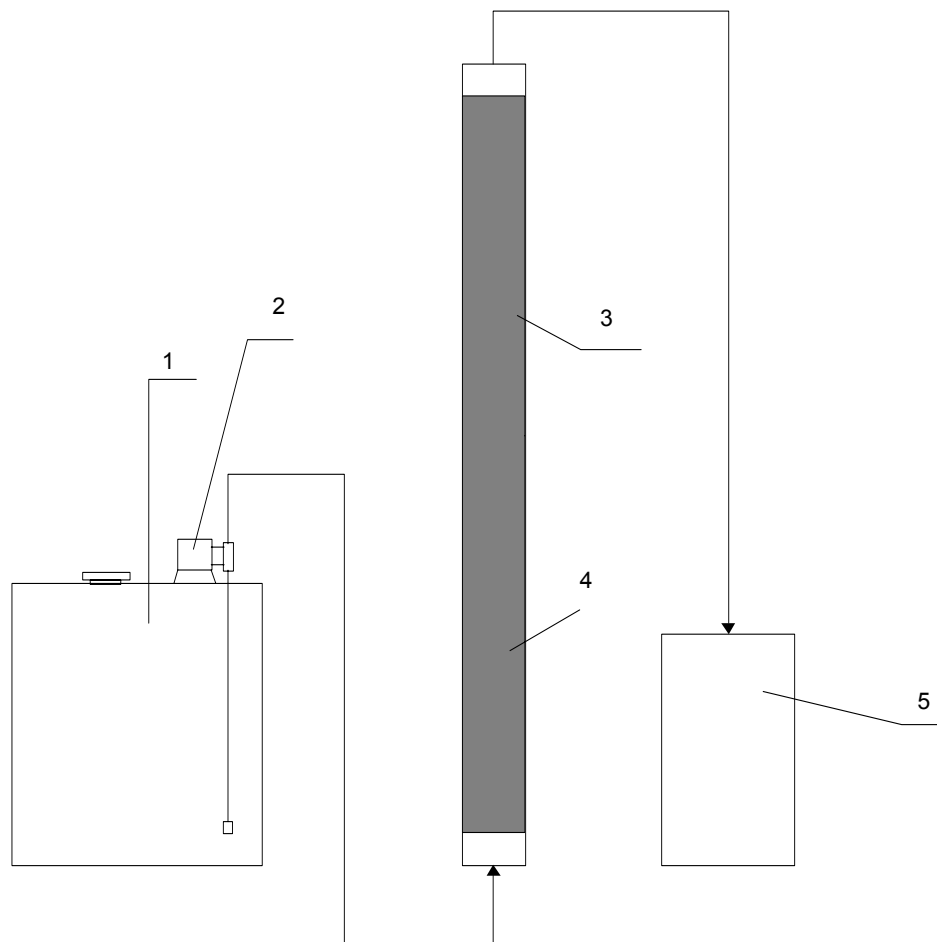
Ścieki doprowadzono do złoża beztlenowego od dołu za pomocą stacji dozowania, składającej się z pompy perystaltycznej (fot.4) o ustalonym stałym przepływie  $0.022 \text{ dm}^3/\text{h}$  oraz zbiornika o objętości 5 l.



Fot. 4. Pompa dozująca (perystaltyczna) i zbiornik na ścieki

Odływ ze złoża był grawitacyjny do zbiornika odbierającego. Zastosowano 5 - cio dobowy czas zatrzymania ścieków i obciążenie hydrauliczne na poziomie  $0,011 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ . Proces prowadzono w sześciu etapach, różniących się warunkami potencjału redoks (ORP) stosując ścieki rzeczywiste pochodzące z zakładów tłuszczowych.

Ścieki dowożono dwa razy w tygodniu. Schemat laboratoryjnej instalacji badawczej, w tym złoża biologicznego przedstawiono na rys. 9, a rzeczywisty wygląd na fot.5.



1. Zbiornik 10 l
2. Pompa dozująca
3. Złoże biologiczne z wypełnieniem
4. Wypełnienie - pierścienie Białeckiego o średnicy 25 mm (1/2 wielkości)
5. Zbiornik odbierający 5 l

Rys. 9. Schemat instalacji badawczej laboratoryjnej



Fot. 5. Biologiczne złoże beztlenowe

W trakcie prowadzenia procesu beztlenowego wykonywano codziennie (oprócz dni wolnych od pracy) analizy fizyczne oraz dwa razy w tygodniu analizy chemiczne ścieków dopływających i odpływających ze złoża w celu kontroli przebiegu procesów. Analizy fizyczne obejmowały: temperaturę otoczenia, odczyn pH, potencjał oksydacyjno – redukcyjny (ORP), przewodnictwo. Natomiast zakres analiz chemicznych obejmował: fosforany, fosfor ogólny, siarczany, siarczki, chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT). Próby do wyżej wymienionych analiz były sączone. Dodatkowo przeprowadzono analizę mikrobiologiczną osadu beztlenowego.

#### **7.6. Metodyka oznaczeń i stosowane urządzenia**

Zakres analiz chemicznych obejmował:

- fosforany i fosfor ogólny metodą spektrofotometryczną z molibdenianem amonu zgodnie z Polską Normą PN – EN 1189 maj 2000

- siarczany oznaczano spektrofotometrycznie wykorzystując spektrofotometr HACH DR /4000 zgodnie z metodą polegającą na wytracaniu jonów siarczanowych w postaci koloidalnej zawiesiny siarczanu baru
- siarczki oznaczano metodą jodometryczną według Standard Methods for the Examination of Water i Wastewater, (Edycja – Eaton in. ,1995)
- związków organicznych ChZT metodą dwuchromianową zgodnie z Polską Normą PN – 74 /C- 04578/03
- resztkowego H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> metodą jodometryczną

Założono, że z różnicy pomiędzy wartościami oznaczonego fosforu ogólnego i ortofosforanów otrzyma się zawartość fosforu organicznego.

Zarówno odczynu pH jak i potencjał oksydacyjno – redukcyjny mierzono za pomocą laboratoryjnego pehametru inolab pH Level 2 firmy WTW wyposażonego w elektrodę Sen Tix 41 dla pomiarów odczynu oraz elektrodę kombinowaną redoks typ Sen Tix ORP dla pomiarów ORP.

Pomiary przewodnictwa wykonano przy pomocy konduktometra laboratoryjnego inolab Cond Level 2 firmy WTW z elektrodą konduktometryczną model Tetra Con 325.

Dodatkowo wykorzystywano następujące urządzenia:

- mieszadło wolnoobrotowe JLT6 w procesach chemicznego strącania i utleniania
- pompa perystaltyczna do dozowania ścieków na złoża biologiczne beztlenowe
- mikroskop jasnego pola – Nikon Alphaphot – 2 YS wyposażonego w kamerę Panasonic GP-KR 222 oraz programu do komputerowej obróbki obrazu *Lucia-ScMeas* Version 4.51 do obserwacji mikroskopowych osadu ze złoża beztlenowego
- spektrofotometr HACH/DR 4000 do wykonania analiz w oparciu o metodykę HACH
- do mineralizacji próbek w celu oznaczania fosforu ogólnego wykorzystywano:
  - mineralizator typu „Tecator” z płaszczem grzewczym o regulowanej temperaturze z systemem odciągania par z nad układu – mineralizacja przy użyciu kwasu zotowego i siarkowego
  - mineralizator mikrofalowy Minotavr 1 firmy Lumex Ltd. – mineralizacja pod ciśnieniem 8 atm w obecności kwasu azotowego i nadtlenu wodoru.

## 8. Wyniki badań

W pracy zawarte są trzy wątki tematyczne:

1. możliwość usunięcia ortofosforanów i fosforu organicznego w procesie strącania wapnem
2. możliwość usunięcia fosforu organicznego w wyniku destrukcji w procesie utleniania chemicznego związków organicznych zawierających fosfor
3. możliwość równoczesnego rozkładu organicznych związków celem usunięcia fosforu organicznego oraz usuwania siarczanów poprzez redukcje w warunkach beztlenowych.

### 8.1. Usuwanie fosforanów w procesie strącania przy pomocy wapna

Usuwanie ortofosforanów ze ścieków jest stosunkowo łatwe. Mechanizm strącania ortofosforanów z udziałem wapna opisano szeroko w rozdziale 4.1.

Początkowe badania wytrącania ortofosforanów ze ścieków przemysłowych przeprowadzono przy pomocy wapna dozowanego w postaci 20% mleka wapiennego w następujących dawkach 1, 2, 3, 5, 10 g/dm<sup>3</sup>. Głównie zajęto się analizą zawartości ortofosforanów, odczynu. Uzyskane rezultaty przedstawiono w tabeli. 7.

Tabela 7. Efekty oczyszczania ścieków przemysłowych

Oznaczenia	Jednostka	Ścieki przemysłowe	Dawki dodawanego wapna				
			1 [g/dm <sup>3</sup> ]	2 [g/dm <sup>3</sup> ]	3 [g/dm <sup>3</sup> ]	5 [g/dm <sup>3</sup> ]	10 [g/dm <sup>3</sup> ]
Odczyn		7,09	11,60	12,07	12,15	12,20	12,38
Temp.	°C	22	22	22	22	22	22
Fosforany	mg PO <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>	116	1,01	0,82	0,64	0,38	0,16

Dodatek wapna spowodował znaczne zmniejszenie zawartości ortofosforanów (prawie całkowite usunięcie - zawartość kształtowała się na poziomie od 0,16 do 1,01 mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>, w zależności od stosowanych dawek). Już dla dawki wapna w ilości 1g/dm<sup>3</sup> uzyskano stężenie ortofosforanów ok. 1 mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>. Ścieki użyte do badań cechowały się stosunkowo niską zawartością ortofosforanów na poziomie 116 mg

$\text{PO}_4/\text{dm}^3$ . Dlatego też zdecydowano na wykonanie kolejnych badań dla ścieków o większym ładunku ortofosforanów.

Proces strącania ortofosforanów w ściekach o początkowej jej zawartości równej  $392 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$  przeprowadzono za pomocą wapna dodawanego w dawkach jak w badaniach opisanych powyżej (oprócz dawki  $10 \text{ g}/\text{dm}^3$ ) czyli: 1, 2, 3, 5  $\text{g}/\text{dm}^3$ . Oprócz analizy zawartości ortofosforanów, dodatkowo dla dawki wapna w ilości 2  $\text{g}/\text{dm}^3$  przeprowadzono badania zawartości siarczanów i ChZT. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 8.

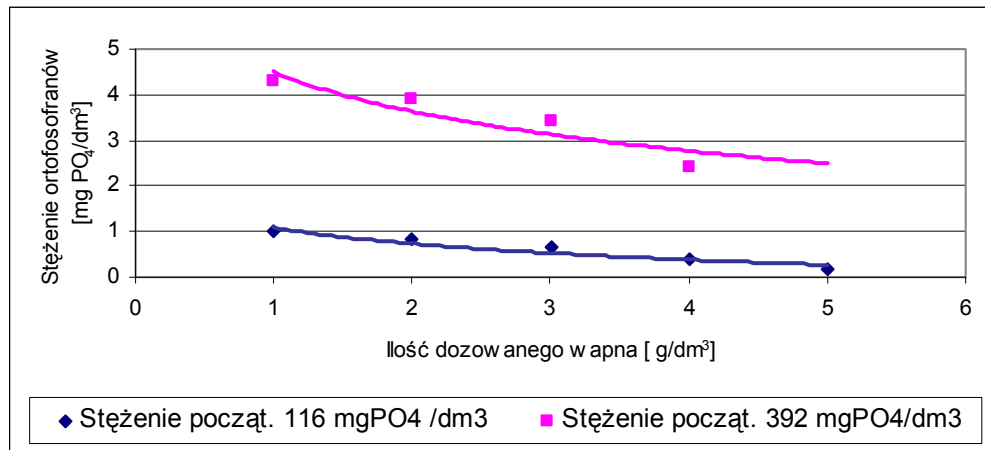
Tabela 8. Efekty oczyszczania ścieków przemysłowych

Oznaczenia	Jednostka	Ścieki przemysłowe	Dawki dodawanego wapna			
			1 [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ]	2 [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ]	3 [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ]	5 [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ]
Odczyn		6,42	11,55	11,89	12,13	12,20
Temp.	$^{\circ}\text{C}$	34,0	28,6	28,8	25,7	26,6
Fosforany	$\text{mgPO}_4/\text{dm}^3$	392	4,3	3,91	3,42	2,4
ChZT	$\text{mgO}_2/\text{dm}^3$	2840		1320		

Dodatek wapna spowodował znaczne, ale niecałkowite usunięcie ortofosforanów (zawartość kształtowała się na poziomie od 2,4 do  $4,3 \text{ mgPO}_4/\text{dm}^3$ , w zależności od stosowanych dawek) oraz zmniejszenie zawartości związków organicznych określonych jako ChZT z wartości 2840 do  $1320 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$  (ponad 50%). Duży wpływ na stopień usunięcia zawartości ortofosforanów miała ilość dodawanego wapna - im większa dawka, tym lepsze rezultaty obniżenia zawartości ortofosforanów.

We wstępnych badaniach stwierdzono, że na wytrącanie fosforanów ze ścieków ogólnych ma wpływ odczyn pH, w jakim zachodzi proces wytrącania ortofosforanów, którego wartość uzależniona jest od ilości zadozowanego wapna (dla większej dawki wapna uzyskano lepsze rezultaty obniżania zawartości fosforanów) oraz początkowe stężenie ortofosforanów w ściekach badanych (rys. 10).





Rys. 10. Zależność stężenia fosforanów pozostałego od dawki wapna

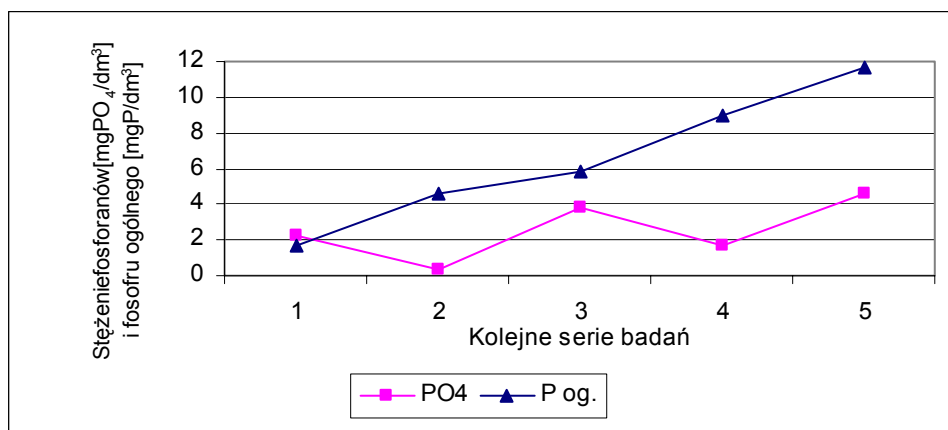
W celu określenia skuteczności procesu wytrącania fosforanów przy pomocy wapna dozowanego w ilości tylko 2 g/dm<sup>3</sup> dodatkowo przeprowadzono szereg badań. Badania te potwierdziły dużą efektywność usuwania ortofosforanów, bowiem uzyskano zmniejszenie zawartości ortofosforanów od 98 do 99 %. Uzyskane wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w tabeli 9, a na rys. 11 wartości stężeń ortofosforanów i fosforu ogólnego w ściekach po procesie strącania wapnem w ilości 2 g/dm<sup>3</sup>. Również w realizowanych badaniach zaobserwowano zwiększone stężenie fosforanów w ściekach po procesie wytrącania w zakresie od 3,8 do 4,6 mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> dla ścieków bardziej obciążonych tymi związkami na poziomie od 210 do 486 mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>, chociaż skuteczność usuwania ortofosforanów wyniosła 98% i powyżej.

Tabela 9. Efekty oczyszczania ścieków przemysłowych – dawka wapna 2 [g/dm<sup>3</sup>]

L.p.	pH początk.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]	pH końc.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]	P- PO <sub>4</sub> [mg/dm <sup>3</sup> ]	P [mg/dm <sup>3</sup> ]	Efekt. PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [%]	P org. [mg/dm <sup>3</sup> ]
Śc. przem. I	6,78	195,8	12,02	2,2	0,7	1,72	99	1,0
Śc. przem. II	6,79	123,0	12,02	0,3	0,1	4,59	100	4,5
Śc. przem. III	6,95	210,0	12,10	3,8	1,2	5,80	98	4,6
Śc. przem. IV	6,81	189,7	11,99	1,6	0,6	8,99	99	8,4
Śc. przem. V	4,20	486,9	12,07	4,6	1,5	11,64	99	10,1



Jednocześnie na podstawie przeprowadzonych dodatkowych analiz zawartości fosforu ogólnego stwierdzono podwyższone stężenia fosforu ogólnego pomimo wysokiej skuteczności usuwania fosforanów (bliskiej 100%) w ściekach po zadozowaniu wapna. Dozowane mleko wapienne przyczyniło się jedynie do usuwania ortofosforanów, bowiem stosunkowo duża zawartość fosforu ogólnego pozostała w ściekach.



Rys. 11. Stężenie ortofosforanów i fosforu ogólnego w ściekach po zadozowaniu wapna w ilości 2 g/dm<sup>3</sup>

Dotychczasowe badania prowadzono dla wartości odczynu pH powyżej 11,5, a wytrącanie ortofosforanów w ściekach następuje już przy pH 9,5 – 10,0, lecz najwyższy stopień usunięcia ortofosforanów możliwy jest w przedziale pH 11,0 – 11,5, dlatego też kolejne badania prowadzono dla następujących wartości odczynu pH 9,5, 10,5 i 11,5 w celu sprawdzenia efektywności usuwania ortofosforanów dla wyżej wymienionych wartości odczynu pH oraz określenia optymalnych warunków (optymalnego odczynu pH, optymalnej dawki wapna) prowadzenia procesu wytrącania. Określenie optymalnych warunków pozwoli na wyznaczenie koniecznej dawki dozowanego wapna do efektywnego usunięcia ortofosforanów.

Opisane poniżej badania dotyczyły wpływu ilości wapna dozowanego w postaci stałej, a zarazem odczynu pH na efekt wytrącania fosforanów ze ścieków surowych. Przeprowadzono trzy próby doświadczalne możliwości usuwania fosforanów przy następujących wartościach odczynu pH 9,5, 10,5 i 11,5. Podczas badań analizowano stężenie fosforanów i odczyn pH. Otrzymane wyniki zostały zamieszczone w poniższej tabeli 10, a na jej podstawie zostały stworzone wykresy (rys.12, 13, 14).

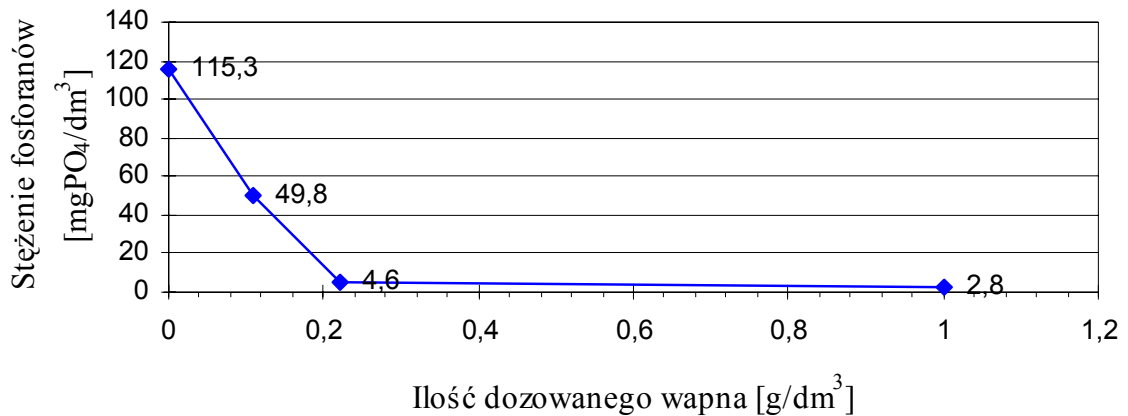
Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że stężenie nieusuniętych fosforanów zbliża się do wartości równej 2 mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> wraz ze wzrostem dawki wapna. Uzyskane efekty usuwania fosforanów w poszczególnych seriach badawczych różniły się między sobą. Na przykład przy dozowaniu wapna do wartości pH rzędu 9,5 otrzymano dużą rozbieżność wartości fosforanów od 49,8 do 15,85 mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>. Spowodowane to mogło być m.in. różnymi wartościami początkowego odczynu pH wszystkich serii, którego zakres wynosił od 6,39 do 7,46 i różnymi wartościami początkowymi stężenia fosforanów. Potrzebna, więc była różna dawka wapna aby osiągnąć pożądany zakres pH.

Tabela 10. Efekty oczyszczania ścieków przemysłowych

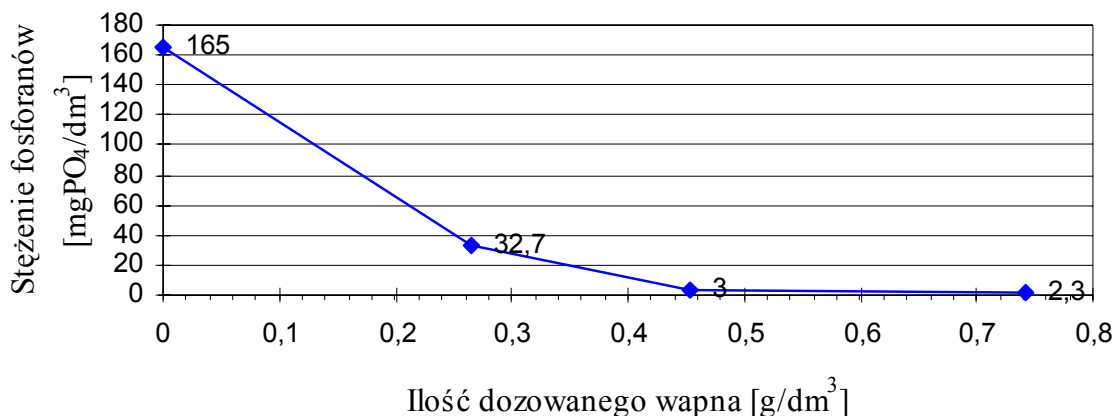
	T [°C]	pH początk.	Dawka wapna [g/dm <sup>3</sup> ]	pH końcowe	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]
SERIA I					
śc. przem.	31	7,46	-	7,46	115,3
pH= 9,5	30	7,46	0,11	9,46	49,8
pH= 10,5	29	7,46	0,22	10,45	4,6
pH= 11,5	28	7,46	1,00	11,65	2,8
SERIA II					
śc. przem.	32	6,62	-	6,62	165,0
pH = 9,5	32	6,60	0,26	9,48	32,7
pH = 10,5	31	6,63	0,45	10,49	3,0
pH = 11,5	31	6,65	0,74	11,46	2,3
SERIA III					
śc. przem.	26	6,39	-	6,39	159,1
pH = 9,5	26	6,50	0,31	9,67	15,8
pH = 10,5	26	6,35	0,42	10,54	3,2
pH = 11,5	26	6,40	0,81	11,45	2,2

Przy pH równym 10,5 serie II i III przebiegały podobnie. Zadozowano podobną dawkę wapna i uzyskano zawartość fosforanów na podobnym poziomie. Może, dlatego, że ich początkowa zawartość oraz pH ścieków surowych były mniej więcej zbliżone do siebie i ta sama dawka wapna spowodowała, że taka sama ilość fosforanów wytrącała się. W serii I zużyto o połowę mniej wapna do strącenia fosforanów niż w serii II i III. W serii tej początkowe wartości pH były wyższe od poprzednich, a zawartość ortofosforanów niższa. Potrzebna była mniejsza dawka wapna, aby uzyskać pożądane pH, a ilość zadozowana była wystarczająca do efektywnego wytrącenia ortofosforanów.

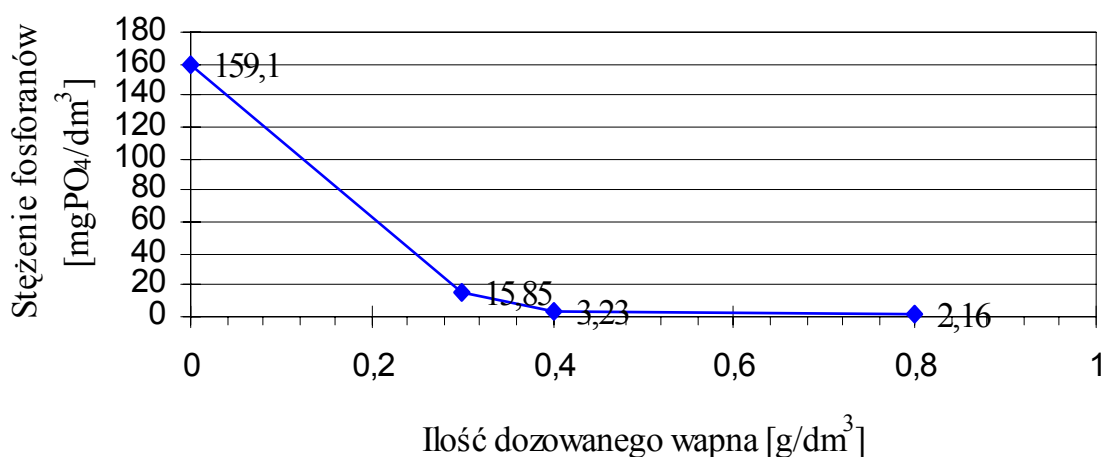
Przy pH na poziomie 11,5 wszystkie trzy serie przebiegły podobnie. Zadozowano podobną dawkę wapna i otrzymano w ten sposób fosforany na poziomie od 2,2 do 2,8 mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>. Jednakże na podstawie wykresu pierwszej serii można stwierdzić, że dawka jednego grama wapna nie była konieczna do otrzymania niewielkiej ilości fosforanów w próbce, była ona tylko konieczna do podwyższenia pH do 11,5. Ponieważ prawie wszystkie fosforany wytrącone zostały wapnem przy pH równym 10,5, niemożliwe było uzyskanie niższych wartości przy pH 11,5. Nie wydaje się to jednak dziwne, kiedy porówna się wszystkie badane serie. Zauważyć można, że do osiągnięcia pożądanego pH potrzebna była we wszystkich przypadkach prawie identyczna ilość wapna. Widać również wyraźnie, że zmiana wartości pH z 10,5 na 11,5 nie powodowała większych zmian w zawartości pozostałych fosforanów w próbach. Wnioskować na tej podstawie można, że podwyższenie odczynu pH do 11,5 nie było konieczne, bo zadowalające efekty wytrącania fosforanu wapnia uzyskano już przy wartości pH równej 10,5.



Rys. 12. Zależność stężenia fosforanów od dawki wapna – seria I



Rys. 13. Zależność stężenia fosforanów od dawki wapna – seria II

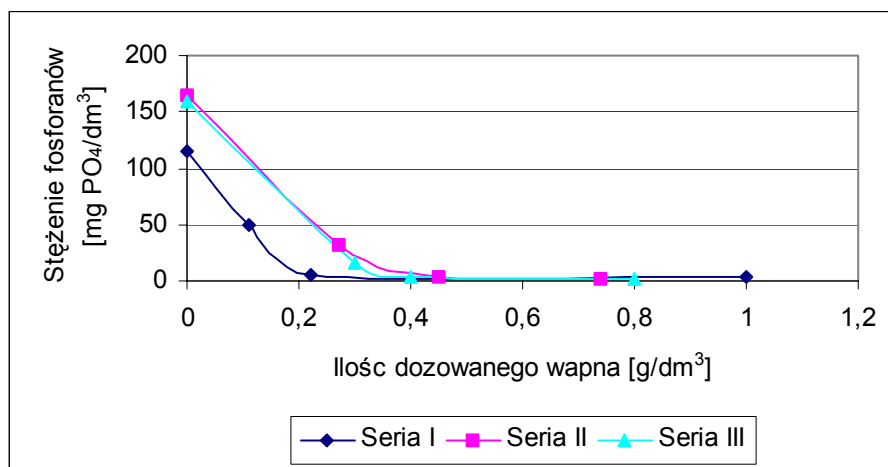


Rys. 14. Zależność stężenia fosforanów od dawki wapna – seria III

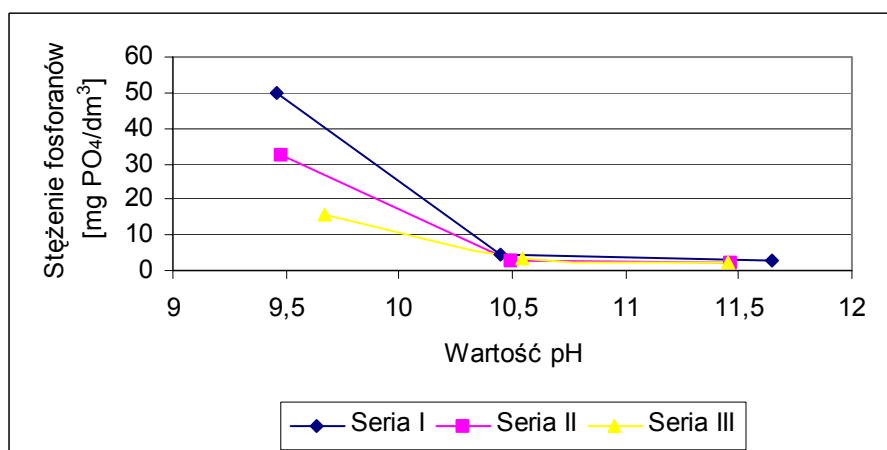
Podsumowując wyniki badań można stwierdzić, że w procesie strącania wapnem otrzymano zadowalające rezultaty usunięcia fosforanów ze ścieków, a dawka wapna była ustalona na podstawie pH ścieków. Analizując wyniki po dozowaniu wapna w poszczególnych seriach badawczych można stwierdzić, że procent usunięcia ortofosforanów wynosił odpowiednio: 97,6%, 98,6% i również 98,6%.

Dla ścieków przemysłowych o zawartości ortofosforanów na poziomie poniżej 200 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/dm<sup>3</sup> zadozowanie wapna w ilości 0,4 g/dm<sup>3</sup>, co oznacza do wartości

odczynu pH równym 10,5 wystarcza do efektywnego usunięcia ortofosforanów ze ścieków (rys. 15, 16).



Rys. 15. Zależność stężenia fosforanów od dawki wapna – ścieki mało obciążone



Rys. 16. Zależność stężenia fosforanów od wartości odczynu pH - ścieki mało obciążone

Ponieważ analizowane ścieki w wyżej opisanych badaniach cechowały się stosunkowo niskimi zawartościami fosforanów, dlatego też zdecydowano się na wykonanie dodatkowych badań dla ścieków przemysłowych o większej zawartości ortofosforanów w zakresie od 140 do 306 mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>. Wykonano trzy serie badawcze dozując wapno w postaci stałej do ścieków przemysłowych. Celem tych badań było sprawdzenie efektywności usuwania fosforanów tylko dla wartości odczynu pH rzędu

10,5. Podczas procesu wytrącania osiągnięto zawartość ortofosforanów w ściekach oczyszczonych na poziomie od 2,70 do 5,38 mg/dm<sup>3</sup>, a fosforu ogólnego od 0,99 do 2,6 mg/dm<sup>3</sup>. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Efekty oczyszczania ścieków ogólnych

	T [°C]	pH począt.	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]	Dawka wapna [g/dm <sup>3</sup> ]	pH końcowe	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]	P [mg/dm <sup>3</sup> ]
Śc. przem. I	30	6,54	306	2,5	10,70	4,98	-
Śc. przem. II	25	5,91	253	4,0	10,67	5,38	2,6
Śc. przem. III	29	5,48	140	1,5	10,53	2,70	0,9

Na podstawie uzyskanych rezultatów stwierdzono, że efektywny proces wytrącania ortofosforanów przy zachowaniu wartości odczynu pH na poziomie 10,5 ma zastosowanie tylko dla ścieków o zawartości ortofosforanów do ok. 200 mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>. Przy większym stężeniu ortofosforanów należałoby stosować duże dawki dozowanego wapna celem uzyskania wartości odczynu pH na poziomie powyżej 10,5, zapewniającego efektywne usunięcie ortofosforanów.

Przeprowadzono kolejne sześć serii badawczych dla ścieków o stężeniu ortofosforanów ok. 1000 mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>. Badania prowadzono w zakresie odczynu pH od 9,5 do 12 wykorzystując 15 % roztwór mleka wapiennego. Uzyskane efekty badań przedstawiono poniżej w tabeli 12.

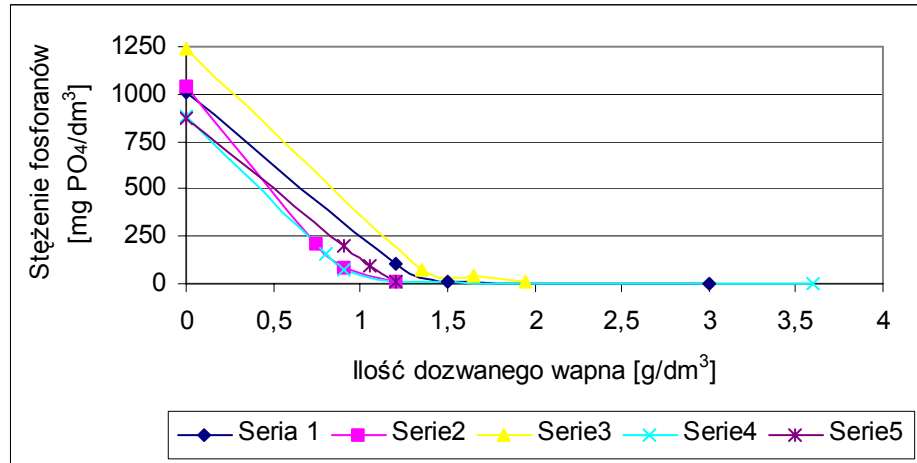
Tabela 12. Efekty oczyszczania ścieków przemysłowych

	T °C	pH począt.	Dawka wapna ml/dm <sup>3</sup>   g/dm <sup>3</sup>		pH końc.	PO <sub>4</sub> mg/dm <sup>3</sup>	P og. mg/dm <sup>3</sup>	P org. mg/dm <sup>3</sup>
<b>Seria I</b>								
Ścieki przem. I	39	5,64	-	-	5,64	1011		
pH – 9,5	37	5,64	8	1,2	9,62	109		
pH – 10,5	38	5,64	10	1,5	10,74	21		
pH – 11,5	37	5,64	20	3,0	11,65	4		
<b>Seria II</b>								
Ścieki przem. II	30	6,73	-	-	6,73	1045		
pH – 9,5	29	6,73	5	0,8	9,50	205	70,5	3,7
pH – 10,5	29	6,73	6	0,9	10,84	88	32,1	3,3
pH – 11,5	28	6,73	8	1,2	11,51	10	6,5	3,1
<b>Seria III</b>								
Ścieki przem. III	29	5,68	-	-	5,68	1235		
pH – 9,5	28	5,68	9	1,35	9,63	70	53,3	30,4
pH – 10,5	28	5,68	11	1,65	10,65	40	45,8	32,6
pH – 11,5	27	5,68	13	1,95	11,50	13	38,1	33,8
<b>Seria IV</b>								
Ścieki przem. IV	26	6,16	-	-	6,16	886		
pH – 9,5	24	6,16	5	0,8	9,49	162	57,0	4,2
pH – 10,5	24	6,16	6	0,9	10,47	74	28,2	3,9
pH – 11,5	24	6,16	8	1,2	11,49	5	5,2	3,4
pH – 12,0	24	6,16	24	3,6	11,99	4	4,3	3,1
<b>Seria V</b>								
Ścieki przem. V	22	5,95	-	-	5,95	868	294,2	11,2
pH – 9,5	22	5,95	6	0,9	9,50	200	76,0	10,5
pH – 10,5	22	5,95	7	1,0	10,54	97	42,5	10,8
pH – 11,5	22	5,95	8	1,2	11,60	6	12,7	10,6

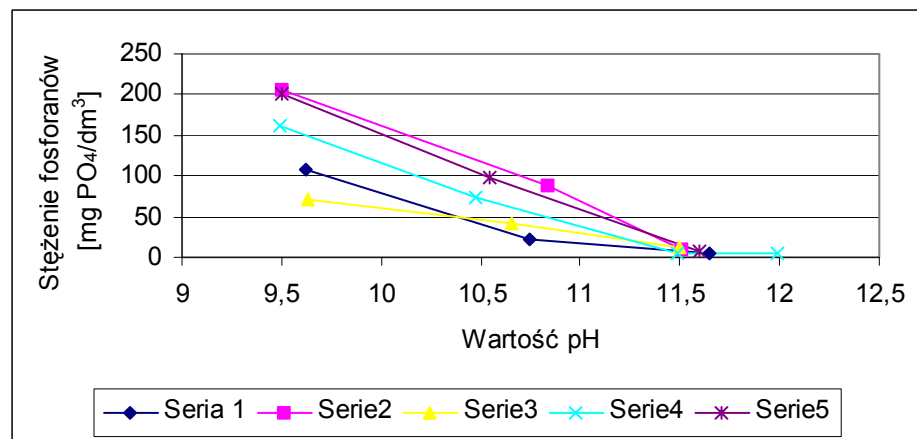
Ogólnie można stwierdzić, że ścieki analizowane cechuje różnorodność i niepowtarzalność badanych parametrów, w szczególności fosforanów (stężenie fosforanów od 868 do 1235 mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>). Można przypuszczać, że osiągnięte efekty oczyszczenia ścieków przemysłowych zależne są od rodzaju ścieków i nie tylko od zawartości ortofosforanów, ale również obciążenia ścieków ładunkiem innych zanieczyszczeń, np. związkami organicznymi zawierające fosfor. O obciążeniu ścieków związkami organicznymi świadczy nie tylko wartości ChZT, ale także duża zawartość fosforu organicznego nawet na poziomie ok. 30 mg P/dm<sup>3</sup> (tabela 12, seria III).

Dla ścieków mocno obciążonych ortofosforanami średnio 1000 mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> - wartość pH rzędu 10,5 jest niewystarczająca do efektywnego usunięcia ortofosforanów. Konieczne jest zwiększenie dawki wapna, do co najmniej 2g/dm<sup>3</sup>, co związane jest z

podniesieniem odczynu pH do wartości 11,5 - 12 (rys.17, 18). Proces wytrącania prowadzony dla takich wartości pH zapewnił wysoką efektywność usuwania ortofosforanów.



Rys. 17. Zależność stężenia fosforanów od dawki wapna dla kilku serii badawczych - ścieki mocno obciążone

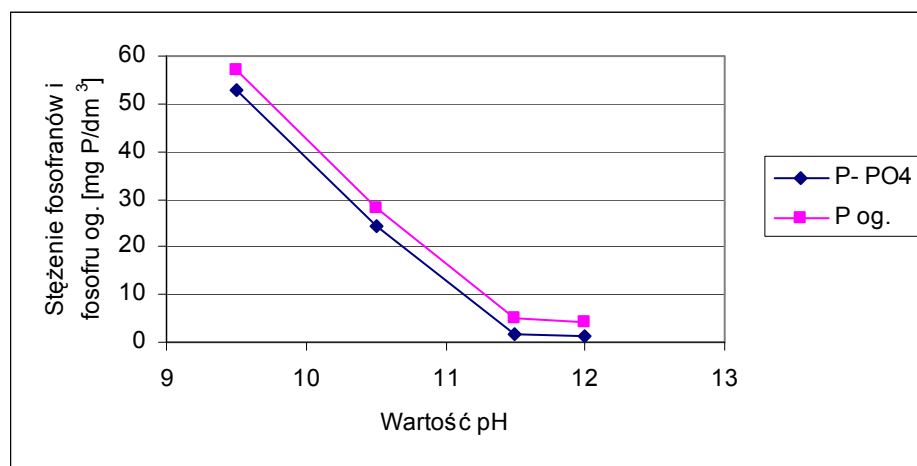


Rys. 18. Zależność stężenia fosforanów od wartości odczynu pH dla kilku serii badawczych - ścieki mocno obciążone

Z przeprowadzonych badań wynika, że im większe stężenie ortofosforanów w ściekach oczyszczanych tym efektywność usuwania ortofosforanów maleje dla takich samych warunków prowadzenia procesu strącania (odczyn pH). Aby uzyskać zadowalające efekty oczyszczania ścieków przemysłowych w procesie wytrącania



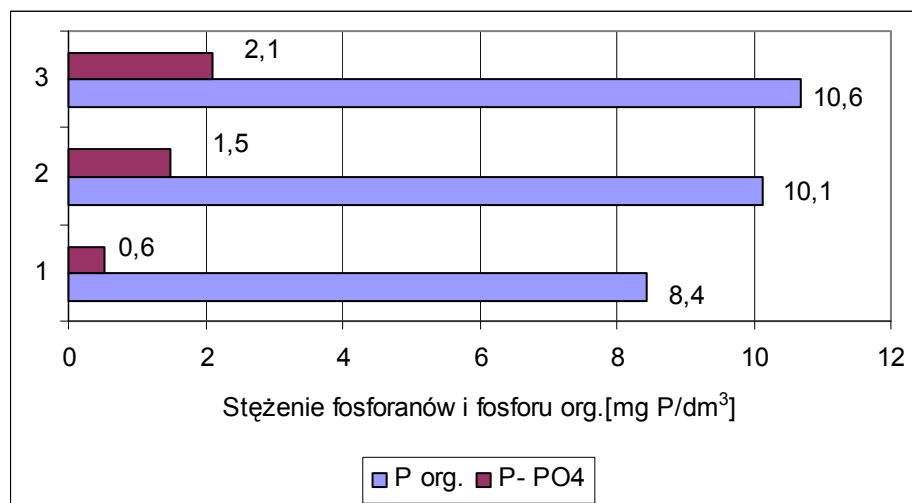
ortofosforanów przy pomocy wapna należałoby zwiększyć dawkę dozowanego wapna. Zwiększenie ilości dozowanego wapna wiąże się z podwyższeniem odczynu pH oczyszczanych ścieków. Dla ścieków o zawartości fosforanów ok.  $1000 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$  optymalne pH na podstawie badań wyniosło ok. 11,5 - 12, bowiem dla takiej wartości pH uzyskano znaczne usunięcie zawartości ortofosforanów i fosforu ogólnego (rys. 19).



Rys. 19. Zależność stężenia ortofosforanów i fosforu ogólnego od wartości odczynu pH  
- seria IV

Ilość pozostałego fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych przy takim odczynie pH wynosiła ok.  $4 \text{ mg P}/\text{dm}^3$  (seria IV). Równocześnie można zauważyć, że podwyższenie odczynu z 11,5 na 12 w niewielkim stopniu spowodowało obniżenie zawartości fosforu ogólnego.

Uzyskując zadowalające efekty usuwania fosforanów, w ściekach zwykle pozostaje stosunkowa znaczna zawartość fosforu organicznego. Biorąc pod uwagę przeprowadzone badania wytrącania fosforanów przykładowo na kilku wybranych wartościach pokazano porównanie stężenia fosforanów i fosforu organicznego (rys. 20) uzyskane w badaniach dla odczynu pH na poziomie 11,5 (tab. 12) oraz 12 (tab.9).



Rys. 20. Stężenie fosforanów i fosforu organicznego w ściekach po dodatku wapna

Zatem zadowalające usunięcie fosforu ogólnego (organicznego) nie jest możliwe wyłącznie w procesie chemicznego strącania. W procesie tym jedynie fosforany zostają skutecznie usunięte. Efektywność procesu zależy jednak od warunków w jakich prowadzony jest proces (wartość pH) oraz obciążenia ścieków związkami fosforu. Wraz ze wzrostem wartości odczynu pH uzyskuje się coraz mniejsze wartości ortofosforanów w ściekach, a zawartość fosforu organicznego ulega nieznacznemu obniżeniu (tab.12. seria V). Zachodzi, więc konieczność rozkładu związków organicznych, celem uwolnienia fosforu w postaci prostych fosforanów z tych związków. Dlatego też podjęto kolejne badania nad możliwością utlenienia związków organicznych zawierający fosfor.

## 8.2. Usuwanie fosforu ogólnego w procesach chemicznego utleniania

Chemiczne procesy utleniania mają na celu utlenienie i rozłożenie substancji nieulegających biodegradacji. Zdolność, mechanizm oraz możliwości chemicznego utleniania związków trudno usuwalnych opisano w rozdziale 5.1.

Wpływ procesu utleniania chemicznego na destrukcję związków organicznych fosforu - fosfolipidów obecnych w ściekach badanych przeprowadzono przy zastosowaniu PIX'u dla szerokiego zakresu odczynu pH od 3 do 8. Dodatkowo w próbach eksperymentalnych wykonano badania z udziałem mieszaniny soli żelaza II

(siarczazan IV) i nadtlenu wodoru (odczynnika Fenton'a) dozowanych w różnych proporcjach Fe : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1: 3 i 1: 2).

Ocenę procesu utleniania organicznych związków fosforu wykonano w oparciu o analizę zmian stężeń związków fosforu, głównie fosforu organicznego oraz związków organicznych określonych jako ChZT, występujących w ściekach po procesie sedymentacji (wytrącania ortofosforanów wapnem) oraz w ściekach oczyszczonych, to jest po procesie utleniania chemicznego.

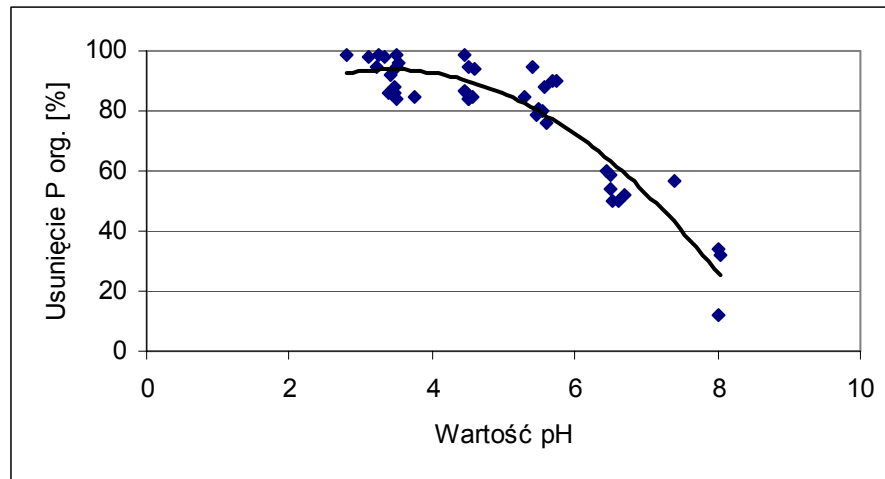
Początkowo wykonane badania dotyczyły wpływu dodatku PIX'u dozowanego do wartości odczynu pH od 3 do 8 na efekt usuwania fosforu ogólnego (organicznego) ze ścieków po procesie sedymentacji. Przeprowadzone doświadczenia pozwoliły na określenie możliwości obniżenia stężenia związków fosforu oraz substancji organicznych wskutek ich utlenienia dla powyższych zakresów odczynu pH.

Poszczególne badania różniły się uzyskiwanymi efektami obniżania zawartości fosforu organicznego czy ChZT wynikającymi z jakości ścieków poddanym procesowi utleniania, głównie ze względu na zawartość fosforu ogólnego (organicznego) czy obciążenie związkami organicznymi określonymi jako ChZT oraz początkową wartością odczynu pH zależną od warunków prowadzenia procesu strącania ortofosforanów wapnem.

Zadobowanie PIX'u do ścieków spowodowało zmiany parametrów fizycznych (pH, ORP) i chemicznych ścieków - zawartości związków fosforu (ortofosforany, fosfor ogólny i organiczny) i związków organicznych określonych jako ChZT.

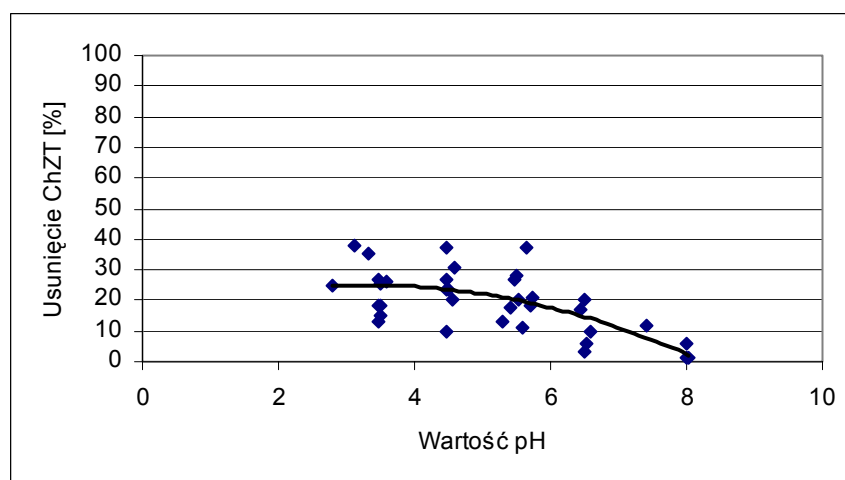
Wraz z obniżeniem się wartości odczynu pH z wartości 8, poprzez 6,5 5,5 4,5 do 3 w wyniku zadobowania odpowiednich dawek PIX'u, zapewniających powyższe wartości pH zaobserwowano zmniejszenie zawartości fosforu organicznego w ściekach. Zmiany zawartości fosforu organicznego w ściekach wyrażone efektywnością usuwania fosforu organicznego w zależności od wartości odczynu pH po dodatku PIX'u dla wszystkich wykonanych prób przedstawiono na rys. 21.

Dla wartości odczynu pH równego 8 uzyskano zmniejszenie zawartości fosforu organicznego do 30 %. W badaniach prowadzonych dla niższych wartości odczynu pH rzędu 6,5 i 5,5 uzyskano odpowiednio ponad 50 % i 80 % usunięcie fosforu organicznego. Obniżając wartość odczynu pH do 3 efektywność usuwania fosforu organicznego wzrosła powyżej poziomu 80 %. Zatem uzyskane efekty usunięcia fosforu organicznego były tym większe im niższa wartość odczynu pH.



Rys. 21. Wartości efektywności usuwania fosforu organicznego w zależności od wartości odczynu pH wskutek zadozowania PIX'u

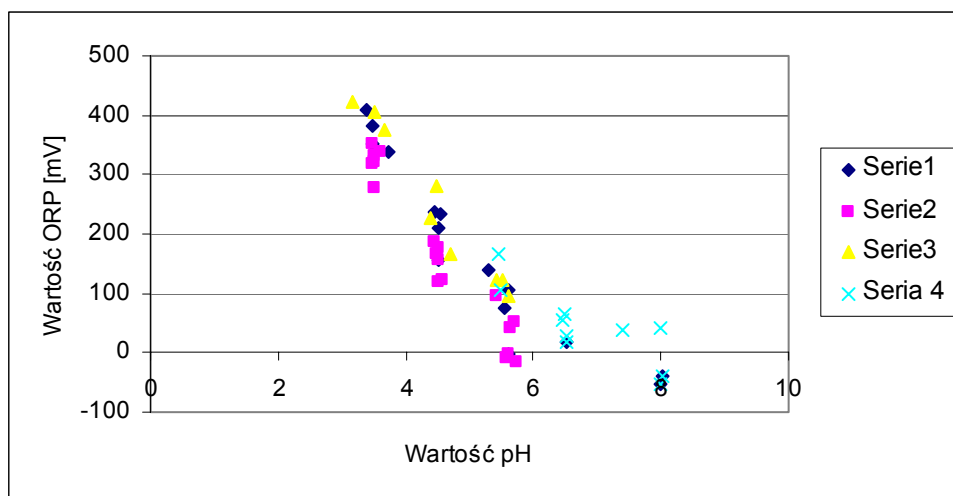
Natomiast zmieniające się warunki ze względu na wartości odczynu pH wynikające z ilości zadozowanego PIX'u nie wpłynęły w znaczący sposób na ilość usuniętych związków organicznych. Wprawdzie dla przeprowadzonych powyższych badań uzyskano obniżenie ChZT do wartości ok. 40 %. Jednak ze względu na uzyskanie zróżnicowanych wartości efektywności usuwania CHZT w zależności od wartości odczynu pH trudno było określić ścisłą korelację. Jedynie można wyróżnić tendencję wzrostową zachodzących zmian spadku ChZT w zależności od coraz mniejszych wartości odczynu pH. Wartości efektywności usuwania ChZT w zależności od wartości odczynu pH przedstawiono poniżej na rys. 22.



Rys. 22. Wartości efektywności usuwania ChZT w zależności od wartości odczynu pH wskutek zadozowania PIX'u

Jedną z przyczyn uzyskania tak niskich efektów usuwania ChZT (do 40 %) w porównaniu z efektami otrzymanymi dla fosforu organicznego (blisko 100 %) było zapewne niepełne utlenienie. Efekt utlenienia ograniczył się jedynie do redukcji do prostych (mniej złożonych) związków organicznych, które jednak także mierzone są jako ChZT.

W badaniach prowadzonych z zastosowaniem PIX'u dodatkowo mierzono w ściekach zmiany wartości potencjału redoks (ORP). Otrzymane wartości ORP ścieków uzależnione były od wartości odczynu pH uzyskiwanej po zadozowaniu określonych dawek PIX'u, a zależność tę przedstawiono na kolejnym rys. 23.



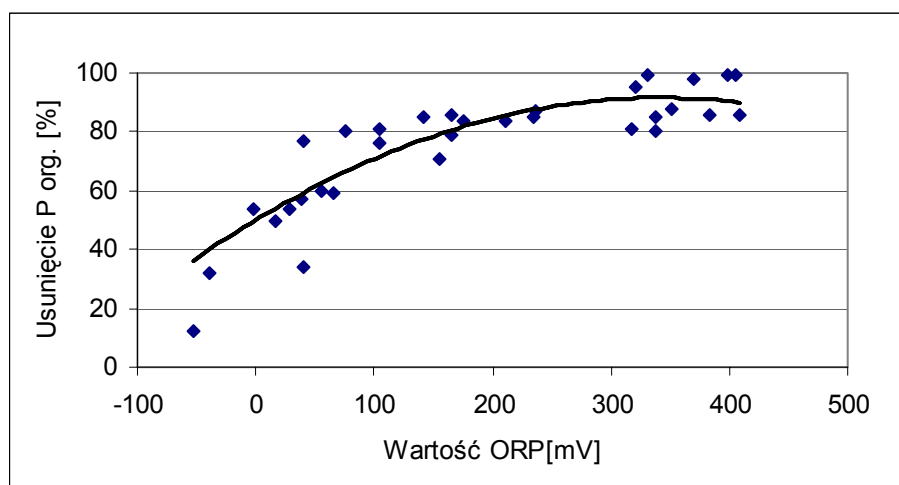
Rys. 23. Wartości ORP w zależności od wartości odczynu pH wskutek zadozowania PIX'u

Stwierdzono, że wraz z obniżaniem wartości odczynu pH wynikającej z dodatku większej ilości PIX'u wzrasta wartość potencjału redoks (ORP) i tak dla wartości pH na poziomie 5,5 i 4,5 uzyskano wartości ORP odpowiednio w granicach od 0 do +150 mV, od +120 do prawie +300 mV i dla pH równego 3,5 od +300 do +400 mV. Na szeroki zakres uzyskiwanych wartości OPR w zależności od uzyskiwanego pH po zadozowaniu PIX'u wpływały początkowe fizyczne i chemiczne parametry jakości ścieków, lecz dokładnych przyczyn nie udało się określić. Wskazuje to na dużo bardziej złożony przebieg procesów zachodzących podczas utleniania chemicznego organicznych związków fosforu. Jedynie udało się ustalić, że dla wartości ORP z dolnego przedziału tj. (serii 2) pH ścieków poddawanych procesowi miało najwyższą ze zmierzonych wartość w zakresie 11,7 – 11,8, podczas gdy w pozostałych przypadkach, wartości pH kształtowały się w przedziale od 11,0 do 11,50.

Inną przyczyną tak kształtującego się w omawianych badaniach wartości ORP mogło być dodatkowo obciążenie związkami organicznymi ścieków wykorzystywanych w przeprowadzanych doświadczeniach.

W trakcie realizacji badań przy zastosowaniu PIX'u w celu określenia możliwości chemicznego utlenienia związków organicznych fosforu oprócz zmian zawartości fosforu organicznego, czy ChZT oraz wpływu odczynu pH na uzyskiwane efekty dodatkowo dokonano próby wyznaczenia zależności efektywności usuwania fosforu organicznego i CHZT od wartości potencjału redoks (ORP).

Jak już wcześniej wspomniano, wartość potencjału redoks ORP ścieków zależy od odczynu pH wynikającego z dodatku PIX'u, a wartość odczynu pH ma wpływ na uzyskiwane efekty usuwania fosforu organicznego. Zatem na zmniejszanie zawartości fosforu organicznego powinna również mieć wpływ wartość potencjału ORP. Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano zależność - wraz ze wzrostem wartości potencjału redoks (ORP) wzrasta efektywności usunięcia fosforu organicznego, co odzwierciedla kolejny rys. 24



Rys. 24. Efektywność usuwania fosforu organicznego w zależności od wartości ORP wskutek zadozowania PIX'u

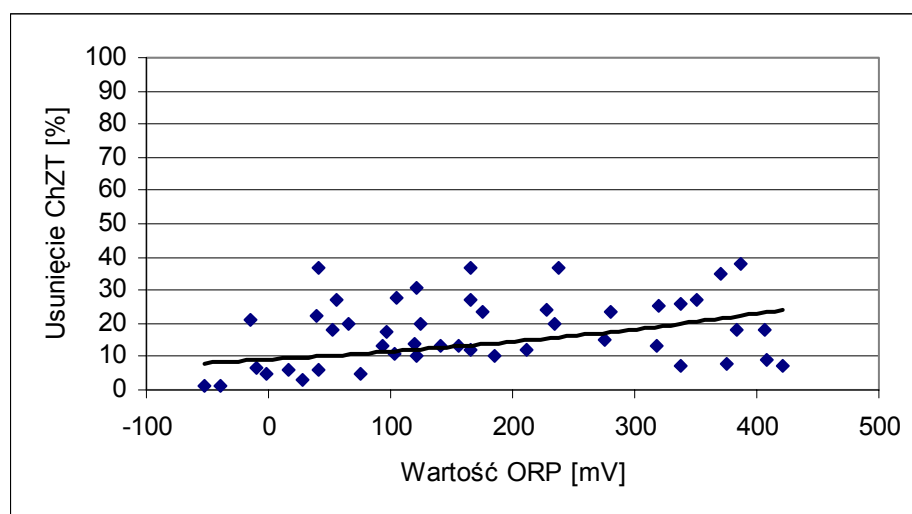
Dla wartości ORP rzędu +20 mV uzyskano 50 % obniżenie zawartości fosforu organicznego, a dla wartości potencjału w zakresie od +100 do +300 mV otrzymano zwiększenie wydajności usuwania fosforu organicznego do 85 %. Dalszy wzrost wartości ORP przyczynił się do usunięcia ponad 90 % fosforu organicznego.

Zatem po zadozowaniu PIX'u wraz ze wzrostem wartości ORP zaistniała możliwość lepszego utlenienia związków organicznych, powodując uwolnienie

większej ilości fosforu w postaci ortofosforanów, a następnie strącenie w postaci fosforanu żelaza, co w konsekwencji przyczynia się do wzrostu efektywności usuwania fosforu organicznego.

Jednocześnie zwiększając warunki utleniające (pogłębiając warunki utleniające) uzyskując coraz większe wartości ORP nie przełożyło się to na większą efektywność utleniania związków organicznych, (zwiększenie podatności na rozkład), bowiem dla wartości ORP dwukrotnie większej uzyskano spadek wartości ChZT na tym samym poziomie, co w badaniach przy niższych wartościach potencjału ORP po zadozowaniu PIX'u. Uzyskanie efektywności obniżania ChZT o 40 % pomimo pogłębiania warunków utleniających potwierdza powyższe stwierdzenie, że w proces utleniania powoduje częściowy rozkład związków organicznych z wydzieleniem prostszych, także mierzonych ChZT.

Podobnie, jak w przypadku odczynu pH nie stwierdzono ścisłej zależności pomiędzy ilością usuniętych związków organicznych określonych jako ChZT, a wartościami potencjału redoks (ORP). Można jedynie wyróżnić pewne obszary i tendencje sugerujące wzrost wydajności usuwania ChZT wraz ze wzrostem wartości potencjału ORP. Uzyskane rezultaty efektywności usunięcia ChZT w zależności od wartości potencjału redoks (ORP) przedstawiono poniżej na rys. 25.

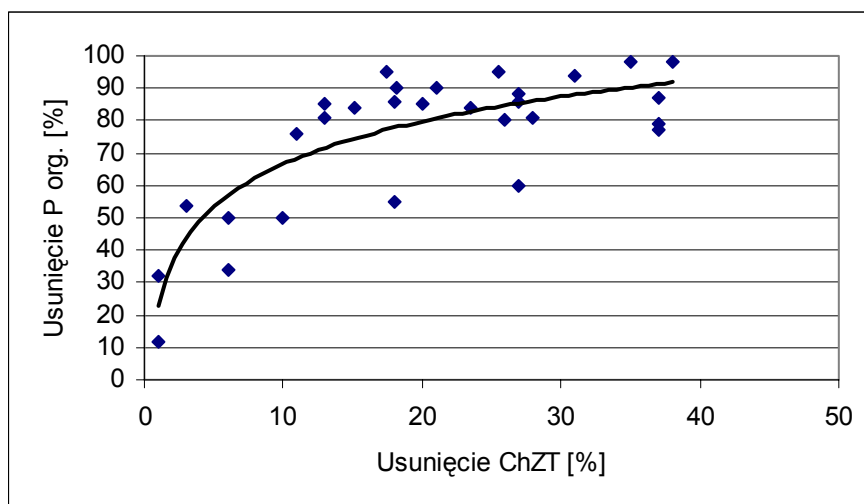


Rys. 25. Efektywność usuwania ChZT w zależności od wartości ORP wskutek zadozowania PIX'u

Na podstawie przeprowadzonych badań wiadomo już, że zarówno efektywność usunięcia fosforu organicznie związanego jak i ChZT uzależniona jest od wartości pH i poziomu potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (ORP) uzyskanych po zadozowaniu

PIX'u. W celu określenia ilości usuniętego fosforu związanego organicznie wskutek utlenienia substancji organicznych wyznaczono zależność (rys. 26) stopnia obniżenia stężenia fosforu organicznego od efektów utlenienia związków organicznych (usunięcia ChZT).

Zależność wykazuje na tendencje wzrostową, tzn. że wraz ze wzrostem efektywności utleniania związków organicznych wzrasta efektywność usuwania fosforu organicznego. Większość uzyskanych wartości określających stopień usunięcia fosforu organicznego znajduje się w obszarze powyżej 80% niezależnie od uzyskanej efektywności usuwania ChZT w zakresie od 10 do prawie 40 %.



Rys. 26. Efektywność usuwania fosforu organicznego w zależności od efektywności usunięcia ChZT wskutek zadozowania PIX'u

W konsekwencji w zależności od ilości dodanego PIX'u w celu uzyskania odpowiednich wartości odczynu pH uzyskano zarówno ścieki charakteryzujące się dodatnimi wartościami potencjału redoks (ORP) oraz usunięcie fosforu organicznego wskutek utlenienia związków organicznych zawierających fosfor, uwolnienia z nich fosforu w postaci ortofosforanów i następnie strącenia. Równocześnie w wyniku utleniania nastąpiła dekompozycja związków organicznych, wskutek czego uzyskano zmniejszenie wartości ChZT.

W doświadczeniach prowadzonych dla różnych zakresów odczynu pH przy zastosowaniu PIX'u dodatkowo wykonano badania z odczynnikiem Fenton, a dozowanego do ścieków w ilościach zapewniających stosunki Fe : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jak 1: 3 i 1: 2. Badania te miały na celu określenie możliwości utlenienia związków organicznych

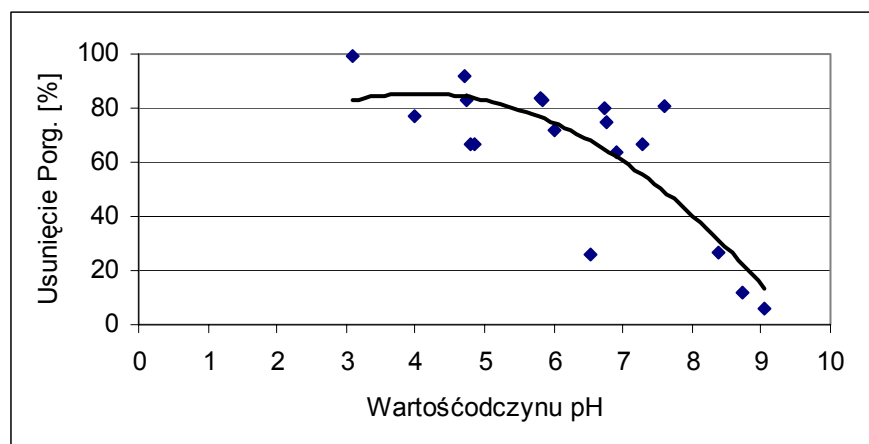


fosforu wskutek zadozowania odczynnika Fenton'a oraz porównanie uzyskanych efektów z efektami otrzymanymi dla PIX'u.

Po dodatku odczynnika Fenton'a zaobserwowano zmiany zarówno stężenia związków organicznych, związków fosforu w tym fosforu organicznego, a także wartości potencjału redoks (ORP).

Efekt utlenienia związków organicznych zawierających fosfor oceniono na podstawie spadku stężenia fosforu organicznego oraz związków organicznych wyrażonych wartością ChZT.

Podobnie jak w przypadku wykonanych badań z zastosowaniem PIX'u również dla odczynnika Fenton'a stwierdzono zależność pomiędzy efektywnością usuwania fosforu organicznego, a odczynem pH uzyskanym w wyniku zadozowania odpowiednich ilości reagentów ( $\text{FeSO}_4$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) opisanych w rozdziale 7.3. Efektywność obniżenia stężenia fosforu organicznego wzrasta wraz ze zmniejszeniem się wartości się odczynu pH. (rys. 27).



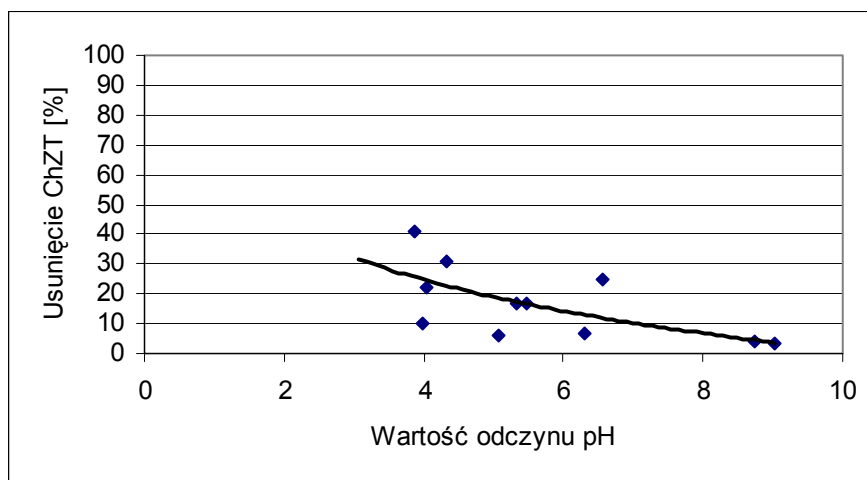
Rys. 27 Wartości efektywności usuwania fosforu organicznego w zależności od wartości odczynu pH po zadozowaniu odczynnika Fenton'a.

Usunięcie fosforu organicznego o 60 % w skutek utlenienia związków organicznych przy pomocy odczynnika Fenton'a następuje już dla odczynu pH na poziomie 7. Dla coraz niższych wartości odczynu efektywność wzrasta osiągając wartość bliską 100 % (pH = 3).

W przypadku odczynnika Fentona, którego cechuje silne działanie utleniające powstałych rodników wskutek reakcji Fe i  $\text{H}_2\text{O}_2$  stwierdzono obniżenie związków organicznych wyrażonych parametrem ChZT. Wydajność usuniętych ChZT uzależniona była od wartości odczynu pH uzyskanej po zadozowaniu reagentów, co

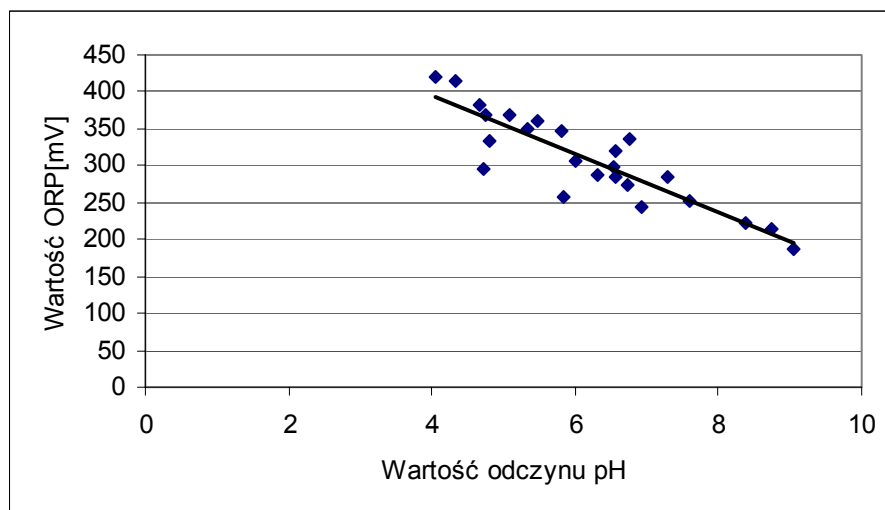
przedstawiono poniżej na rys. 28. Faktyczne efekty usunięcia substancji organicznych wyrażonych wartościami ChZT wzrastały do wartości 40 % wraz ze spadkiem wartości odczynu pH.

Uzyskane wyniki stopnia usunięcia ChZT sugerują wzrost zdolności utleniania odczynnikiem Fenton'a wraz z obniżaniem się wartości pH. Chociaż w literaturze podawany zakres pH od 3 do 5 uznawany jest za niezbędny w celu uzyskania najlepszych efektów utleniania przy użyciu odczynnika Fenton'a, to w badaniach przeprowadzonych także dla wyższych wartości odczynu pH uzyskano zmniejszenie wartości ChZT. Badania przy zastosowaniu odczynnika Fenton'a dla wyższych zakresów pH prowadzono jeszcze z jednej przyczyny, a mianowicie w celu porównania z rezultatami otrzymanymi w badaniach z PIX'em, co zostanie dokładnie opisane w dalszej części pracy.



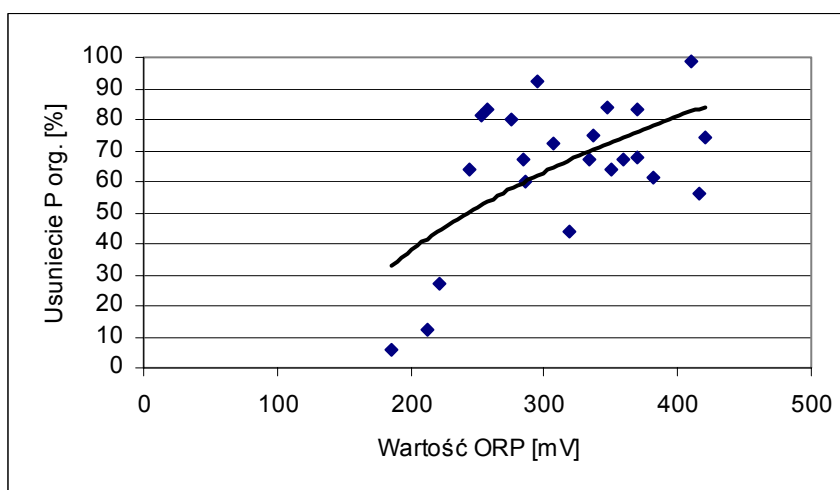
Rys. 28. Efektywność usuwania ChZT w zależności od wartości pH wskutek zadozowania odczynnika Fenton'a

Również jak w przypadku PIX'u obniżenie odczynu pH wskutek zadozowania zwiększającej ilości reagentów  $\text{FeSO}_4$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  przyczyniało się do wzrostu wartości potencjału redoks (ORP), co pokazano na rys. 29.



Rys. 29. Wartości ORP w zależności od wartości odczynu pH wskutek zadozowania odczynnika Fenton'a

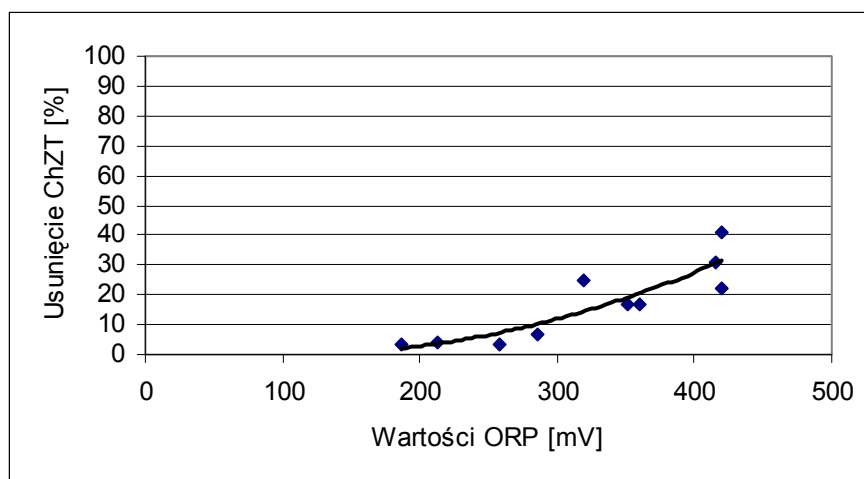
Podobnie, jak w badaniach opisanych wcześniej na podstawie szeregu wykonanych prób doświadczalnych wraz z obniżeniem wartości odczynu pH wynikającą z ilości zadozowanych reagentów wzrasta wartość potencjału redoks (ORP) i związana z tym efektywność usuwania fosforu organicznego i ChZT, co przedstawiono na rys. 30 i 31.



Rys. 30. Efektywność usuwania fosforu organicznego w zależności od wartości ORP wskutek zadozowania odczynnika Fenton'a

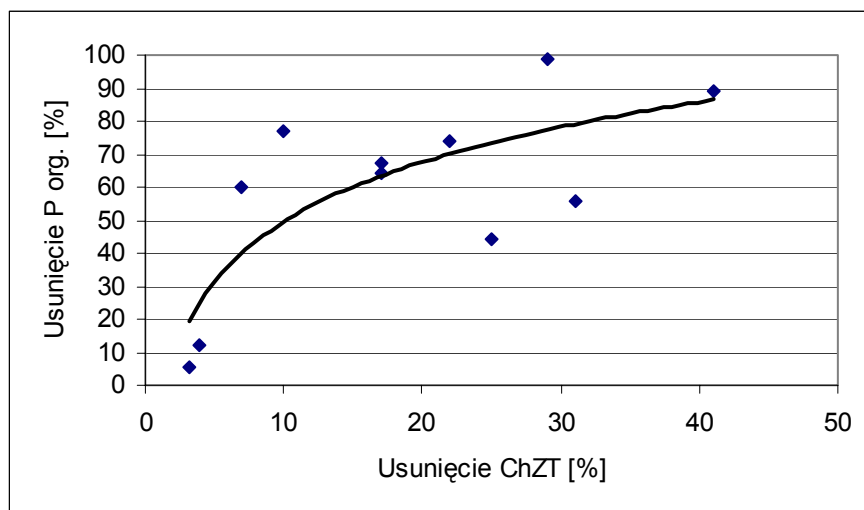
Dla wartości ORP w zakresie od +250 do +400 mV stężenie fosforu organicznego zmalało, osiągając skuteczność usuwania w większości przypadków od 60 do 100 %.

Miarą zdolności utleniania jest nie tylko ubytek analizowanego substratu, ale także zmiana stężenia ChZT. W procesie z użyciem odczynnika Fenton'a na utlenienie organicznych związków pośrednio ma wpływ wartość ORP. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem wartości ORP wzrastała zdolność utleniania związków organicznych, co odzwierciedla coraz większe obniżenie ChZT. Osiągniętą skuteczność eliminacji ChZT w zależności od wartości ORP pokazano na rys. 31.



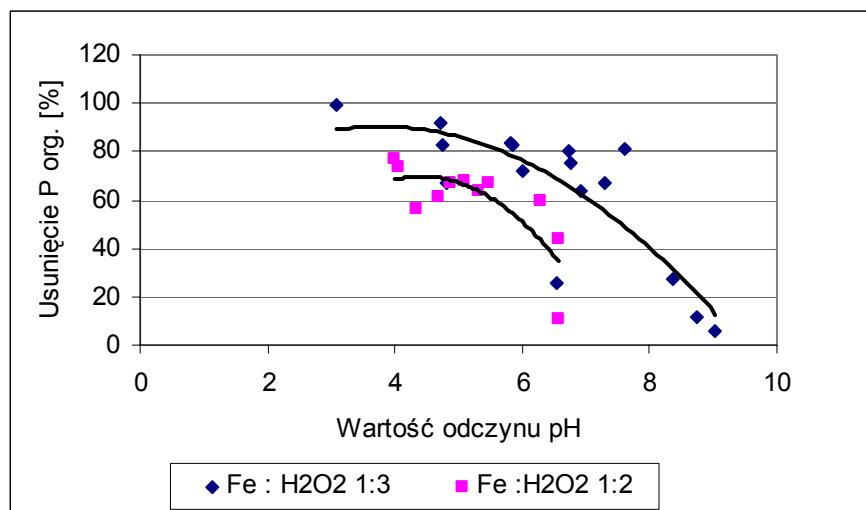
Rys. 31. Efektywność usuwania ChZT w zależności od wartości ORP wskutek zadozowania odczynnika Fenton'a

Biorąc pod uwagę uzyskane rezultaty utlenienia związków organicznych w procesie przy pomocy odczynnika Fenton'a oraz efektywność usunięcia fosforu organicznego określono wzajemną korelację - zależność efektywności usunięcia fosforu organicznie związanego od efektywności obniżania ChZT, co przedstawiono poniżej na rysunku (32). Zachowana była tendencja wzrostu efektywności usuwania fosforu organicznego wraz ze wzrostem usunięcia ChZT.



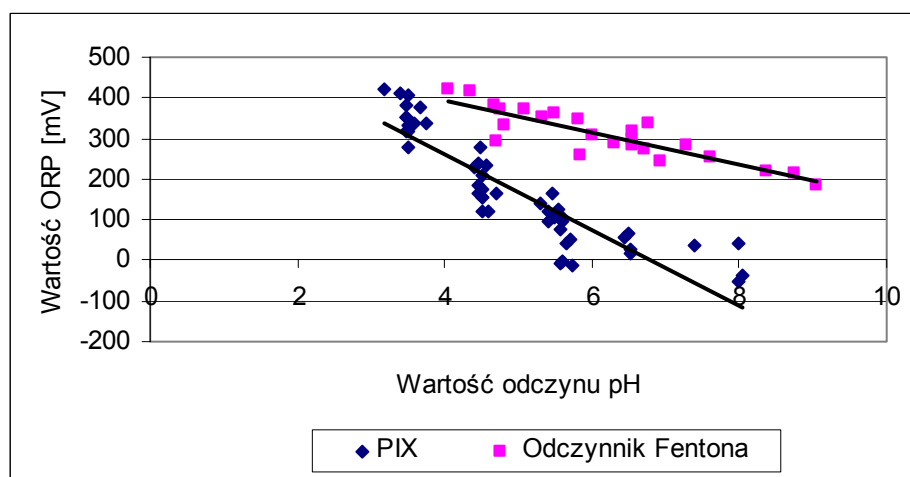
Rys. 32. Efektywność usuwania fosforu organicznego w zależności od efektywności usuwania ChZT wskutek zadozowania odczynnika Fenton'a

Pomimo silnie utleniających właściwości powstałych rodników hydroksylowych wskutek reakcji Fe z  $H_2O_2$  osiągnięto stopień utleniania substancji organicznej zaledwie 40 %. Przyczyną tak niskiej efektywności usuwania ChZT, tak jak sugerowano w badaniach z PIX'em jest niecałkowite, a częściowe utlenienie do prostszych związków. Oprócz badań prowadzonych z odczynnikiem Fenton'a przy zachowaniu proporcji Fe :  $H_2O_2$  jak 1 : 3 (badania opisane powyżej) wykonano, także eksperymenty przy wykorzystaniu reagentów w stosunku 1 : 2. Różne ilości reagentów wynikające z proporcji 1 : 3 lub 1 : 2 w nieznaczący sposób wpłynęły na uzyskiwane wartości odczynu pH, potencjału ORP czy efekty utleniania związków organicznych. Jedynie zwróciły uwagę badania dla odczynnika Fenton'a w stosunku Fe :  $H_2O_2$  jak 1 : 3, ze względu na uzyskane rezultaty usuwania fosforu organicznego. Przy zachowaniu ilości reagentów w stosunku 1 : 3 uzyskano obniżenie fosforu organicznego w znacznie większym stopniu niż dla proporcji 1 : 2 (rys. 33). Dla tych samych zakresów pH od 4 do 6,5 uzyskano utlenienie organicznych związków fosforu wyrażonych stopniem usunięcia fosforu organicznego od 40% do 80% dla stosunku Fe :  $H_2O_2$  jak 1 : 2 i od 60% do 90% dla Fe :  $H_2O_2$  jak 1 : 3. Jednym z powodów uzyskania takich rezultatów zapewne był większy udział nadtlenu wodoru w mieszaninie utleniającej, który także cechuje się zdolnościami utleniającymi.



Rys. 33. Efektywność usuwania fosforu organicznego w zależności od wartości pH wskutek zadozowania odczynnika Fenton'a ( Fe : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - 1 : 3, 1 : 2)

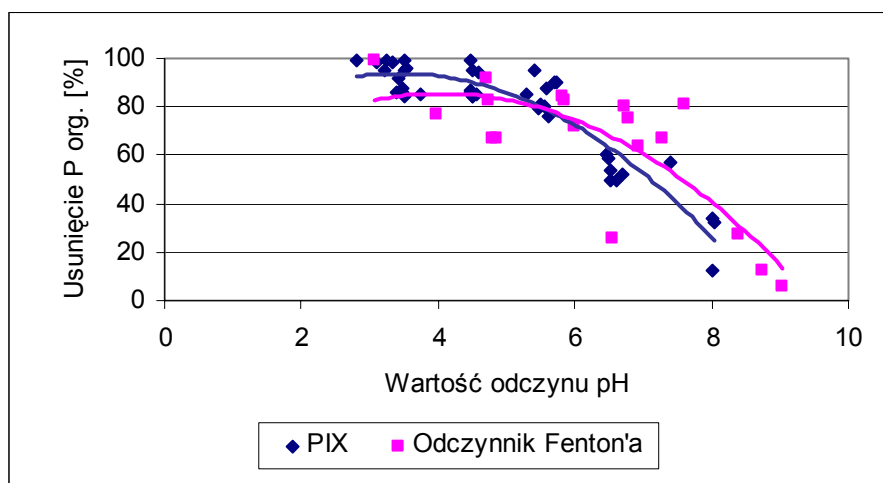
W odniesieniu do wartości ORP w zależności od pH w doświadczeniach prowadzonych z PIX'em i odczynnikiem Fentona można obserwować wyraźną tendencję wzrostową tych wartości dla obu wymienionych reagentów. Z tym, że dla PIX'u uzyskano wartości ORP w szerokim przedziale od – 50 do +400 mV, a dla odczynnika Fentona od +200 do +400 mV (rys. 34).



Rys. 34. Wartości ORP w zależności od wartości odczynu pH wskutek zadozowania odczynnika Fenton'a i PIX'u

Uzyskując dla zakresu pH od 3,5 do 8 większe wartości ORP w ściekach po zadozowaniu odczynnika Fenton'a w porównaniu z wartościami otrzymanymi w badaniach z PIX'em, nie uzyskano znacząco różniących się efektów usunięcia fosforu organicznego w wyniku utleniania związków organicznych. Porównanie uzyskanych

efekty usuwania fosforu organicznego dla PIX'u i odczynnika Fenton'a w zależności od wartości odczynu pH pokazano na rys. 35.

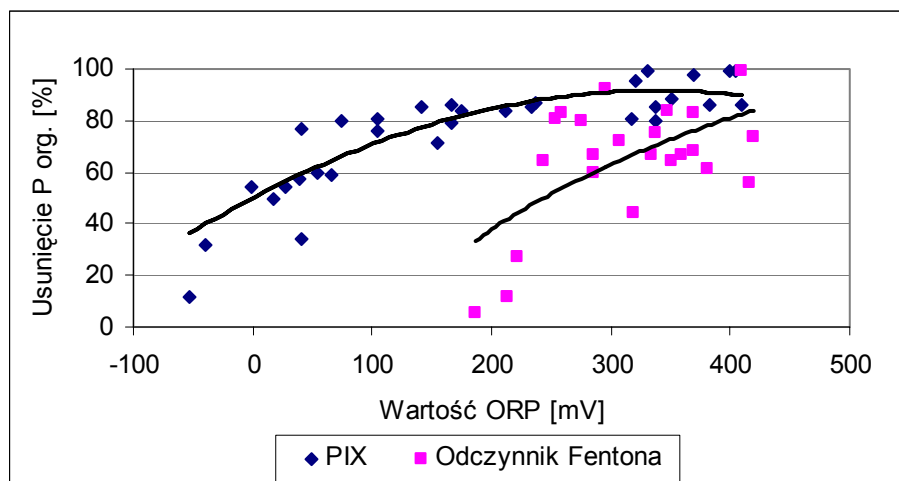


Rys. 35. Efekty usuwania fosforu organicznego w zależności od wartości odczynu pH po zadozowaniu PIX'u i odczynnika Fenton'a

Na podstawie otrzymanych powyżej wartości efektywności usuwania fosforu organicznego można domniemywać, że nie tylko odczynnik Fenton'a, ale również PIX posiada właściwości utleniające przyczyniając się do uzyskania zmniejszenia stężenia fosforu organicznego w stopniu porównywalnym do osiągniętego przy zastosowaniu odczynnika Fenton'a. Wykazują pewne wzajemne podobieństwo poza nieznacznymi wahaniem wzrostu efektywności zmniejszania fosforu organicznego wraz ze zmniejszeniem wartości odczynu pH.

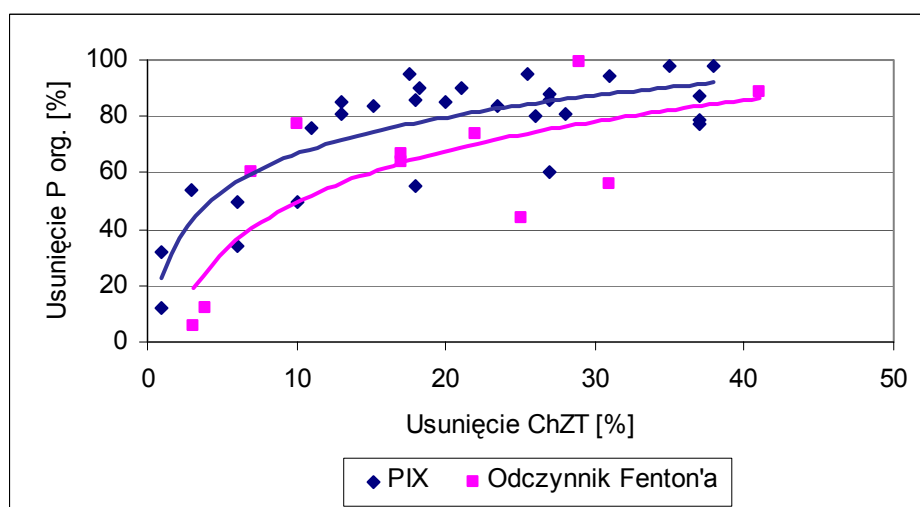
Inaczej sytuacja wygląda, gdy uwzględnimy uzyskane obniżenie zawartości fosforu organicznego od wartości ORP, co zaprezentowano na kolejnym rys.36.

Chociaż uzyskano w ściekach wartości potencjału ORP po zadozowaniu odczynnika Fenton'a znacznie wyższe niż dla PIX'u dla zbliżonych wartości pH, to spadek stężenia fosforu organicznego był na niższym poziomie. W większości przypadków stopień usunięcia fosforu organicznego dla PIX'u (od 70 do prawie 100 %) zawierał się w obszarze wartości ORP od +50 do +400 mV, a w przypadku soli żelaza II i nadtlenku wodoru (efektywność od 60 do blisko 100 %) w przedziale ORP od +250 do +400 mV.



Rys. 36. Efektywność usuwania fosforu organicznego w zależności od wartości ORP wskutek zadozowania odczynnika Fenton'a i PIX'u

Dla określenia właściwości utleniających badanych reagentów charakterystyczną także jest zależność osiągniętego stopnia usunięcia fosforu organicznego od efektywności usunięcia ChZT (rys. 37.).



Rys. 37. Efektywność usuwania fosforu organicznego w zależności od efektywności utleniania związków organicznych wskutek zadozowania odczynnika Fenton'a i PIX'u

W obu przypadkach, czyli przy zastosowaniu zarówno odczynnika Fenton'a jak i PIX'u efektywność usuwania fosforu organicznego wzrasta wraz ze wzrostem stopnia utlenienia związków organicznych wyrażonej ChZT. W wykonanych próbach z PIX'em uzyskano nawet dla niektórych wartości lepsze rezultaty w porównaniu do rezultatów uzyskanych przy zastosowaniu odczynnika Fenton'a.

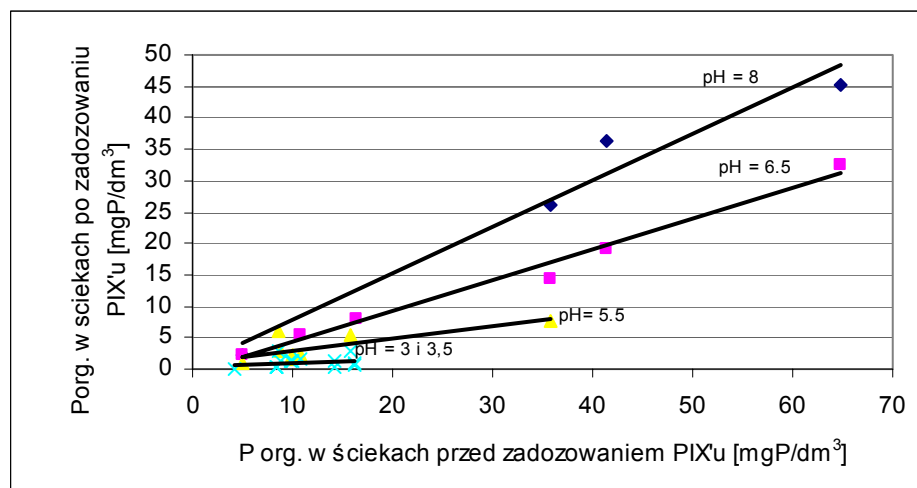


Przyczyną uzyskania takich rezultatów może być charakter zastosowanych ścieków do badań. Ścieki przemysłowe zawierają różnego typu związki nieorganiczne i organicznych. Wobec tego całkowity rozkład związków organicznych w wyniku utleniania może być ograniczony.

Działanie utleniające odczynnika Fenton'a polegające na generowaniu rodników hydroksylowych ma zastosowanie do utlenienia i destrukcji organicznych związków fosforu, z uwolnieniem fosforu w postaci prostych form fosforanów, które następnie zostają strącone w postaci fosforanu żelaza. Świadczy to o tym nie tylko uzyskana efektywność usuwania fosforu organicznego zależna od warunków prowadzenia procesu utleniania (wartości odczynu pH), ale również równoczesne zmniejszenie ChZT. W wyniku utleniania nastąpiła dekompozycja związków organicznych, wskutek czego uzyskano zmniejszenie wartości ChZT (do 40 %), lecz nie tak wysokie jak w przypadku fosforu organicznego (blisko 100 %).

W przypadku stosowania odczynnika Fenton'a działanie i mechanizm utleniania jest znany. Natomiast dla PIX'u – siarczynu żelaza (III), jedynie można domniemywać na podstawie uzyskanych rezultatów zmniejszania stężenia fosforu organicznego i równoczesnego obniżania ChZT oraz porównania z efektami otrzymanymi dla odczynnika Fenton'a, że PIX również ma właściwości utleniające. Chociaż PIX cechuje się ograniczonymi właściwościami utleniającymi, to w niskich wartościach pH wynikających z dodatku tego odczynnika do ścieków prowadzi do denaturacji związków organicznych, a w konsekwencji uwolnienia ortofosforanów. Dalszy mechanizm wiązania uwolnionych ortofosforanów przebiega w sposób identyczny jak przypadku odczynnika Fenton'a.

Na rys. 38 przedstawiono wartości fosforu organicznego w ściekach po procesie sedymentacji, w ściekach po zadozowaniu PIX'u do określonej wartości pH równej 3, 3,5, 5,5, 6,5 i 8. Z wykresu wyraźnie widać, że dodatek PIX'u do wyżej wymienionych ścieków powoduje zmniejszenie zawartości fosforu organicznego i im mniejsza jest wartość odczynu pH wynikająca z ilości zadozowanego PIX'u, tym mniejsze jest stężenie fosforu organicznego.



Rys. 38. Efekty usuwania fosforu organicznego przy pomocy PIX'u dla różnych wartości pH

Uzyskiwane coraz mniejsze wartości fosforu organicznego w ściekach po zadozowaniu PIX'u dla coraz niższych wartości odczynu pH dowodzi o zdolności PIX'u do destrukcji organicznych połączeń fosforu z możliwością nawet całkowitego usunięcia fosforu organicznego, bowiem stężenie fosforu organicznego zmierza do wartości zerowej przy niskich wartościach odczynu pH rzędu 3.

### Badania na ściekach syntetycznych

Jednak w złożonym układzie takim, jakim są ścieki przemysłowe pochodzące z zakładów tłuszczowych nie łatwo określić przebieg zachodzących procesów, a powyższy mechanizm może być zbyt uproszczony. Bowiem zmniejszenie zawartości fosforu organicznego może być wynikiem jego adsorpcji na wytworzonych kłaczkach podczas procesu koagulacji, a nie utleniania związków organicznych w celu jego uwolnienia i następnie wytrącenia.

Zatem w dalszych badaniach z zastosowaniem siarczanu żelazowego w postaci PIX'u istotne będzie określenie czy następuje utlenienie organicznych połączeń fosforowych poprzez określenie zmian ilości ortofosforanów, fosforu ogólnego i organicznego, ChZT w ściekach syntetycznych.

Pewną próbą wyjaśnienia zdolności utleniających reagentów PIX i odczynnik Fenton'a były badania chemicznego utleniania glicerofosforanu sodu – substancji cz.d.a. Jeżeli reagenty te posiadają działanie utleniające to należałoby oczekiwać

równoczesnego usunięcia CHZT, fosforu organicznego oraz wzrost wartości ORP ścieków.

Badania przeprowadzono w kierunku określenie wpływu dodatku PIX'u, odczynnika Fenton'a do ścieków syntetycznych na usuwanie związków fosforu i możliwość utleniania związków organicznych.

Kolejne badania wykonano dla ścieków syntetycznych zawierających związki nieorganiczne takie jak:  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , oraz związki organiczne: glukoza i glicerofosforan sodu. Źródłem rozpuszczonych ortofosforanów są fosforany potasu ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ), fosforu organicznego jest glicerofosforan sodu, a dodatek glukozy zapewnił odpowiednią zawartość związków organicznych w ściekach.

Badania na ściekach syntetycznych wykonano z dodatkiem siarczanu (VI) żelaza ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  w postaci PIX'u i odczynnika Fenton'a ( $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ), a uzyskane rezultaty zestawiono poniżej w tabeli 13.

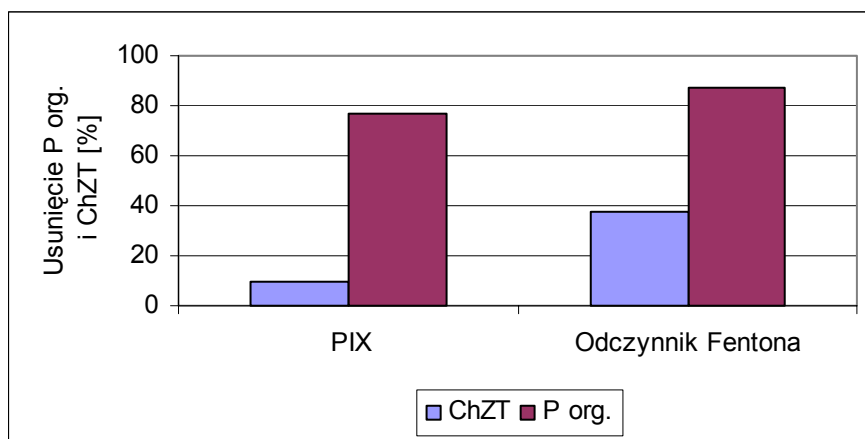
Na podstawie uzyskanych wartości związków fosforu oraz organicznych stwierdzono utlenienie glicerofosforanu sodu po zadozowaniu odczynnika Fenton'a, bowiem uzyskano 87 % usunięcie fosforu organicznego, a udział pozostałych w ściekach stężeń fosforanów do fosforu ogólnego był jak 1 : 1,03.

Tabela 13. Efekty oczyszczania ścieków przemysłowych

Oznaczenia	Jed.	Ścieki syntet.	PIX 0,75 ml/dm <sup>3</sup>	FeSO <sub>4</sub> 20 % - 3,09 ml/dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 %- 1,2 ml/dm <sup>3</sup> 0,35 ml /dm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
pH		7,25	3,05	2,80
Temp.		19,9	21,8	22,2
ORP	mV	245	508	274
ChZT	mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	550	497	342
Fosforany	mg PO <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>	60,4	10,6	42,9
Fosfor og.	mg P/dm <sup>3</sup>	23,88	4,46	14,50
Fosfor org.	mg P/dm <sup>3</sup>	4,2	1,00	0,51
Żelazo	mg Fe/dm <sup>3</sup>	0,022	35,6	85,6

Chociaż po zadozowaniu PIX'u uzyskane wartości fosforanów i fosforu ogólnego znacznie były niższe w porównaniu z rezultatami uzyskanymi w badaniach z odczynnikiem Fenton'a, to udział zawartości fosforanów w fosforze ogólnym wyniósł 1,3. Stąd otrzymano dla PIX'u efektywność usuwania fosforu organicznego na

poziomie 76 %. Równocześnie nastąpiło niewielkie utlenienie związków organicznych, co odzwierciedla zmniejszenie wartości ChZT o 10 %. Natomiast w badaniach z odczynnikiem Fenton'a uzyskano 87 % usunięcie fosforu organicznego i 38 % ChZT (rys. 39). Chociaż uzyskano stopień obniżania stężenia fosforu organicznego dla obu zastosowanych reagentów na zbliżonym poziomie, to zadozowanie odczynnika Fenton'a przyczyniło się do czterokrotnie większej efektywności usunięcia ChZT w porównaniu z PIX'em. Zatem odczynnik Fenton'a cechuje się większą zdolnością utleniania związków organicznych niż PIX.



Rys. 39. Efektywność usuwania fosforu organicznego i ChZT dla PIX'u i odczynnika Fenton'a.

Pomimo uzyskania wartości potencjału ORP po zadozowaniu PIX'u na poziomie ok. +500 mV, a więc wydawałoby się warunków silnie utleniających i sprzyjających utlenieniu związków organicznych, to nie uzyskano znaczącego obniżenia ChZT, zaledwie o 10 %. Natomiast w przypadku odczynnika Fenton'a poziom potencjału redoks (ORP) na poziomie +280 mV okazał się wystarczający do utlenienia związków organicznych, a wartość ChZT uległa zmniejszeniu o ok. 40 %.

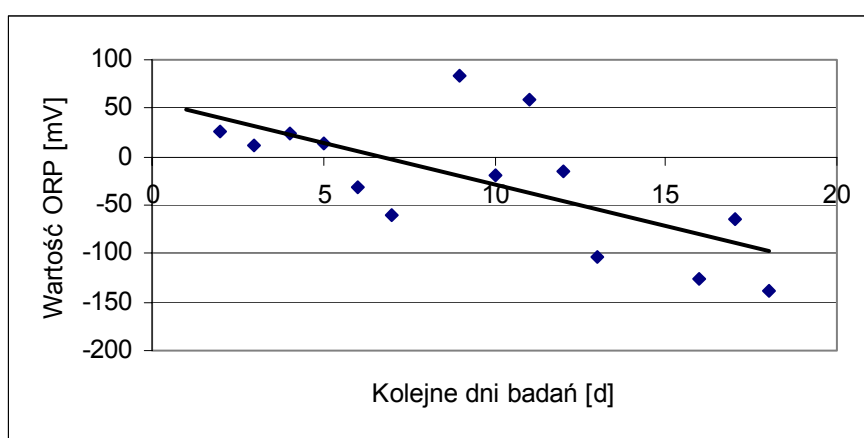
Uzyskane rezultaty w badaniach na ściekach syntetycznych dowodzą możliwości utlenienia organicznych połączeń fosforu przy pomocy odczynnika Fentona i PIX'u z tym, że w przypadku PIX'u w mniejszym stopniu.

Na podstawie badań i uzyskanych wyników stężeń ortofosforanów i fosforu ogólnego w ściekach przed i po zadozowaniu PIX'u można wnioskować, że z pomocą tego reagenta można eliminować fosfor ze ścieków nie tylko w formie ortofosforanów,

ale również związany organicznie poprzez utlenienie (uwolnienie) do postaci ortofosforanów i następnie wytrącenie w formie nierozpuszczalnego fosforanu żelaza.

### 8.3. Uwalnianie fosforu w procesie beztlenowym przy jednoczesnej redukcji siarczanów

Podczas pierwszego etapu procesu beztlenowego oczyszczania ścieków z przemysłu tłuszczowego prowadzonego dla wartości potencjału redoks (ORP) w zakresie od +83 do -148 mV (rys.40) następowała biodegradacja związków organicznych, bowiem przy doprowadzaniu ścieków rzeczywistych do złoża o zawartości związków organicznych określonych jako ChZT średnio na poziomie 600 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, uzyskano w odpływie ze złoża beztlenowego stężenie na poziomie 100 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> (rys. 41.).

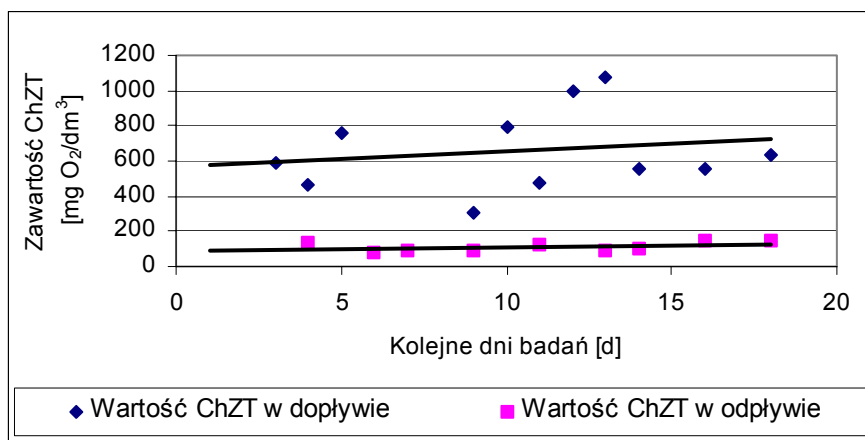


Rys. 40. Zmiany wartości potencjału redoks (ORP) w ściekach odpływających ze złoża

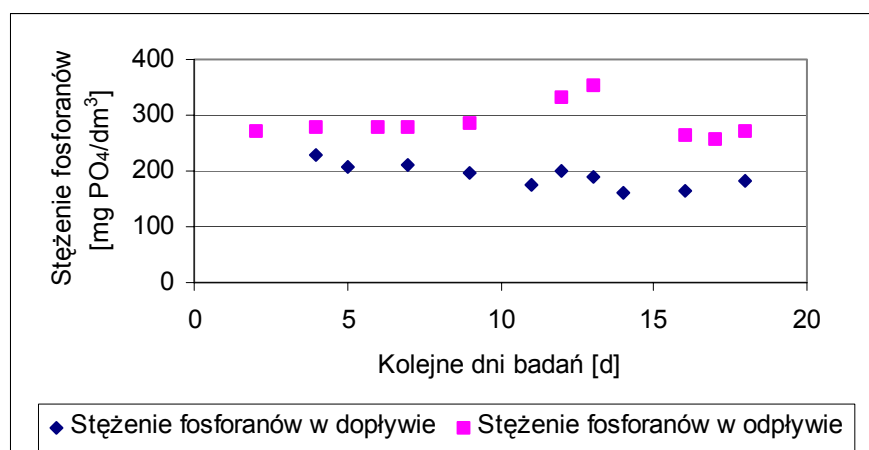
Jednocześnie po biologicznym beztlenowym procesie obok uzyskanej redukcji zawartości związków organicznych w ściekach stwierdzono znaczne ilości fosforanów - stężenie w ściekach odpływających ze złoża znacznie większe niż w ściekach dopływających. Średnio przyrost zawartości fosforanów wyniósł ok. 80 mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> (rys. 42.).

Zjawisko zwiększania się zawartości fosforanów w ściekach odpływających ze złoża po części może być wynikiem uwalniania się fosforanów w warunkach beztlenowych z komórek mikroorganizmów oraz po części uwalniania z organicznych związków fosforu zawartych w ściekach dozowanych na złożo w wyniku ich rozkładu (utlenienia). Założono, że prawdopodobnie w warunkach beztlenowych następuje hydroliza związków organicznych fosforu, stąd zwiększone ilości fosforanów po złożo.

W procesie tym uzyskano znaczną redukcję związków organicznych na poziomie od 74 do 91 %. Dodatkowo stwierdzono obniżenie zawartości fosforu organicznego od 12% do 95 %.



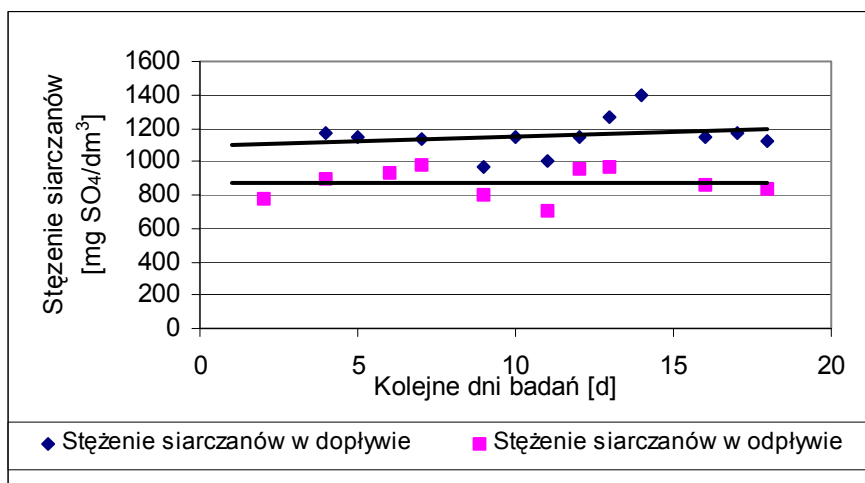
Rys. 41. Wartość ChZT w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.



Rys. 42. Stężenie fosforanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.

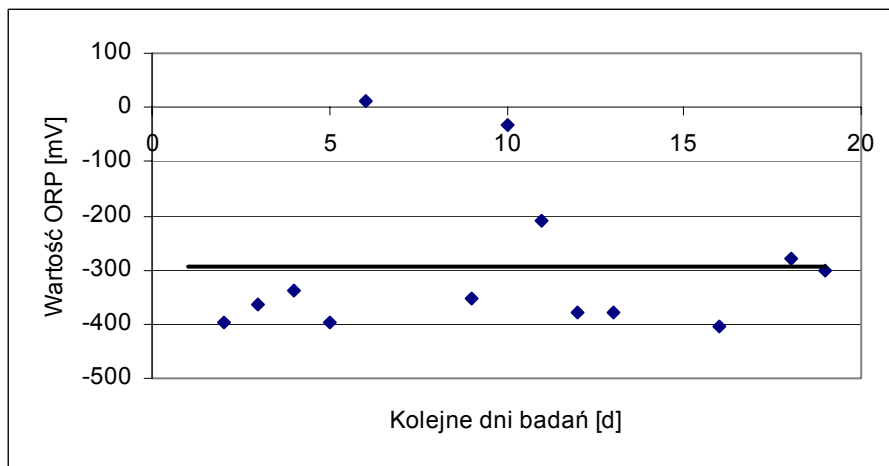
Dodatkowo podczas pierwszego etapu prowadzonego procesu stwierdzono nieznaczną redukcję siarczanów, co było wynikiem obecności znaczącej ilości siarczanów w ściekach odpływających ze złoża, ale również brakiem lub obecnością śladowych ilości siarczków w tych ściekach (tabela 14.). Przy początkowej zawartości siarczanów ok. 1100 mg SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> w ściekach dopływających do złoża, dodatkowo zawierających fosforany na poziomie 200 mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> i obciążonych związkami organicznymi określonymi jako ChZT w ilości 600 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> nastąpiła redukcja siarczanów średnio zaledwie o 150 mg SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>. Zawartości siarczanów w ściekach dopływających i odpływających pokazano na rys.43. Początkowe badania realizowano

dla następujących obciążeń: ChZT – 0,114 kg O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>d i siarczanami 0,216 kg SO<sub>4</sub>/m<sup>3</sup>d. Wszystkie wyniki przeprowadzonych analiz dla powyższego okresu badań zestawiono w tabeli 14.



Rys. 43. Stężenie siarczanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.

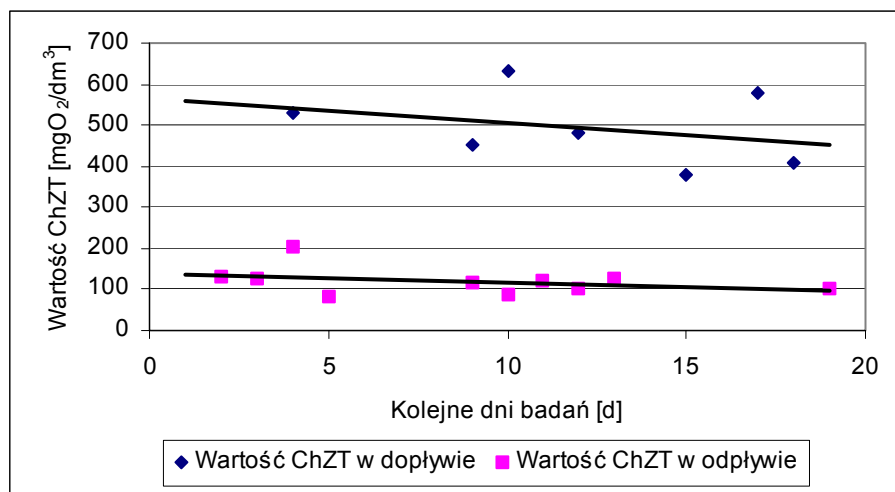
W kolejnym okresie badania prowadzono dla wartości potencjału redoks (ORP) średnio na poziomie – 300 mV (rys.44.). Dla tego okresu badań stwierdzono również znaczne zmniejszenie zawartości związków organicznych wyrażonych jako ChZT, przy jednoczesnym wzroście fosforanów w ściekach odpływających ze złoża.



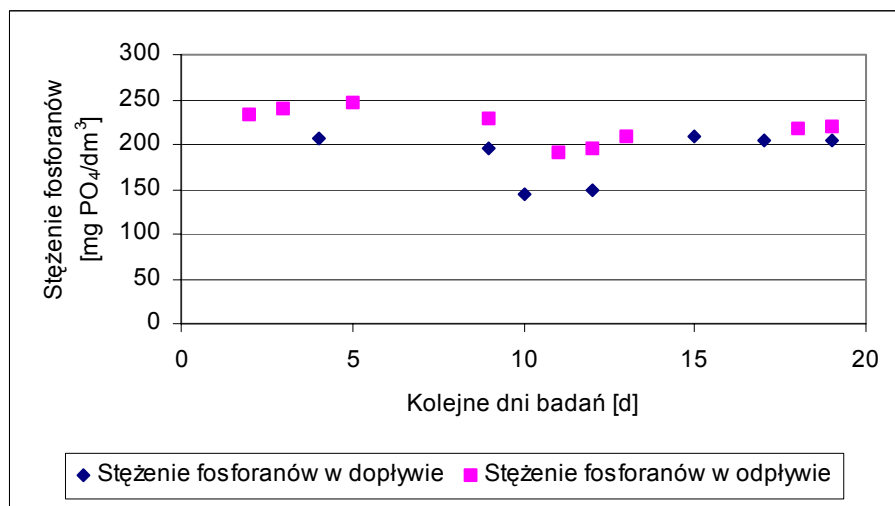
Rys. 44. Zmiany wartości potencjału redoks ORP w ściekach odpływających ze złoża.

Uzyskane rezultaty zmian wartości ChZT i fosforanów przedstawiają poniższe rysunki odpowiednio (rys.45. i rys.46.). Ubytek związków organicznych wyrażonych parametrem ChZT wyniósł średnio 400 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, a przyrost fosforanów 50 mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>.





Rys. 45. Wartość ChZT w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.

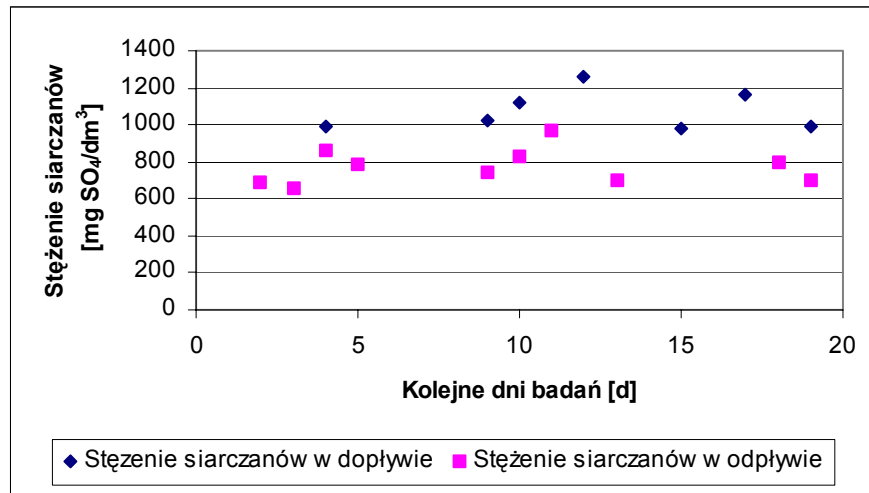


Rys. 46. Stężenie fosforanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.

Procesowi utleniania związków organicznych w warunkach beztlenowych towarzyszyła redukcja zawartości siarczanów. Przy początkowej zawartości związków organicznych ok. 500 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> w ściekach dopływających do złoża zawierających również fosforany w stężeniu 180 mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>, nastąpiła redukcja stężenia siarczanów średnio o 300 mg SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> to jest z 1100 mg SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> do 800 mg SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> (rys. 47.).

W tabeli 15 przedstawiono wartości parametrów ścieków przed i po beztlenowym oczyszczeniu biologicznym dla wartości ORP średnio na poziomie -300 mV.

Dla warunków ORP na poziomie -300 mV uzyskano skuteczność usunięcia związków organicznych od 61 do 84 %, a fosforu organicznego od 33 do 74 %.

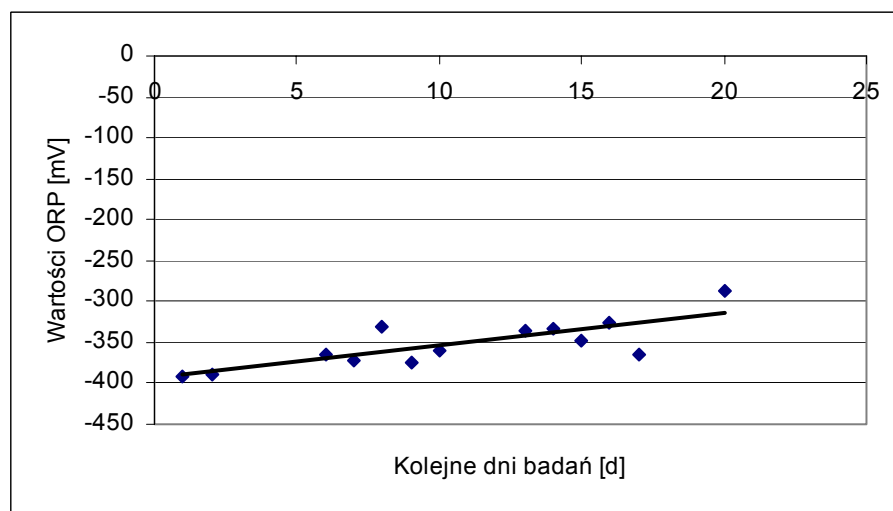


Rys. 47. Stężenie siarczanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.

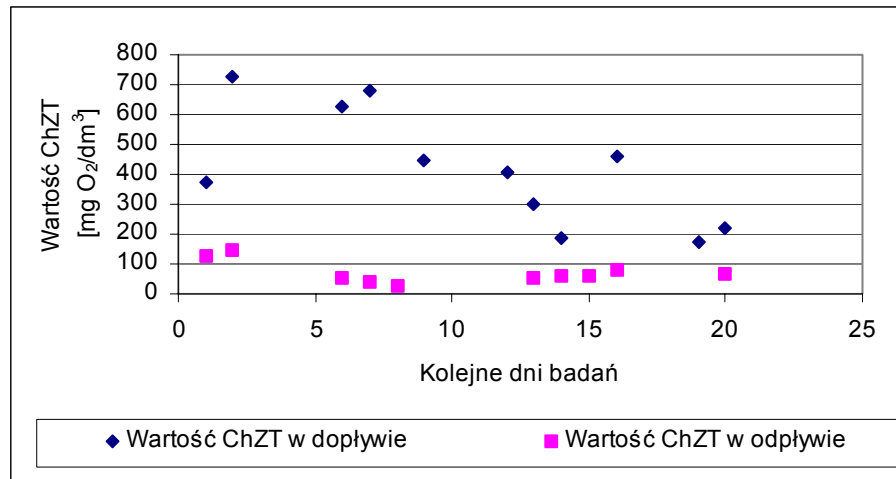
W następnym okresie prowadzonych badań wartość potencjału redoks (ORP) uległa zwiększeniu od  $-400$  mV do  $-300$  mV, przyjmując wartość średnią na poziomie  $-350$  mV (rys. 48.).

Dla takich warunków nie uzyskano tak dobrych efektów usunięcia związków organicznych jak w przypadku doświadczeń wcześniej prowadzonych (opisanych).

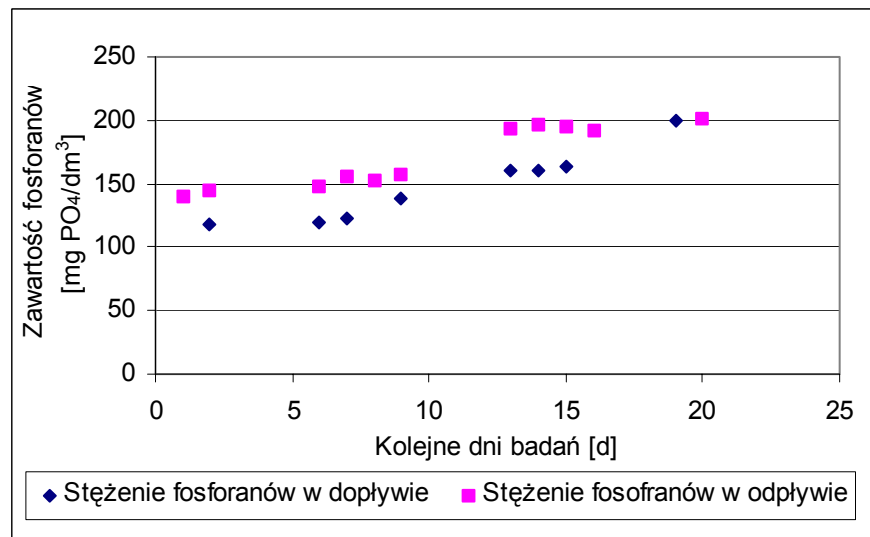
Pomimo tego usunięcie było znaczne, bowiem w dopływie do złoża biologicznego zawartość związków organicznych kształtowała się w zakresie od  $170$  do  $727$  mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, średnio  $400$  mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, a w odpływie na poziomie od  $30$  do  $150$  mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, średnio  $100$  mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> (rys.49.). Jednocześnie stwierdzono przyrost fosforanów o  $35$  mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> (rys. 50.).



Rys. 48. Zmiany wartości potencjału redoks ORP w ściekach odpływających ze złoża.

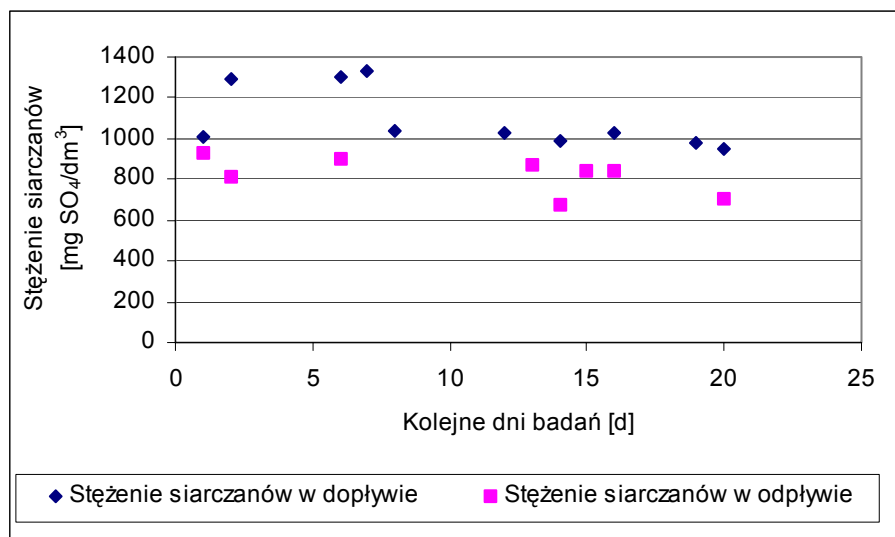


Rys. 49. Wartość ChZT w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.



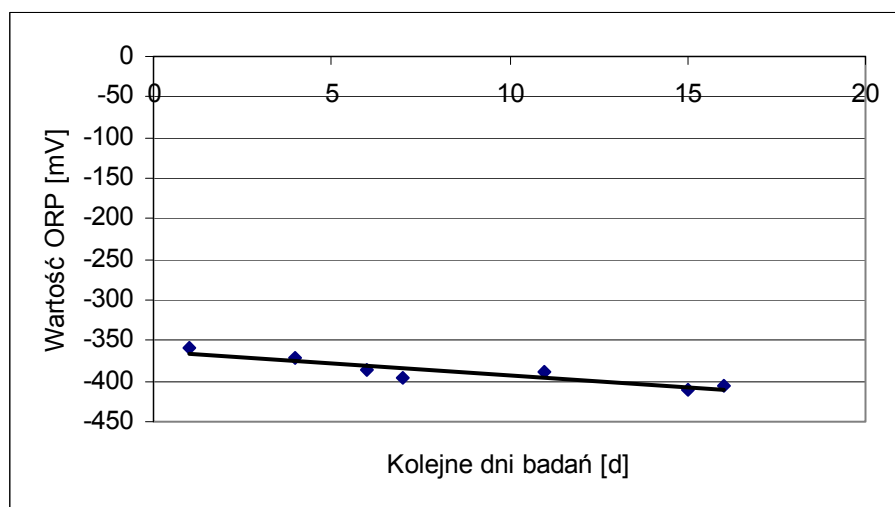
Rys. 50. Stężenie fosforanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.

Podobnie jak w poprzednich badaniach realizowanych w warunkach beztlenowych uzyskano redukcję zawartości siarczanów. Początkowe stężenie siarczanów kształtowało się na poziomie od 900 do 1330 mg SO<sub>4</sub>/l, średnio 1150 mg SO<sub>4</sub>/l. W procesie oczyszczania otrzymano redukcję zawartości siarczanów do wartości 800 mg SO<sub>4</sub>/l, czyli nastąpił ubytek siarczanów w ilości 350 mg SO<sub>4</sub>/l (rys.51.). Wszystkie wyniki przeprowadzonych analiz dla powyższego okresu badań zestawiono w tabeli 16.



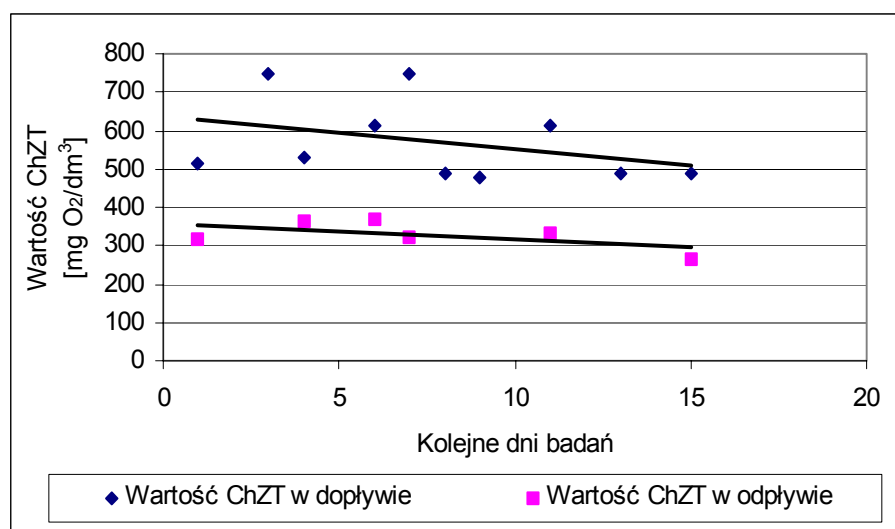
Rys. 51. Stężenie siarczanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.

Kolejne badania prowadzono dla wartości potencjału ORP od  $-360$  do  $-418$  mV, średnio  $-390$  mV (rys.52.).



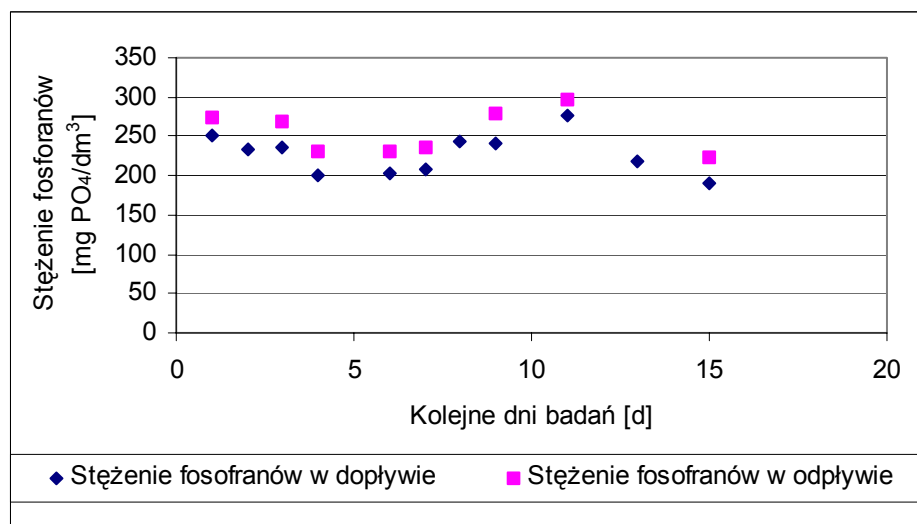
Rys. 52. Zmiany wartości potencjału redoks ORP w ściekach odpływających ze złoża.

Proces prowadzony dla takiej wartości potencjału redoks (ORP) rzędu  $-390$  mV spowodował intensywne przemiany głównie siarczanów, a w mniejszym stopniu związków organicznych i fosforanów. Zmiany zawartości związków organicznych określonych parametrem ChZT, fosforanów i siarczanów w kolejnych dobach trwania eksperymentu przedstawiono odpowiednio na rys. 53, 54 i 55.



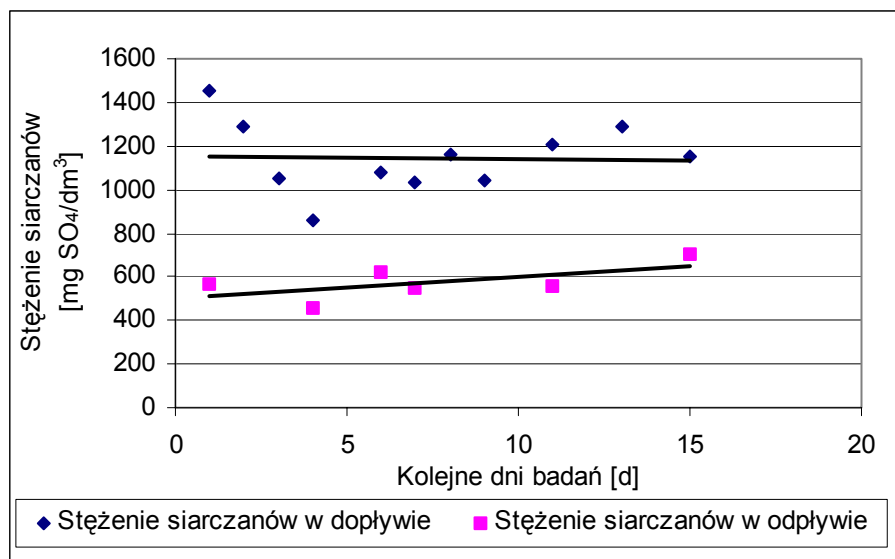
Rys. 53. Wartość ChZT w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.

Zawartość związków organicznych w ściekach doprowadzanych do złoża kształtowała się na poziomie od 400 do 800 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, średnio 600 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. Równocześnie w analizowanych próbach wraz z utlenieniem związków organicznych rzędu 250 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> uzyskano uwolnienie jedynie 30 mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> fosforanów.



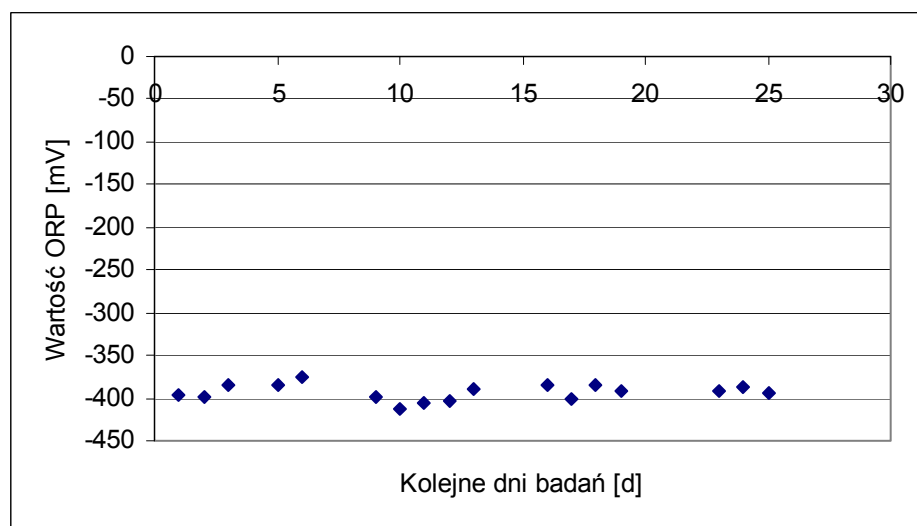
Rys. 54. Stężenie fosforanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.

Inne warunki doprowadziły do znacznej redukcji zawartości siarczanów z wartości 1150 mg SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> do 600 mg SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>, średnio o prawie 550 mg SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>. W tabeli 17 zamieszczono wartości parametrów ścieków dopływających i odpływających ze złoża.

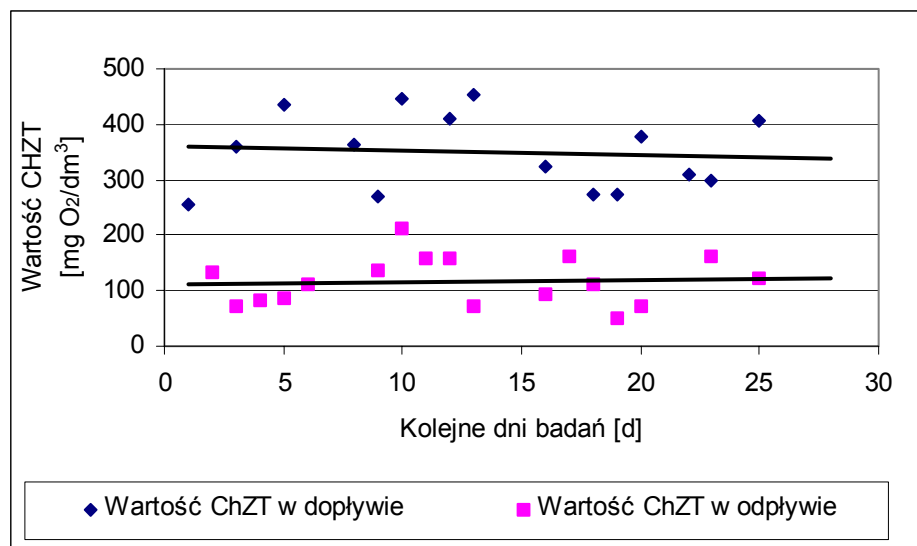


Rys. 55. Stężenie siarczanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.

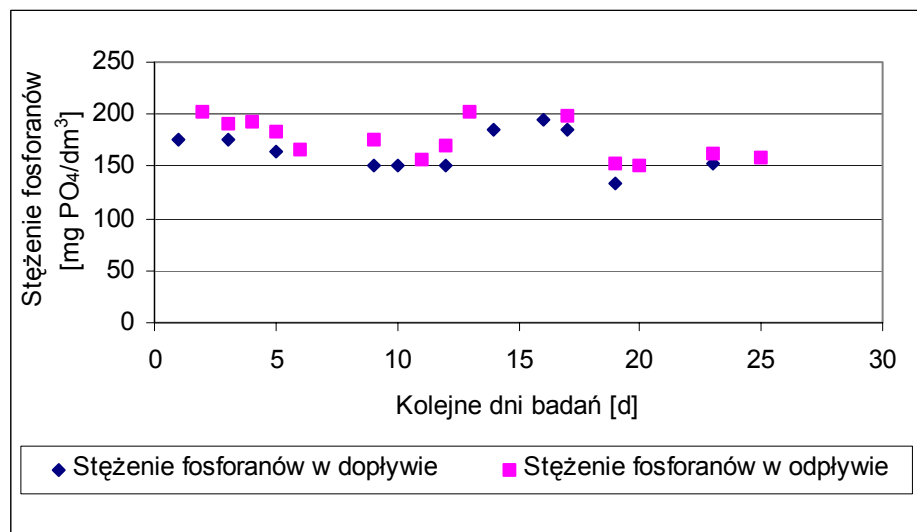
W warunkach beztlenowych dla wartości potencjału redoks (ORP) średnio rzędu  $-400$  mV (rys. 56.) stwierdzono podobne zmiany analizowanych wskaźników zanieczyszczeń to jest związków organicznych i fosforanów jak w badaniach prowadzonych dla wartości potencjału ORP  $-390$  mV (rys. 57.). Stężenie związków organicznych wyrażonych jako ChZT uległo zmniejszeniu o  $200$  mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. Proces prowadził do uwolnienia fosforanów w niewielkim stopniu zaledwie  $-25$  mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> (rys. 58.).



Rys. 56. Zmiany wartości potencjału redoks ORP w ściekach odpływających ze złoża.

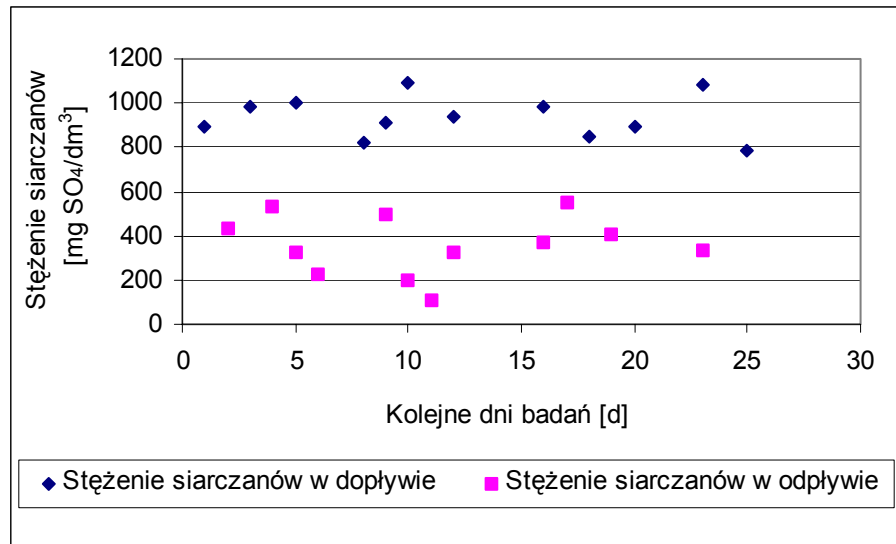


Rys. 57. Wartość ChZT w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.



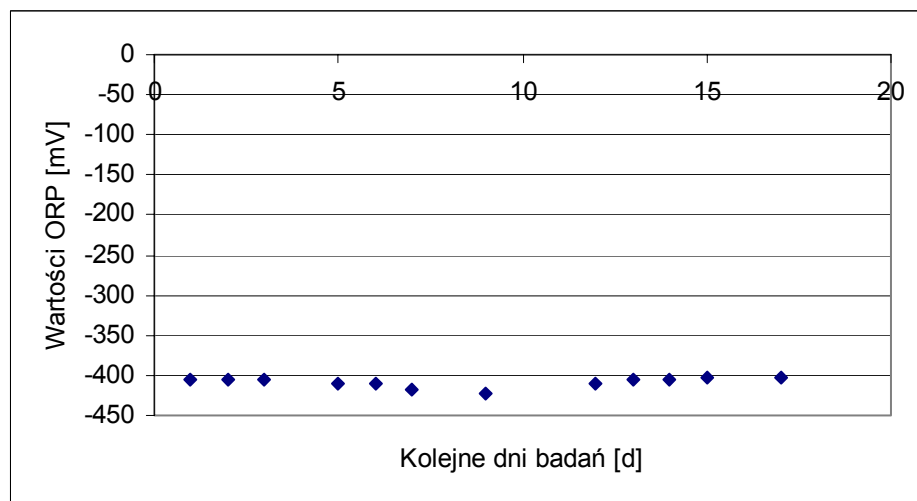
Rys. 58. Stężenie fosforanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.

Analogicznie jak w przypadku prowadzenia wcześniejszych badań procesy redukcji siarczanów zachodziły intensywniej w tych warunkach niż utlenianie związków organicznych. Większym zmianom uległa zawartość siarczanów, bowiem uzyskano spadek stężenia siarczanów o 650 mg SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> (rys. 59.). Wszystkie wyniki przeprowadzonych analiz dla powyższego okresu badań zestawiono w tabeli 18.



Rys. 59. Stężenie siarczanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.

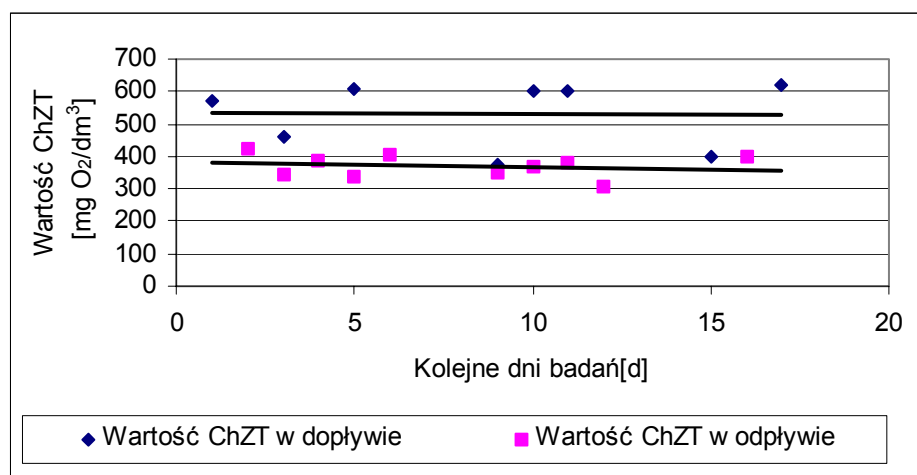
Końcowe badania prowadzono w warunkach najniższego potencjału redoks (ORP) średnio na poziomie  $-410$  mV (rys.60.). Zarówno ilość utlenionych związków organicznych jak i ilość uwolnionych fosforanów uległa nieznacznej zmianie w porównaniu z ilościami uzyskanymi dla badań prowadzonymi przy wartościach ORP na poziomie  $-400$  mV. Natomiast w przypadku siarczanów uzyskano największą redukcję ich zawartości.



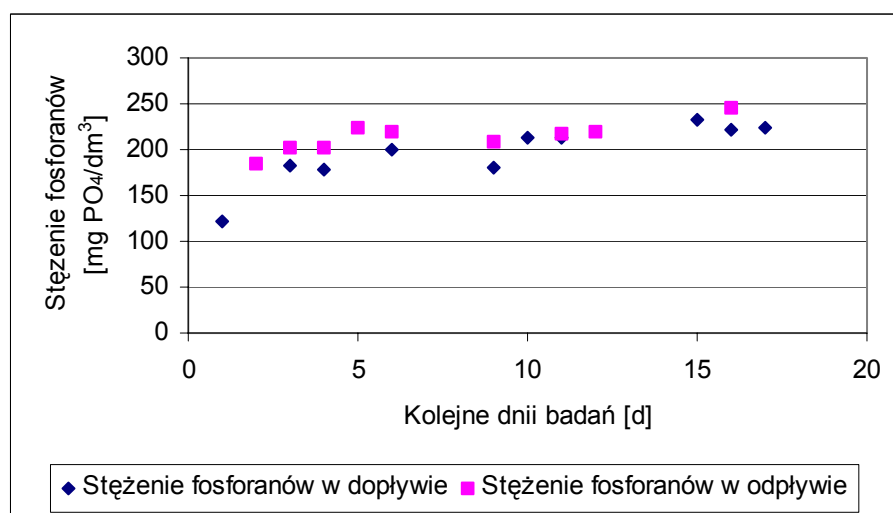
Rys. 60. Zmiany wartości potencjału redoks ORP w ściekach odpływających ze złoża.

Ilości związków organicznych i fosforanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża przedstawiono odpowiednio na rys. 61 i 62.



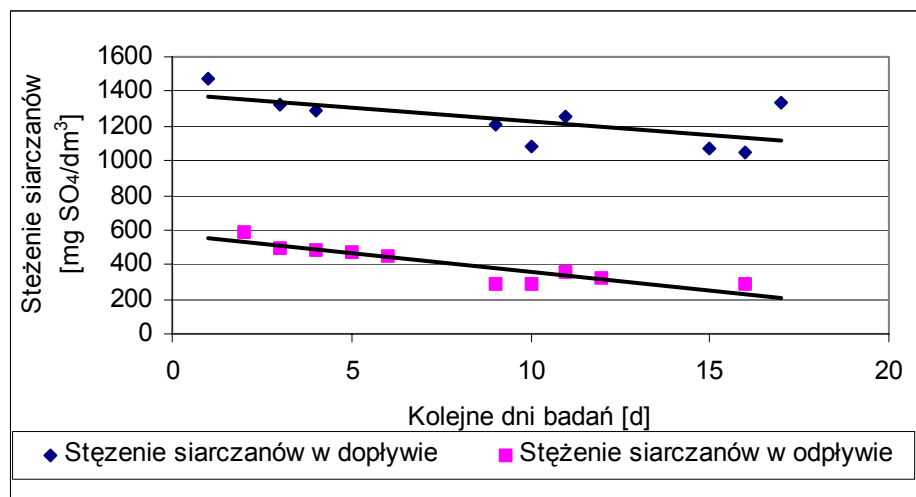


Rys. 61. Wartość ChZT w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.



Rys. 62. Stężenie fosforanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.

W badanych próbach stwierdzono niewielki ubytek związków organicznych o 150 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> i nieznaczny wzrost zawartości fosforanów zaledwie o 20 mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> i wyraźny spadek stężenia siarczanów w porównaniu ze ściekami dopływających do złoża, bowiem w odpływie ze złoża uzyskano stężenie siarczanów średnio na poziomie 400 mg SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>, przy doprowadzaniu ścieków o zawartości siarczanów średnio 1300 mg SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> (rys. 63).

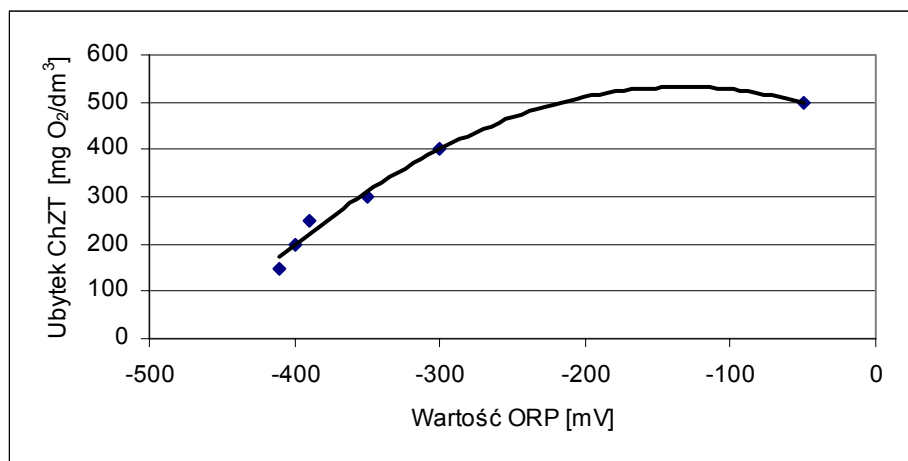


Rys. 63. Stężenie siarczanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.

Zatem proces beztlenowy prowadzony w silnie redukcyjnych warunkach doprowadził do zmniejszenia zawartości siarczanów w ściekach odpływających o 900 mg SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>. W tabeli 19 przedstawiono parametry jakościowe ścieków oczyszczanych i oczyszczonych w warunkach silnie redukcyjnych (ORP) na poziomie – 410 mV przy zastosowaniu złoża beztlenowego.

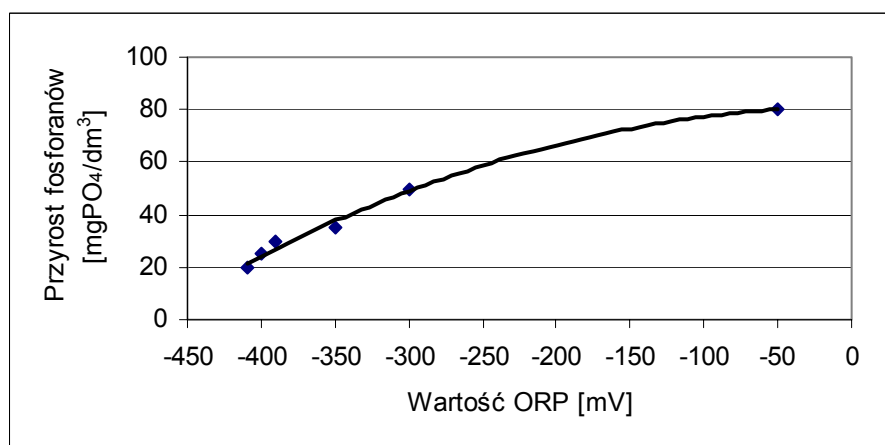
W badaniach prowadzonych w warunkach beztlenowych stwierdzono w mniejszym lub większym stopniu możliwość utleniania związków organicznych z jednoczesnym uwalnianiem fosforanów. Efekty procesu zależały głównie od aktualnie panujących warunków ORP.

Największa intensywność przemian rozkładu związków organicznych (i związane z tym uwolnienie fosforanów) i uwolnienia fosforanów zachodziła dla wartości ORP w zakresie od +83 do –148 mV (średnio –50 mV) - największy ubytek wartości ChZT i największy przyrost fosforanów, a najmniejszy wzrost fosforanów gdy panowały warunki silnie redukcyjne na poziomie –410 mV. Wraz ze wzrostem wartości ORP wzrasta ilość usuniętych związków organicznych. Zależność uzyskanych efektów usunięcia związków organicznych wyrażonych jako ChZT od wartości potencjału redoks (ORP) pokazano poniżej na rys. 64.

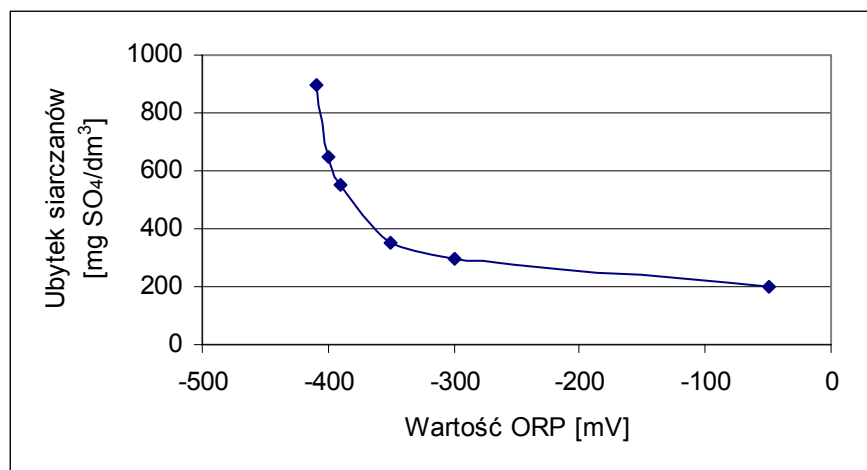


Rys. 64. Zależność ubytku związków organicznych (ChZT) od wartości potencjału redoks (ORP).

Obniżenie wartości potencjału redoks (ORP) przyczyniło się do obniżenia efektów utleniania związków organicznych, a tym samym uwalniania fosforanów (rys. 65.), ale równocześnie przyczyniło się do lepszej redukcji siarczanów zawartych w ściekach. Ilość usuniętych siarczanów w zależności od wartości ORP pokazano na rys. 66.

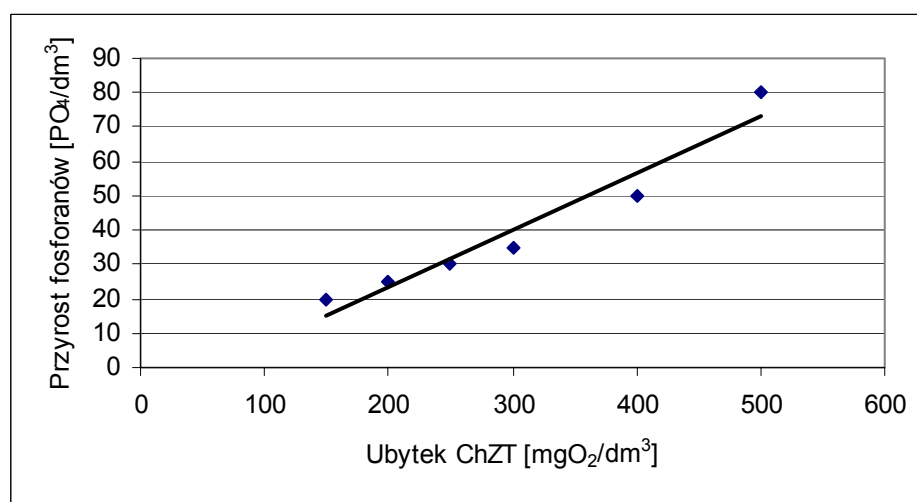


Rys. 65. Zależność ilości uwolnionych ortofosforanów od wartości potencjału redoks (ORP).



Rys. 66. Zależność usunięcia siarczanów od wartości potencjału redoks (ORP).

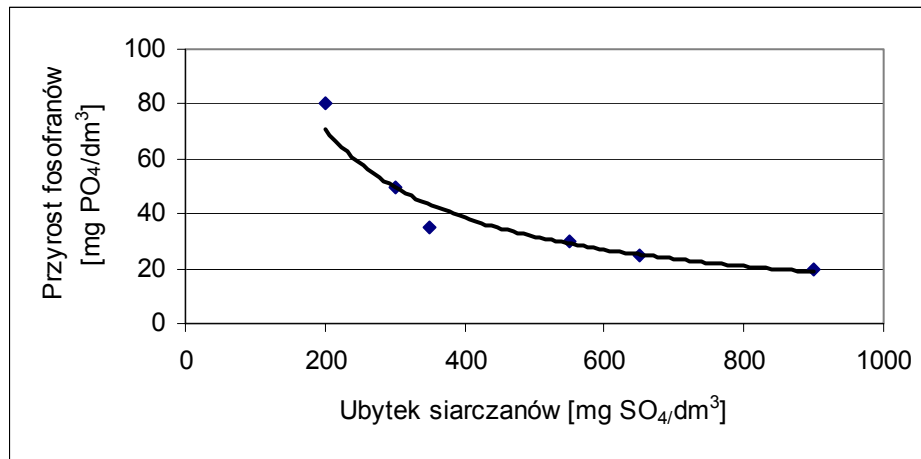
Zachodzące w warunkach beztlenowych zmiany w ściekach zawartości ChZT i ortofosforanów były ze sobą ściśle powiązane, bowiem istnieje związek pomiędzy ilością uwolnionych fosforanów, a wielkością usuniętych ChZT. Wzrost ilości uwolnionych fosforanów był wprost proporcjonalny do ilości usuniętych substancji organicznych. Stąd im większy ubytek ChZT wskutek rozkładu, czy utlenienia związków organicznych tym otrzymuje się uwalniane fosforanów w większej ilości. Zatem w warunkach beztlenowych istnieje zależność pomiędzy ilością usuniętych związków organicznych, a ilością uwolnionych fosforanów. Zależność tę przedstawiono na rys. 67.



Rys. 67. Zależność ilości uwolnionych fosforanów od ilości usuniętych związków organicznych (ChZT).

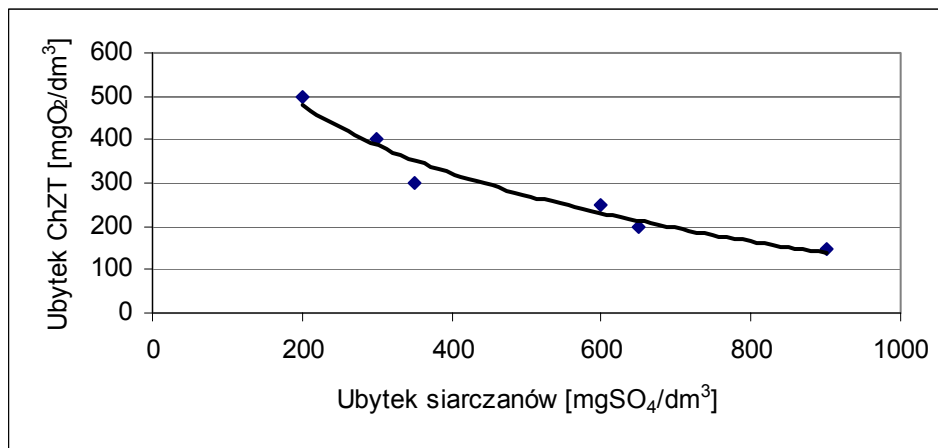
Zmiany wskaźników zanieczyszczenia tj. związków organicznych i fosforanów w ściekach oczyszczanych i oczyszczonych w procesie beztlenowym (w warunkach beztlenowych) wynikają z faktu wykorzystywania przez bakterie organicznych związków w tym fosfolipidów występujących w ściekach rzeczywistych jako źródło (węgla) związków organicznych niezbędnych im do procesów życiowych. Ubytek związków organicznych w warunkach beztlenowych świadczył o przebiegu procesów degradacji, a ściślej biodegradacji.

Dodatkowo w przeprowadzonych badaniach zauważono, że wraz ze wzrostem ilości uwolnionych fosforanów maleje redukcja zawartości siarczanów. Zależność tę przedstawiono poniżej na rys.68.



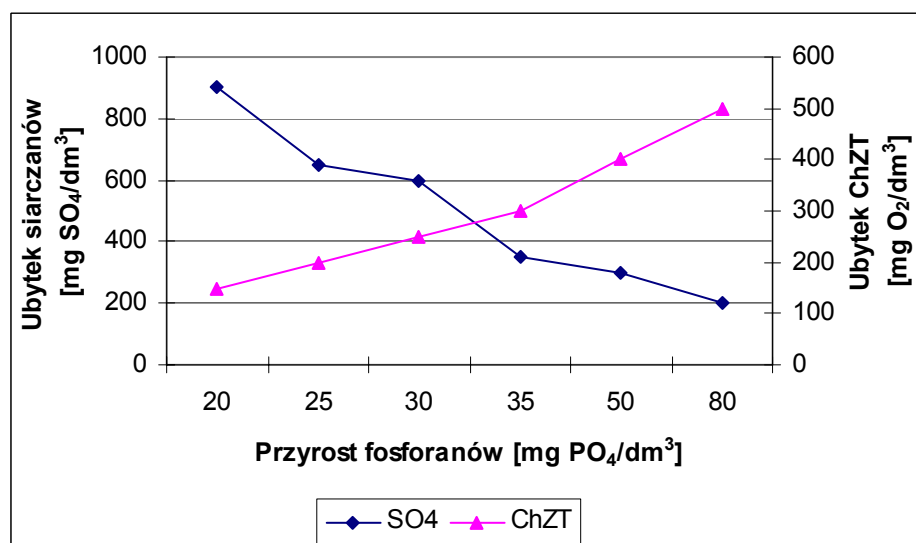
Rys. 68. Zależność ilości uwolnionych fosforanów od ilości usuniętych siarczanów.

W warunkach beztlenowych równocześnie zachodził proces utleniania związków organicznych oraz redukcja siarczanów. Jednak uzyskane efekty usunięcia zarówno ChZT jak i siarczanów były odwrotnie proporcjonalne to znaczy, że wraz ze wzrostem ubytku ChZT malała redukcja siarczanów (rys. 69).



Rys. 69. Zależność ilości usuniętych związków organicznych (ChZT) od ilości usuniętych siarczanów.

W związku z istniejącym faktem, że wzrost stężenia fosforanów jest wprost proporcjonalny do ilości ubytku ChZT, który z kolei zależy jest od ilości zredukowanych siarczanów, to ilość uwolnionych fosforanów zależy również od efektywności przemian siarczanów (rys. 70).



Rys. 70. Zależność ilości uwolnionych ortofosforanów od ilości usuniętych siarczanów i ChZT.

Chociaż w procesie beztlenowym następuje uwolnienie fosforanów przyczyniając się do zwiększenia stężenia, to w ściekach odpływających zawartość fosforanów w fosforze ogólnym jest znacznie większa, niż w ściekach dopływających,

co w konsekwencji prowadzi do usunięcia fosforu organicznego. Stężenie fosforu organicznego może się zmniejszać do poziomu 0,2 do 2,0 mg Porg./dm<sup>3</sup>.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że usunięcie fosforu organicznego ze ścieków możliwe jest w wyniku dekompozycji (destrukcji) w procesie anaerobowej biodegradacji związków organicznych zawierających fosfor.

Tabela 14. Badania na złożu – ORP – 50 mV

Oznaczenia		Kolejne dni badań																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Dopływ do złoża																			
pH		7.22		6.39	6.37	6.42		6.88	6.94	6.96	6.43	6.57	6.05	6.31	6.56	6.65	7.00	6.86	7.01
temp		20.2		18.5	20.6	19.9		19.7	19.4	19.2	18.6	20.3	20.9	21.1	20.6	20.1	18.1	20.6	18.7
ORP	mV	104		145	- 179	- 158		- 14	56	- 30	-196	- 156	- 131	- 152	- 172	- 125	- 32	-135	- 115
p	μS/cm	646		2180	2560	2380		2370	2380	2380	2390	2390	2430	2600	2570	2580	2550	2580	2530
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>				1165	1150		1130		965	1145	1000	1145	1270	1400		1150	1175	1125
S <sup>2-</sup>	mg S <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>							0.2		0.04	0.46				0.08				
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>			586	467	753				311	796	478	996	1080	553		551		637
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>				227.5	202		207		195	190.6	175.1	201.6	188	161.2		163.3		181.7
Pog.	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>									229		220.9	232.5	207.3	188.0		213.8		194.5
P org.	mg P/ dm <sup>3</sup>									11.09		14.9	10.07	6.29	8.74		16.47		4.17
Odplyw ze złoża																			
pH			7.40	7.19	7.20	7.40	7.12	7.11		7.29	7.25	7.37	7.39	7.07			6.94	7.07	6.95
temp			18.2	18.9	18.8	16.9	19.6	20.9		20.6	20.5	19.6	19.8	18.1			20.5	19.0	21.7
ORP	mV		27.0	12.0	24.7	13.0	- 32	- 61		83	- 20	59	- 16	- 103			- 126	- 65	- 139
p	μS/cm		2500	2490	2490	2440	2450	2470		2440	2480	2520	2530	2520			2530		2560
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>		780		900		930	980		800		710	960	970			860		840
S <sup>2-</sup>	mg S <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>		0.05		0.01		0.05			0.04			0.05	1.1			0.89		0.5
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>				137		83	93		87		123	87	103			142		150.8
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>		271.7		278		278.3	277.6		294.7			332.5	355.0			266.9	257	270
Pog.	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>				290		301.3	300.9		324.6		334.6	335.0	355.9			294.0	273	280
P org.	mg P/dm <sup>3</sup>				3.91		7.5	7.6		9.75			0.81	0.3			8.84	1.96	3.35



Tabela 15. Badania na złożu – wartość ORP – 300 mV

Oznaczenia		Kolejne dni badań																		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Dopływ do złoża																				
pH			7.21	7.22	6.30	6.62			7.01	7.08	6.14	6.69	7.02	6.17		7.03	7.48	6.24		6.76
temp			25.0	25.6	24.0	25.0			25.0	24.8	22.3	22.4	23.9	22.4		22.8	22.9	23.2		23.2
ORP	mV		-171	-262	-155	-352			-340	-186	-186	-299	-356			-327	-217	-203		-300
p	μS/cm		2520	2640	2470	2490			2370	2440	2560	2480	2440	2470		2470	2460	2380		2400
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>				990				1025	1125		1260			985		1160		990	
S <sup>2-</sup>	mg S <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>				1.2				3.2	2.1		4.8			0.44		1.7		1.4	
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>				530				453	634		479			381		577		410	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>				207				196	145		150			209		204		204	
Pog.	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>				218				211	192		194			227		222		222	
P org.	mg P/ dm <sup>3</sup>				3.62				4.82	15.45		14.47			5.64		5.85		5.85	
Odpływ ze złoża																				
pH			7.44	7.17	7.44	7.09	7.26			7.02	7.09	7.03	6.87	7.13			7.08		7.28	7.45
temp			25.1	25.1	25.1	22.6	24.1			21.9	24.0	22.9	25.1	24.1			25.5		24.8	23.7
ORP	mV		-398	-366	-338	-397	+10			-353	-32	-208	-379	-380			-404		-280	-300
p	μS/cm		2480	2480	2480	2480	2410			2450	2470		2480				2430		2420	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>		685	655	865	785			745	825	965		700						795	705
S <sup>2-</sup>	mg S <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>		9.6	38	40	16			32	0.08	0.2	27	6.4							2.1
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>		129	126	203	83			114	87	123	104	128							101
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>		233	239		247			230		192	195	210						218	221
Pog.	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>		247	245		254			233		213	213	223						229	226
P org.	mg P/ dm <sup>3</sup>		4.66	1.9		2.44			1.27		6.97	5.77	4.24						3.58	1.6

Tabela 16. Badania na złożu – wartość ORP – 350 mV

Oznaczenia		Kolejne dni badań																			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Dopływ do złoża																					
pH		6.54	6.01			6.37	6.52	6.82	6.81	6.19			6.70	6.87	6.90	6.30	6.49			7.04	7.17
temp		21.1	24.0			21.2	23.3	21.4	22.2	23.3			21.3	23.2	22.0	22.2	22.3			23.0	22.1
ORP	mV	- 285	- 161			- 320	- 324	- 235	- 343	- 53			- 314	- 298	- 250	- 245	- 332			- 67	8
p	μS/cm	2350	2540			2460	2430	2530	2610	1844			1828	1843	1836	1760	1758			1811	1801
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>	1005	1290				1300	1330		1040			1030		990	1025				980	945
S <sup>2-</sup>	mg S <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>	0.4	0.78											0.4	0.6						0.3
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	374	727				627	682		444			409	297	190	457				171	223
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>		119				121	123		138			162	161	164					201	
Pog.	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>		130				132			150				173						216	231
P org.	mg P/ dm <sup>3</sup>		3.58				3.58			3.91				3.91						4.89	
Odływ ze złoża																					
pH		6.83	6.71				6.69	6.72	6.83	6.62	6.74			6.71	6.71	6.70	6.65	6.69			6.96
temp		24.4	23.3				22.8	23.1	24.4	24.0	24.3			22.1	22.0	22.5	22.7	23.0			19.9
ORP	mV	- 392	-388				- 366	- 374	- 331	- 374	- 360			- 335	- 333	- 348	- 326	- 366			-286
p	μS/cm	2550	2560				2160	2090	1968		1903			1855	1808	1815		1763			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>	930	815				905							870	680	845	840				705
S <sup>2-</sup>	mg S <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>							16	8					16	10	13	6				19.2
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	125	149				51	43	29					54	60	63	79				64
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	140	144				148	156	152	157				193	197	195	192				201
Pog.	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	147						161						201	202	204					
P org.	mg P/ dm <sup>3</sup>	2.28						1.63						2.61	1.63	2.93					

Tabela 17. Badania na złożu - wartość ORP – 390 mV

Oznaczenia		Kolejne dni badań															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Dopływ do złoża																	
pH		6.68	6.38	6.32	6.58		6.31	6.23	6.19	6.47		6.11	6.26	6.45		6.51	
temp		22.1	22.6	21.3	20.6		20.8	21.2	21.1	20.9		21.3	21.0	22.1		21.5	
ORP	mV	- 170	- 168	- 201	- 156		- 241	- 62.9	- 209	- 257		- 244	- 304	- 304		- 355	
p	μS/cm	2500	2580	2580	2560		2520	2450	2410	2400		2320	2540	2460		3130	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>	1450	1285	1055	855		1075	1030	1165	1045		1210		1285		1155	
S <sup>2-</sup>	mg S <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>	3		1.6	1.3		2.4	2.1	2.8	2.6		1.3		2.8		3.1	
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	513		750	529		615	750	488	477		613		489		490	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	250		235	200		203	208	243	240		278		218		187	
Pog.	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	265		270	231		228	223	258	256		308				202	
P org.	mg P/ dm <sup>3</sup>	4.89		11.41	10.1		8.15	4.89	4.89	5.21		9.85				4.89	
Odływ ze złoża																	
pH		6.89		6.90	6.74		6.87	7.02		6.87		6.79				7.12	6.98
temp		20.7		20.7	24.2		23.1	22.3		22.3		25.7				22.0	25.4
ORP	mV	- 360		- 365	- 371		- 387	- 397		- 390		- 388				- 411	- 405
p	μS/cm	2560		2560			2440	2350		2450		2550				3010	2660
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>	565			455		620	545				555				700	
S <sup>2-</sup>	mg S <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>	68			97.9		76.8	108.8				76.8				94.4	
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	273			365.6		369	321				331				268	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	277		270	232		233	235		280		296				223	
Pog.	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	1.27			244		246	244				318				234	
P org.	mg P/ dm <sup>3</sup>				3.91		4.23	2.93				7.17				3.52	

Tabela 18. Badania na złożu – wartość ORP – 400 mV

Oznaczenia		Kolejne dni badań																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Dopływ do złoża																			
pH		6.80	7.15	6.17	6.11	6.14	6.70	6.88	7.04	7.31	6.25	6.42	6.72	6.27		6.68	6.87	7.02	7.20
temp		19.2	18.7	20.9	20.0	20.9	21.4	21.9	22.6	22.4	22.6	22.8	22.8	26.5		22.7	22.4	22.9	22.8
ORP	mV	- 332	- 329	- 83	- 184	- 310	- 350	- 361	- 292	- 204	- 217	- 313	- 330	- 11		- 142	- 262	- 183	- 194
p	μS/cm	1703	1810	1660	1837	1808	1600	1614	1597	1608	1978	1964	1952	2090		2020	2030	2050	2030
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>	895		985		1000			820	910	1095		936				980		844
S <sup>2-</sup>	mg S <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>	2.0							0.8								2.8		8.3
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	257		358		437			364	271	447		509	453			323		274
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	175		176		164				150	150		150	185			196		186
Pog.	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	180		193							164		166	195					197
P org.	mg P/ dm <sup>3</sup>	1.63		5.54							4.56		5.21						3.59
Odływ ze złoża																			
pH		6.88	6.91	7.05	7.40	7.13	7.34			6.82	7.29	7.30	7.24				7.31	6.95	7.01
temp		22.2	23.2	22.7	23.1	21.8	22.8			22.0	21.9	22.4	25.1				24.8	23.1	22.1
ORP	mV	- 396	- 399	- 385		- 384	- 376			- 399	- 412	- 405	- 403				- 385	- 400	- 384
p	μS/cm	1724	1700	1615	1572	1599	1585			1683	1717	1853	1880				1945	1956	1981
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>		435		536	325	226			500	200	108	328				370	548	
S <sup>2-</sup>	mg S <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>		67								90	80	14.4				12.8	76	60
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>		134	71.2	85	86	110			136	213	158	160				96	163	112
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>		203	191	192	184	166			176		157	169						199
Pog.	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>		207		199		180					168	179						
P org.	mg P/ dm <sup>3</sup>		1.30		2.28		4.56					3.58	3.26						

Tabela 18 cd. Badania na złożu – wartość ORP – 400 mV

Oznaczenia		Kolejne dni badań						
		19	20	21	22	23	24	25
Dopływ do złoża								
pH		6.19			6.65	6.96	7.14	6.60
temp		24.1			23.0	21.1	22.3	22.8
ORP	mV				- 328	- 265	- 80	- 7
p	μS/cm	2040			2040		2110	1357
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>	892				1085		788
S <sup>2-</sup>	mg S <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>					0.53		2.2
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	379			312	298		407
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	134				156		
Pog.	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	156						
P org.	mg P/ dm <sup>3</sup>	7.17						
Odpływ ze złoża								
pH		6.88	7.17			7.15	7.12	6.88
temp		24.0	23.0			22.8	21.8	21.1
ORP	mV	- 292	- 158			- 391	- 387	- 395
p	μS/cm		1945			1608	1561	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>	402				332		
S <sup>2-</sup>	mg S <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>	8.0	10.3			68		10.9
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	51	74			161		124
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	152	150			162		159
Pog.	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	155	152			165		
P org.	mg P/ dm <sup>3</sup>	0.97	0.65			0.98		

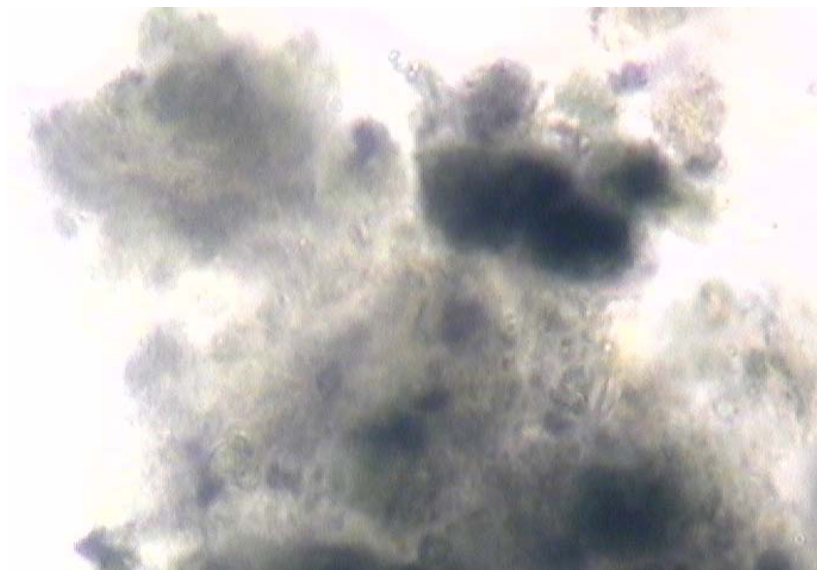
Tabela 19. Badania na złożu – wartość ORP – 410 mV

Oznaczenia		Kolejne dni badań																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Dopływ do złoża																			
pH		6.22	6.60	6.61	6.88	6.20	6.39			7.25	6.02	6.03	6.13			6.79	7.02	6.30	
temp		25.1	23.3	22.1	21.2	27.0	24.4			21.0	23.10	21.6	21.5			21.0	22.3	22.7	
ORP	mV	- 255	- 249	- 37	- 22.0	- 106	- 254			22.5	- 127	- 221	- 303			- 318	- 252	- 147	
p	μS/cm	2670	2550	2460	2550	2600	2650			2420	2530	2560	2490			2380	2350	2650	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>	1470		1325		1290				1210	1085	1260				1075	1045	1335	
S <sup>2-</sup>	mg S <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>	2.0		2.6		2.2				1.9	3.5	3.3				1.1	1.3	1.2	
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	471		461		607				375	600	604				400		622	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	122		182		180	202			180	221	212				232	222	224	
Pog.	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	144		204		195				196	221	221				236	235	266	
P org.	mg P/ dm <sup>3</sup>	7.17		7.17		4.89				5.21	3.26	2.93				1.3	4.24	13.69	
pH			7.17	6.85	6.91	7.06	7.01			7.26	7.26	6.91	6.93	6.85			7.09		
temp			24.7	23.9	23.6	22.9	22.8			23.1	23.0	26.6	24.7	26.5			24.6		
ORP	mV		- 412	- 404	- 404	- 406	- 405			- 415	- 412	- 403	- 410	- 406			- 415		
p	μS/cm		2630	2660	2650	2570	2610			2560	2590	2660	2600	2600			2970		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>		590	490	485	470	450			290	290	355	325				285		
S <sup>2-</sup>	mg S <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>		94.4	173	114		158			109	163	197	157				148		
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>		424	346	386	328	406			374	369	378	310				399		
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>		185	203	203		219			208		218	221				236		
Pog.	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>		196	219	215		230			222		222	228				251		
P org.	mg P/ dm <sup>3</sup>		3.58	5.21	3.91		5.58			4.56		1.30	2.28				4.89		

### 8.3.1. Mikrobiologiczne obserwacje

W ściekach poddawanych biologicznemu procesowi beztlenowemu w zależności od warunków przebiegu procesu to jest od wartości potencjału redoks (ORP) uzyskano różne efekty rozkładu substancji organicznych i redukcji siarczanów. W czasie trwania doświadczeń nad możliwością utleniania organicznych związków fosforu w warunkach beztlenowych przy wykorzystaniu złoża biologicznego wykonano dodatkowo obserwacje mikroskopowe osadu wytworzonego na powierzchni wypełnienia złoża.

Na podstawie analizy mikroskopowej oceniono wygląd wytworzonych kłaczków osadu oraz ogólny skład mikroflory i mikrofauny dla wartości ORP średnio na poziomie  $-100$  mV oraz dla wartości silnie redukcyjnych w zakresie od  $-350$  do  $-415$  mV. W wyniku analizy otrzymanych obrazów pod mikroskopem stwierdzono, że osad pobrany przy ORP na poziomie  $-100$  mV zawierał kłaczkę o rozluźnionej strukturze (fot.6), co sugerowało brak całkowitego wyczerpania tlenu rozpuszczonego i zachodzenie częściowego procesu redukcji siarczanów. Natomiast dla ORP w zakresie od  $-350$  do  $-415$  mV zaobserwowano w osadzie kłaczkę z wyraźnie zaznaczonym centrum (fot.7), co świadczyło o występowaniu warunków beztlenowych. Przy wartości ORP rzędu  $-100$  mV w obrazie mikroskopowym widoczne były sporadycznie formy mikroorganizmów nitkowatych.

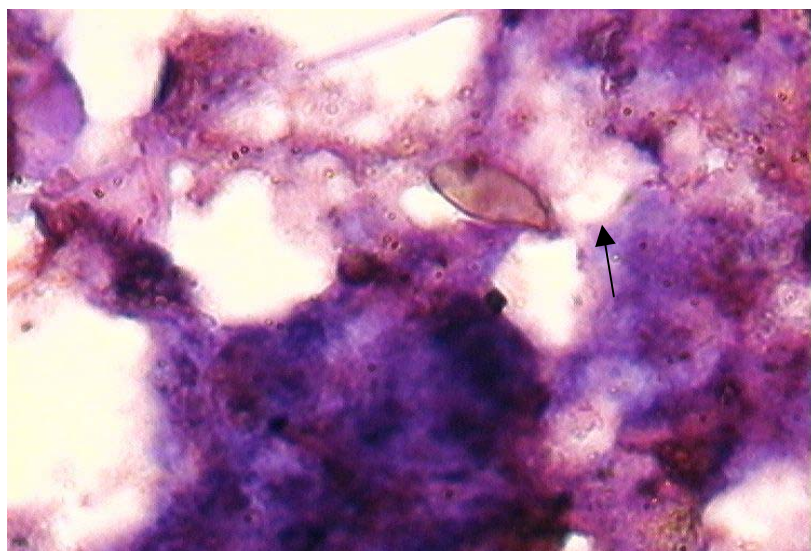


Fot. 6. Kłaczkę o rozluźnionej strukturze .



Fot. 7. Kłaczek z wyraźnie zaznaczonym centrum.

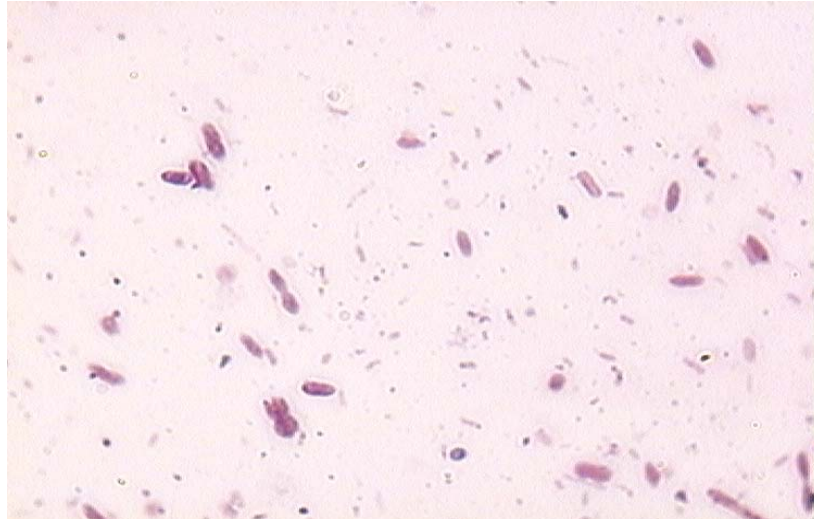
W osadzie obok organizmów Protozoa (wiciowców, orzęsków) (fot. 8.) występowała bogata flora bakteryjna, która stanowiły laseczki i pałeczki, przecinkowce, ziarniaki tworzące układy paciorkowców, a rzadziej dwoinek.



Fot. 8. Pierwotniak.

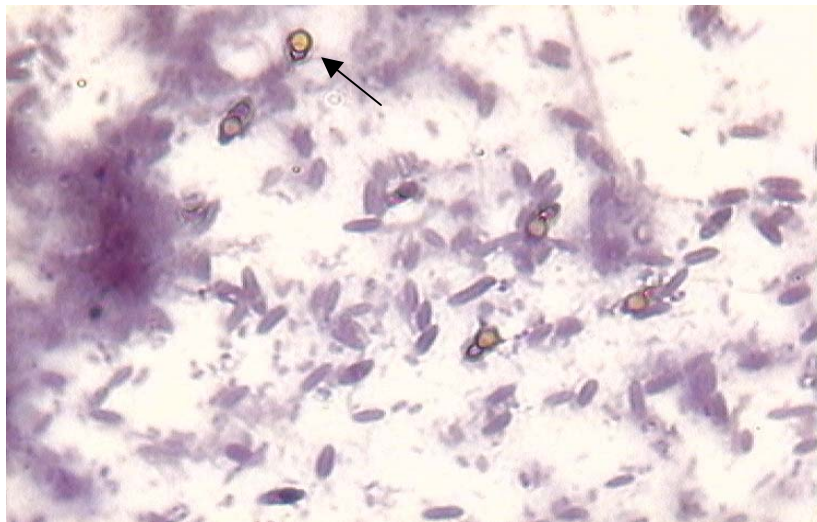
Po sporządzeniu preparatów mikroskopowych i ich wybarwieniu metodą Grama wyróżniono bakterie Gram-dodatnie i Gram-ujemne, w przeważającej ilości Gram-ujemnych, co przedstawia kolejna fotografia (fot. 9.).





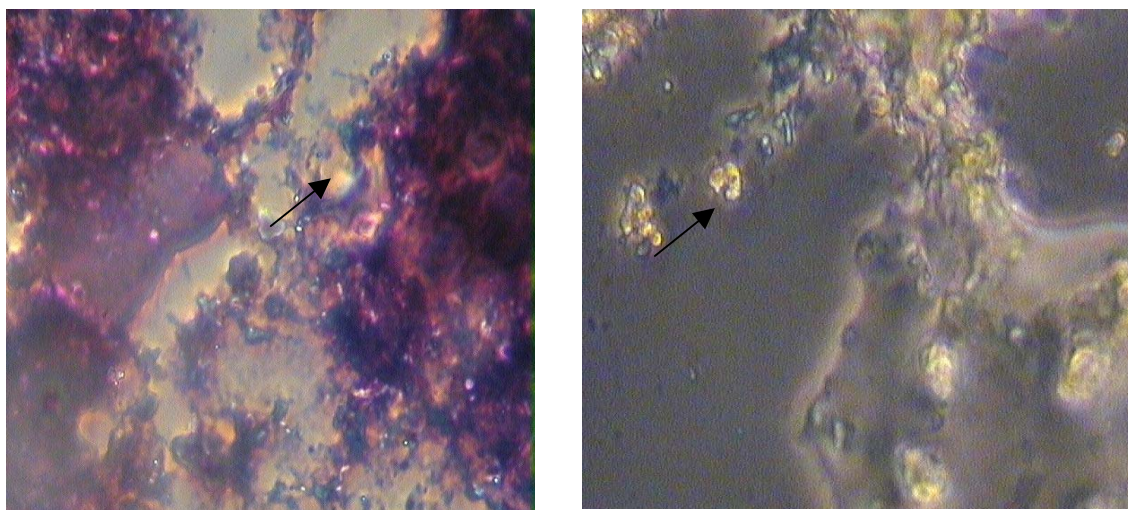
Fot. 9. Mieszana flora - bakterie Gram-dodatnie i Gram-ujemne.

Zaobserwowana obecność przetrwalników (fot. 10.) u bakterii cylindrycznych wskazuje także na wyczerpywanie się warunków tlenowych i przemianę na warunki beztlenowe. Obecność przecinkowców z rodzaju *Desulfovibrio*, zdiagnozowanych na podstawie cech określonych systematyką Bergeya (1994), których było w przeważającej ilości potwierdza występowanie warunków ściśle anaerobowych oraz możliwość zachodzenia procesów redukcji siarczanów.



Fot. 10. Laseczki Gram – dodatnie z wytworzonymi przetrwalnikami.

Miejscami w preparatach stwierdzono występowanie niewybarwione formy (ziarna) przypominające siarkę (fot.11). Obecność siarki oraz widoczne czarne kłaczki (barwa powstała w wyniku gromadzenia się siarczków metali) świadczy o zachodzeniu redukcji siarczanów.



Fot. 11. Miejsca niewybarwione przypominające siarkę przy pow. 100x.

### 8.3.2. Usuwanie uwolnionych fosforanów

Kolejne badania dotyczyły możliwości usuwania ze ścieków odpływających ze złoża biologicznego fosforanów uwolnionych w procesie beztlenowym. Na podstawie prowadzonych wcześniejszych badań wiadomo, że praktycznie możliwe jest całkowite usunięcie fosforanów w procesie strącania wapnem. Dlatego też, w przypadku ścieków odpływających ze złoża zastosowano proces wytrącania fosforanów przy pomocy wapna, dozowanego w postaci 10 % roztworu mleka wapiennego do wartości odczynu pH ok. 11,5. Wykonano trzy serie badań. Uzyskane rezultaty przedstawiono poniżej w tabelach 20, 21 i 22 odpowiednio dla kolejnych serii badawczych.

Tabela 20. Zestawienie wyników analiz dla serii I.

Oznaczenia	Jednostka	Ścieki po złożu beztlenowym	Ścieki po dodatku mleka wapiennego dawka 10 ml/dm <sup>3</sup> roztwór 10 %
Odczyn pH		7,58	11,28
Temp.	° C	21,9	22,1
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	216,9	181,2
Fosforany	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	185,5	0,36
Fosfor og.	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	193,7	1,5
Fosfor org.	mg P/dm <sup>3</sup>	2,67	0,37

Tabela 21. Zestawienie wyników analiz dla serii II.

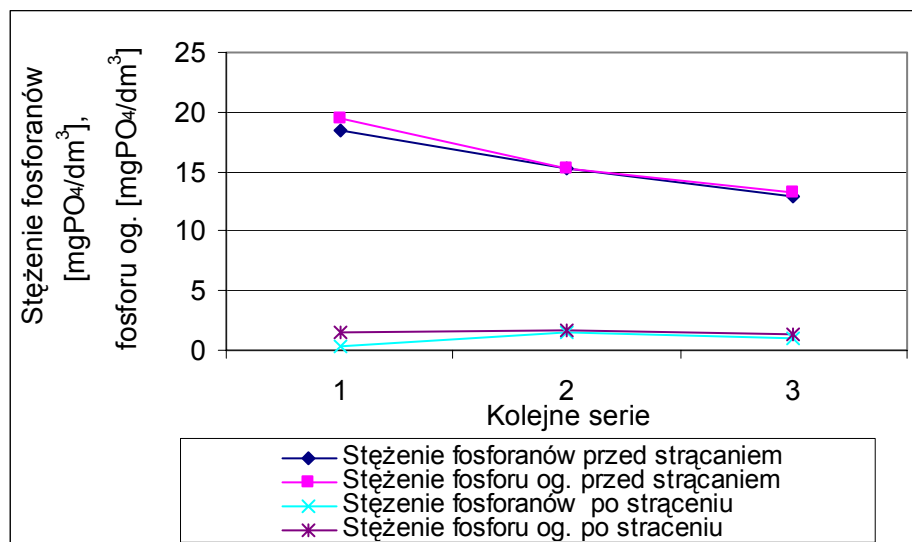
Oznaczenia	Jednostka	Ścieki po złożu beztlenowym	Ścieki po dodatku mleka wapiennego dawka 12 ml/dm <sup>3</sup> roztwór 10 %
Odczyn pH		7,79	11,21
Temp.	° C	22,2	22,4
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	270,2	251,6
Fosforany	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	151,5	1,56
Fosfor og.	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	153,0	1,6
Fosfor org.	mg P/dm <sup>3</sup>	0,48	0,01

Wykonane analizy potwierdziły możliwość skutecznej eliminacji fosforanów przy pomocy wapna, bowiem w ściekach stwierdzono zawartość fosforanów poniżej 1,6 mg PO<sub>4</sub>/l. Ze względu na fakt, że organiczne związki fosforu w procesie beztlenowym ulegają przemianie do prostych związków fosforu tj. fosforanów, również stężenia innych związków fosforu takich jak fosforu ogólnego i organicznego osiągnęły niewielkie wartości dla fosforu ogólnego poniżej 1,6 mg P- PO<sub>4</sub>/l, a dla fosforu

organicznego zaledwie do 0,4 mg P/l. Dodatkowo w procesie tym uzyskano zmniejszenie zawartości związków organicznych od 7 do 16 %. Ilości ortofosforanów i fosforu ogólnego w ściekach przed i po zadozowaniu wapna pokazano na rys. 71.

Tabela 22. Zestawienie wyników analiz dla serii III.

Oznaczenia	Jednostka	Ścieki po złożu beztlenowym	Ścieki po dodatku mleka wapiennego dawka 12 ml/dm <sup>3</sup> 10 % r-ru
Odczyn pH		7,35	11,25
Temp.	° C	22,4	22,8
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	208	184,7
Fosforany	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	129,0	1,0
Fosfor og.	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	133,2	13
Fosfor org.	mg P/dm <sup>3</sup>	1,37	0,1



Rys. 71. Ilości ortofosforanów i fosforu ogólnego w ściekach przed i po zadozowaniu wapna dla poszczególnych serii badawczych

Zastosowanie wapna do usunięcia związków fosforu ze ścieków odpływających ze złoża beztlenowego okazało się efektywne, ze względu na znikome zawartości ich w ściekach. Wykazano, więc możliwość skutecznego usunięcia ze ścieków uwolnionych ortofosforanów w biologicznym procesie beztlenowym w wyniku strącania ich wapnem.

## **9. Dyskusja wyników**

Niezależnie od zawartości ortofosforanów w ściekach uzyskuje się bardzo dobre efekty po zadozowaniu wapna do określonych wartości pH (rys. 16, 18). Uzyskując niskie stężenia ortofosforanów w ściekach zwykle pozostaje stosunkowo duże stężenie fosforu organicznego (rys. 20). Oznacza to, że metoda chemicznego strącania wapnem nie pozwala na wyeliminowanie fosforu organicznego. W celu usunięcia fosforu organicznego konieczny jest rozkład związków organicznych w procesie utlenienia, czy mineralizacji. W tym celu zastosowano (sole żelaza) odczynnik Fenton'a i PIX.

Efekt utleniania oceniony może być na podstawie zmniejszania się stężenia substancji utlenianej, stężenia produktów pośrednich lub zmian ChZT, BZT<sub>5</sub> lub węgla organicznego.

Metoda Fenton'a była stosowana z powodzeniem do utleniania arsenu (III) (Hug i in., 2003), do degradacji bisfenolu A – monomeru stosowanego w przemyśle polimerowym (Gözmen i in., 2003), do rozkładu atrazyny, chlorowanego trudno rozkładalnego pestycydu, która była w tej metodzie prawie całkowicie degradowana w 99% (Arnold i in., 1995) oraz zniszczenia związków ropopochodnych w ściekach z przemysłu petrochemicznego i usunięcia 99,1 % zawartości fenolu (Zamora, 2004). W wyżej wymienionych przykładach zdolność utleniania oceniono na podstawie zmian stężenia substratów, a w przypadku utleniania arsenu (III) dodatkowo analizowano przyrost stężenia arsenu (V).

Wiele rodzajów ścieków przemysłowych przy ustaleniu optymalnych warunków można oczyszczać odczynnikiem Fenton'a z ponad 90 % wydajnością w odniesieniu do ChZT. Taką wydajność uzyskano w przypadku ścieków stężonych z produkcji bezwodnika kwasu maleinowego (Barbusiński, Kościelniak, 1997). Nieco mniejsze efektywności usunięcia ChZT na poziomie 77% uzyskano (Niesiobędzka, 2001) podczas utlenienia alkoholu pinakolinowego zawartego w ściekach pochodzących z syntezy bojowych środków trujących oraz od 60 do 70 % dla ścieków z przemysłu meblarskiego (Gniady i in., 1998).

Odczynnik Fenton'a nie tylko powoduje utlenienie związków organicznych pochodzenia przemysłowego, ale również może być zastosowany do destabilizacji emulsji olejowych. Główną zaletą odczynnika Fenton'a, w tym przypadku jest to, że rozdzielenie faz olejowej i wodnej ma miejsce równocześnie ze skutecznym usunięciem



ChZT. W procesie utleniania wartość usuniętego ChZT wynosiła od 88,3% do 89,6 % (Barbusiński, Kościelniak, 1999, Barbusiński, Kościelniak, 1999).

Podatność na utlenienie w dużym stopniu zależy od budowy chemicznej utlenianego substratu oraz w przypadku utleniania ścieków składu i obciążenia specyficznymi związkami. Wiarygodne wyniki utleniania można uzyskać wykorzystując metody analityczne do oznaczania ubytku konkretnej badanej substancji. Jednak ścieki stanowią mieszaninę substancji mineralnych i organicznych, a tylko nieliczne np. fenole, kwasy tłuszczowe, substancje powierzchniowo- czynne można oznaczyć jako indywidualne związki organiczne. Pomimo trudności wynikającymi z braku metodyki oznaczeń specyficznych związków można określić stopień utlenienia na podstawie m.in. oznaczenia ChZT, bowiem procesowi utleniania towarzyszy zawsze spadek ChZT.

Zdolność utleniania nie tylko wykazuje połączenie żelaza (II) i nadtlenu wodoru, ale również nadżeleźnian (zeleźnian VI) (Bossmann, 1998), siarczan (VI) żelaza (III) (Ito i in. 2000). W przypadku PIX'u (siarczan (VI) żelaza (III) - techniczny) liczne publikacje potwierdzają jedynie skuteczne jego działanie zarówno w oczyszczaniu wody jak i ścieków, ale głównie jako środka strącającego w celu usunięcia fosforanów i fosforu ogólnego. Przykładowo zadowalające rezultaty strącania (obniżania zawartości) fosforanów opisane zostały w literaturze między innymi przez Rynkiewicza (1997). W Norwegii przy bezpośrednim strącaniu w ponad 50 oczyszczalniach uzyskuje się zmniejszenie zawartości całkowitego fosforu ponad 90 % (Karlsson, 1991). Natomiast w badaniach własnych (Przywara, Suschka, 2002) zastosowanie PIX'u do wspomaganie procesu strącania związków fosforu wapnem przyczyniło się do 79 % usunięcia fosforu ogólnego.

Metoda strącania symultanicznego fosforu ze ścieków miejskich przy pomocy odczynnika żelazowego PIX stosowana była z powodzeniem przez Barbusińskiego i Kościelniak (1995). Procentowe efekty usunięcia fosforu ogólnego przy zastosowaniu optymalnych dawek PIX'u (4.5 oraz 5 g Fe / g P) wynosiły odpowiednio 86,2 % oraz 86,7 %, dla ścieków o początkowej zawartości fosforu rzędu 9,5 – 10 g P/ m<sup>3</sup>.

PIX dodawany w ilości 50 mg Fe<sup>3+</sup>/l do modelowych ścieków mleczarskich o zawartości związków organicznych wyrażonych jako ChZT na poziomie powyżej 10 000 mg O<sub>2</sub>/l i fosforu ogólnego w ilości 7-8 mg P/l spowodował obniżenie ChZT o 65 %, a fosforu o 60 % (Smoczyński i Olesinkiewicz, 2003).

W dostępnej literaturze napotkano jedynie na wzmianki Witkowskiego i in. (1998), którzy zajmując się efektywnością oczyszczanie ścieków przy pomocy PIX'u analizowali zmiany nie tylko fosforu ogólnego, ale również ChZT i BZT<sub>5</sub>. Swoje badania prowadzili dla ścieków z przemysłu tłuszczowego. Stwierdzili, że zastosowanie PIX'u celem końcowego strącania fosforu w dawkach od 0,1 do 1,5 ml/l powodowało istotne obniżenie stężeń zanieczyszczeń, oczywiście najwyższe przy dawce maksymalnej, ale wówczas odczyn uległ obniżeniu aż do pH = 1,8. Przy maksymalnej dawce PIX'u uzyskano obniżenie BZT<sub>5</sub> o 58 %, ChZT o 47%, fosforu ogólnego o ponad 90 %. Powyższe efekty uzyskano dla ścieków o zawartości fosforu ogólnego w ilości ok. 150 mg P/dm<sup>3</sup> oraz zawartości związków organicznych wyrażonych jako ChZT na poziomie 3 600 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. Dla ścieków o znacznie mniejszym stężeniu zarówno fosforu jak i związków organicznych, odpowiednio 50 mg P/dm<sup>3</sup> i 384 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> dawka PIX'u w ilości 0.5 ml/l była wystarczająca do uzyskania prawie takich samych efektów (BZT<sub>5</sub> o 56 %, ChZT o 47%, fosforu ogólnego o blisko 90 %) jak w przypadku ścieków bardziej zanieczyszczonych. Na podstawie swoich badań autorzy Witkowski i in. (1998) stwierdzili, że powinno się dawkować PIX proporcjonalnie do ładunku fosforu zawartego w ściekach oraz uwzględniać obciążenie związkami organicznymi zawartymi w ściekach.

Zdolność utleniania substancji organicznych przy pomocy odczynnika Fenton'a i PIX'u wykonanych w ramach tej pracy badaniach mierzono zmianami wartości ChZT i stężeń fosforu organicznego. Jako istotny wskaźnik zdolności utleniania analizowano wartości potencjału redoks (ORP).

O ile efektywności usuwania fosforu organicznego przy pomocy PIX'u czy odczynnika Fenton'a w zależności od wartości odczynu pH dla ścieków rzeczywistych (rys. 35) poza nieznacznymi wahaniami wykazywały pewne wzajemne podobieństwo to w przypadku wartości ORP (rys. 36) uzyskanych po zadozowaniu reagentów podobieństwa zmian nie stwierdzono. Jedynie zmiany te wykazywały stałą tendencję wzrostową, lecz przy różnych zakresach potencjału redoks.

Miarą zdolności utleniania mogą być zmiany stężenia związków organicznych określonych parametrem ChZT. Zastosowanie procesu utleniania przy pomocy odczynnika Fenton'a zwykle prowadzi do rozkładu związków organicznych do produktów końcowych: dwutlenku węgla i wody. Natomiast użycie PIX'u może przyczyniać się nie do całkowitego, a jedynie do częściowego rozkładu złożonych

związków organicznych zawartych w ściekach, głównie do dekompozycji tych związków, wskutek czego następuje uwolnienie fosforu w formie fosforanów.

Zmieniające się warunki procesu utleniania (wartość odczynu pH i ORP) wskutek dawkowania PIX'u, czy odczynnika Fenton'a (rys. 23, 29, 34) wpłynęły na stopień utlenienia złożonych substancji organicznych. Zarówno w przypadku PIX'u jak i odczynnika Fenton'a otrzymano zróżnicowany poziom stopnia utlenienia związków organicznych wyrażonych zmniejszeniem parametru ChZT w zależności od wartości odczynu pH. Dla odczynu pH od 3 do 6 po dodatku PIX'u i odczynnika Fenton'a wartości stopnia usunięcia ChZT utrzymywały się w pewnym stałym zakresie odpowiednio od 10 do 40 % (rys. 22) i od 5 do 40 % (rys. 28), wykazując tendencje wzrostową wraz z obniżaniem się pH. Uzyskane rezultaty zmniejszenia ChZT świadczą o niepełnym utlenieniu związków organicznych zawartych w ściekach badanych.

Fosfor organiczny zawarty w ściekach pochodził od organicznych związków – fosfolipidów, lecz powiązanie efektów utlenienia związków organicznych z efektami usunięcia fosforu organicznego jest utrudnione ze względu na obecność w ściekach różnych substancji organicznych. Zatem trudno wyznaczyć jednoznaczną zależność efektów usunięcia fosforu organicznego od stopnia utlenienia związków organicznych. Jedynie można wyróżnić w trakcie realizacji procesu utleniania przy pomocy PIX'u tendencje wzrostową wydajności usunięcia fosforu organicznego wraz ze wzrostem usunięcia ChZT (rys. 26).

Podobny efekt notowano także dla odczynnika Fenton'a (rys. 32) jednak już nie tak wyraźny jak w przypadku zastosowania PIX'u. Notowano pewne wahania w uzyskiwanych efektywnościach usuwania fosforu organicznego od stopnia utlenienia związków organicznych określonych jako ChZT. Nie mniej jednak ogólna tendencja wzrostu usunięcia fosforu organicznego wraz ze wzrostem usunięcia ChZT była zachowana.

Efekty usuwania ChZT osiągając poziom rzędu 40 % są ponad dwa razy mniejsze od uzyskanych efektów usuwania fosforu organicznego (blisko 100%), co można interpretować jako rozkład substancji organicznych nie koniecznie do produktów końcowych, a do pośrednich. Powstałe w wyniku utlenienia produkty pośrednie nie zawierają już fosforu lub nastąpiło zmniejszenie jego stężenia w ściekach do wartości niemal śladowych, o czym świadczy jego stopień usunięcia.

Ze względu na uzyskane efekty usuwania fosforu organicznego w badaniach prowadzonych dla ścieków po procesie sedymentacji wydawałoby się, że odczynnik



Fentona można zastąpić PIX'em, bowiem uzyskuje się rezultaty nieznacznie się od siebie różniące (rys. 35). Lecz wykonane w niniejszej pracy badania na ściekach syntetycznych, o znanym stałym składzie, pozwoliły na weryfikację zdolności utleniających PIX'u. Ścieki syntetyczne oprócz prostych związków nieorganicznych zawierały związki organiczne w postaci glukozy i glicerofosforanu sodu. Dzięki spreparowaniu ścieków w taki sposób możliwe było uchwycenie zmian w stosunkowo stabilnym środowisku ścieków syntetycznych oraz określenie zdolności utleniających stosowanych reagentów to jest odczynnika Fentona i PIX'u. Wykonane eksperymenty pozwoliły określić stopień utlenienia substancji organicznych i usunięcia fosforu organicznego. Istotnie dodatek PIX'u przyczyniał się do zmian ChZT oraz fosforu organicznego w ściekach syntetycznych, lecz w mniejszym stopniu niż odnotowano dla odczynnika Fenton'a (rys. 39).

Wykorzystując do badań ścieki rzeczywiste utlenienie związków organicznych PIX'em zachodzi w stopniu podobnym do odczynnika Fenton'a, czyli maksymalnie na poziomie do 40 % (rys. 22, 28) lecz dla ścieków syntetycznych efekt utlenienia jest prawie czterokrotnie mniejszy dla PIX'u niż dla odczynnika Fenton'a. Uzyskane rezultaty jednoczesnego usunięcia ChZT oraz fosforu organicznego dla ścieków syntetycznych wskazują na zdolność utleniającą PIX'u (rys. 39.).

W przypadku odczynnika Fenton'a działanie utleniające przypisuje się rodnikom hydroksylowym, a w przypadku PIX'u nie zostało ono dotychczas dokładnie wyjaśnione. Jedynie według dostępnej literatury (Ito i in., 2000) za zdolności utleniające siarczaniu żelaza odpowiedzialne jest żelazo(III), wykorzystane do wymywania metali z osadów poprzez zakwaszenie i utlenienie zredukowanych związków metali np. siarczków.

Efekty stopnia utleniania połączeń organicznych fosforu w przypadku PIX'u uzależnione były głównie od pH, co również zaobserwowali w swych badaniach Witkowski i in. (1998). Zawartość fosforu organicznego można obniżyć odpowiednio do niskich wartości dla odpowiednio niskich wartości pH (rys. 38). Niskie wartości pH wynikające z dodatku PIX'u prowadzą do denaturacji związków organicznych zawierających fosfor, następuje ich destrukcja z jednoczesnym uwolnieniem fosforu w postaci ortofosofranów a następnie wytrącenie w formie nierozpuszczalnego fosforanu żelaza.

Prowadząc badania zarówno z odczynnikiem Fenton'a jak i PIX'em można utlenić związki organiczne prowadząc dodatkowo do usunięcia związków fosforu.

Jednak efektywność tego procesu zależna jest nie tylko od stosowanego reagenta (odczynnik Fentona czy PIX), ale również od rodzaju ścieków: rzeczywiste czy syntetyczne.

Chemiczne utlenianie związków organicznych aczkolwiek wystarczająco skuteczne celem usunięcia fosforu organicznego, zarówno w przypadku zastosowania odczynnika Fentona jak też PIX'u powoduje znaczne zwiększenie zasolenia ścieków – zwiększenia stężenia siarczanów.

Dlatego, też pojawiła się koncepcja innego podejścia do problemu utleniania i zastosowania beztlenowego procesu biologicznego. Zastosowanie procesu biologicznego było również podyktowane możliwością redukcji siarczanów i ich usunięcia.

Podczas procesu beztlenowego żyjące drobnoustroje umożliwiają całkowity lub częściowy rozkład substratów organicznych zawartych w ściekach. W wyniku rozkładu (utlenienia) następuje zmiana struktury i składu chemicznego związków organicznych, które są lub mogą być wykorzystane jako źródło energii.

W procesie beztlenowym jako źródła węgla mogą być wykorzystane takie związki jak: melasa (Annachhatre, Suktrakoolvait, 2001, Maree, Strydom 1987), sacharoza (Mizumo, 1998), skrobia, kwas octowy (Harada, 1994), kwas mlekowy. Wprawdzie niska masa cząsteczkowa związków takich jak kwasy organiczne (mleczan, jabłczan), lotne kwasy (octan) i alkohole (etanol, propanol, butanol) były preferowane (Annachhatre, Suktrakoolvait 2001), to jednak donorami wodoru i elektronów dla bakterii mogą być również także inne związki jak: wyższe kwasy tłuszczowe, propionian, maślan, benzoesan (Li i in., 1996), węglowodory aromatyczne i wodór cząsteczkowy. Oprócz prostych związków źródłem węgla mogą być także kompleksy substancji organicznych, zazwyczaj zawartych w ściekach z przemysłu spożywczego czy rolniczego.

Zagadnieniem o istotnym znaczeniu była ocena możliwości biologicznej degradacji związków organicznych zawierających fosfor – fosfolipidów zawartych w ściekach z przemysłu tłuszczowego w warunkach beztlenowych. Zachodziło pytanie – w jakim stopniu i przy zachowaniu jakich warunków prowadzenia procesu anaerobowego następuje biodegradacja połączeń organicznych fosforu z jednoczesnym uwolnieniem ortofosforanów.

Ze względu na obecność w ściekach organicznych związków fosforu – fosfolipidów, użycie ich jako źródła węgla dla bakterii może być wysoce atrakcyjne.

Fosfolipidy jako złożone tłuszcze zawierające oprócz kwasów tłuszczowych i alkoholu reszty kwasu fosforowego w procesie fermentacji mogą ulegać rozkładowi do alkoholi krótko łańcuchowych i kwasów tłuszczowych oraz ortofosforanów. Związki te pod wpływem właściwych grup enzymów - fosfolipaz mogą ulegać hydrolizie. W wyniku działania tego rodzaju enzymów na glicerofosfolipidy następuje selektywne odszczepianie jednej grupy, obu grup acylowych lub reszty kwasu ortofosforowego (Kołodziejczyk, 2003). Ze względu na możliwość hydrolizy fosfolipidy prawdopodobnie mogą być wykorzystywane jako źródło węgla dla procesów metabolicznych bakterii. Dotychczas jednak brak jest jakichkolwiek doniesień o ewentualnym rozkładzie fosfolipidów z jednoczesnym uwolnieniem fosforanów w warunkach beztlenowych.

Jedynie wzmianki Macaskie i Dean (1989) według doniesień literaturowych (Klimiuk, Łebkowska, 2003) informują o istnieniu zjawiska uwalniania fosforanów z organicznych związków fosforu, które możliwe jest w obecności bakterii *Citrobacter* sp. Bakterie te rosną na podłożach zawierających 2- fosfoglicerol czy inne fosforany organiczne, wytwarzają specyficzny enzym – fosfatazę kwaśną. Enzym ten jest odpowiedzialny za hydrolizę substratu, wskutek czego uwalniane są jony  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Substratem i donorem reszt fosforanowych może być nie tylko 2 – fosfoglicerol, ale także cukry zawierające reszty fosforanowe. Jeżeli ścieki dodatkowo zawierają metale, to w procesie beztlenowym mogą się wytrącać w postaci nierozpuszczalnych fosforanów. Wówczas proces polega na reakcji z jonami  $\text{HPO}_4^{2-}$  deponowanymi w obrębie ściany komórkowej i powierzchniowym wytrącaniu nierozpuszczalnych  $\text{MeHPO}_4$ .

W warunkach beztlenowych w literaturze szeroko omawia się jedynie możliwość uwalniania fosforanów zmagazynowanych w komórkach (Yomamoto-Ikemoto, i in., 1998), Barbusiński i in. 1997, Smolders i in. 1994). I tak np. Yomamoto-Ikemoto, i in. (1998) stwierdzili, że proces uwalniania fosforanów w warunkach beztlenowych przebiegał stosunkowo łatwo, gdy badania prowadzono na ściekach spreparowanych o stosunkowo niskiej zawartości fosforanów w postaci ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) dodanych do osadu czynnego wstępnie napowietrzanego przez okres 2 h. Po okresie 48 h procesu beztlenowego uzyskano uwolnienie fosforanów w ilości ok.  $30 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$ .

Ocenę utleniania organicznych związków fosforu w warunkach beztlenowych wykonano w oparciu o rzeczywiste ścieki z przemysłu spożywczego, z produkcji

olejów jadalnych i margaryny. Badania realizowano przy wykorzystaniu laboratoryjnego beztlenowego złoża biologicznego (rys. 9.).

W celu określenia biodegradowalności - możliwości usuwania organicznych związków fosforu w warunkach beztlenowych uznano za konieczne zwrócenie znacznie większej uwagi na ilość usuniętych (utlenionych) związków organicznych, a to z kolei związane było z ilością uwolnionych fosforanów oraz panującymi warunkami potencjału redoks ORP. Stwierdzono, że szczególne znaczenie przy beztlenowym rozkładzie organicznych związków fosforu miały warunki ORP. Eksperymenty przeprowadzono dla zakresu potencjału redoks na poziomie od +83 do -415 mV (rys. 40, 44, 48, 52, 56, 60).

Prowadząc badania w warunkach beztlenowych następowało obniżenie zawartości związków organicznych, określonych jako ChZT. Przemiany zachodziły z różną intensywnością w szerokim zakresie potencjału oksydacyjno - redukcyjnego (ORP) od +83 do -415 mV. Z przeprowadzonych badań wynika, że najintensywniej procesy utleniania substancji organicznych przebiegały dla wartości potencjału redoks (ORP) - średnio rzędu -50 mV. Ubytek ChZT dokonany w tych warunkach był znacząco największy w porównaniu do pozostałych uzyskanych rezultatów obniżenia ChZT dla niższych wartości ORP (rys. 64).

Analizując zawartość fosforanów i fosforu ogólnego w ściekach dopływających i odpływających ze złoża biologicznego skonstatowano przyrost fosforanów po procesie beztlenowym niezależnie od panujących warunków potencjału oksydacyjno redoks (ORP) (rys. 42, 46, 50, 54, 58, 62). Zjawisko zwiększania się zawartości ortofosforanów w ściekach odpływających ze złoża może być wynikiem uwalniania się ortofosforanów w warunkach beztlenowych z komórek mikroorganizmów. Choć proces uwalniania fosforu przez drobnoustroje mające zdolność do jego kumulowania przebiega bez zakłóceń dla wartości ORP poniżej -100 mV, to rozpoczęcie procesu obserwuje się w przedziale od wartości -30 do -100 mV. (Łomotowski i in. 1999, Oleszkiewicz, 1996). W zrealizowanych doświadczeniach obserwowano przyrost ortofosforanów w mniejszym lub większym stopniu dla wartości potencjału redoks (ORP) rzędu +83 mV i znacznie niższych na poziomie od -100 do -415 mV, co sugeruje, że pojawienie się ortofosforanów nie było związane wyłącznie z uwalnianiem z komórek mikroorganizmów.

Prowadząc równocześnie analizy fosforu ogólnego, stwierdzono w ściekach odpływających znacznie większy udział stężenia fosforanów w fosforze ogólnym, niż

ma to miejsce w ściekach dopływających do złoża. Różnice udziału zawartości fosforanów w ilości fosforu ogólnego wpływa na stężenie fosforu organicznego w ściekach. Zapewniając warunki beztlenowe uzyskano obniżenie stężenia fosforu organicznego, co sugeruje, że organiczne związki fosforu uległy rozkładowi z jednoczesnym uwolnieniem ortofosforanów. Zatem zwiększone ilości ortofosforanów w warunkach beztlenowych nie są tylko rezultatem uwalniania zmagazynowanego w komórkach fosforu, lecz także uwalniania z organicznych związków zawierających fosfor w wyniku ich rozkładu.

O mniejszym lub większym stopniu degradacji organicznych połączeń fosforu świadczą wartości ubytku ChZT oraz równoczesny przyrost fosforanów. Rozkład substancji organicznych zawierających fosfor rozpoczął się już w warunkach tlenowych i następował nadal niezależnie od pogłębiających się warunków beztlenowych, bowiem odnotowywano zmiany stężeń zarówno ChZT (rys. 41, 45, 49, 53, 57, 61) jak i fosforanów. Otrzymane zmiany stężenia ChZT korelowały wprost proporcjonalnie z ilością jednocześnie uwalnianych fosforanów (rys. 67). Stwierdzono, że wraz ze wzrostem ubytku większej ilości ChZT (rozkładu związków organicznych) przyrasta w większym stopniu zawartość fosforanów w ściekach. I tak stosunkowo niski przyrost fosforanów zaledwie w ilości 20 mg PO<sub>4</sub>/l odnotowano dla stosunkowo niskiej wydajności procesu utlenienia substancji organicznych wyrażonej ubytkiem ChZT w ilości 150 mg O<sub>2</sub>/l. Natomiast przyrost ortofosforanów w największym stopniu ( 80 mg PO<sub>4</sub>/l) stwierdzono, gdy osiągnięto ubytek ChZT rzędu 500 mg O<sub>2</sub>/l. W związku z powyższym, że uzyskane rezultaty uwalniania fosforanów uzależnione były od ilości zredukowanych ChZT, a te z kolei od panujących warunków ORP, to ilość uwolnionych ortofosforanów także będzie pośrednio zależna od wartości potencjału ORP (rys. 65).

Obniżenie się stężenia fosforu organicznego wskutek uwolnienia go w postaci ortofosforanów podczas utlenienia związków organicznych fosforu w procesie beztlenowym wskazuje, że jego biodegradacja może zachodzić w warunkach anaerobowym, lecz efekt tego procesu będzie zależny od warunków potencjału ORP (fazy, w jakiej znajduje się beztlenowy proces - faza kwaśna, metanowa).

Brak danych literaturowych odnoszących się do różnych aspektów procesu rozkładu organicznych związków fosforu, nie pozwala na jednoznaczne określenie przebiegu rozkładu i porównanie uzyskanych efektów. Niejednoznaczność wynika niewątpliwie z bardzo różnego założonego celu badań, różnych substratów (najczęściej

stosowane syntetyczne mieszaniny), różnych stężeń początkowych substancji zawartych w ściekach oraz skali i metody doświadczalnej. Analizując dane literaturowe ujawnia się w szczególności brak odniesienia się do charakteru związków organicznych - źródła węgla i wodoru w procesie beztlenowym. Podstawowe znaczenie jak już wcześniej wspomniano posiada dodanie łatwo rozkładalnego i taniego związku organicznego (etanolu, kwasu octowego (Harada, 1994), metanolu, mleczanu i glukozy Machnicka (2004)), a nie związku trudno rozkładalnego.

Dostępna literatura Klimek – Ochab (2004) informuje o istnieniu mikroorganizmów, które wykorzystują związki fosfonowe (fosforoorganiczne zawierające bezpośrednie wiązanie C-P) jednocześnie jako źródła węgla i fosforu. Konsekwencją jest rozkład do odpowiedniego węglowodoru i uwalnianie fosforanów. Poprzez analogie związków fosfonowych do fosfolipidów (zawierające wiązanie C-O-P) wytłumaczeniem uwalniania ortofosforanów z cząsteczek fosfolipidów jest rozkładu tych związków celem zaspokojenia głodu węglowego mikroorganizmów.

W badaniach niniejszej pracy następuje utlenienie w warunkach beztlenowych organicznych związków fosforu, wyrażone zmianami wartości ChZT oraz wzrostem stężenia ortofosforanów, a uzyskane zmiany zawartości substancji organicznych w ściekach dopływających i odpływających ze złoża beztlenowego świadczą o wykorzystywaniu przez bakterie związków organicznych - w prowadzonych badaniach fosfolipidów, jako źródło węgla niezbędnego im do procesów życiowych.

Ze względu na to, że badania prowadzone były dla specyficznego środowiska, którym były ścieki z zakładów tłuszczowych, niejako dodatkowym elementem badań była ocena możliwości wykorzystania bakterii desulfurykacyjnych do redukcji siarczanów, a w szczególności do określenia efektów równoczesnego usuwania siarczanów i podatności na biologiczny rozkład zwartych organicznych związków fosforu.

Szereg badań przeprowadzono nad utlenianiem związków organicznych przy jednoczesnej redukcji siarczanów (Kosińska, Koziarski (1986), Genschow, (1996), O'Flaherty i in., (1998) Annachhatre A.P., Suktrakoolvait S. (2001), Maree, Strydom (1987) oraz badania własne Kubica i in. (2000), Kubica (2000). Poszczególni badacze uzyskiwali zróżnicowane efekty usuwania związków organicznych i siarczanów. Skuteczność procesu beztlenowego do oczyszczania ścieków uzależniona była między innymi od stosowanego źródła węgla, warunków prowadzenia procesu w tym czas zatrzymania, obciążenie hydrauliczne, stężenia substratów, warunki ORP.



Badania przeprowadzone przez Machnicką (2004) z zastosowaniem różnego substratu organicznego to jest metanolu, mleczanu i glukozy pozwoliły określić efektywność redukcji zawartości siarczanów w zależności od zastosowanego źródła węgla. Najlepsze rezultaty usunięcia siarczanów uzyskano w badaniach prowadzonych dla metanolu.

Prowadząc badania Kosińska, Koziarski (1986) dla ścieków celulozowych zmieszanych z gnojowicą świńska w stosunku 1:1 w okresie 5- ciodobowym inkubacji komór uzyskali 90 % usunięcia siarczanów. Natomiast ci sami autorzy eksperymenty eliminacji siarczanów ze ścieków powstających w gorzelniach przemysłowych prowadzili wykorzystując ścieki ogólnozakładowe o zawartości 1000 mg /l siarczanów oraz stężeniu związków organicznych oznaczonych jako ChZT w ilości do 5000 mg O<sub>2</sub>/l. Prowadzenie procesu z okresem 7- miodobowym pozwoliło wyeliminować 99 % siarczanów przy równoczesnym obniżeniu ChZT w wysokości 20 %. Rozkład tych samych ścieków o dwukrotnie wyższej koncentracji siarczanów tj. równej 2000 mg SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> charakteryzował się redukcją ChZT osiągającą około 60 % oraz siarczanów równą 90 %. Zwiększenie ilości siarczanów spowodowało obniżenie efektywności ich redukcji z jednoczesnym wzrostem efektywności usunięcia ChZT. Wyniki otrzymane przez Vossoughi i in. (2003) zaprzeczają temu stwierdzeniu, gdyż badacz w swych badaniach uzyskał wraz ze wzrostem stężenia siarczanów wzrost usunięcia ChZT. Natomiast Harada i in. 1994 prowadząc badania przy stałej zawartości związków organicznych na poziomie 500 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> oraz zmieniającym się stężeniu siarczanów 30, 150, 600 mg SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>, uzyskał redukcje ChZT na stałym poziomie 86 – 88 %.

Zamierzenia Genschow'a i in. (1996) zwiększenia efektów usunięcia ChZT ze ścieków garbarskich poprzez zastosowanie dwustopniowego procesu beztlenowego tak, aby w pierwszym stopniu przeważały procesy redukcji siarczanów, a w drugim procesy fermentacji metanowej, zakończyły się niepowodzeniem. Zmieniając różne parametry, w tym pH w granicach od 5 do 7, obciążenie i stężenie początkowe siarczanów wykazali zmienne efekty redukcji siarczanów w obu badanych stopniach, lecz sumarycznego efektu usunięcia ChZT nie udało się zwiększyć. Efekty usunięcia ChZT zmieniały się w niewielkich granicach od 58,7 do 69,2 %.

Lecz uzyskane rezultaty wzrostu efektywności usuwania CHZT wraz z obniżaniem się redukcji siarczanów przez Kosińska, Koziarski (1986) i Kubica, Suschka (2000) zgodne są z wynikami zrealizowanego doświadczenia, wyrażone ubytkami ChZT zależnie od redukcji (ubytku) siarczanów (rys. 59.). Dotychczasowe

wyniki badań przy zawartości siarczanów od 1000 do 1400 mg SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> (rys. 43.) wykazały możliwość znacznej redukcji zawartości związków organicznych do poziomu nawet 100 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> (ChZT przy stężeniach początkowych rzędu kilkuset na poziomie 600 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, rys.41.), czyli ok. 83 %. Usunięciu ChZT w takim stopniu towarzyszyła równoczesna redukcja siarczanów w minimalnym stopniu - 14 %. Jednocześnie podczas prowadzenia doświadczenia w warunkach potencjału redoks na poziomie średnio -415 mV stwierdzono znacznie mniejszą efektywność usuwania związków organicznych zaledwie 29 % przy jednoczesnej redukcji siarczanów wynoszącą 70%.

Przemiany siarczanów i substancji organicznych zachodzą w określonych warunkach potencjału redoks ORP. Proces redukcji siarczanów przebiega bez zakłóceń w głębszych warunkach beztlenowych tzn. dla wartości ORP poniżej -200 mV, a rozpoczęcie tego procesu może mieć miejsce już od wartości ORP rzędu -100 mV (Łomotowski, 1999, Oleszkiewicz, 1996).

Z doświadczeń Bhattacharya i in. (1996), wynika, że przy wartościach potencjału na poziomie -175 mV bakterie desulfurykacyjne są aktywne, lecz lepsze efekty redukcji siarczanów przez bakterie desulfurykacyjne uzyskano przy wyższych wartościach potencjału redoks rzędu -75 mV.

W przeciwieństwie do powyższych informacji proces redukcji siarczanów w przeprowadzonych eksperymentach przebiegał w warunkach beztlenowych niezależnie od wartości potencjału ORP, a zmiany zawartości siarczanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża przedstawiono na rys. 43, 47, 51, 55, 59, 63. Efektywność redukcji siarczanów wyrażona ubytkiem stężenia siarczanów zależała od panujących warunków potencjału redoks ORP (rys. 66.). Stwierdzono ścisłą zależność pomiędzy ilością zredukowanych siarczanów, a panującymi warunkami ORP, bowiem dla coraz niższych wartości potencjału redoks ORP uzyskano coraz większą redukcję siarczanów zawartych w ściekach. Odwrotną zależność od poziomu ORP otrzymano dla wartości ChZT, o czym wspomniano już wcześniej. Wówczas skuteczność usunięcia związków organicznych wzrastała wraz ze wzrostem potencjału redoks ORP.

Zmiany wskaźników zanieczyszczenia tj. związków organicznych i fosforanów w ściekach oczyszczanych i oczyszczonych w procesie beztlenowym (w warunkach beztlenowych) wynikają z faktu wykorzystywania przez bakterie organicznych związków w tym fosfolipidów występujących w ściekach rzeczywistych jako źródło (węgla) związków organicznych niezbędnych im do procesów życiowych. W



warunkach silnie redukcyjnych niskie obniżenie ChZT o 150 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> i uwalnianie ortofosforanów zaledwie w ilości 20 mg PO<sub>4</sub>/l świadczy o braku możliwości intensywnej przemian złożonych związków organicznych. Wówczas bakterie redukujące siarczany były aktywne - nawet przy bardzo niskich wartościach potencjału redoks poniżej -250 mV, typowych dla fermentacji metanowych, o czym świadczy stopień usunięcia siarczanów w 70 % (ubytek aż o 900 mg SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>) oraz obecność siarczków na poziomie od 94 do 197 mg S/dm<sup>3</sup> (tabela 19).

Degradacja związków organicznych w warunkach beztlenowych przyczyniała się do uwalniania fosforanów, a stopień ich uwolnienia był wprost proporcjonalny do efektywności usunięcia ChZT. Dodatkowo oprócz tej zależności badając w ramach niniejszej pracy zmiany zawartości związków organicznych i siarczanów w ściekach w warunkach beztlenowych stwierdzono zależność odwrotną tzn. wzrost redukcji siarczanów wraz ze zmniejszeniem się ubytku ChZT. W związku z zachodzącymi przemianami związków organicznych fosforu i siarczanów podczas warunków anaerobowych uwolnienie ortofosforanów zależy bezpośrednio od rozkładu substancji organicznych ChZT oraz pośrednio redukcji siarczanów (rys.70). Dodatkowo w przeprowadzonych badaniach dokonano próby określenia zależności ilości uwolnionych fosforanów od ilości usuniętych siarczanów (rys. 68).

Aktywność bakterii odpowiedzialnych za proces (możliwość) rozkładu organicznych połączeń fosforu czy redukcji siarczanów związana była z panującymi warunkami ORP. Intensywne procesy w kierunku rozkładu organicznych związków fosforu zachodziły dla wyższych wartości ORP średnio -300 do -50 mV. Natomiast przemiany siarczanów zachodziły najintensywniej w niskim ORP średnio rzędu -400 mV.

Kierunek przemian (degradacji) związków węgla zależy od interakcji pomiędzy bakteriami desulfurykacyjnymi, a innymi np. metanowymi. Rezultaty prezentowane w literaturze dotyczące redukcji siarczanów i produkcji metanu w warunkach beztlenowych są sprzeczne. Z jednej strony autorzy donoszą o konkurencji pomiędzy bakteriami redukującymi siarczany (SRB) i metanowymi (MPB) o octan lub wodór, a inni o relacjach synantropijnych pomiędzy tymi dwoma grupami bakterii. Zgodnie z Li i in. (1996) SRB współzawodniczy z innymi bakteriami kojarzonymi z produkcją metanu.

Aktywność SBR w dużym stopniu zależy od dostępności siarczanów w środowisku beztlenowym. Rzerzycka i in. (2005) wykazali, że bakterie SRB zdolne są

do jednoczesnej biodegradacji różnych źródeł węgla w obecności fosfogipsu. W największym stopniu biotransformacja fosfogipsu była obserwowana w obecności mleczanu, etanolu i kazeiny. Równocześnie dla wymienionych źródeł węgla uzyskano również redukcje siarczanów na najwyższym poziomie, natomiast ChZT na najniższym. Odmienne rezultaty uzyskali ci sami badacze dla ścieków, które zawierały glukozę, laktozę lub octany. Wówczas obniżenie ChZT było znacznie większe od uzyskanej redukcji zawartości siarczanów i fosfogipsu.

Chociaż przebieg beztlenowego procesu, w którym zachodzi redukcja siarczanów został opisany w literaturze w sposób obszerny, to nie spotkano się z publikacjami traktującymi o możliwości wykorzystania i przebiegu rozkładu analizowanych organicznych związków fosforu – fosfolipidów w obecności siarczanów. W dostępnej bibliografii jedynie w badaniach (Yomamoto-Ikemoto, i in., 1998, Machnicka i in. 2003), analizowano proces jednoczesnej redukcji zawartości siarczanów i uwalniania fosforanów w warunkach beztlenowych. W badaniach powyższych badaczy zachowana była tendencja uwolnienia fosforanów w maksymalnym stopniu, gdy redukcja siarczanów osiągnęła najwyższą wartość. Yomamoto-Ikemoto, i in. (1998), a po okresie 48 h procesu beztlenowego uzyskali całkowite usunięcie siarczanów oraz uwolnienie fosforanów w ilości ok. 30 mg  $\text{PO}_4/\text{dm}^3$ . Jednocześnie wraz z biegiem czasu, czyli redukcją zawartości siarczanów stwierdzono w ściekach wzrost zawartości siarczków do poziomu 10 mg S/l oraz wzrost stężenia octanów. W badaniach laboratoryjnych realizowanych na materiale rzeczywistym uzyskano odmienne rezultaty uwalniania fosforanów w zależności od ilości zredukowanych siarczanów (rys. 69.). Potwierdziły jedynie tylko możliwość uwalniania fosforanów, lecz nie w ilości największej ok. 80 mg  $\text{PO}_4/\text{dm}^3$ , gdy uzyskiwano redukcje siarczanów w największym stopniu, przeciwnie w najmniejszym stopniu (20 mg  $\text{PO}_4/\text{dm}^3$ ). Należy jednak tu nadmienić, że ścieki użyte w badaniach różniły się nie tylko początkowymi stężeniami siarczanów, ale także formami związków fosforu użytych w badaniach. Yomamoto-Ikemoto, i in., (1998) prowadzili badania z wykorzystaniem związków fosforu w postaci ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), Machnicka i in. (2003) – mieszaniny ścieków komunalnych z ortofosforanami strąconymi w postaci osadu fosforanu żelaza, a w wykonanych badaniach laboratoryjnych w ramach tej pracy zastosowano ścieki rzeczywiste zawierające oprócz prostych form fosforanów organiczne związki fosforu – fosfolipidy.

Przemiany fosforu i siarki zachodzą w określonych warunkach potencjału redoks ORP. W warunkach bliskich poziomów zerowych ORP i poniżej następuje fermentacja kwaśna. Podczas tego procesu następuje utlenienie związków organicznych do lotnych kwasów tłuszczowych przy jednoczesnym uwalnianiu fosforanów. Redukcja siarczanów występuje zazwyczaj w głębszych warunkach beztlenowych. Mizumo (1998) w swej pracy stwierdził jednak możliwość usuwania siarczanów również w fazie kwaśnej procesu fermentacji.

W ściekach poddawanych biologicznemu procesowi beztlenowemu w zależności od warunków przebiegu procesu to jest od wartości potencjału redoks ORP uzyskano różne efekty rozkładu substancji organicznych i redukcji siarczanów. W opisanych badaniach wystąpiło równoległe zjawisko wzrostu stężenia ortofosforanów. Zjawisko to było nie tylko wynikiem uwalniania się fosforanów w warunkach beztlenowych z komórek mikroorganizmów, ale przede wszystkim uwalniania z organicznych związków fosforu zawartych w ściekach dozowanych na złożę w wyniku ich rozkładu (utlenienia).

Procesy zachodzące w warunkach wartości ORP na poziomie średnio  $-100$  mV oraz silnie redukcyjnych w zakresie od  $-350$  do  $-400$  mV zostały dodatkowo potwierdzone obserwacjami mikroskopowymi osadu wytworzonego na wypełnieniu złoża beztlenowego i składu mikroflory i mikrofauny (fot.6 - 11) oraz wynikami oznaczeń dodatkowych, głównie wzrostem zawartości siarczków (tabele 14 - 19).

## **10. Podsumowanie i wnioski**

Niniejsza praca dotyczy specyficznego problemu usuwania fosforanów i fosforu ogólnego (organicznego) ze ścieków przemysłu spożywczego, z produkcji margaryny i oleju jadalnego. Cechą szczególną jest występowanie fosforu organicznego w formie fosforoglicerydów (fosfolipidów), których usunięcie ze ścieków nie jest łatwe i wymaga zastosowanie złożonych procesów. Typowe procesy chemicznego oczyszczania ścieków, takie jak wytrącanie lub koagulacja są niewystarczające dla uzyskania dopuszczalnych stężeń na poziomie 3 mg/l fosforu ogólnego.

Zawarte w ściekach proste fosforany (ortofosforany) zgodnie z oczekiwaniami możliwe są do usunięcia w procesach chemicznego wytrącenia solami żelaza lub wodorotlenkiem (tlenkiem) wapnia. Skuteczność wytrącania fosforanów wapnia zostało przedstawione na podstawie wykonanych badań w skali laboratoryjnej oraz w odniesieniu do fosforanów wapnia także w skali technicznej. Dla wytrącenia fosforanów wapnia głównie w formie hydroksyapatytu (HAP) niezbędne jest wysokie pH, a opracowane optymalne warunki realizacji procesu stanowiły podstawę do zaprojektowania i wykonania wspomnianej instalacji w skali technicznej.

Niezadawalające, a raczej niewystarczające efekty usunięcia fosforu organicznego zmusiły do poszukiwania innych technicznie i ekonomicznie uzasadnionych metod usunięcia fosforu organicznego, w analizowanym przypadku występującego przede wszystkim w formie fosforoglicerydów. Założono możliwość minimalizacji stężeń fosforu organicznego w ściekach poprzez rozkład fosfolipidów i następnie wytrącenie uwolnionych prostych fosforanów.

Ogólnie uważa się, że trudno biologicznie rozkładalne związki organiczne należy wcześniej utlenić (rozłożyć) do prostszych związków. Możliwe jest ich chemiczne utlenienie np. za pomocą nadmanganianu potasu, chloru, dwutlenku chloru lub ozonu. Proces utleniania często wspomaga się poprzez podniesienie temperatury procesu, naświetlanie promieniami UV lub działaniem ultradźwięków. W przypadku trudno rozkładalnych związków organicznych konieczne staje się zastosowanie złożonych procesów utleniania.

W poszukiwaniu skutecznych metod utleniania trudno rozkładalnych związków organicznych opracowano szereg wariantowych procesów ujętych ogólną nazwą - zaawansowane procesy utleniania (Advanced Oxidation Processes - AOP). Większość tych procesów pod akronimem AOP wykorzystuje substancje o wysokim potencjale

utleniającym, prowadzących do powstawania rodników  $\text{OH}^*$ . Rodniki te cechują się dużym potencjałem oksydacyjnym 2,80 V. W niniejszej pracy do utleniania fosforoglicerydów zastosowano odczynnik Fenton'a, nie tylko z powodu dużej skuteczności utleniania tego odczynnika, ale także z powodu jednoczesnego wytrącania fosforanów żelaza.

Istotnie badania wykazały możliwość praktycznie całkowitego usunięcia fosforu organicznego - blisko 100 %. Jednocześnie jednak na stosunkowo wysoki koszt zastosowania odczynnika Fenton'a, równolegle realizowano próby zastosowania siarczanu żelaza, komercyjnie dostępnego w formie ciekłej z dodatkiem flokulantów organicznych, pod nazwą handlową PIX. Zarówno w przypadku PIX'u jak i odczynnika Fenton'a uzyskiwano zróżnicowany poziom stopnia utlenienia związków organicznych wyrażonych zmniejszeniem ChZT w zależności od odczynu pH. Dla odczynu pH od 3 do 6 po dodatku PIX'u i odczynnika Fenton'a wartości stopnia usunięcia ChZT utrzymywały się w zakresie odpowiednio od 10 do 40 % i od 5 do 40 %, z tendencją wzrostową wraz z obniżaniem się pH. Zatem w odniesieniu do ścieków rzeczywistych uzyskiwano dość podobne efekty usunięcia substancji organicznych, wyrażonych obniżką wartości ChZT. W istocie także efekty usunięcia fosforu ogólnego z zastosowaniem PIX'u były podobne do efektów uzyskanych w przypadku odczynnika Fenton'a. O ile efekty zmniejszenia wartości ChZT i usunięcia fosforu organicznego w przypadku zastosowania odczynnika Fenton'a przypisywać można jego zdolności utleniającej, o tyle w przypadku zastosowania PIX'u można domniemywać denaturacji związków organicznych w warunkach silnego zakwaszenia, wartościach odczynu pH w zakresie 3-4.

Wykonując badania dla ścieków syntetycznych stwierdzono duże zróżnicowanie w uzyskiwanych efektach utlenienia związków organicznych. W przypadku zastosowania odczynnika Fenton'a uzyskiwano prawie czterokrotnie większy efekt zmniejszenia wartości ChZT. Badania te wskazują na obecność w ściekach rzeczywistych bardzo wielu związków organicznych cechujących się jeszcze większą trwałością (trudniej utlenialne) aniżeli fosforoglicerydy.

Aczkolwiek zastosowane metody chemicznego utlenienia z jednoczesną możliwością wytrącania uwolnionych fosforanów w formie fosforanów żelaza jest skuteczna, to jednak aspektem niekorzystnym jest wzrost zasolenia ścieków. Szczególnie istotny był w przypadku badanych ścieków wzrost stężenia siarczanów. Badane ścieki cechowały się bowiem znacznym stężeniem siarczanów, w zakresie od

915 do 4210 mg/dm<sup>3</sup> i dalszy wzrost ich zawartości jest niepożądany. Przeciwnie, wymagana jest minimalizacja zawartości siarczanów.

Ujawniła się koncepcja jednoczesnego rozkładu (biodegradacji) złożonych związków organicznych w warunkach beztlenowych oraz redukcji siarczanów z możliwością usunięcia w formie siarczku żelaza. Fosfolipidy jako złożone tłuszcze zawierające oprócz kwasów tłuszczowych i alkoholu reszty kwasu fosforowego w procesach beztlenowej fermentacji mogą ulegać rozkładowi do alkoholi krótko łańcuchowych i kwasów tłuszczowych oraz ortofosforanów. Związki te pod wpływem właściwych grup enzymów - fosfolipaz ulegają hydrolizie.

Realizowane badania z zastosowaniem beztlenowego złoża biologicznego dla różnych wartości potencjału redoks (ORP) doprowadziły do określenia warunków maksymalizacji efektów rozkładu związków organicznych z jednoczesnym uwalnianiem fosforanów. Stwierdzono, że warunki takie występują w obszarze niskich redukcyjnych wartości potencjału redoks (ORP) w zakresie w pobliżu zera do -50 mV. Potwierdzenie tej obserwacji wymaga dalszych badań optymalizacyjnych, ponieważ w istocie intensywne procesy w kierunku rozkładu związków organicznych z jednoczesnym uwalnianiem fosforanów występowały w zakresie do -300 mV.

Aczkolwiek stwierdzano redukcję siarczanów w całym badanym zakresie zmian potencjału redoks, to jednak najwyższe efekty uzyskiwano przy wartościach ORP na poziomie -400 mV. Możliwe było uzyskanie ponad 90 % redukcję siarczanów.

Konkurencja, a właściwie jednoczesna aktywność bakterii redukujących siarczany (SRB) i bakterii metanowych (MPB) zależy niewątpliwie od bardzo wielu czynników, w tym od stężenia i charakteru substratów. Dlatego też jednoznaczne zdefiniowanie najkorzystniejszych warunków nie jest łatwe. Wyniki badań zrealizowanych w ramach niniejszej pracy pozwoliły jednak na istotne przybliżenie warunków procesu beztlenowej biodegradacji fosfolipidów celem uwolnienia fosforanów i w konsekwencji umożliwienia usunięcia fosforu organicznego ze ścieków.

## **Wnioski**

1. Na podstawie wykonanych w ramach niniejszej pracy badań stwierdzono, że warunkiem koniecznym usunięcia fosforu organicznego z badanych ścieków przemysłowych jest wcześniejsze utlenienie złożonych związków organicznych.

2. Sprecyzowano ponadto warunki efektywnego utleniania zawartych w ściekach z produkcji margaryny, złożonych związków organicznych zawierających fosforoglicerydy (fosfolipidy).
3. W przypadku chemicznego utleniania niezbędne jest uzyskanie wysokiego potencjału oksydacyjnego. Konieczne jest, aby potencjał oksydacyjno redukcyjny (ORP) był przynajmniej na poziomie +200 mV, aby uzyskać efekty usunięcia fosforu organicznego powyżej 80 %.
4. Uzyskanie wcześniej wspomnianego wysokiego potencjału ORP, zgodnie z oczekiwaniami, możliwe było przy zastosowaniu odczynnika Fentona. Uzyskanie tak wysokiej wartości potencjału oksydacyjno redukcyjnego możliwe jednak było także przy zastosowaniu PIX'u.
5. Mierzony potencjał oksydacyjno-redukcyjny niewątpliwie wiąże się z zakwaszeniem próby, zarówno w wyniku dodatku odczynnika Fenton'a jak i PIX'u. W istocie uzyskano dużą zbieżność uzyskiwanych efektów usunięcia fosforu organicznego dla tych dwóch zastosowanych odczynników. Interpretować to można jako denaturację tłuszczu i związanych z nimi fosfolipidów w warunkach niskich wartości pH w obszarze 3 do 4.
6. Jednoznaczne powiązanie efektów utleniania związków organicznych i uzyskiwanych efektów usunięcia fosforu organicznego w odniesieniu do ścieków rzeczywistych jest utrudnione ze względu na jednoczesne występowanie różnych związków organicznych. Tylko badania przeprowadzone dla ścieków syntetycznych wykazują jednoznaczną zależność pomiędzy utlenianiem związków organicznych i usuwaniem fosforu organicznego.
7. Droga usuwania fosforu organicznego poprzez wcześniejsze utlenianie fosfolipidów potwierdzona została na podstawie badań biodegradacji w warunkach beztlenowych.



8. Miarą efektywności utleniania związków organicznych zawierających fosfor było uwalnianie fosforanów oraz zmiana wartości ChZT – zmniejszenie wartości ChZT.
9. Ponieważ w analizowanym przypadku celowa była redukcja siarczanów obecnych w ściekach w znacznych stężeniach (w przedziale od 422 do 5570 mg SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>) proces fermentacji beztlenowej ścieków należało realizować z jednoczesnym zamiarem redukcji siarczanów i utlenianiem (biodegradacją) związków organicznych, w tym fosfolipidów.
10. Ustalono niezbędne warunki realizacji biologicznego procesu beztlenowego zapewniające biodegradację fosfolipidów celem uwolnienia fosforanów i w konsekwencji umożliwienia usunięcia fosforu organicznego ze ścieków.
11. Badania realizowano w odniesieniu do ścieków rzeczywistych cechujących się dużą zmiennością jakości, dlatego też szczególnie w przypadku biologicznego procesu beztlenowego dalsza optymalizacja procesu będzie z pewnością niezbędna.
12. Opracowanie warunków realizacji procesu usunięcia fosforu organicznego, zarówno w procesach chemicznych jak i biologicznych posiada bezpośrednie znaczenie użytkowe.



## **11. Bibliografia**

Alloway B.J., Ayres D.C., (1999) „Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska”, Wydawnictwo PWN, Warszawa

Anielak A. M., (2000) „Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa

Anielak A.M., (1998) „Chemiczne i fizyko – chemiczne oczyszczanie ścieków”, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin

Annachhatre A.P., Suktrakoolvait S., (2001), „Biological sulfate reduction using molasses as a carbon source”, *Water Environ. Res.* 73, 1, 118-126

Arnold S.M., (1995) „Degradation of atrazine by Fenton’s reagent: conditon optimization and product quantification”, *Environmental Science & Technology* 29, 8

Barbusiński K., (1997) „Wysokoefektywne oczyszczanie ścieków opornych na biodegradację z zastosowaniem odczynnika Fentona”, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, T.4 nr 5, 665-673

Barbusiński K., (1999) „Oczyszczanie ścieków przemysłowych metodami katalitycznymi z wykorzystaniem nadtlenu wodoru”, *Materiały XXX Konferencji Naukowo – Technicznej „Postęp Techniczny w Dziedzinie Oczyszczania Ścieków*, Katowice, 223-232

Barbusiński K., (2004) „Odczynnik Fentona w ochronie środowiska”, *Laboratorium Woda - wydanie specjalne*, Elamed, 14-17

Barbusiński K. i Kościelniak H. (1995) „Strącanie fosforu ze ścieków miejskich koagulantem PIX”, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 5

Barbusiński K., Kościelniak H., (1997) „Próby intensyfikacji biologicznej defosfatacji w procesie osadu czynnego”, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 3, 100-102

Barbusiński K., Kościelniak H., (1997) „Rozkład zanieczyszczeń przemysłowych za pomocą reakcji Fentona”, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, T.4 nr 2, 153-161

Barbusiński K., Kościelniak H., (1999) „Ocena przydatności reakcji Fentona do destabilizacji emulsji olejowej”, *Ekologia i Technika*, nr 4 (40),

Barbusiński K., Kościelniak H., (1999) „Zastosowanie odczynnika Fentona do destabilizacji emulsji olejowej”, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, T. 6 nr 10, 961-977

Bartkiewicz B., (2000) „Ścieki przemysłowe, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej”, Warszawa

Bernacka J., Kurbiel J., Pawłowska L., (1995), „Usuwanie związków biogenych ze ścieków miejskich”, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa

Bernacka J., Pawłowska L., Krobski A., (2001) „Wysoko efektywne oczyszczanie ścieków w Polsce w świetle procesów dostosowanych do przepisów Unii Europejskiej”, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa

Bever J., (1997) „Zaawansowane metody oczyszczania ścieków”, Oficyna Wydawnicza Projprzem – EKO, Bydgoszcz

Bitton G., (1994) „Wastewater microbiology”, wyd. Willey- Liss, New York

Boopothy R., Manning J., Kulpa C.F., (1998) „A laboratory study of the bioremediation of 2,4,6- trinitrotoluene – contaminated soil using aerobic/anoxic soil slurry reactor”, *Wat. Environ. Res.* 70, 1, 80-86

Bossmann S.H., Oliveros E., Gob S., Siegwart S., Dahlen E.P., Payawan L., Straub M., Worner M., Braun A., (1998) „New evidence against hydroxyl radical as enhanced

intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions”, *J. Phys. Chem. A.* 102. 28, 5542-5550

Burbano A.A. Dioysion D.D., Suidan M.T. I Richardson T.L., (2005), „Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent”, *Wat. Res.* 39, 1, 107-118

Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P. i Ross A.B., (1988), „Critical revive of rate constans for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radials ( $^{\bullet}\text{OH}/^{\bullet}\text{O}^{\bullet}$ ) in aqueous solutios”, *Phys. Chem. Ref. Data* 17, 2

Chmielarz A., Bąkowska M., (1994) „Usuwanie jonów siarczanowych z wody kopalnianej i ścieków”, *Archiwum Ochrony Środowiska*, 3-4, 89-100

de Bok F. A. M., Plugge C. M., Stams A. J. M. (2004) „Interspecies electron transfer in methanogenic propionate degrading consortia”, *Wat. Res.* 38, 1368-1375

Denesh S., Oleszkiewicz J., (1997), „Use of new anaerobic - aerobic SBR system to enhance biological phosphorus removal”, *Wat. Sci. Tech.* 35, 1, 137-144

Dojlido J.R., (1995) „Chemia wód powierzchniowych”, *Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko*, Białystok

Donnelly T. Sanderson J.A., Anderson G.K. and Saw C.B., (1986), „The fate of COD in an anaerobic system heating high sulphate-bearing waste water”, *Proceeding 41<sup>st</sup> Annunal Purdue Conference on the Treatment of Industrial Wastes*, Purdue University, Indiana

Eaton A.D., Clesceri L.S., Greenberg A.E., (1995) „Standard methods for the examination of water and wastewater”, *American Public Health Association*, Washington

Gardolinski P.C.F.C., Worfold P.J., McKelvie I.D., (2004) „Seawater induced release and transformation of organic and inorganic phosphorus from river sediments”, *Wat. Res.* 38, 688-692

Genschow E., Hegemann W. I Maschke Ch., (1996), „Biological sulfate removal from tannery wastewater in two-stage anaerobic treatment”, *Wat. Res.* 30, 9, 2072-2078

Gniady J., Hehn Z., (1998) „Utylizacja ścieków pochodzących z przemysłu meblarskiego z zastosowaniem nadtlenu wodoru” *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, T.5 nr 41, 289-295

Godala M. Nowicki.L., (2002) „Kinetics of dihydroksyphenols oxidation by Fenton reagent”, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* T.9 nr 1,

Goldstein S., Czapski G., Meyerstein D., (1993) „Free radical the Fenton reagents” *Biol. Med.* 15, 4, 435-445

Gözmen B., (2003) „Indirect Electrochemical Treatment of Bisphenol A in Water via Electrochemically Generated Fenton’s Reagent” *Environmental Science & Technology* 37, 16

Gromiec M. J., (2005) „Ocena usuwania C, N, P w bezreagentowej technologii „BIOSET” na przykładzie danych z pracy oczyszczalni ścieków w Węgorzewie”, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 7-8, 46-53

Halliwell D.J., Mckelvie I.D., Hart B.T., Dunhill R. H. (2001), „Hydrolysis of triphosphate from detergents in a rural waste water system”, *Wat. Res.* 35, 448-454

Harada H. , Uemera S. i Momonoi K., (1994) „Interaction between sulfate- reducing bacteria and methane –producing bacteria in UASB reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulfate”, *Wat. Res.* 28, 2, 355-367

Hartmann L., (1996) „Biologiczne oczyszczanie ścieków”, *Wydawnictwo Instalator Polski*, Warszawa

Hattori S., Luo H., Shoun H., Kamagata Y., (2001) „Involvement of Formate as an Interspecies Elektron Carrier in a Syntrophic Acetate – Oxidizing Anaerobic Microorganism in Coculture with Methanogens”, *J. Biosci. Bioeng.*, 91, 3, 294-298

Heidrich Z., (2005) „Aspekty technologiczno – ekonomiczne stosowania różnych koagulantów w procesie wstępnej koagulacji objętościowej”, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 1, 24-29

Hermanowicz W. (1999), „Fizyko – chemiczne badanie wody i ścieków”, Wydawnictwo Arkady Warszawa

Holt J.G., Krieg N.R., Sneath P.H.A., Staley J.T., Williams S.T., (1994) „Bergey's Manual of Determinative Bacteriology”, Lippincott Williams & Williams, Philadelphia

Hug S.J., Leupin O., (2003) „Iron-Catalyzed Oxidation of Arsenic (III) by Oxygen and by Hydrogen Peroxide: pH- Dependent Formation of Oxidants in the Fenton Reaction” *Environmental Science & Technology* 37, 12, 2734, 2742

Isa Z., Grusenmeyer S., Vertraete W., (1986a) „Sulfate reduction relative to methane productin in high-rate anaerobic digestion: technical aspects”, *Appl Environ. Microbiol.*, 51, 572-579

Isa Z., Grusenmeyer S., Vertraete W., (1986b) „Sulfate reduction relative to methane productin in high-rate anaerobic digestion: microbiological aspects”, *Appl Environ. Microbiol.*, 51, 580-587

Ito A., Umita T., Lizawa J., Takachi T., Morinaga K., (2000) „Removal of Heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by a new chemical method using ferric sulphate”, *Wat. Res.*, 34, 3, 751-758

Karlsson I., Kemwater K., (1991) „Strącanie wstępne i końcowe”, *Materiały Sympozjum Nowoczesne metody koagulacji i chemicznego strącania w oczyszczaniu wody i ścieków, (doświadczenia skandynawskie)*, 45-56

Kemipol (1998) „PAX Koagulanty do oczyszczania wody i ścieków”, Oferta Kemipol, Police

Kemipol (1998) „PIX Koagulanty do oczyszczania wody i ścieków”, Oferta Kemipol, Police

Khanal S.K., Huang J.C., (2005) „Effect of high influent sulfate on anaerobic wastewater treatment”, *Water Environ. Res.* 77, 4

Klimek- Ochab M., Obojska A., Lejczak B., (2004) „Mikrobiologiczna degradacja związków fosforoorganicznych zawierających wiązanie C-P”, *Biotechnologia* 1, 64, 68-84

Klimek- Ochab M., Obojska A., Lejczak B., (2004) „Mikrobiologiczna degradacja związków fosforoorganicznych zawierających wiązanie C-P”, *Biotechnologia* 1(64)

Klimiuk E., Łebkowska M. (2003) „Biotechnologia w ochronie środowiska”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa

Kołodziejczyk A. (2003) „Naturalne związki organiczne” Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa

Kosińska K., Koziarski Sz., (1986) „Beztlenowe oczyszczanie ścieków wysokozasiarczonych”, *Beztlenowe oczyszczanie ścieków*, Warszawa, 265-269

Kowal A.L., Świdorska – Bróz M. (1998) „Oczyszczanie wody”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa- Wrocław

Kubica (Przywara) L., Suschka J., (2000) „Usuwanie siarczanów i siarczków ze zcieków przemysłowych” *Materiały z VII Konferencji nt. „Zapobieganie Zanieczyszczeniu Środowiska”*, Szczyrk

Kubica (Przywara) L., (2000) „Anaerobic Sulfates Removal from Margarine Wastewater”, Fifth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, Prague, Czech Republic

Li Y.Y., Lam S., i Fang H.H.P., (1996), „Interaction between methanogenic, sulfate-reducing and syntrophic acetogenic bacteria in the anaerobic degradation of benzoate”, *Wat. Res.* 30, 7, 1555-1562

Łomotowski J., Szpindor A., (1999, 2002) „Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków”, Wydawnictwo Arkady, Warszawa

Macaskie L.E., Dean A.C. R., (1989), „Microbial metabolism, desolubilization and deposition of heavy metals: metal uptake by immobilized cell and application to the detoxification of liquid wastes”, *Advances Biotechnological Processes*. In: vol 12: *Biological waste treatment*. Ed. Mizrahi, New York

Machnicka A., (2004), „Optymalizacja biologicznych procesów usuwania siarczanów (VI) i siarczków ze ścieków”, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, T.11, 4, 533-544

Machnicka A., Mrowiec B., (2003), „Biological release of phosphates from sewage sludge after chemical precipitates”, *Integration and optimization of urban sanitation system Polish-Swedish Report 10*

Maree J.P., Strydom W.F., (1987), „Biological sulfate removal from industrial effluent in an upflow packed bed reactor”, *Wat. Res.*, 21, 2, 141-146

Martelli P., Gommellini G., Roselli A., (1995) „The development and employment of biodegradable lubricants” An overview. In: *Proceeding of environmental aspects in production and utilization of lubricants*, Sopron, Hungarian Chemical Society

Materiały seminaryjne, (1999), „Metody oczyszczania związków azotu i fosforu w wodzie i ściekach”, Kraków

Metcalf & Eddy (2003) Inc. „Wastewater Engineering: Treatment and Reuse”, fourth edition, McGraw-Hill Higher Education

Miksch K. (2000) „Biotechnologia ścieków”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice

Minchin S.A. (1999) Enzyme-nutrient interaction in water and waste water: Novel analytical methods and field investigations” Ph.D. Thesis, Monash, University, Melbourne, Australia.

Mizuno O., Li Y.Y., Noike T., (1998) „The behavior of sulfate-reducing bacteria in acidogenic phase of anaerobic digestion”, *Wat. Res.* 32, 5, 1626-1634

Morrison R.T., Boyd R.N. (1994) „Chemia organiczna 2”, Wydawnictwo PWN, Warszawa

Muskalska J., Krauze S., (1997) „Utlenianie ścieków włókienniczych po barwieniu bawełny barwnikami azowymi” , *Przegląd Włókienniczy*, 2

Naróg D., Lechowicz U., Pietryga T., Sobkowiak A., (2004) „Iron (II, III) – Catalyzed Oxidative N – dealkylation of Amines with Dioxygen”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 212

Nedwell D.B., Reynolds P.J., (1996) „Treatment of landfill leachate by methanogenic and sulphate-reducing digestion”, *Wat. Res.*, 30, 1, 21-28

Niesiołędzka K., (2001) „Badania wstępne dotyczące rozkładu zanieczyszczeń organicznych w ściekach za pomocą reakcji Fentona” *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, T.8 nr 11, 1155-1161

Niewiadomski H., (1979) „Technologia tłuszczów jadalnych”, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa



O'Flaherty V., Lens P., Leahy B. i Colleran E., (1998), „Long- term competition between sulfate- reducing bacteria and methane –producing bacteria during full-scale anaerobic treatment of citric acid production wastewater”, *Wat. Res.* 32, 3, 815-825

Oleszkiewicz J., (1997) „Obiegi związków biogenych i ich wpływ na środowisko wodne”, *Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo – Technicznej „Usuwanie związków biogenych ze ścieków”*, Kraków 1997

Parkin G.F., Lynch N.A., Kuo W. Van Kueuren E.L., Bhattacharya S.K., (1990), „Interaction between sulfate reducers and methanogens fed acetate and propionate”, *Res. J. Wat. Pollut. Contr. Fed.*, 62, 780-788

Pat Coleman, „Chemiczne usuwanie fosforu”, *Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo – Technicznej „Usuwanie związków biogenych ze ścieków”* , Kraków 1997

Potgeiter D.J.J., Evans B.W., (1983) „Biochemical changes associated with luxury phosphate uptake in a modified phoredox activated sludge system”, *Wat. Sci. Tech.* 15, 3-4

Przywara L., Suschka J., (2002) „Usuwanie związków fosforu ze ścieków przemysłowych wstępnie podczyszczonych”, *Zeszyty Naukowe ATH- Inżynieria Włókiennicza i Ochrona Środowiska* 7 (3),

Qatibi A.I., Bories A., Garcia J.L., (1991) „Sulfate reduction and anaerobic glycerol degradation by mixed microbial culture”, *Curr. Microbiol.* 22, 47-52

Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 20 lipca 2002 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych *Dz.U.* Nr 129 poz.1107 i 1108

Rüffer H. i Rosenwinnkel K.H., (1998) „Oczyszczanie ścieków przemysłowych“, *Oficyna Wydawnicza Projprzem – EKO*, Bydgoszcz

Rybicki S.M., (1997) „Nowe technologie usuwania fosforu ze ścieków”, Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo – Technicznej „Usuwanie związków biogennych ze ścieków”, Kraków.

Rynkiewicz M. i Krzemieniewski M., (1997) „Proces chemicznego strącania związków fosforu przy niskim odczynie ścieków”, Oczyszczanie ścieków, Nowe trendy, modernizacja istniejących oczyszczalni i gospodarka osadowa, Materiały z IX Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo – Technicznej z cyklu „Problemy gospodarki wodno – ściekowej w regionach rolniczo – przemysłowych”, Rajgród, 125 – 131

Rzerzycka M., Błaszczak M., (2005), „Growth and Activity of Sulphate - Reducing Bacteria in Media Containing Phosphogypsum and Different Sources of Carbon”, Polish Journal of Environmental Studies, 14, 6, 891-898

Saatci Y., Arsen E. I., Konar V., (2003) „Removal of total lipids and fatty acids from sunflower oil factory effluent by USAB reactor”, Bioresource Technol. 87, 269-272

Safarzadeh – Armini A., Bolton J.R., Cater S.R., (1996) „The use of iron in advanced oxidation processes”, J. Adv. Oxid. Technol. 1, 18-26

Salminen E., Rintala J., Lokshina L.Y., Vavilin V.A., (2000) „Anaerobic batch degradation of solid poultry slaughterhouse waste. Water Sci. Technol., 41, 3, 33-41

Schlegel H. G., (2001) „Mikrobiologia ogólna”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa

Smoczyński L., Olesinkiewicz K., (2003) „Effect of ferric coagulations on biological treatment of wastewater”, Chemia i Inżynieria Ekologiczna, T.10 nr 5, 437-444

Smolders G.J.F., van der Meij J., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J., (1994) „Model of anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process: stoichiometry and pH influence”, Biotechnol. Bioengng, 43, 361-366

Sobczyk M., Gumińska J., (2003) „Usuwanie siarczanów z wód dołowych”, *Wiadomości Górnicze*, 2, 72-75

Strzałko J. (1999) „Kompendium wiedzy o ekologii”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa – Poznań

Styka W., (2004) „Ocena udziału defosfatacji denitryfikacyjnej w usuwaniu fosforu w reaktorach SRB”, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 12, 436-441

Szeja W., Szałajko U., Specjał W., Bugła J., (1998) „Badania biodegradowalności półsyntetycznych olejów estrowych”, *Nafta – Gaz*, 7-8, 319-322

Szulczyński M., Domka F., (1979) „Dysymilacyjna redukcja siarczanów”, *Podstawy Biochemii*, 25, 85-99

Talinli I., Anderson G.K., (1992) *Wat. Res.*, 26, 107

Tomasik P., (1998) „Mechanizmy reakcji organicznych”, Wydawnictwo PWN, Warszawa – Łódź

Vossoughi M., Shakeri M., Alemzadeh I., (2003), „Performance of anaerobic baffled reactor treating synthetic wastewater influenced by decreasing COD/SO<sub>4</sub> ratios”, *Chemical Engineering and Processing* 42, 811-816

Wake L. V. Christopher R. K., Rickard P. A. D., Andersen J. E., Ralph B.J., (1977), *Aust. J. Biol. Sci.*, 30, 155-172

Weiner J. (1999) „Życie i ewolucja biosfery”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa

Wiackowski S., (1998) „Ekologia ogólna”, Oficyna Wydawnicza „BRANTA”, Bydgoszcz

Witkowski A. i Heidrich Z., (1998) „Kierunki modernizacji oczyszczalni ścieków w Zakładach Tłuszczowych S.A. w Kruszwicy”, I Konferencja szkoleniowa naukowo-techniczna „Technologie odłuszczenia ścieków , odpadów i gruntów”, Klonowo

Wojnowska – Baryła I., Stachowiak D., (1997) „Systemy oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego”, wyd. Art. Olsztyn

Yamamoto- Ikemoto R., Matsui S., Komori T., (1998) „Interactions between filamentous sulfur bacteria, sulfate reducing bacteria and poly-P accumulating bacteria in anaerobic- oxic activated sludge from a municipal plant”, *Wat. Sci. Tech.* 37, 4 -5, 599-603

Yan Hau Liu (1998) „Relation between sludge carbohydrate content and biological phosphate removal” *Wat. Res.* 32, 1635-1641

Yoda M., Kitagawa M., Miyaji Y., (1987), „Long term competition between sulfate reducing and methane producing bacteria for acetate in anaerobic biofilm”, *Wat. Res.*, 21, 1547-1556

Zamora R.M.R., (2004) „Use of Fenton’s reagent to pretreat industrial wastewater in Mexico”, *Water* 21,

## WYKAZ SKRÓTÓW UŻYTYCH W PRACY

AMP	Adenozynomonofosofran
AOP	(Advanced Oxidation Processes)zaawansowane procesy utleniania
APS	adenozyno-5'-fosfosiarzan
ATP	Adenozynotrifosforan
BZT <sub>5</sub>	pięciodobowe zapotrzebowanie na tlen
ChZT	chemiczne zapotrzebowanie na tlen
DNA	kwask dezoksyrybonuleinowy
HAP	Hydroksyapatyt
k <sub>OH</sub> <sup>•</sup>	stała reakcji drugiego rzędu szybkość
K <sub>s</sub>	połowiczna szybkość wzrostu bakterii desulfurykacyjnych
LKT	Lotne Kwasy Tłuszczowe
MPB	Methane Producing Bacteria (bakteria produkująca metan)
OH <sup>•</sup>	rodnik hydroksylowy
ORP	potencjał oksydacyjno – redukcyjny
P P <sub>i</sub>	pirofosofran
PAP	fosfoadenozyno-5'-fosforan
PAPS	fosfoadenozyno-5'-fosfosiarzan
PAX	wodnym roztworem polichlorku glinu.
pH	odeczyn
PHB	poli-β-hydroksymaślan
PHV	poli-β-hydroksywalerian
PIX	40 – 45 % roztwór siarcznanu żelaza (III)
QH	hidrochinonu
R <sup>•</sup>	rodnik organiczny
RH	organiczny substrat
RNA	kwask rybonuleinowy
ROO <sup>•</sup>	organiczny rodnik nadtlenkowy
ROOH	wodoronadtlenek
SRB	Sulfate Reducing Bacteria (bakteria redukująca siarczany)
UV	promieniowanie ultrafioletowe

### JEDNOSTKI

$\mu\text{S/cm}$	mikrosimensy na centymetr
d	doba
$\text{dm}^3$	decymetr sześcienny
$\text{dm}^3/\text{h}$	decymetr sześcienny na godzinę
g	gram
$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	kaloria na mol
m	metr
$\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$	metr sześcienny na metr kwadratowy i godzinę
mg	miligram
$\text{mg}/\text{dm}^3$	miligram na decymetr sześcienny
$\text{mol}/\text{dm}^3$	mol/decymetr sześcienny
mV	milivolt
obr./min.	obroty na minutę
V	volt

**Spis rysunków**

Rys. 1. Cykl biogeochemiczny fosforu. ....	8
Rys. 2. Obieg fosforu w przyrodzie. ....	9
Rys. 3. Wykres równowagi fosforanów w roztworze wodnym. ....	24
Rys. 4. Schemat technologiczny systemu PHOSTRIP .....	31
Rys. 5. Schemat ideowy mechanizmu reakcji Fenton'a.....	36
Rys. 6. Schemat glikolizy.....	39
Rys. 7. Schemat dysymilacyjnej i asymilacyjnej redukcji siarczanu.....	50
Rys. 8. Schemat procesu podczyszczania ścieków przemysłowych.....	61
Rys. 9. Schemat instalacji badawczej laboratoryjnej .....	66
Rys. 10. Zależność stężenia fosforanów pozostałego od dawki wapna .....	70
Rys. 11. Stężenie ortofosforanów i fosforu ogólnego w ściekach po zadozowaniu wapna w ilości 2 g/dm <sup>3</sup> .....	71
Rys. 12. Zależność stężenia fosforanów od dawki wapna – seria I .....	73
Rys. 13. Zależność stężenia fosforanów od dawki wapna – seria II .....	74
Rys. 14. Zależność stężenia fosforanów od dawki wapna – seria III.....	74
Rys. 15. Zależność stężenia fosforanów od dawki wapna – ścieki mało obciążone.....	75
Rys. 16. Zależność stężenia fosforanów od wartości odczynu pH - ścieki mało obciążone ...	75
Rys. 17. Zależność stężenia fosforanów od dawki wapna dla kilku serii badawczych - ścieki mocno obciążone.....	78
Rys. 18. Zależność stężenia fosforanów od wartości odczynu pH dla kilku serii badawczych - ścieki mocno obciążone .....	78
Rys. 19. Zależność stężenia ortofosforanów i fosforu ogólnego od wartości odczynu pH - seria IV .....	79
Rys. 20. Stężenie fosforanów i fosforu organicznego w ściekach po dodatku wapna.....	80
Rys. 21. Wartości efektywności usuwania fosforu organicznego w zależności od wartości odczynu pH wskutek zadozowania PIX'u .....	82
Rys. 22. Wartości efektywności usuwania ChZT w zależności od wartości odczynu pH wskutek zadozowania PIX'u.....	82
Rys. 23. Wartości ORP w zależności od wartości odczynu pH wskutek zadozowania PIX'u	83
Rys. 24. Efektywność usuwania fosforu organicznego w zależności od wartości ORP wskutek zadozowania PIX'u .....	84
Rys. 25. Efektywność usuwania ChZT w zależności od wartości ORP wskutek zadozowania PIX'u .....	85

Rys. 26. Efektywność usuwania fosforu organicznego w zależności od efektywności usunięcia ChZT wskutek zadozowania PIX'u .....	86
Rys. 27. Wartości efektywności usuwania fosforu organicznego w zależności od wartości odczynu pH po zadozowaniu odczynnika Fenton'a .....	87
Rys. 28. Efektywność usuwania ChZT w zależności od wartości pH wskutek zadozowania odczynnika Fenton'a .....	88
Rys. 29. Wartości ORP w zależności od wartości odczynu pH wskutek zadozowania odczynnika Fenton'a .....	89
Rys. 30. Efektywność usuwania fosforu organicznego w zależności od wartości ORP wskutek zadozowania odczynnika Fenton'a .....	89
Rys. 31. Efektywność usuwania ChZT w zależności od wartości ORP wskutek zadozowania odczynnika Fenton'a .....	90
Rys. 32. Efektywność usuwania fosforu organicznego w zależności od efektywności usuwania ChZT wskutek zadozowania odczynnika Fenton'a .....	91
Rys. 33. Efektywność usuwania fosforu organicznego w zależności od wartości pH wskutek zadozowania odczynnika Fenton'a ( Fe : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - 1 : 3, 1 : 2).....	92
Rys. 34. Wartości ORP w zależności od wartości odczynu pH wskutek zadozowania odczynnika Fenton'a i PIX'u .....	92
Rys. 35. Efekty usuwania fosforu organicznego w zależności od wartości odczynu pH po zadozowaniu PIX'u i odczynnika Fenton'a .....	93
Rys. 36. Efektywność usuwania fosforu organicznego w zależności od wartości ORP wskutek zadozowania odczynnika Fenton'a i PIX'u .....	94
Rys. 37. Efektywność usuwania fosforu organicznego w zależności od efektywności utleniania związków organicznych wskutek zadozowania odczynnika Fenton'a i PIX'u.....	94
Rys. 38. Efekty usuwania fosforu organicznego przy pomocy PIX'u dla różnych wartości pH .....	96
Rys. 39. Efektywność usuwania fosforu organicznego i ChZT dla PIX'u i odczynnika Fentona.....	98
Rys. 40. Zmiany wartości potencjału redoks (ORP) w ściekach odpływających ze złoża ....	100
Rys. 41. Wartość ChZT w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.....	101
Rys. 42. Stężenie fosforanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.....	101
Rys. 43. Stężenie siarczanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.....	102
Rys. 44. Zmiany wartości potencjału redoks ORP w ściekach odpływających ze złoża.....	102
Rys. 45. Wartość ChZT w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.....	103



Rys. 46. Stężenie fosforanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.....	103
Rys. 47. Stężenie siarczanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.....	104
Rys. 48. Zmiany wartości potencjału redoks ORP w ściekach odpływających ze złoża.....	104
Rys. 49. Wartość ChZT w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.....	105
Rys. 50. Stężenie fosforanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.....	105
Rys. 51. Stężenie siarczanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.....	106
Rys. 52. Zmiany wartości potencjału redoks ORP w ściekach odpływających ze złoża.....	106
Rys. 53. Wartość ChZT w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.....	107
Rys. 54. Stężenie fosforanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.....	107
Rys. 55. Stężenie siarczanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.....	108
Rys. 56. Zmiany wartości potencjału redoks ORP w ściekach odpływających ze złoża.....	108
Rys. 57. Wartość ChZT w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.....	109
Rys. 58. Stężenie fosforanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.....	109
Rys. 59. Stężenie siarczanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.....	110
Rys. 60. Zmiany wartości potencjału redoks ORP w ściekach odpływających ze złoża.....	110
Rys. 61. Wartość ChZT w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.....	111
Rys. 62. Stężenie fosforanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.....	111
Rys. 63. Stężenie siarczanów w ściekach dopływających i odpływających ze złoża.....	112
Rys. 64. Zależność ubytku związków organicznych (ChZT) od wartości potencjału redoks (ORP). .....	113
Rys. 65. Zależność ilości uwolnionych ortofosforanów od wartości potencjału redoks (ORP). .....	113
Rys. 66. Zależność usunięcia siarczanów od wartości potencjału redoks (ORP). .....	114
Rys. 67. Zależność ilości uwolnionych fosforanów od ilości usuniętych związków organicznych (ChZT). .....	114
Rys. 68. Zależność ilości uwolnionych fosforanów od ilości usuniętych siarczanów.....	115
Rys. 69. Zależność ilości usuniętych związków organicznych (ChZT) od ilości usuniętych siarczanów.....	116
Rys. 70. Zależność ilości uwolnionych ortofosforanów od ilości usuniętych siarczanów i ChZT. ....	116
Rys. 71. Ilości ortofosforanów i fosforu ogólnego w ściekach przed i po zadozowaniu wapna dla poszczególnych serii badawczych.....	130

## Spis tabel

Tabela 1. Różnorodność nieorganicznych i organicznych połączeń fosforu wytwarzanych przez naturę i sztucznie produkowanych przez człowieka.....	10
Tabela 2. Formy występowania ortofosforanów [%] w zależności od pH. ....	12
Tabela 3. Występowanie fosforu w ściekach komunalnych według: .....	18
Tabela 4. Wybrane formy fosforanów wapniowych.....	23
Tabela 5. Wybrane parametry jakości ścieków przemysłowych w zakładach tłuszczowych..	60
Tabela 6. Wybrane parametry jakości ścieków po procesie sedimentacji w podczyszczalni zakładów tłuszczowych.....	62
Tabela 7. Efekty oczyszczania ścieków przemysłowych.....	68
Tabela 8. Efekty oczyszczania ścieków przemysłowych.....	69
Tabela 9. Efekty oczyszczania ścieków przemysłowych – dawka wapna 2 [g/dm <sup>3</sup> ].....	70
Tabela 10. Efekty oczyszczania ścieków przemysłowych.....	72
Tabela 11. Efekty oczyszczania ścieków ogólnych .....	76
Tabela 12. Efekty oczyszczania ścieków przemysłowych.....	77
Tabela 13. Efekty oczyszczania ścieków przemysłowych.....	97
Tabela 14. Badania na złożu – ORP – 50 mV .....	118
Tabela 15. Badania na złożu – wartość ORP – 300 mV .....	119
Tabela 16. Badania na złożu – wartość ORP – 350 mV .....	120
Tabela 17. Badania na złożu - wartość ORP – 390 mV.....	121
Tabela 18. Badania na złożu – wartość ORP – 400 mV .....	122
Tabela 18 cd. Badania na złożu – wartość ORP – 400 mV .....	123
Tabela 19. Badania na złożu – wartość ORP – 410 mV .....	124
Tabela 20. Zestawienie wyników analiz dla serii I. ....	129
Tabela 21. Zestawienie wyników analiz dla serii II. ....	129
Tabela 22. Zestawienie wyników analiz dla serii III. ....	130

## **Spis fotografii**

Fot. 1 Pierścienie Białeckiego zastosowane jako wypełnienie złoża.....	63
Fot. 2 Pierścienie Białeckiego zastosowane jako wypełnienie złoża.....	64
Fot. 3. Szafa termostatyczna ze złożem .....	65
Fot. 4. Pompa dozująca (perystaltyczna) i zbiornik na ścieki.....	65
Fot. 5. Biologiczne złożo beztlenowe.....	67
Fot. 6. Kłaczki o rozluźnionej strukturze .....	125
Fot. 7. Kłaczek z wyraźnie zaznaczonym centrum. ....	126
Fot. 8. Pierwotniak. ....	126
Fot. 9. Mieszana flora - bakterie Gram-dodatnie i Gram-ujemne.....	127
Fot. 10. Laseczki Gram – dodatnie z wytworzonymi przetrwalnikami. ....	127
Fot. 11. Miejsca niewybarwione przypominające siarkę przy pow. 100x. ....	128