

**Bartosz Bogusławski**

**Wpływ czasu zatrzymania ścieków w rurociągu ciśnieniowym  
kanalizacji sanitarnej na stężenie siarkowodoru w studni rozprężnej**

**Influence of sewage hydraulic retention time in pressure sanitary  
sewer on hydrogen sulphide concentration in discharge well**

**Rozprawa doktorska**

**Promotor: dr hab. inż. Anna Głowacka, prof. ZUT**

**Promotor pomocniczy: dr inż. Jacek Mazur**

Szczecin, 2023

*Składam serdeczne podziękowania:*

*moim promotorom: dr hab. inż. Annie Głowackiej, prof. ZUT oraz dr inż. Jackowi Mazurowi, za pomoc w realizacji wymagających celów i wsparcie w mierzeniu się z przeciwnościami*

*koleżankom, kolegom, pracownikom uczelni, za dobre słowa, trzymanie kciuków, kibicowanie, cenne rady*

*rodzinie za nieustające wsparcie, słowa otuchy i głęboką wiarę, że jestem właściwą osobą na właściwym miejscu*

*mojej życiowej partnerce Paulinie, która stanowi filar wszelkich moich sukcesów, a jednocześnie pierwszą pomoc przy porażkach i kryzysach*

## Streszczenie

Siarkowodór ( $H_2S$ ) jest uważany za najważniejszą przyczynę odorów oraz korozji w systemach kanalizacji sanitarnej i oczyszczalniach ścieków. Wydzielający się ze ścieków siarkowodór, powoduje uciążliwości zapachowe dla mieszkańców w okolicy studni rozprężnych rurociągów tłocznych, a w większych stężeniach także zagrożenie zdrowia i życia. Obserwacje terenowe pokazały, że w studniach kanalizacyjnych stężenia  $H_2S$  w powietrzu osiągają wartości nawet do 1000 ppm. Z kolei w ściekach, stwierdzono stężenia siarczków rozpuszczonych do  $70 \text{ mg/dm}^3$ . Jako główne czynniki wpływające na powstawanie siarkowodoru wymieniane są m.in.: wysokie wartości BZT<sub>5</sub>, ChZT, wysoka temperatura, turbulencja przepływu (w kanalizacji grawitacyjnej), długi czas przetrzymania ścieków w układzie, mała ilość rozpuszczonego tlenu w ściekach (poniżej  $0,1 \text{ mg/dm}^3$ ), mała prędkość przepływu ścieków, niskie pH ścieków.

Według polskiej normy PN-EN 1671 czas zatrzymania ścieków w całym układzie kanalizacyjnym od miejsca powstania do oczyszczalni ścieków powinien wynosić nie więcej niż 8h. Tymczasem w badaniach często obserwuje się czasy zatrzymania ścieków w pojedynczych rurociągach tłocznych wynoszące kilkadziesiąt, a nawet kilkaset godzin.

Od 1959 roku powstało wiele równań opisujących szybkość powstawania siarkowodoru, która zależy zarówno od właściwości ścieków jak i cech samych układów kanalizacyjnych. Jednak nie znaleziono w literaturze przedmiotu przykładów badań, w których skutecznie udało się przewidzieć przyrost stężenia siarczków w rzeczywistym układzie kanalizacji ciśnieniowej za pomocą istniejących wzorów empirycznych.

Z wielu powodów prognozowanie stężenia  $H_2S$  w powietrzu jest bardzo złożonym problemem. Jednak praktyka pokazuje, że eksploatacyjni sieci coraz częściej decydują się na montowanie sond siarkowodoru, w celu oceny skali problemu związanego z emisją  $H_2S$  i zaplanowaniu działań zaradczych. Teoretycznie, możliwe jest wyciąganie wniosków dotyczących stężenia siarkowodoru w ściekach na podstawie stężenia w powietrzu. Tą zależność opisuje równanie Henry'ego. Jednak dotyczy ono fazy ciekłej i fazy gazowej po osiągnięciu stanu równowagi, która w systemach kanalizacyjnych, szczególnie tłocznych, nie jest osiągnięta.

Podstawowym celem badań było określenie wpływu czasu zatrzymania ścieków komunalnych w rurociągu tłocznym, na stężenie gazowego siarkowodoru w studni rozprężnej. Dodatkowymi celami było porównanie zaobserwowanych stężeń siarkowodoru w powietrzu z obliczonymi stężeniami równowagowymi (wynikającymi z równania Henry'ego), sprawdzenie modeli służących do prognozowania stężenia siarczków w ściekach

oraz doświadczalne sprawdzenie zależności stężenia  $H_2S$  w powietrzu od stężenia siarczków w ściekach oraz pH. Zaprojektowano eksperyment przeprowadzony na modelu laboratoryjnym, który miał za zadanie symulować pracę rzeczywistego układu tłocznego. Badania prowadzono na ściekach rzeczywistych, wstępnie oczyszczonych, pobieranych za osadnikiem wstępnym z oczyszczalni ścieków „Pomorzany” w Szczecinie. Określano zmianę jakości ścieków oraz stężenia siarkowodoru w powietrzu. Układ pracował według ustalonych harmonogramów, zgodnie z którymi czasy zatrzymania wynosiły 4, 8, 12, 16, 24, 36, 48 oraz 96 h. Wykonywano oznaczenia jakości ścieków: ChZT, stężenie siarczków, stężenie siarczanów, pH, stężenie zawiesiny. Mierzona była również temperatura oraz stężenie tlenu rozpuszczonego w ściekach, na końcu rurociągu tłocznego.

W trakcie eksperymentu obserwowano szybkie przyrosty stężeń siarczków i siarkowodoru dla czasów zatrzymania do 16-24 h. Jednak wraz ze rosnącym czasem zatrzymania dynamika przyrostów zmniejszała się, a zależność najlepiej odzwierciedlała funkcja logarytmiczna. Podobny efekt zaobserwowano także dla innych badanych parametrów. Stwierdzono wyraźny związek stężenia siarkowodoru w powietrzu ze stężeniami siarczków w ściekach ( $R = 0,87$ ). Dodanie wartości pH do analizy, spowodowało wzrost współczynnika korelacji do 0,94. Dla większości istniejących modeli służących do prognozowania stężenia siarczków w ściekach, uzyskano znacznie wyższe wyniki w porównaniu z danymi uzyskanymi w czasie eksperymentu oraz przedstawianymi w literaturze. Równanie, z którego wynikały wartości najbliższe obserwowanym stężeniom, zostało opracowane przez Hvitveda-Jacobsena i in [1]. W rozprawie porównywano obserwowane stężenia siarkowodoru w powietrzu ze stężeniami równowagowymi wynikającymi z równania Henry’ego. Stanowiły one od 13 do 43 % stężenia równowagowego. Widoczna była tendencja, że im większe stężenia siarczków w ściekach, tym stężenia  $H_2S$  znajdowały się dalej od stężenia równowagowego. Przeprowadzone badania wskazują na potrzebę ponownej weryfikacji założenia liniowego przyrostu stężenia siarkowodoru w zależności od czasu zatrzymania ścieków w układzie.

Przyszłe plany badawcze dotyczą próby weryfikacji przedstawionych wniosków w badaniach terenowych, sprawdzenie uzyskanych zależności w zmodyfikowanym eksperymencie laboratoryjnym oraz prace nad rozwojem wiedzy dotyczącej stosowania metod ograniczania emisji siarkowodoru w systemach kanalizacji sanitarnej.

## Abstract

Hydrogen sulphide ( $\text{H}_2\text{S}$ ) is considered the most significant cause of odour and corrosion in sewage systems and in wastewater treatment plants. It causes an odour nuisance for local residents. In higher concentrations, it could be also dangerous for health and life. Field investigations show that  $\text{H}_2\text{S}$  concentrations in the air could be as high as 1000 ppm in discharge wells. Concentrations of sulphide in sewage can reach up to  $70 \text{ mg/dm}^3$ . The following are mentioned as the main factors influencing the formation of hydrogen sulphide in sewers: high values of BOD and COD, high temperatures, flow turbulence (in gravity systems), long hydraulic retention time, low concentrations of dissolved oxygen (lower than  $0,1 \text{ mg/dm}^3$ ), low flow rate, low sewage pH.

The total retention time of the sewage in the entire sewerage system, from the origin to the treatment plant should be less than 8 h according to polish standard PN-EN 1671. However, in the research, sewage retention time in single force mains are often observed, amounting to several dozen or even several hundred hours. Since 1959, many models describing the rate of hydrogen sulphide formation, which depends both on the properties of wastewater and the characteristics of the sewage systems themselves have been developed. Many studies consider the prediction of increase in the concentration of sulphides in a real pressure sewage system using existing empirical formulas. However, no examples of studies, in which was effectively predicted were found in the literature.

Prediction of the concentration of hydrogen sulphide in the air is a demanding task for many reasons. In practice, operators of sewage networks more often use  $\text{H}_2\text{S}$  detectors to assess the problem related to gas emissions. Theoretically, based on the concentration in the air, it is possible to conclude about the concentration of hydrogen sulphide concentration in the wastewater. This relation is described by Henry's law. However, this applies to an equilibrium of the liquid phase and gas phase which does not occur in sewage systems.

The main aim of the research was to determine the influence of hydraulic retention time in the pressure sanitary sewer on hydrogen sulphide concentration in the discharge well. The additional purposes were: comparison of the obtained concentration of  $\text{H}_2\text{S}$  in the gas phase with the calculated equilibrium concentrations (from Henry's law), verification of the existing models used to calculate the sulphide concentrations in the sewage, empirical verification of the relation between  $\text{H}_2\text{S}$  concentrations in the gas phase and concentration of sulphide in the wastewater and pH value. An experiment conducted on a lab-scale model was designed. The aim was to model a real pressure system. Municipal wastewater for the experiment, which

was obtained from the wastewater treatment plant „Pomorzany” in Szczecin was used. Used wastewater was collected from the canal after first clarifier. 4, 8, 12, 16, 24, 36, 48, and 96 hours of hydraulic retention times were tested on the laboratory model. The following sewage parameters were controlled: COD, sulphide concentration, sulphate concentration, pH, and suspension concentration. Temperature and dissolved oxygen concentration at the end of the pressure pipe were also measured.

Significant increases of sulphide and H<sub>2</sub>S in gas phase concentration were observed for the retention time to 16-24 hours. Then the concentrations of the increases were slower and the function that describes this relation became logarithmic. A similar effect was observed for other parameters. A clear relationship between hydrogen sulphide concentrations in the air with the concentrations of sulphide in the wastewater ( $R = 0,87$ ) was found. Considering the pH value in the analysis resulted in increasing in the correlation coefficient to 0,94. Most of the models used to predict sulphide in wastewater overestimate the results many times compared to the data obtained during the experiment and presented in the literature. In that case, the model of Hvitved-Jacobsen et al. [1] provides the closest outcomes compared to the observed values. In the investigation observed H<sub>2</sub>S concentrations in the air were compared to calculated equilibrium values resulting from Henry's law. In the research, 13 to 43 % of the equilibrium concentration of H<sub>2</sub>S was found. Conducted research suggests that the assumption of a linear increase in the content of sulphides in wastewater depending on the retention time should be re-verified.

Future research plans include an attempt to verify the presented conclusions in the field studies. Also, another laboratory experiment is planned to be conducted to verify the obtained relations in modified conditions. Finally, works on the development of knowledge on methods of control of H<sub>2</sub>S emissions in sanitary sewage systems will be carried out.

### **Słowa kluczowe**

Siarkowodór, kanalizacja sanitarna, kanalizacja ciśnieniowa, korozja siarczanowa

## Wykaz symboli

$\Delta S$  – przyrost stężenia siarczków,  $\text{mg/dm}^3$

COD – wartość ChZT

T – temperatura,  $^{\circ}\text{C}$

$t_h$ , HRT – czas zatrzymania ścieków w układzie, h

A – powierzchnia biofilmu,  $\text{m}^2$

V – objętość rurociągu,  $\text{m}^3$

M – stała wyznaczana empirycznie, występuje we wzorach służących do prognozowania stężenia siarczków w ściekach

BOD – wartość BZT<sub>5</sub>,  $\text{mg/dm}^3$

D – średnica kanału, m

v – prędkość przepływu, m/s

$C_{H_2S}$  – stężenie siarkowodoru w powietrzu, ppm

$C_S$  – stężenie siarczków w ściekach,  $\text{mg/dm}^3$

## **Spis treści**

<b>1. WSTĘP</b>	<b>11</b>
<b>2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA</b>	<b>14</b>
2.1 <i>Siarkowodór – charakterystyka</i>	14
2.2 <i>Siarkowodór – wpływ na człowieka</i>	14
2.3 <i>Kanalizacja sanitarna</i>	15
2.4 <i>Zmiany właściwości ścieków w kanalizacji sanitarnej</i>	18
2.5 <i>Mechanizm powstawania i emisji siarkowodoru</i>	20
2.6 <i>Czynniki wpływające na powstawanie siarkowodoru</i>	22
2.7 <i>Korozja siarczanowa</i>	24
2.8 <i>Emisja siarkowodoru do powietrza</i>	26
2.9 <i>Przeciwdziałanie powstawaniu siarkowodoru i korozji siarczanowej</i>	28
2.10 <i>Prognozowanie emisji siarkowodoru i korozji siarczanowej</i>	33
2.11 <i>Przepisy prawne dotyczące odorów</i>	36
<b>3. CEL, TEZY I ZAKRES PRACY</b>	<b>38</b>
3.1 <i>Uzasadnienie wyboru tematyki badawczej</i>	38
3.2 <i>Pomiar gazowego siarkowodoru</i>	41
3.3 <i>Tezy pracy</i>	43
3.4 <i>Cel pracy</i>	43
3.5 <i>Zakres pracy</i>	44
<b>4. MATERIAŁY I METODY</b>	<b>45</b>
4.1 <i>Założenia do badań laboratoryjnych</i>	45
4.2 <i>Budowa i sposób działania stanowiska badawczego</i>	48
4.3 <i>Hydraulika stanowiska pomiarowego</i>	53
4.4 <i>Metodyka wykonywanych oznaczeń i pomiarów</i>	55



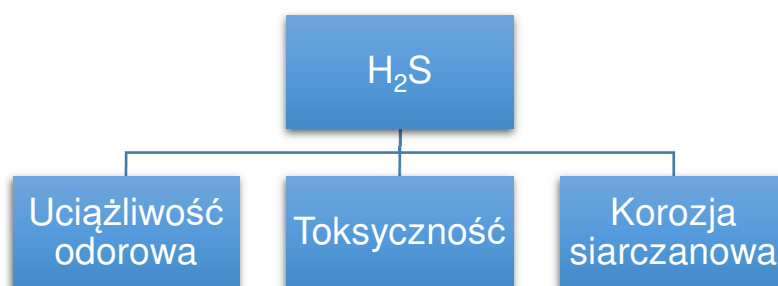
4.5	<i>Przebieg prac badawczych</i>	59
4.6	<i>Ilość siarkowodoru emitowana w czasie jednego cyklu pracy</i>	60
4.7	<i>Analiza statystyczna</i>	61
<b>5.</b>	<b>ANALIZA WYNIKÓW – ETAP I BADAŃ</b>	<b>62</b>
5.1	<i>Wyniki badań ścieków surowych</i>	62
5.2	<i>Zmiana właściwości ścieków w trakcie badań</i>	63
5.3	<i>Wyniki badań stężenia siarkowodoru w powietrzu</i>	70
5.4	<i>Wskaźniki emisji siarkowodoru</i>	75
5.5	<i>Wpływ właściwości ścieków na stężenia i wskaźniki emisji siarkowodoru</i>	79
5.6	<i>Stężenia równowagowe</i>	82
5.7	<i>Podsumowanie wyników uzyskanych w etapie I badań</i>	84
<b>6.</b>	<b>ANALIZA WYNIKÓW – ETAP II BADAŃ</b>	<b>86</b>
6.1	<i>Wyniki badań ścieków surowych</i>	86
6.2	<i>Zmiana właściwości ścieków</i>	87
6.3	<i>Wyniki badań stężenia siarkowodoru w powietrzu</i>	90
6.4	<i>Wskaźniki emisji siarkowodoru</i>	93
6.5	<i>Wpływ właściwości ścieków na stężenia i wskaźniki emisji siarkowodoru</i>	95
6.6	<i>Porównanie wyników badań etapu I i II.</i>	98
6.7	<i>Podsumowanie wyników uzyskanych w badaniach etapu II.</i>	100
<b>7.</b>	<b>ANALIZA WYNIKÓW - ETAP III BADAŃ</b>	<b>101</b>
7.1	<i>Wyniki badań ścieków surowych</i>	101
7.2	<i>Zmiana właściwości ścieków po czasie zatrzymania</i>	102
7.3	<i>Wyniki badań stężenia siarkowodoru w powietrzu</i>	105
7.4	<i>Wskaźniki emisji siarkowodoru</i>	107
7.5	<i>Wpływ właściwości ścieków na stężenia i wskaźniki emisji siarkowodoru</i>	109

7.6	<i>Podsumowanie wyników uzyskanych w badaniach etapu III</i>	113
<b>8.</b>	<b>PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ ETAPU I, II I III</b>	<b>114</b>
8.1	<i>Wpływ czasu zatrzymania na zmianę właściwości ścieków oraz emisję siarkowodoru</i>	114
8.2	<i>Wpływ właściwości ścieków na stężenia i wskaźniki emisji siarkowodoru</i>	120
<b>9.</b>	<b>PROGNOZOWANIE STĘŻENIA SIARCZKÓW W ŚCIEKACH</b>	<b>126</b>
<b>10.</b>	<b>PODSUMOWANIE I WNIOSKI</b>	<b>130</b>
10.1	<i>Podsumowanie</i>	130
10.2	<i>Wnioski</i>	132
<b>11.</b>	<b>PROPONOWANE KIERUNKI DALSZYCH BADAŃ</b>	<b>134</b>
<b>12.</b>	<b>LITERATURA</b>	<b>135</b>
<b>13.</b>	<b>SPIS TABEL</b>	<b>142</b>
<b>14.</b>	<b>SPIS RYSUNKÓW</b>	<b>143</b>
	<b>ZAŁĄCZNIKI DO ROZPRAWY DOKTORSKIEJ</b>	<b>148</b>

## 1. Wstęp

Siarkowodór jest uważany za najważniejszą przyczynę odorów oraz korozji w systemach kanalizacji sanitarnej i oczyszczalniach ścieków [2]. Zmagają się z nim eksploatacyjni systemów kanalizacyjnych na całym świecie. Beztlenowe procesy, których produktami są siarkowodór i inne złozone substancje, towarzyszyły transportowi ścieków od samego początku powstawania systemów kanalizacyjnych [3]. Zależność przyczynowo skutkowa pomiędzy wydzieleniem się siarkowodoru, a korozją betonu została pierwszy raz opisana przez Olmesteda i Hamlina w 1900 r. [3, 4]. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US Environmental Protection Agency) w raporcie [5], opisała zmagania z korozją siarczanową w Los Angeles, które miało miejsce w latach 30 ubiegłego wieku. W tych latach powstało też kilka ważnych publikacji dotyczących procesów biologicznych i chemicznych związanych z występowaniem siarkowodoru oraz z kontrolą jego emisji [3].

Wydzielający się ze studni siarkowodór powoduje uciążliwości zapachowe dla okolicznych mieszkańców, a w większych stężeniach także zagrożenie zdrowia i życia. Jest szczególnie niebezpieczny dla pracowników przedsiębiorstw wodociągowo-kanalizacyjnych w trakcie prac na obiektach i urządzeniach sieci. W Polsce, Inspekcja Ochrony Środowiska rozpatruje co roku ponad 1,2 tys. skarg, z zakresu zanieczyszczenia powietrza, z czego ponad połowa dotyczyła uciążliwości zapachowej [6]. Z reguły w terenie zabudowanym stężenia siarkowodoru nie przekraczają 1 ppm, natomiast w pobliżu naturalnych źródeł czy obiektów przemysłowych stężenie  $H_2S$  często przekracza 90 ppm [7]. Obserwacje terenowe pokazały, że w studniach kanalizacyjnych stężenia nierzadko osiągają wartości 200-500 ppm [8]–[10], a potrafią dochodzić nawet do 1000 ppm [11]–[13]. Stale wydzielający się siarkowodór w systemie może powodować biokorozję elementów betonowych i metalowych. rys. 1 przedstawia trzy główne obszary szkodliwej działalności siarkowodoru.



Rys. 1 Główne obszary szkodliwości siarkowodoru [3]

Korozja siarczanowa prowadzi do uszkodzeń studni, urządzeń, pompowni i kanałów kanalizacji sanitarnej. W systemach grawitacyjnych odnotowano przypadki zapadnięcia się kanałów betonowych pod wpływem biokorozji siarczanowej [14]. Rys. 2 przedstawia skorodowaną studnię, którą sfotografowano podczas badań terenowych w okolicy Szczecina.



Rys. 2 Skorodowana studnia zaobserwowana podczas badań terenowych (materiał własny Fot. B. Bogusławski)

Inwestycje związane z naprawą, ochroną, czy wymianą skorodowanych siarkowodorem elementów sieci wymagają znaczących nakładów finansowych [15]. W 1991 r. Los Angeles przeznaczyło 130 mln dolarów na renowację 40 km sieci [5]. Oszacowano także, że 10% kanałów ściekowych jest tam dotkniętych znaczącą korozją siarczanową, a koszt ich naprawy wyniesie ok. 480 mln dolarów [16]. W całych Stanach Zjednoczonych, roczne koszty wymiany uszkodzonych kanałów betonowych wynoszą ok. 14 mld dolarów [17]. W belgijskiej Flandrii, koszt napraw sieci oszacowano na 5 mln euro rocznie [18]. Uważa się, że te kwoty będą rosły z uwagi na starzejącą się infrastrukturę [19].

Problematyka związana z siarkowodorem jest szeroko opisywana w literaturze przedmiotu. Powstaje wiele metod ograniczania powstawania siarkowodoru i jego emisji.

Złożoność problemu powoduje, że nie zostały jeszcze wypracowane jasne stanowiska i procedury postępowania.

Celem niniejszej rozprawy jest powiększenie wiedzy na temat czynników sprzyjających powstawaniu siarkowodoru. Może to mieć przełożenie na podejście do projektowania, przewidywanie występowania i wielkości emisji H<sub>2</sub>S oraz na dobór odpowiednich metod ograniczających negatywny wpływ tego gazu na środowisko. Temat ten zwykle nie jest poruszany w procesie inwestycyjnym, a pojawia się dopiero wraz z ewidentnymi efektami, takimi jak widoczna korozja betonu, odory, czy skargi mieszkańców.

## **2. Część teoretyczna**

### **2.1 Siarkowódór – charakterystyka**

Siarkowódór ( $\text{H}_2\text{S}$ ) jest bezbarwnym, silnie trującym, łatwopalnym gazem, o charakterystycznym przykrym zapachu. Jego masa cząsteczkowa wynosi 34,08 u, a gęstość  $1,54 \text{ kg/m}^3$ , w temperaturze  $0^\circ\text{C}$  [20]. Siarkowódór jest cięższy od powietrza (względna gęstość w stosunku do powietrza wynosi 1,19), co powoduje, że gromadzi się w dolnych częściach komór, zbiorników, studni, itp. Rozpuszczalność siarkowodoru w wodzie wynosi  $3980 \text{ mg/dm}^3$  w  $20^\circ\text{C}$ . Jest rozpuszczalny w niektórych polarnych rozpuszczalnikach organicznych, zwłaszcza w metanolu. Temperatura wrzenia wynosi  $-60,33^\circ\text{C}$ , a temperatura topnienia  $-85,49^\circ\text{C}$  [7].

### **2.2 Siarkowódór – wpływ na człowieka**

Siarkowódór oprócz charakterystycznego przykrego zapachu, jest także niebezpieczny dla zdrowia i życia. Może powodować różne dolegliwości u ludzi i zwierząt, a w bardzo wysokich stężeniach ( $>700 \text{ ppm}$ ) – śmierć. Największe dopuszczalne stężenie (NDS) siarkowodoru jakie może występować w czasie 8-godzinnego dnia pracy wynosi  $7 \text{ mg/m}^3$  (4,5ppm), a największe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh), które nie może występować dłużej niż 15 min i nie więcej niż 2 razy w ciągu zmiany roboczej, wynosi  $14 \text{ mg/m}^3$  (9 ppm) [21]. W tabeli 1, przedstawiono wpływ siarkowodoru na organizm człowieka w zależności od stężenia w powietrzu.

Tabela 1. Wpływ siarkowodoru na reakcje człowieka, w zależności od stężenia [22]

Stężenie siarkowodoru w powietrzu		Reakcje człowieka
[ppm]	[mg/m <sup>3</sup> ]	
0,2	0,31	próg wyczuwalności
3 – 5	4,6 – 7,7	silny zapach
7	10,8	najwyższe dopuszczalne stężenie dla 8 godzinnego dnia pracy
10 – 50	15,4 – 77	odczuwalne podrażnienie oczu
50 – 100	77 – 154	odczuwalne podrażnienie układu oddechowego
100 – 200	154 – 307,9	kaszel, ból oczu, głowy
300 – 500	461,8 – 769,7	stałe zagrożenie życia
500 – 700	769,7 – 1077,5	silne podrażnienie systemu nerwowego
>700	>1077,5	natychmiastowe zasłabnięcie z paraliżem oddychania - śmierć

### 2.3 Kanalizacja sanitarna

Układy kanalizacyjne towarzyszą ludzkości od początków rewolucji osadniczej datowanej na ok. 7000 lat p.n.e. Na bliskim wschodzie rozwinięto systemy kanalizacyjne, które odbierały ścieki bytowe z domów oraz spływy powierzchniowe w gęsto zaludnionych miastach [23]. Po upadku Starożytnego Rzymu, wiedza i osiągnięcia związane z inżynierią sanitarną zostały w Europie zapomniane. W tym czasie występowały, w najlepszym wypadku, prymitywne systemy odwodnienia [3]. Ponowny rozwój w tej dziedzinie nastąpił w XVII w., kiedy powstawały podziemne sieci kanalizacyjne, podobne do tych jakie znamy dzisiaj.

Kanalizacja sanitarna jest współcześnie rozumiana jako system obiektów technicznych i naturalnych służących do usuwania i unieszkodliwiania ścieków [24]. Utrzymanie warunków higienicznych jest głównym i pierwotnym celem kanalizacji jednostek osadniczych [25]. Problemy higieniczne wynikają z obecności zanieczyszczeń mikrobiologicznych w składzie ścieków bytowych, związanych z życiem i działalnością ludzi. W przypadku ścieków przemysłowych chodzi głównie o niekorzystny wpływ ich składu fizyczno-chemicznego na środowisko, w tym trwałość kanałów. Efektywność, bezpieczeństwo oraz ekonomicznie racjonalne zbieranie i transport ścieków są kluczowymi cechami dobrze działających systemów [3]. Według Imhoffa [26], podstawową wytyczną projektowania sieci

kanalizacyjnej jest niedopuszczenie do zagniwania ścieków i odkładania się osadów w kanałach.

Podstawowy podział systemów kanalizacyjnych, opiera się na wspólnym lub rozdzielnym traktowaniu ścieków sanitarnych i wód deszczowych. Podział ten wygląda następująco [27–29]:

- kanalizacja ogólnospławna – w której wszystkie rodzaje ścieków (sanitarne i wody deszczowe) trafiają do tego samego systemu przewodów, a następnie do oczyszczalni ścieków;
- kanalizacja rozdzielcza – w której istnieją osobne systemy dla ścieków sanitarnych oraz dla wód deszczowych;
- kanalizacja półrozdzielcza – podobnie jak w kanalizacji rozdzielczej, występują dwa systemy kanalizacyjne, jednak sieć wyposażona jest w separatory, które umożliwiają przejście części wód deszczowych przez przewody sanitarne. Dzięki temu najbardziej zanieczyszczona część wód opadowych może zostać skierowana do oczyszczalni ścieków.

Inna klasyfikacja dotyczy hydraulicznych warunków przepływu. Wtedy podział wygląda następująco [29–31]:

- kanalizacja grawitacyjna – transport ścieków odbywa się w sposób naturalny, wymuszony przez siły ciężkości, w którym przekrój poprzeczny kanału jest częściowo wypełniony ściekami
- kanalizacja ciśnieniowa – przepływ ścieków odbywa się w sposób wymuszony, poprzez ich tłoczenie za pomocą pomp ciśnieniowych, które wywołują nadciśnienie. Przekrój poprzeczny kanału jest całkowicie wypełniony ściekami;
- kanalizacja podciśnieniowa – w której transport ścieków odbywa się w sposób wymuszony, przez wytworzenie odpowiedniego podciśnienia przy użyciu pomp próżniowych. Przekrój kanału jest całkowicie wypełniony ściekami.

System kanalizacji grawitacyjnej stosuje się, gdy spadek terenu występuje w kierunku oczyszczalni ścieków, zwierciadło wód gruntowych znajduje się na głębokości 0,5 m poniżej dna wykopu, zabudowa jest zwarta, a grunty nośne [32]. Klasyczna kanalizacja grawitacyjna



jest stosowana z powodzeniem od wieków i jest preferowanym rozwiązaniem na terenach o zabudowie zwartej, przy gęstości zabudowy powyżej 50 gospodarstw na kilometr sieci [33]. Na obszarach wiejskich nie zawsze jest możliwe zastosowanie klasycznej kanalizacji grawitacyjnej ze względu na zróżnicowanie zabudowy, małe ilości ścieków, a czasami także niekorzystne usytuowanie względem oczyszczalni ścieków [32]. W związku z tym, na niektórych obszarach wiejskich buduje się kanalizację grawitacyjno-pompową. Charakteryzuje się ona tym, że w danej miejscowości ścieki z obszaru o zabudowie zwartej, są transportowane kanalizacją grawitacyjną do strefowej pompowni lub tłoczni ścieków [34]. Następnie rurociągiem ciśnieniowym, ścieki są tłoczone do kolejnego obszaru o zabudowie zwartej, w którym również ścieki są transportowane systemem grawitacyjnym do kolejnej pompowni ścieków lub oczyszczalni. Kanalizację ciśnieniową stosuje się najczęściej tam, gdzie występują niekorzystne warunki gruntowo-wodne, niekorzystne spadki terenu, przeszkody na trasach kanałów oraz rozproszona zabudowa [27, 33]. Zaletami kanalizacji ciśnieniowej w stosunku do grawitacyjnej są przede wszystkim: stosunkowo łatwe wykrycie wycieków, łatwe utrzymanie kanałów, mniej elementów pomocniczych (studzienek), płytkie ułożenie przewodów, mniejsza średnica przewodów [35]. Z tych powodów stale rośnie udział systemów ciśnieniowych [35].

Hydraulika sieci grawitacyjnych i tłocznych zasadniczo się różni. W systemie grawitacyjnym ścieki płyną przez cały czas od momentu powstania, do pompowni lub oczyszczalni ścieków. Zwykle kanały są częściowo wypełnione, a prędkość przepływu zależy od chwilowej ilości ścieków, spadku przewodu oraz średnicy kanału. System ciśnieniowy zależny jest od pracy pompy. Powoduje to, że w czasie gdy pompa pracuje, ścieki przemieszczają się w przewodzie. Prędkość przepływu zależy od wydajności pompy, ciśnienia oraz średnicy rurociągu. W trakcie przepływu pod ciśnieniem, cały przekrój przewodu jest wypełniony. Gdy pompa nie pracuje, ścieki generalnie nie płyną (chyba, że pozwala na to spadek przewodu). Jeżeli w zlewni jest mało ścieków, a rurociąg tłoczny ma znaczącą długość (kilka kilometrów), to ścieki mogą znajdować się w układzie przez wiele godzin.

W ogólności kanalizacja ciśnieniowa składa się z odcinka grawitacyjnego, doprowadzającego ścieki do pompowni, która zbiera i tłoczy ścieki za pomocą układu pomp i armatury towarzyszącej, rurociągu tłoczego oraz studni rozprężnej, gdzie następuje obniżenie ciśnienia oraz wytracenie energii kinetycznej ścieków. W typowym układzie, pompownia znajduje się w najniższym, lokalnym punkcie terenu, a ścieki są tłoczone do najwyższego punktu (lub do oczyszczalni ścieków), skąd w dalszej części układu płyną

grawitacyjnie. Średni czas zatrzymania porcji ścieków jest zależny od dwóch czynników: dopływu ścieków do pompowni (i związanym z tym cyklem pracy) oraz objętości przewodu tłocznego. W rzeczywistych układach harmonogram pracy pompy jest złożony i zależy od dopływu ścieków. Pompa włącza się, gdy poziom ścieków osiągnie poziom załączenia, a następnie wyłącza, gdy poziom ścieków obniży się do poziomu wyłączenia (minimalnego). W takiej sytuacji ogólny, średni czas zatrzymania można obliczyć z bilansu ścieków, jako przepływ dobowy podzielony przez objętość rurociągu. Zmienność dopływu ścieków w ciągu doby będzie miała większe znaczenie dla krótkich rurociągu i pompowni o dużej wydajności.

#### **2.4 Zmiany właściwości ścieków w kanalizacji sanitarnej**

Ścieki zawierają substancje wysoce reaktywne chemicznie i biologicznie, stąd oprócz systemu zbierania i transportu, kanalizacja jest również reaktorem, gdzie zachodzą przemiany związków zawartych w ściekach [3]. Ścieki komunalne składają się głównie z zawieszonych i rozpuszczonych związków organicznych i nieorganicznych. Są wśród nich węglowodany, tłuszcze, mydła, detergenty syntetyczne, białka i produkty ich rozkładu oraz różne naturalne i syntetyczne związki organiczne pochodzące z przemysłu [36]. Chemiczne, fizyczne i biologiczne procesy, w których dochodzi do przemiany związków organicznych zawartych w ściekach, mogą zachodzić w samych ściekach, w biofilmie na ścianach przewodów oraz w osadach ściekowych [37]. W trakcie transportu ścieków występują znaczące zmiany w jakości i ilości materii organicznej oraz akceptorów elektronów (tlenu, azotanów i siarczanów) [38]. Badania prowadzone przez Dymaczewskiego i in. [39] pokazały, że w kanalizacji grawitacyjnej zachodzi szereg procesów zmieniających skład ścieków m.in.: sedimentacja i wymywanie zanieczyszczeń stałych, usuwanie organicznych substancji rozpuszczonych oraz hydroliza enzymatyczna zawartych w ściekach zanieczyszczeń organicznych wolno rozkładalnych. Większość z tych zjawisk ma również miejsce w kanalizacji ciśnieniowej. Jednym z najbardziej znanych efektów przemian biochemicznych w sieci kanalizacyjnej, a zarazem bardzo niebezpiecznym jest powstawanie uciążliwej zapachowo, gazowej formy siarkowodoru [40].

W badaniach przeprowadzonych przez Dymaczewskiego [41], na laboratoryjnym modelu kanału grawitacyjnego, przy wykorzystaniu ścieków mechanicznie oczyszczonych, uzyskano obniżenie wartości ChZT, po przepłynięciu przez model, na poziomie od 55 do 67%. Z kolei ChZT rozpuszczone usunięto w stopniu od 31 do 47%. Czas przepływu przez układ wynosił ok. 10 h.

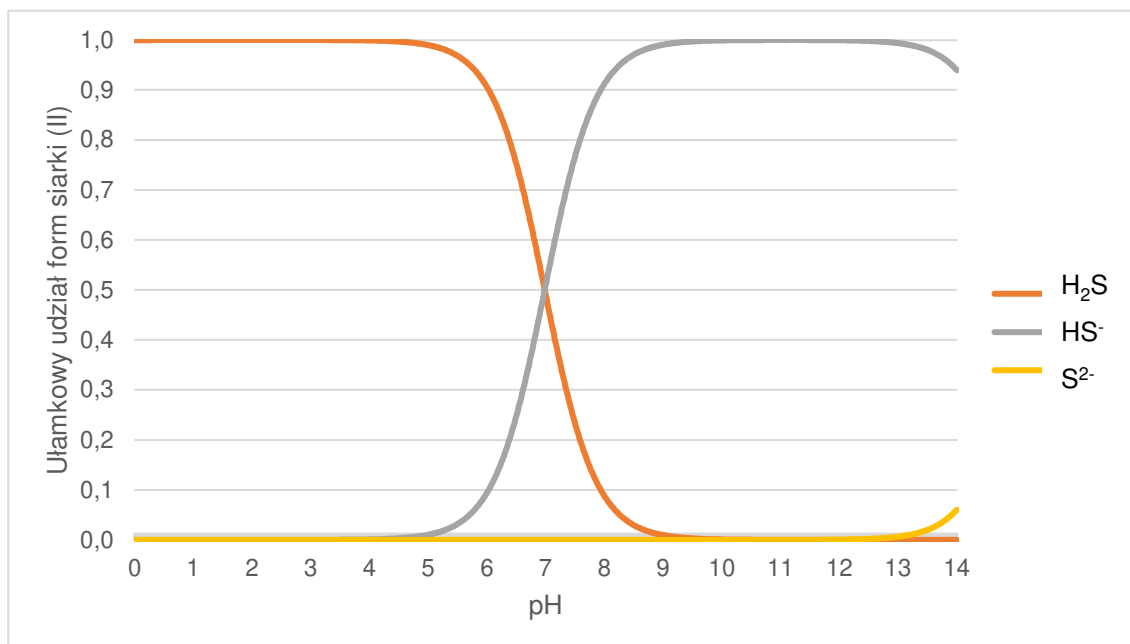
W warunkach, kiedy nie ma tlenu rozpuszczonego, należy spodziewać się wystąpienia zarówno przemian siarki (np. redukcja siarczanów) jak i metanogenezy, przy wykorzystaniu przez bakterie związków organicznych jako źródeł elektronów [42, 43]. W takich warunkach, które często występują w kanalizacji ciśnieniowej, rozkład biodegradowalnych frakcji organicznych jest znacznie wolniejszy niż w systemach grawitacyjnych, w warunkach tlenowych [44]. Ogólną obserwacją jest także zmniejszenie ilości ogólnego węgla organicznego i zwiększenie ilości lotnych kwasów tłuszczowych w warunkach beztlenowych w przewodach ciśnieniowych [45]. W badaniach Narkisa i in. [46] zauważono znaczący wzrost lotnych kwasów tłuszczowych (od 8 do 105 mg/dm<sup>3</sup> kwasu octowego w temperaturze 25°C) w ściekach trzymanyh w warunkach beztlenowych przez 24 h. Kumulacji lotnych kwasów tłuszczowych, będących produktem acidogenezy (fazy fermentacji, w której cukry proste, aminokwasy i kwasy tłuszczowe są fermentowane do lotnych kwasów tłuszczowych) towarzyszy obniżenie pH [47]. Należy się więc spodziewać obniżenia pH w trakcie przepływu ścieków przez rurociąg tłoczny, co sprzyja przejściu siarkowodoru ze ścieków do powietrza. Symulacje pokazały, że produkcja metanu (końcowego produktu fermentacji) w kanalizacji ciśnieniowej w znaczącym stopniu zależy od czasu zatrzymania ścieków oraz stosunku powierzchni biofilmu do objętości rurociągu [42], co również zauważono w badaniach dotyczących siarkowodoru i ma odzwierciedlenie w modelach służących do prognozowania ilości siarczków (co opisano w pkt 2.10). Z kolei przegląd badań wykonany przez Liu i in. [48] wskazywał, że stężenia metanu rozpuszczonego w ściekach, w różnych badaniach wynosiły średnio od 0,5 do 15,3 mg/dm<sup>3</sup>, przy czym wartości te nie zawsze jasno korelowały z czasem zatrzymania.

W świeżych ściekach zwykle siarkowodór nie występuje lub zdarza się w bardzo małej ilości. W badaniach laboratoryjnych Liu i in. [49] ścieki surowe zawierały 0,2 mg siarczków na 1 dm<sup>3</sup>. Uzyskane w tych badaniach stężenia dochodziły do 20 mg/dm<sup>3</sup>, przy czasie zatrzymania (hydraulic retention time - HRT) ok. 48 h. W dalszym toku eksperymentu stężenia obniżały się. W badaniach terenowych Sharmy i in. [50] na końcu rurociągu tłoczego otrzymano stężenia siarczków rozpuszczonych w zakresie od ok. 0 - 14 mg/dm<sup>3</sup>, przy HRT do ok. 9 h. W innych badaniach [51] otrzymano wyniki w zakresie 0 - 5 mg/dm<sup>3</sup> przy HRT 1 - 3 h. W systemach ciśnieniowych w Danii zwykle stężenia siarczków osiągają wartości do ok. 10 mg/dm<sup>3</sup> [38]. Z kolei Ollos i in. [52] uzyskali średnie stężenia siarczków w pilotażowej instalacji na poziomie 22 mg/dm<sup>3</sup> w okresie jesiennym i 16,1 mg/dm<sup>3</sup> w okresie zimowym, przy czym czas zatrzymania wynosił od 1 do 8h. W obszernym przeglądzie literatury wykonanym przez Zhanga i in. [53] sprawdzano skuteczność różnych metod

ograniczania emisji siarkowodoru. W poszczególnych badaniach początkowe stężenie siarczków (przed zastosowaniem metod ograniczania) wynosiło od ok. 4 do 70 mg/dm<sup>3</sup>.

## 2.5 Mechanizm powstawania i emisji siarkowodoru

W trakcie przepływu ścieków przez rurociągi kanalizacji sanitarnej dochodzi do wytworzenia się biofilmu na ścianach przewodów. W zasadzie wszystkie materiały stosowane do budowania sieci kanalizacyjnych (beton, tworzywa sztuczne) są narażone na zasiedlanie ich powierzchni przez mikroorganizmy [54]. Siarkowódz powstaje w wyniku przemian beztlenowych, w procesie rozkładu związków organicznych oraz podczas bezpośredniego rozkładu siarczanów, które powszechnie występują w ściekach [55, 56]. Chociaż jak twierdzą Nielsen i in. [38] organiczne związki siarki zwykle są nieistotnym źródłem siarki w procesach powstawania siarkowodoru, a kluczowe znaczenie mają siarczany. Przenikająca ze ścieków do biofilmu siarka związana, jest redukowana przez bakterie redukujące siarczany (SRB) z poziomu +6 do poziomu -2, w warunkach beztlenowych [14]. Następnie zredukowana siarka przenika z biofilmu do ścieków, gdzie w zależności od pH tworzy siarkowódz, jon HS<sup>-</sup> lub S<sup>2-</sup>. Udział poszczególnych form siarki dwuwartościowej, w zależności od pH przedstawia rys. 3.

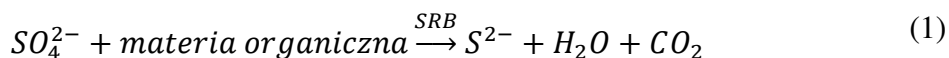


Rys 3. Udział form siarki dwuwartościowej w zależności od pH (opracowanie własne na podstawie [57])

Przy typowych wartościach pH ścieków komunalnych (6,5-9,0 [58]) udział S<sup>2-</sup> jest znikomy w porównaniu do innych form siarki. Przy pH 6, ponad 90% siarki dwuwartościowej

stanowi niezjonizowany siarkowodór. Z kolei przy pH 9, siarkowodór stanowi już tylko ok. 1%.

Proces powstawania siarkowodoru pokazują reakcje (1 i 2):



Zjawiska te zachodzą głównie w biofilmie porastającym ściany przewodów, a nie w ściekach [44, 59, 60]. Powstały siarkowodór jest transportowany ze ściekami. W systemach grawitacyjnych, H<sub>2</sub>S wydziela się do przestrzeni powietrznej kanałów. W kanalizacji ciśnieniowej, ze względu na całkowite wypełnienie przewodu, gaz wydziela się dopiero w studni rozprężnej. W wyniku rozprężenia ścieków następuje odgazowanie, mieszanie z powietrzem i emisja siarkowodoru do studni.

Według normy niemieckiej DIN EN 1671 [61] czas zatrzymania ścieków w pompowni powinien wynosić maksymalnie 4 godziny. Polska norma PN-EN 1671 [62] podaje, że całkowity czas zatrzymania ścieków w systemie kanalizacji (od miejsca powstania ścieków do oczyszczalni) nie powinien przekraczać 8h. Tymczasem badania własne oraz wielu innych autorów pokazują, że czas zatrzymania ścieków w układach tłocznych jest często znacznie dłużej i wynosi nawet do kilkuset godzin [8, 11, 63, 64]. W efekcie, mikroorganizmy wykorzystują tlen rozpuszczony, zawarty początkowo w ściekach i w dalszej części rurociągu ścieki znajdują się w warunkach anoksydacyjnych lub anaerobowych. Przy braku tlenu rozpuszczonego bakterie wykorzystują tlen zawarty w azotanach, a następnie w siarczanach [59]. Ayoub i in. [65] podają, że redukcja siarczanów nie występuje, gdy stężenie tlenu rozpuszczonego jest większe od 0,5 mg/dm<sup>3</sup>, Hewdaye i in. [66] podają minimalną wartość stężenia tlenu 0,1 mg/dm<sup>3</sup>, a Norsker i in. [67] - 1 mg/dm<sup>3</sup>. Obecność tlenu w rurociągu powoduje, że w płytszych warstwach biofilmu nie będzie się tworzył siarkowodór. Jednak nadal może dochodzić do powstawania H<sub>2</sub>S w głębszych warstwach błony biologicznej [68]. W warunkach tlenowych H<sub>2</sub>S, który powstał w głębszych warstwach błony biologicznej zostanie utleniony, gdy przedostanie się do płytszych warstw lub do ścieków. Według Nielsena i in. [38] siarkowodór powstaje w kanalizacji tłocznej, przy czasie zatrzymania ścieków w rurociągu wynoszącym więcej niż 1-2 godziny.

## 2.6 Czynniki wpływające na powstawanie siarkowodoru

Źródłem siarkowodoru w kanalizacji sanitarnej są przemiany biochemiczne siarczanów oraz związków organicznych zawierających siarkę. Z tego powodu wszelkie czynniki mające wpływ na aktywność mikrobiologiczną, będą także pośrednio wpływały na wielkość emisji siarkowodoru. Jako główne czynniki wpływające na powstawanie siarkowodoru wymieniane są m.in. [5, 65, 69–72]:

- wysokie wartości BZT<sub>5</sub>, ChZT,
- wysoka temperatura,
- turbulencja przepływu (kanalizacja grawitacyjna),
- długi czas przetrzymania ścieków w układzie,
- mała ilość rozpuszczonego tlenu w ściekach (poniżej 0,1 mg/dm<sup>3</sup>),
- mała prędkość przepływu ścieków,
- niskie pH ścieków.

Tabela 2 przedstawia wyjaśnienia, w jaki sposób wymienione powyżej czynniki przyczyniają się do powstawania siarkowodoru.

Tabela 2. Czynniki powodujące powstawanie siarkowodoru oraz wyjaśnienie ich wpływu [3, 5, 71, 73]

Parametr	Wpływ
Zawartość związków organicznych	Wysoka zawartość związków organicznych wspiera rozwój mikroorganizmów poprzez dostępność składników odżywczych.
Temperatura	Wysoka temperatura ścieków, będzie skutkowałą przyspieszeniem i intensyfikacją procesów biologicznych zachodzących w kanalizacji. Z tego powodu problemy związane z emisją siarkowodoru nasilają się w okresie letnim.
Turbulencja przepływu	Wpływa na lepsze przenikanie gazów do i ze ścieków, co z jednej strony sprzyja ich napowietrzaniu, z drugiej strony powoduje, że rozpuszczony siarkowodor łatwiej przenika do przestrzeni powietrznej kanałów grawitacyjnych.
Czas zatrzymania ścieków	Długi czas zatrzymania ścieków powoduje dłuższy kontakt ścieków z biofilmem, co wpływa na przenikanie substancji pomiędzy nimi. Im dłużej ścieki przebywają w kanale, tym także większe ryzyko wystąpienia warunków beztlenowych.
Stężenie tlenu	Mała ilość tlenu na wejściu do odcinka rurociągu powoduje jego szybkie wyczerpanie i rozpoczęcie procesów beztlenowych. Ponadto w warunkach tlenowych część siarki dwuwartościowej,

	powstałej w biofilmie może zostać utleniona w jego zewnętrznych warstwach lub po przeniknięciu do ścieków.
Prędkość przepływu ścieków	Mała prędkość przepływu ścieków (poniżej prędkości samooczyszczania) powoduje opadanie zawiesin na dno rurociągu, a także ułatwia tworzenie i rozwój biofilmu ze względu na małe siły ścinające, które mogłyby zrywać błonę biologiczną.
pH	pH ścieków wpływa na postać jaką przyjmie dwuwartościowa siarka po przeniknięciu do ścieków. W zależności od pH będzie to siarkowodór, jon $HS^-$ lub $S^{2-}$ . Przy pH poniżej 6 większość siarki stanowi niezjonizowany siarkowodór. Ponadto pH ma wpływ na aktywność mikroorganizmów. SRB zwykle nie rozwijają się przy $pH > 10$ .

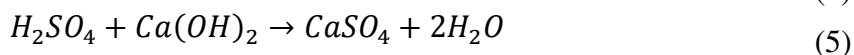
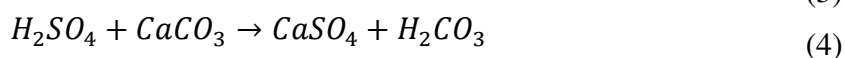
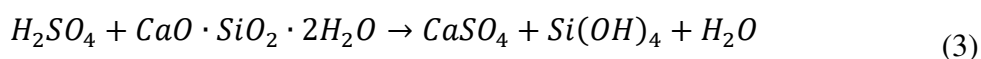
W badaniach Jianga i in. [74] szczyty stężenia siarczków w studni rozprężnej pokrywały się ze szczytami czasów zatrzymania. Z kolei zaobserwowane w badaniach [75] znaczące wahania pH (od 7,2 do 8,7) mogły być głównym czynnikiem dynamiki stężeń gazowego siarkowodoru, często obserwowanej w kanalizacji. Jak podaje Dąbrowski [76] wahania stężenia siarkowodoru na wylocie z rurociągu tłocznego są zazwyczaj bardzo duże, znacznie większe niż można by wytłumaczyć zmianami w czasie zatrzymania ścieków. W badaniach [45] sugerowano, że większe znaczenie może mieć ilość i jakość ścieków dopływających do układu niż ich czas przebywania. Symulacje przeprowadzone przez Sun i in. [77] wskazywały, że długoterminowe zmiany stężenia siarczanów oraz związków oznaczanych jako ChZT rozpuszczone, mają wpływ na aktywność biofilmu w kontekście produkcji siarczków jak i metanu. W badaniach tych jednak stężenia siarczanów były stosunkowo małe, od 5 do 30 mg/dm<sup>3</sup>, co mogło mieć wpływ na mniejszą produkcję siarkowodoru (wpływ stężenia siarczanów na opisywane zjawiska został wyjaśniony w pkt. 2.7).

Zidentyfikowano kilka zasadniczych przyczyn powstawania siarkowodoru. Część z nich dotyczy samych właściwości ścieków oraz panujących warunków np. temperatura, wartość ChZT, czy pH. Z kolei inne czynniki są związane z kwestiami projektowymi oraz wykonawczymi (prędkości w przewodach, spadki przewodów, czas zatrzymania ścieków), zatem są parametrami, które podlegają bezpośredniemu wpływowi w procesie projektowania i powstawania takiego układu. Kwestie te nieco różnią się w przypadku systemów grawitacyjnych i tłocznych. Czas zatrzymania w układach grawitacyjnych zależy od długości drogi jaką pokonują ścieki od momentu powstania do oczyszczalni ścieków (lub innego miejsca odbioru) oraz od prędkości przepływu ścieków na tej trasie. Zbyt małe spadki przewodów szczególnie w początkowych odcinkach kanałów, gdzie zwykle jest mało

ścieków, będą prowadziły do zbyt niskich prędkości. Przełoży się to na dłuższy czas przebywania ścieków, odkładanie osadów oraz lepsze warunki do rozwoju biofilmu (mniejsze siły ścinające), a w efekcie większe prawdopodobieństwo wystąpienia emisji siarkowodoru oraz korozji siarczanowej. W układach tłocznych na czas zatrzymania ścieków mają wpływ dwa parametry: ilość ścieków (i wynikający z tego harmonogram pracy pomp) oraz pojemność rurociągu tłoczego. Ilość ścieków pozostaje czynnikiem zewnętrznym, natomiast pojemność rurociągu jest, do pewnego stopnia, parametrem projektowym. Ogólną obserwacją jest fakt, że długie rurociągi ciśnieniowe, transportujące ścieki z małych miejscowości są szczególnie narażone na problemy związane z siarkowodorem.

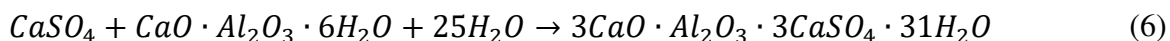
## 2.7 Korozja siarczanowa

Zjawisko korozji siarczanowej związane jest z występowaniem biogenicznego kwasu siarkowego (VI) [55]. Biorą w niej udział głównie bakterie redukujące siarczany (SRB) oraz bakterie utleniające siarkę (SOB). Niszczenie betonu rozpoczyna się od obniżania pH zewnętrznej warstwy studni lub kanału. pH nowej studni wynosi ok. 11-13, a jego obniżanie związane jest z procesem karbonatyzacji betonu [71], [78]. Inne badania pokazały, że obniżanie odczynu może być również wywołane reakcją składników betonu z kwasem węglowym i kwasami organicznymi, które są produkowane przez bakterie, ale również grzyby [79, 80]. Emitowany ze ścieków  $H_2S$  rozpuszcza się w wilgoci na ścianach obiektu, a następnie w wyniku metabolizmu bakterii przekształcany jest na kwas siarkowy [5]. Samoistne utlenianie siarki w powietrzu jest wolnym procesem, jeżeli nie stymulują go bakterie [81]. Przy odczynie kwaśnym rozwijają się bakterie acidofilne, które nadal wytwarzając kwas siarkowy, obniżają pH do 1-2 [71], a nawet poniżej 1 [82]. Z kolei w innych badaniach sugerowano, że bakterie utleniające siarkę mogą się rozwijać w warstwie wilgoci nawet jeżeli pH betonu wynosi 11-13 [83]. Biogeniczny kwas siarkowy reaguje ze składnikami betonu powodując korozję [84]. W wyniku tej reakcji powstają trudno rozpuszczalne sole, które pod wpływem krystalizacji zwiększają swoją objętość i powodują pęknięcia oraz obniżenia spójności i wytrzymałości betonu [85]. Zwykle pierwszym etapem korozji jest powstawanie gipsu, zgodnie z poniższymi reakcjami (3 - 6) [71]:



W dalszym etapie tworzy się ettringit:





W innych badaniach wykazano, że pewną rolę w uszkodzeniach strukturalnych betonu powodują również związki żelaza [86]. Jak podają autorzy, początkowym produktem korozji jest gips, który następnie przekształcany jest w ettringit. Jednak obie substancje zwiększają swoją objętość co powoduje, że nie wnikają w głąb warstwy betonu. Analizując w tych badaniach minerały wykazano, że wytrącające się żelazo przenika do mikroporów betonu powodując naprężenia i w konsekwencji pęknięcia.

Systemy, gdzie występują intensywne zjawiska korozji charakteryzują się znaczną ilością bakterii redukujących siarczany oraz znaczną produkcją  $\text{H}_2\text{S}$  w porównaniu do systemów nieskorodowanych [5]. Zaobserwowano, że nawet przy bardzo małych stężeniach siarkowodoru dochodzić może do uszkodzeń betonu, o ile obecne są bakterie *Thiobacillus Thioparus* [87]. Vincke i in. [88] zaobserwowali, że wraz ze wzrostem ilości bakterii utleniających siarkę *Acidithiobacillus thiooxidans* rósł także stopień skorodowania obiektów. W obserwacjach Hernandeza i in. [89] również stwierdzono obecność tych bakterii w skorodowanych kanałach betonowych. Wykazali oni także obecność bakterii *Acidithiobacillus ferrooxidans*. W badaniach Cayforda i in. [90] stwierdzono, oprócz bakterii rodzaju *Acidiphilium sp.*, także znaczący udział *Mycobacterium sp.* W próbkach skorodowanego betonu identyfikowano również inne organizmy, m.in. *Burkholderiales spp.*, *Sphingobacteriales spp.* i *Xanthomonadales spp.* których rola w procesach korozyjnych nie jest dokładnie znana.

Chociaż w literaturze polskiej używa się określenia korozja siarczanowa, w praktyce zwykle chodzi o korozję siarkowodorem, wywołaną przez działalność mikroorganizmów. Jak podaje Dąbrowski [14], wysokie stężenie siarczanów w ściekach nie jest czynnikiem warunkującym szybkość zjawisk korozyjnych, ponieważ zjawiska te zachodzą przy stosunkowo niskich stężeniach, a wzrost stężenia siarczanów nie ma wpływu na szybkość tworzenia siarczków w osadach i biofilmie. W raporcie EPA oszacowano, że siarczany będą limitującym parametrem w produkcji siarczków w większości ścieków w stężeniach pomiędzy 20 a 100 mg/dm<sup>3</sup> [91]. W innych pracach podano wartość limitującą – 10 mg/dm<sup>3</sup> [92] oraz w zakresie 5 – 15 mg/dm<sup>3</sup> [1]. Jako główny parametr mający bezpośredni wpływ na występowanie korozji siarczanowej podawane jest stężenie siarczków w ściekach. Do wyraźnie przebiegającej korozji siarczanowej może dojść, gdy w ściekach przekroczone zostanie stężenie rozpuszczonych siarczków pomiędzy 0,5 mgS<sup>2-</sup>/dm<sup>3</sup> a 1,5 mgS<sup>2-</sup>/dm<sup>3</sup> [76]. Siarczki nierozpuszczone (np. siarczek żelaza) nie biorą udziału w korozji siarczanowej.

Tabela 3 przedstawia jak stężenie siarczków wpływa na problemy związane z korozją [53], [93].

Tabela 3. Intensywność korozji w zależności od stężenia siarczków w ściekach [53, 93]

Stężenie siarczków [mg/dm <sup>3</sup> ]	Intensywność korozji
<0,5	Mała
0,5 – 2	Średnia
>2	Znacząca

## 2.8 Emisja siarkowodoru do powietrza

Prawo Henry’ego jest najczęściej stosowanym i stosunkowo prostym opisem równowagi pomiędzy stężeniem związków lotnych w fazie ciekłej a ich ciśnieniem parcjale w fazie gazowej [3]. W odniesieniu do siarkowodoru równanie można zapisać następująco:

$$p_{H_2S} = H \cdot x_{H_2S} \quad (7)$$

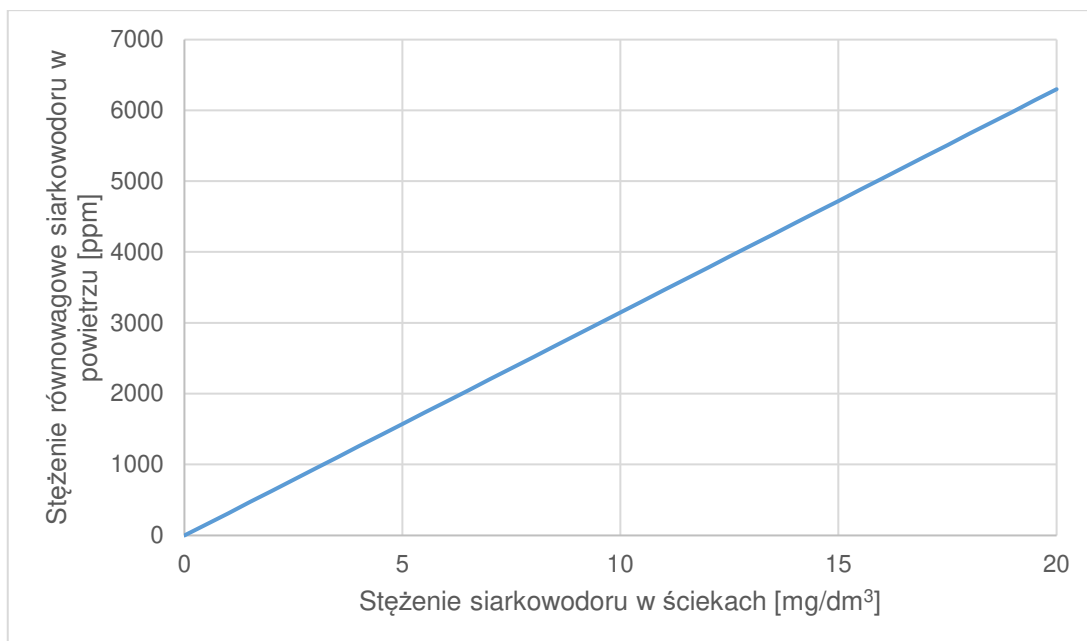
gdzie:

$p_{H_2S}$  – ciśnienie parcjale siarkowodoru w powietrzu, bar

$H$  – stała Henry’ego dla siarkowodoru (zależna od temperatury), bar

$x_{H_2S}$  – ułamek molowy siarkowodoru w fazie wodnej, mol/mol

Z prawa Henry’ego wynika, że siarkowodór będzie emitowany do powietrza, aż ciśnienie parcjale będzie równe ciśnieniu równowagowemu (które zależy od temperatury) [10]. Teoretycznie, im większe stężenie H<sub>2</sub>S w ściekach – tym wyższe stężenie w powietrzu. Rys. 4 przedstawia zależność stężenia siarkowodoru w ściekach oraz stężenia równowagowego H<sub>2</sub>S w powietrzu zgodnie z równaniem Henry’ego, dla temperatury 25°C. Na wykresie umieszczono wartości stężenia siarczków do 20 mg/dm<sup>3</sup>, co odpowiada stężeniu równowagowemu ok 6200 ppm. Tak znaczących wartości nie obserwowano w badaniach opisanych w literaturze przedmiotu. Najwyższe obserwowane stężenia wynosiły ok. 1000 ppm, co zgodnie z rys. 4 odpowiada stężeniu siarczków na poziomie ok. 3 mg/dm<sup>3</sup>.



Rys. 4 Wykres zależności stężenia siarkowodoru w ściekach i stężenia równowagowego H<sub>2</sub>S w powietrzu w temperaturze 25°C

Wartość stałej Henry'ego zależy od temperatury. Do opisu tej zależności można posłużyć się równaniem van't Hoffa [3]:

$$H_T = H_{298} \cdot e^{-C\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)} \quad (8)$$

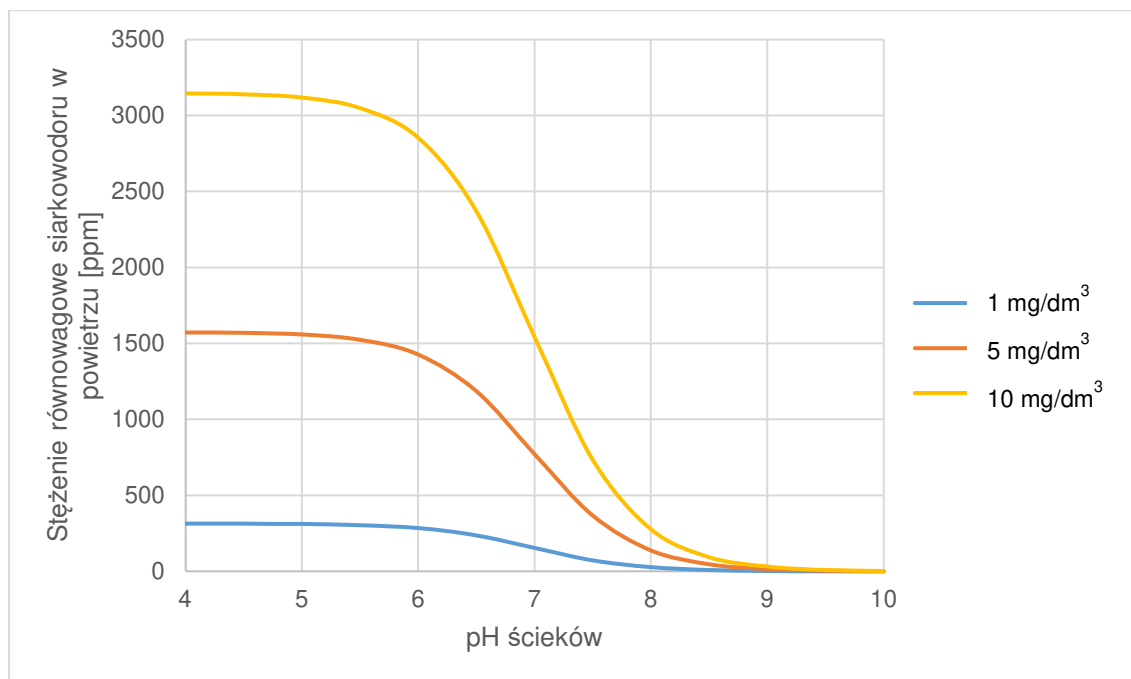
gdzie:

H<sub>T</sub> – stała Henry'ego zależna od temperatury, bar

T – temperatura, K

C – współczynnik temperatury, C=2200 K

Jak zostało omówione w pkt 2.4, forma siarki dwuwartościowej, zależy od pH ścieków. Oznaczając siarczki w ściekach metodą kolorymetryczną otrzymuje się całkowitą ilość siarki dwuwartościowej (sumę siarkowodoru, jonów HS<sup>-</sup> oraz S<sup>2-</sup>). Aby określić stężenie równowagowe, należy skorygować stężenie siarczków, mnożąc je przez udział siarkowodoru, ponieważ tylko niezjonizowany H<sub>2</sub>S może przejść do fazy gazowej. Na rys. 5 przedstawiono zależność stężenia równowagowego siarkowodoru w powietrzu oraz siarczków w ściekach w zależności od pH i stężenia siarczków w ściekach.



Rys. 5 Zależność stężenia równowagowego siarkowodoru w powietrzu, przy stężeniach siarczków w ściekach na poziomie 1, 5, oraz 10 mg/dm<sup>3</sup>, w zależności od pH ścieków (w temperaturze 25°C)

Jak można zaobserwować na rys. 5, stężenia równowagowe zmieniają się znacząco wraz z pH. Stężenia równowagowe mogą stanowić pewien punkt odniesienia w rozważaniach dotyczących emisji siarkowodoru [10], jednak w dynamicznym systemie kanalizacyjnym, układ nie osiąga stanu równowagi opisywanej przez równanie Henry'ego [3].

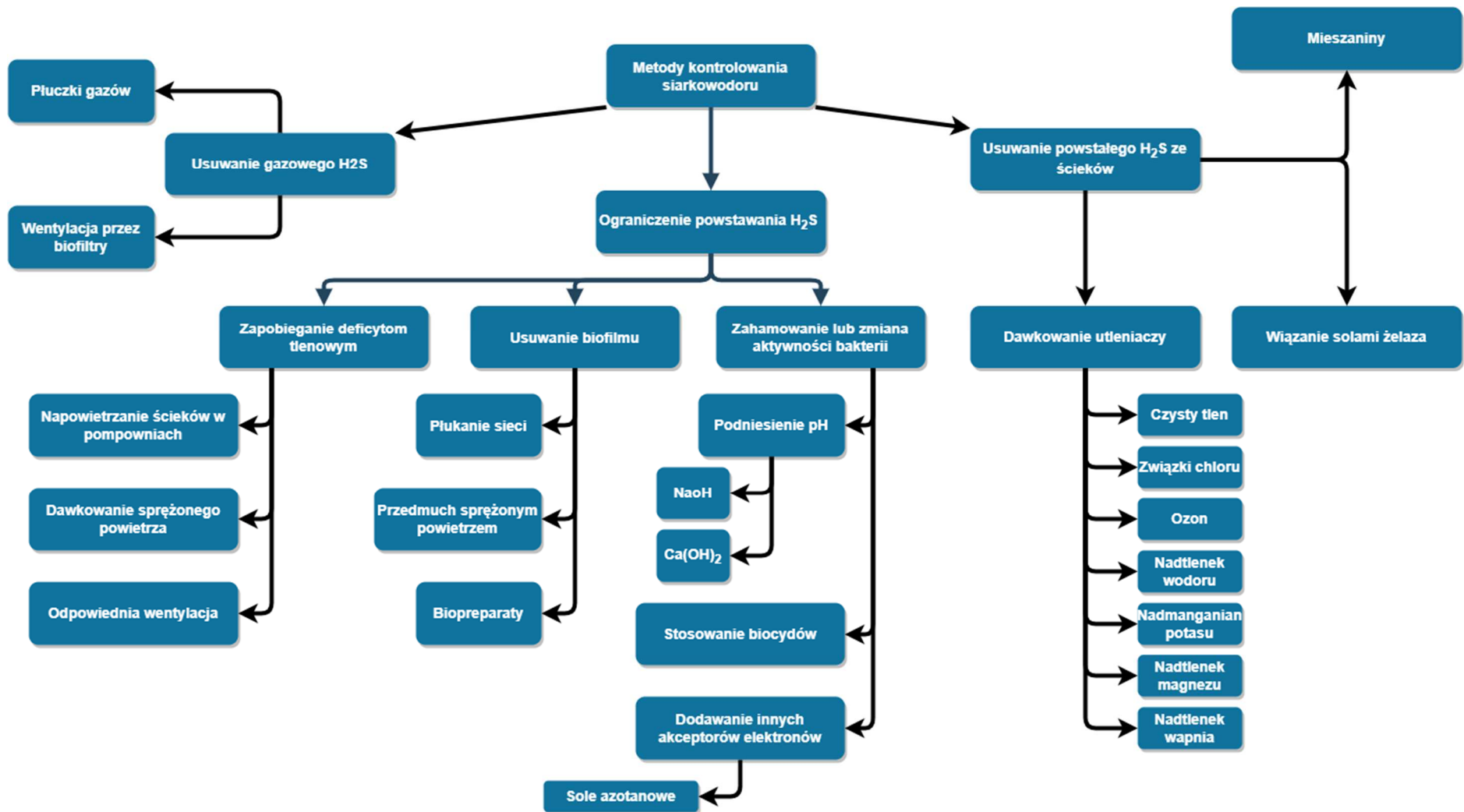
Wzrost stężenia siarczków w ściekach powinien skutkować zwiększoną emisją do powietrza, jeżeli warunki się nie zmieniają. W badaniach Saracevica i in. [94] stężenia gazowego siarkowodoru nie zawsze podążały za stężeniami siarczków w ściekach. Podobnie w badaniach Bertrana de Lisa i in. [95] oraz Oviedo i in. [15] wzrost stężenia siarczków w ściekach nie zawsze wiązał się ze wzrostem stężenia H<sub>2</sub>S w powietrzu. Z kolei w badaniach Jianga i in. [74] parametry te dobrze ze sobą korelowały.

## 2.9 Przeciwdziałanie powstawaniu siarkowodoru i korozji siarczanowej

Jak podaje Dąbrowski [96], jedną z zasad projektowania systemu kanalizacji z uwagi na minimalizowanie skutków korozji siarczanowej jest stosowanie do budowy materiałów, które jej nie ulegają lub stosowanie szczelnych wykładzin. Następnie dodaje: *pozwała to całkowicie uniknąć korozji siarczanowej kanałów i studni betonowych, ale nie problemu odorów, a zagrożenie przesuwane jest w ten sposób w kierunku oczyszczalni ścieków.* Jednocześnie beton o wysokiej odporności na działanie kwasu siarkowego nie zawsze jest

odporny na korozję biologiczną związaną z przemianami siarkowodoru i produkcją kwasu siarkowego [97].

W ostatnich trzech dekadach badano wiele technologii, których zastosowanie ma na celu minimalizowanie wydobywania się odorów z kanalizacji; można je podzielić na prewencyjne (ograniczenie powstawania siarkowodoru) i minimalizujące skutki (usuwanie powstałego siarkowodoru) [98]. Ogólny podział metod ograniczania emisji H<sub>2</sub>S przedstawia rys. 6.



Rys. 6 Podział metod minimalizowania emisji siarkowodoru (opracowanie własne na podstawie [2, 53, 69])

Wiele metod polega na dawkowaniu do ścieków związków chemicznych, których działanie jest bardzo zróżnicowane. Zhang i in. w swojej pracy [53] przedstawili przegląd badań, w których zastosowano łącznie 14 związków chemicznych dozowanych do ścieków, m.in. chlorku żelaza, siedmiohydratu siarczynu (VI) żelaza (II), nadtlenu wodoru, chloru, azotanu sodu, nadmanganianu potasu, wodorotlenku sodu, azotanu wapnia, podchlorynu sodu. Skuteczność stosowania tych metod (rozumiana jako stopień zmniejszenia stężenia siarczków w ściekach) wynosiła od 63 do 100%. Niektóre działania mają złożone efekty. Na przykład podwyższenie pH ścieków może powodować zmianę formy występowania siarki (II) na jon  $\text{HS}^-$  oraz  $\text{S}^{2-}$ , co powoduje mniejszą emisję  $\text{H}_2\text{S}$  (zgodnie z rys. 3). Jednocześnie, podnoszenie pH jest powszechnie stosowane jako inhibitor aktywności mikroorganizmów [53, 99]. Dawkowanie azotanów również działa jako inhibitor SRB oraz powoduje wzrost potencjału redox i prowadzi do powstania warunków anoksydacyjnych [95]. Jedną z najpopularniejszych metod kontroli siarkowodoru na całym świecie jest dozowanie do ścieków soli żelaza [98]. Głównymi ich zaletami są: selektywność w stosunku do siarkowodoru, niska cena oraz obojętny produkt reakcji tj. nierozpuszczalny siarczek żelaza. Jak wskazują autorzy pracy [100] – im większa skala problemu z siarkowodorem tym powszechniejsze jest stosowanie soli żelaza.

W celu przeciwdziałania uciążliwości zapachowej w obiektach gospodarki wodno-ściekowej, Ministerstwo Środowiska [101] podaje następujące sposoby działania:

- prawidłowy etap projektowania;
- prawidłowa realizacja prac budowlanych i montażowych;
- właściwy dobór parametrów procesów technologicznych;
- wyznaczenie i ustanowienie stref ochronnych;
- stosowanie systemów napowietrzania ścieków długo pozostających w rurociągach tłoczonych;
- szersze stosowanie ciśnieniowych systemów transportu ścieków oraz stosowanie napowietrzania;
- systematyczne opróżnianie pojemników ze skratkami – odpowiednia eksploatacja urządzeń, zapobieganie osadzaniu się osadów w kanałach i zbiornikach, zamykanie pomieszczeń;
- systematyczne czyszczenie mechaniczne i płukanie rurociągów grawitacyjnych i tłoczonych;

- stosowanie preparatów biologicznych, stosowanie preparatów wspomagających właściwy przebieg procesu;
- hermetyzacja;
- absorpcja;
- metody biologiczne – biofiltracja, wymywanie w płuczkach biologicznych i wymywanie w złożach zraszanych;
- maskowanie zapachu;
- sadzenie drzew, roślinności średnio i wysokopiennej;
- zamgławianie.

Odnośnie rurociągów tłocznych, w opracowaniu kładziony jest nacisk na prawidłowe zaprojektowanie oraz eksploatację (płukanie), a także stosowanie systemów napowietrzania ścieków.

W literaturze opisywanych jest wiele metod prowadzących do ograniczenia emisji siarkowodoru, jednak nie jest jasne, które metody powinny być stosowane, w zależności od występujących warunków. Niektóre metody wymagają dodatkowych urządzeń (dmuchawy, pompy, dozowniki, zbiorniki), na które nie zawsze jest miejsce lub niedostępne są potrzebne media (np. przyłącze elektryczne). Do pewnego stopnia ogranicza to możliwość ich stosowania w poszczególnych przypadkach. Nie zawsze jasny jest wpływ poszczególnych substancji na działanie oczyszczalni ścieków (np. biopreparatów, czy dużych ilości kationów z soli azotanowych) [98]. Nagłe zerwanie starego biofilmu, który gromadził się wiele lat w układzie, może być znaczącym problemem dla małej oczyszczalni, ze względu na zwiększony ładunek zanieczyszczeń oraz trudności w odwadnianiu osadu, co potwierdzają obserwacje terenowe oraz dyskusje z przedstawicielami branży. Powstające w wyniku strącania siarkowodoru osady również mogą zakłócać procesy oczyszczania [11]. Zmiana pH ścieków może zakłócić procesy biologicznego oczyszczania, a zbyt wysoki potencjał redoks będzie miał wpływ na procesy defosfatacji oraz denitryfikacji. Przy wyborze konkretnej metody kontroli emisji siarkowodoru trzeba zatem wziąć pod uwagę m.in. następujące czynniki:

- koszt stosowania danej metody (zarówno inwestycyjny jak i eksploatacyjny);
- potencjalny wpływ na dalsze elementy systemu (w tym oczyszczalnię ścieków);
- techniczne możliwości zastosowania;
- możliwość dostosowania metody do danych warunków.



Wydaje się, że dobór technologii może być zależny od właściwości ścieków oraz cech samego układu np. czasu zatrzymania ścieków. Niektóre substancje bardzo szybko ulegają rozkładowi (np. nadtlenuk wodoru) i z tego powodu nie nadają się do długich rurociągów z licznymi podłączeniami. Podobnie napowietrzanie ścieków może być skuteczne, ale tylko do pewnego stopnia – dopóki tlen nie zostanie zużyty. Napowietrzanie ścieków za pomocą sprężonego powietrza może spowodować zapowietrzenie rurociągu, jeżeli nie jest on wyposażony w zawory napowietrzająco-odpowietrzające. Ponadto im dłużej ścieki będą w stanie anoksydacyjnym i beztlenowym, tym mniejsza będzie skuteczność napowietrzania. Te aspekty wymagają jednak dalszych badań.

## **2.10 Prognozowanie emisji siarkowodoru i korozji siarczanowej**

Precyzyjne przewidywanie wystąpienia oraz wielkości emisji siarkowodoru jest istotne z punktu widzenia zarówno procesu projektowania jak i eksploatacji [102]. Od 1959 roku powstało wiele równań opisujących szybkość powstawania siarczków, która zależy zarówno od właściwości ścieków jak i cech samych układów kanalizacyjnych. W tabeli 4 przedstawiono równania dotyczące powstawania siarczków w układach tłocznych. Równania zostały przekształcone, podobnie jak przedstawił to Dąbrowski [76], tak aby wynikiem było stężenie siarczków w ściekach, na końcu rurociągu. W tabeli 4 wprowadzono następujące oznaczenia:

$\Delta S$  – przyrost stężenia siarczków,  $g/m^3$

COD – wartość ChZT,  $g/m^3$

T – temperatura,  $^{\circ}C$

$t_h$  – czas zatrzymania, h

A – powierzchnia biofilmu,  $m^2$

V – objętość rurociągu,  $m^3$

M – stała wyznaczana empirycznie, m/h

BOD – wartość BZT<sub>5</sub>,  $g/m^3$

D – średnica kanału, m

v – prędkość przepływu, m/s

SO<sub>4</sub> – stężenie siarczanów,  $g/m^3$

Tabela 4. Wzory empiryczne na prognozowanie siarkowodoru

Wzór	Źródło	Uwagi	Nr równania
$\Delta S = 0,0265 \cdot COD^{0,5} \cdot 1,07^{(T-20)} t_h \frac{A}{V}$	[103]	Dla ChZT <400 mg/dm <sup>3</sup>	(9)
$\Delta S = 10^{-3} BOD \cdot 1,07^{(T-20)} t_h \frac{A}{V}$	[104]		(10)
$\Delta S = M \cdot 10^{-3} BOD \cdot 1,07^{(T-20)} \cdot \left(\frac{4}{D} + 1,57\right) t_h$	[78]		(11)
$\Delta S = 0,0052 \cdot 10^{-6} \cdot COD^{1,9} \cdot 1,07^{(T-20)} t_h \frac{A}{V}$	[60]	dla ścieków podczy-szczonych	(12)
$\Delta S = 0,228 \cdot 10^{-3} COD \cdot 1,07^{(T-20)} \cdot (1 + 0,37D) t_h \frac{A}{V}$	[105]		(13)
$\Delta S = 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot v \cdot BOD^{0,8} \cdot SO_4^{0,4} \cdot 1,14^{(T-20)} \cdot \frac{4}{D} t_h$	[106]		(14)
$\Delta S = 0,0135 \cdot COD^{0,5} \cdot T^{0,5} \cdot D^{-1} \cdot v^{0,5} t_h$	[102]		(15)

Jak wynika z tabeli 4, modele prognozujące przyrost stężenia siarczków uzależniają ich produkcję przede wszystkim od wartości ChZT lub BZT<sub>5</sub> w ściekach, a także w znaczącym stopniu od temperatury. Wszystkie równania sugerują stałą produkcję siarczków w czasie, co oznacza, że im dłuższy czas przebywania ścieków, tym proporcjonalnie więcej powinno być siarkowodoru. Agencja Ochrony Środowiska USA (EPA) [78] podała, że od 10% do 20% siarki dwuwartościowej jest w ściekach zazwyczaj związana w postaci siarczków żelaza. Jak sugeruje Dąbrowski [76] ta wartość powinna być pomierzona i odjęta od emisji obliczonej za pomocą równań empirycznych.

Wyniki generowane przez równania empiryczne przedstawione w tabeli 4, mają jednak pewne ograniczenia, wynikające z warunków w jakich prowadzone były eksperymenty. Równanie 15 nie daje wiarygodnych rezultatów poniżej prędkości przepływu 0,6 m/s [3]. Równanie 9 opracowano przy wysokich temperaturach adekwatnych do klimatu w Malezji (ok. 29°C), a model laboratoryjny miał bardzo małą skalę i nie wytwarzano w nim celowo biofilmu, a jedynie przetrzymywano ścieki w laboratoryjnych kolbach o pojemności 250 ml. Ostateczne stężenie siarkowodoru w ściekach uzależnione jest od stosunku powierzchni biofilmu do objętości ścieków w rurociągu. Powoduje to, że dla stosunkowo małych średnic równania generują bardzo wysokie wyniki, niespotykane w systemach kanalizacyjnych, co

zostało przedstawione w pkt. 9 rozprawy. Istotny jest fakt, że modele podane w tabeli 4 nie były opracowywane na podstawie danych pochodzących z rurowciągów tłocznych. Choć równania są przekształcone tak, aby wyznaczyć stężenie siarkowodoru dla całkowicie wypełnionych przewodów. W badaniach Elmaleh i in. [60] badany kolektor był wypełniony w całości, jednak przepływ odbywał się grawitacyjnie. Ponadto kolektor ten odprowadzał ścieki oczyszczone. Inne podejście z wykorzystaniem „modelu Z”, który prognozuje ryzyko wystąpienia siarkowodoru, zaproponowali Shokri i in. [107]. Jednak model ten dotyczy kanalizacji grawitacyjnej, a jakość ścieków była zdecydowanie lepsza od typowych ścieków surowych. Z tych powodów nie został on uwzględniony w dalszych rozważaniach.

Badania na rurowciągach ciśnieniowych w Danii podjęli się Nielsen i in. [108] oraz Hvitved-Jacobsen i in. [1]. Do prognozowania ilości siarkowodoru posłużyli się m.in. ChZT rozpuszczonym, które reprezentuje łatwiej dostępne dla mikroorganizmów związku. W wyniku prac laboratoryjnych oraz terenowych zaproponowali następujące równanie:

$$\Delta S = M \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{COD - 50} \cdot 1,07^{(T-20)} t_h \frac{A}{V} \quad (16)$$

Nie wiadomo jakie czasy zatrzymania występowały w czasie badań. Prace laboratoryjne wykonywano na ściekach rzeczywistych, ale ich objętość była niewielka i wynosiła 250 ml. Po ok. 10 latach Nielsen i in. [56] podjęli próbę zastosowania modeli, które zaproponowali we wcześniejszej publikacji. Nie uzyskano jednak wartości spójnych z wynikami badań terenowych. Podobnie jak wcześniej, posługiwano się jednostkową wielkością produkcji H<sub>2</sub>S zatem nie wiadomo jakie były czasy zatrzymania ścieków. Autorzy zaproponowali korekty wprowadzonych stałych tak, aby model lepiej pasował do uzyskanych danych. Udaną próbę przewidywania stężeń siarczków przeprowadzili Bertran de Lis i in. [95]. Dla kilku rozpatrywanych przez nich rurowciągów ciśnieniowych, wyniki uzyskane za pomocą modeli mieściły się w podobnym rzędzie wielkości co wyniki pomiarów. Jednak dla innych analizowanych przez nich rurowciągów uzyskiwano wyniki nawet ponad 120 mg/dm<sup>3</sup>, podczas gdy zmierzone wartości wynosiły ok 35 mg/dm<sup>3</sup>. Autorzy nie podali szczegółów dotyczących parametrów tych rurowciągów.

Dla lepszego prognozowania przemian zachodzących w ściekach Hvitved-Jacobsen i in. opracowali model WATS (Wastewater Aerobic/Anaerobic Transformations in Sewers) [109, 110]. Nieco później Sharma i in. zaproponowali model SeweX [50, 51]. Model WATS bazuje na równaniach bilansu masy. Jak podaje Dymaczewski, model WATS ze względu na stopień złożoności nie jest obecnie postrzegany jako gotowy do implementacji w programie symulacyjnym, lecz jest koncepcją matematycznego opisu zjawisk związanych z

przemianami węgla, azotu i siarki, który trzeba dostosować do konkretnych potrzeb [41]. W obecnym stanie nie jest możliwe zastosowanie go do dowolnej zlewni, dowolnego celu wykorzystując ustalone wartości poszczególnych parametrów [3]. Powodem tego jest ekstremalne skomplikowanie zagadnienia przemian ścieków w kanalizacji [3]. Jak podają autorzy modelu WATS, rozwiązaniem jest jego rozwój, jako elastycznego, konceptualnego modelu do symulowania przemian ścieków i w związku z tym, narzędzia prognostycznego. W tym momencie zastosowanie i skalibrowanie modeli wymaga zgromadzenia znaczących ilości danych oraz znaczących nakładów pracy, co czyni je nieużytecznymi w praktykach inżynierskich. Pojawiają się jednak pierwsze próby zastosowania modelu WATS w badaniach naukowych. W pracy [111] zastosowano wspomniane modele przemian ścieków w kanalizacji w celu zoptymalizowania pracy przepompowni. Uzyskane wyniki pokazały, że pompownia była potencjalnym miejscem powstawania znaczących ilości siarkowodoru. Im rzadziej włączała się pompa, tym więcej siarkowodoru powstawało w komorze pomp.

### **2.11 Przepisy prawne dotyczące odorów**

Problematyka związana z odorami oraz szkodliwością dla zdrowia substancji złowonnych jest powszechnie znana. Mimo tego, nie ma ścisłych przepisów regulujących kwestię emisji odorów do środowiska. Wciąż trwają prace nad przyjęciem ustawy o przeciwdziałaniu uciążliwości zapachowej tzw. ustawy antyodorowej. Problem dotyczy nie tylko Polski. Kwestie te nie zostały rozwiązane w większości krajów Unii Europejskiej [6]. Ze względu na szeroką tematykę i lokalny charakter zagadnienia, Komisja Europejska nie przygotowała jednolitego prawodawstwa w formie dyrektywy lub wytycznych [112]. Prace nad odpowiednimi przepisami w Polsce koncentrują się na przemyśle chemicznym oraz hodowli zwierząt, jednak obiektami emisji substancji odorotwórczych są również obiekty gospodarki komunalnej, takie jak oczyszczalnie ścieków, zakłady przetwarzania odpadów oraz sieci kanalizacyjne. Pierwszym etapem rozwiązania problemu legislacji odorów w Polsce jest opracowanie materiału edukacyjno-informacyjnego pn. Kodeks przeciwdziałania uciążliwości zapachowej. Kodeks ten [101] wymienia szereg źródeł i czynności powodujących emisję substancji zapachowoczynnych:

- zbiorniki bezodpływowe;
- tabor asenizacyjny;
- sieci kanalizacyjne – otwarte kolektory ściekowe, studzienki rozprężne, zbiorniki uśredniające;
- przepompownie ścieków;

- zbiorniki i urządzenia na terenie oczyszczalni ścieków;
- miejsca składowania, transportu i przeładunku osadów ściekowych oraz ubocznych produktów procesu oczyszczania ścieków tj. skratki, tłuszcze, piasek;
- higienizacja osadów.

### 3. Cel, tezy i zakres pracy

#### 3.1 Uzasadnienie wyboru tematyki badawczej

Mimo licznych badań i prac dotyczących tematyki występowania siarkowodoru w systemach kanalizacji nadal wiele kwestii pozostaje niejasnych. Nie znaleziono w literaturze przedmiotu przykładów badań, w których skutecznie udało się przewidzieć przyrost stężenia siarkowodoru w rzeczywistym układzie kanalizacji ciśnieniowej za pomocą istniejących modeli empirycznych. Zwykle prace prowadzone były na sieciach grawitacyjnych, a równania wymagały kalibracji. Wydaje się również, że zbyt mało jest prac dotyczących lokalnych systemów kanalizacji ciśnieniowej, gdzie często z powodu małej ilości ścieków oraz dużych odległości między obiektami, czas przebywania ścieków w układzie wynosi wiele godzin. Modele opisujące powstawanie siarczków w kanalizacji nie były w większości opracowywane na podstawie badań rurociągów ciśnieniowych, a na rurociągach grawitacyjnych lub modelach laboratoryjnych. Zasadniczą różnicą między tymi systemami jest ich hydraulika. Podczas, gdy w kanalizacji grawitacyjnej ścieki płyną przez cały czas (choć z różną prędkością, czasem bardzo niską), w kanalizacji tłocznej ścieki przez wiele godzin nie przemieszczają się w rurociągu, jeżeli w danym czasie pompa nie pracuje. Otwartym pozostaje pytanie, czy różnica ta ma wpływ na działalność mikroorganizmów tworzących biofilm, a która jest kluczowa w rozważaniach dotyczących powstawania siarkowodoru. Do tej pory pomijano tę kwestię. Większość równań służy do wyznaczania jednostkowego przyrostu stężenia siarczków w ściekach (z 1 m<sup>2</sup> biofilmu w ciągu godziny). Oznacza to, że przyjęto proporcjonalną zależność przyrostu siarczków w ściekach od czasu. W badaniach terenowych zależność pomiędzy czasem, a stężeniem siarkowodoru nie jest jasna. Ponadto istniejące równania pozwalają obliczyć przewidywaną ilość siarczków w ściekach, a nie gazowego siarkowodoru wyemitowanego do studni rozprężnej. Z wielu powodów prognozowanie stężenia H<sub>2</sub>S w powietrzu jest bardzo złożonym problemem (omówiono tą kwestię w pkt 3.2).

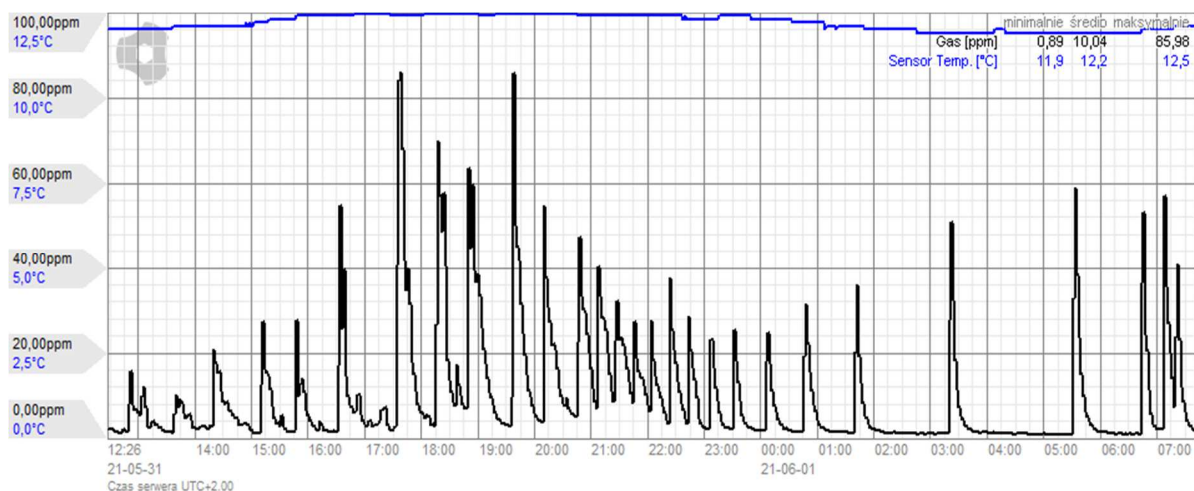
Jednak praktyka pokazuje, że eksploatacyjni sieci coraz częściej decydują się na montowanie sond siarkowodoru [40], w celu oceny skali problemu związanego emisją H<sub>2</sub>S i zaplanowaniu działań zaradczych. Sonda siarkowodoru staje się jedynym źródłem informacji o przemianach ścieków, ponieważ systematyczne badania laboratoryjne ścieków są zbyt kosztowne i problematyczne. Teoretycznie, możliwe jest wyciągnięcie wniosków dotyczących stężenia siarkowodoru w ściekach na podstawie stężenia w powietrzu.

Tą zależność opisuje równanie Henry'ego. Jednak dotyczy ono fazy ciekłej i fazy gazowej po osiągnięciu stanu równowagi, która w systemach kanalizacyjnych, szczególnie tłocznych, nie jest osiągana.

Na podstawie danych dotyczących stężeń siarkowodoru w powietrzu, są podejmowane decyzje o działaniach mających na celu ograniczenie emisji H<sub>2</sub>S, ochrony betonowych elementów przed korozją biologiczną i chemiczną, czy też ochrony ludności przed odorami z kanalizacji. Z tego powodu uznano, że zgłębienie problematyki powstawania i emitowania gazowego siarkowodoru z sieci kanalizacyjnej jest istotną kwestią wartą podjęcia systematycznych badań.

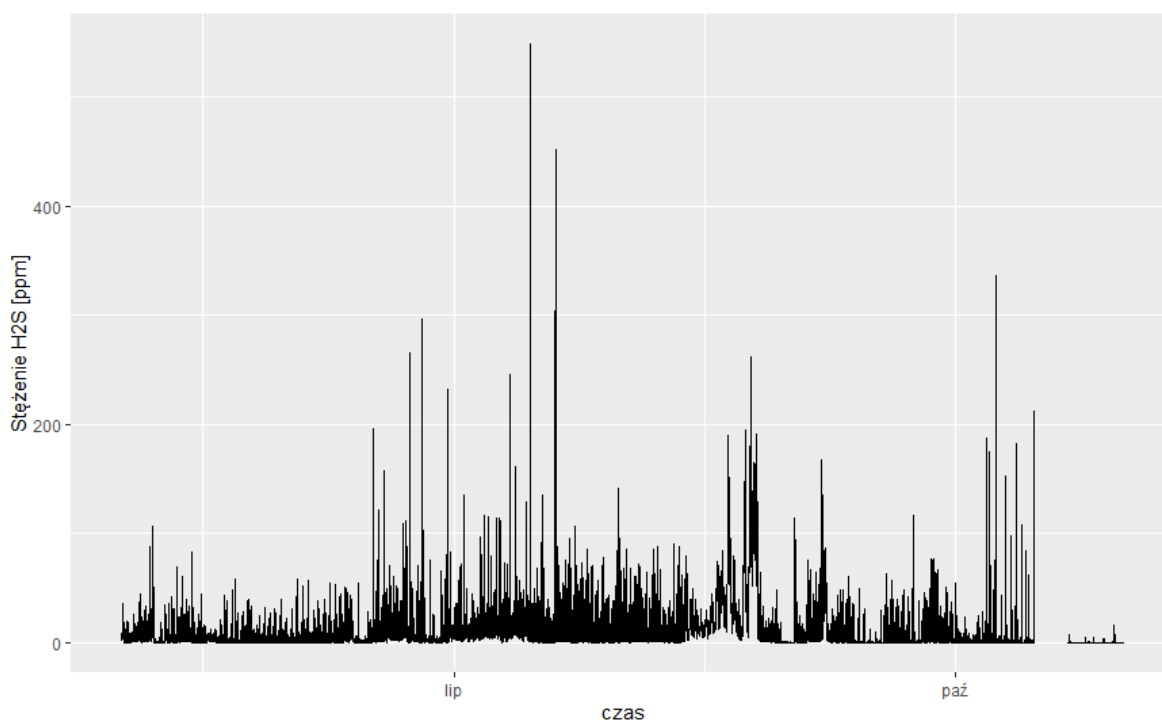
Podjęte badania miały na celu pogłębienie zrozumienia kwestii powstawania siarkowodoru w kanalizacji w zależności od różnych czynników – w szczególności czasu przebywania ścieków w układzie tłocznym. Badania te, w założeniach, mają również stanowić podstawę do dalszych rozważań dotyczących stosowania różnych metod ograniczenia emisji siarkowodoru w zależności od warunków jakie panują w systemie. Ta kwestia nie stanowi jednak przedmiotu badań niniejszej rozprawy. Ostatecznie celem jest ułatwienie eksploatorom sieci podjęcie właściwych decyzji o wyborze metody lub grupy metod do ograniczenia negatywnego wpływu siarkowodoru. Zrozumienie wpływu czasu zatrzymania ścieków na stężenie siarkowodoru w studni rozprężnej pozwoli także na lepsze projektowanie systemów kanalizacji ciśnieniowej. Świadomość, że dany rurociąg z dużym prawdopodobieństwem będzie źródłem emisji siarkowodoru, pozwoli już na etapie projektu, zaplanować pewne działania ograniczające emisję. W szczególności pozwoli zarezerwować dodatkowe miejsce na instalację (np. dawkowania reagentów chemicznych), wybrać lokalizację studni rozprężnej z łatwiejszym dostępem, czy nawet zaproponować konkretne rozwiązania techniczne.

W warunkach rzeczywistych stężenie siarkowodoru może być zależne od szeregu czynników (m.in. tych wymienionych w pkt. 2.5). Określenie modelowych zależności jest utrudnione ze względu na mnogość czynników i zakłóceń. Ponadto często do jednej studni rozprężnej wpada kilka rurociągów tłocznych lub dany rurociąg ma wiele włączy na swojej trasie. Powoduje to, że trudno wyciągać wnioski dotyczące wpływu poszczególnych czynników. Przykładowy wykres stężenia siarkowodoru w rzeczywistej studni rozprężnej przedstawiono na rys. 7.



Rys. 7 Przykładowy wykres stężenia siarkowodoru w studni rozprężnej w wybranej miejscowości, z dni 31.05-1.06.21

Na rys. 7 można zaobserwować znaczącą zmienność stężeń  $H_2S$  w ciągu doby. W przypadku tego układu nie dysponowano danymi dotyczącymi pracy pompy, co również jest częstym problemem w badaniach terenowych na istniejących systemach kanalizacyjnych. Na rys. 8 przedstawiono wykres stężenia siarkowodoru z 6 miesięcy pomiarów.



Rys. 8 Wykres stężenia siarkowodoru w wybranej studni rozprężnej w okresie 1.05-1.11.21

Na rys. 8 wartości stężenia  $H_2S$  wynoszą od kilku do ponad 500 ppm. Najwyższe stężenia przypadają na okres letni, ale w październiku również pojawiły się znaczne wartości wyraźnie odbiegające od średniej. Tego typu długoterminowe badania dają ogólny obraz kiedy problemy z



siarkowodorem nasilają się, a kiedy ich skala jest mniejsza. Jak wspomniano w części literaturowej, zwykle cieplejsze miesiące wiążą się z większą ilością siarkowodoru.

Znalezienie reprezentatywnego rurociągu, który mógłby posłużyć jako model badawczy, okazuje się bardzo trudne. Innym problemem jest dostępność studni rozprężnej, która nierzadko znajduje się w głównej ulicy w danej miejscowości, a dostęp do niej jest przez to utrudniony. **Znaczna zmienność parametrów ścieków, wpływ czynników zewnętrznych, trudności w wytypowaniu pojedynczego (bez dopływów) miarodajnego rurociągu tłocznego sprawiły, że zdecydowano się na kontrolowany eksperyment laboratoryjny.** Podstawowym jego założeniem jest znacznie mniejsza zmienność parametrów i czynników zewnętrznych, a także możliwość swobodnego opomiarowania. Szczegółowy opis eksperymentu oraz stanowiska badawczego został przedstawiony w rozdziale 4.

### 3.2 Pomiar gazowego siarkowodoru

Teoretycznie, pomiar stężenia siarczków w ściekach tuż przed studnią rozprężną, umożliwiłoby określenie faktycznej, całkowitej ich ilości, zanim dojdzie do rozprężenia ścieków i przejścia części rozpuszczonego siarkowodoru do fazy gazowej. W praktyce jednak istnieje tu kilka problemów:

- w warunkach rzeczywistych pobranie próbki z wnętrza rurociągu tłocznego jest problematyczne;
- ustalenie stężenia siarczków wymaga przeprowadzenia wieloetapowego oznaczenia laboratoryjnego (dokładna metodyka oznaczeń została opisana w pkt. 4.4);
- na rynku pojawiają się urządzenia do monitorowania stężenia siarkowodoru w ściekach. Jednak są droższe, bardziej skomplikowane, a także znacznie mniej dostępne na rynku w porównaniu do urządzeń do pomiaru stężenia gazowego siarkowodoru. Wady i zalety urządzeń opartych na różnych metodach pomiarowych siarkowodoru w fazie wodnej zostały szczegółowo opisane w pracy [113];
- pomiary siarczków w ściekach obarczone są błędem, ponieważ każda praca z próbką powoduje ulotnienie się części rozpuszczonego siarkowodoru do powietrza, zaniżając jednocześnie wynik pomiaru (szczegóły opisano w pkt 4.4).

Z kolei pomiar stężenia gazowego siarkowodoru jest zdecydowanie prostszy. Urządzenia pomiarowe są stosunkowo tanie oraz łatwe w codziennym użytkowaniu. Podają natychmiastowy wynik oraz zapisują go z niemal dowolną częstotliwością. Powoduje to, że

eksploatatorzy sieci częściej decydują się na pomiary stężenia gazowego siarkowodoru. Jednocześnie to właśnie gazowy siarkowodor jest odpowiedzialny za odory oraz bierze udział w procesach korozyjnych. Z tego powodu dane o stężeniach gazu, dają jasną informację o skali problemu.

Oznaczenie ilości siarczków w próbce ścieków daje jednoznaczny wynik dotyczący chwilowej ich zawartości obarczony błędem pomiarowym (w przypadku ścieków stanowiących układy heterogeniczne, niepewności pomiarów są znaczące i sięgają często kilkudziesięciu procent, ponieważ stanowią one bardzo niejednorodną substancję). W przypadku gazowego siarkowodoru istnieje szereg czynników wpływających na wynik pomiaru:

- pH – im wyższa wartość pH, tym mniej siarkowodoru ulotni się do powietrza, zatem przy tej samej wartości stężenia siarczków w ściekach, pomiary mogą pokazać inną wartość stężenia w powietrzu w zależności od pH ścieków;
- objętość komory pomiarowej – im większa objętość tym mniejsza wartość stężenia w powietrzu;
- miejsce umieszczenia urządzenia pomiarowego – siarkowodor jest gazem o gęstości większej niż gęstość powietrza, powoduje to jego koncentrację w dolnej części komory pomiarowej. Urządzenie umieszczone w innej części komory może generować inne wyniki pomiarów;
- prędkość przepływu ścieków, zaburzenia przepływu – w przypadku, gdy ścieki oraz powietrze pozostają nieruchome, stężenie gazu w powietrzu osiągnie wartość ustaloną (zależną od stężenia w ściekach) zgodnie z prawem Henry'ego. W praktyce przenikanie siarkowodoru ze ścieków do powietrza będzie zależało od prędkości przepływu oraz zaburzenia powierzchni – wszelkie progi, kaskady czy przelewy, będą miały wpływ na chwilowe wartości stężenia w powietrzu.

Wymienione czynniki powodują, że porównywanie wyników stężenia siarkowodoru z różnych miejsc pomiarowych jest problematyczne i niedokładne. Kwestie te w mniejszym stopniu dotyczą stężenia siarczków w ściekach. Dlatego stężenia siarczków są bardziej miarodajne przy porównywaniu wyników z różnych systemów.

### **3.3 Tezy pracy**

W związku przedstawionym uzasadnieniem wyboru tematyki badawczej oraz bazując na przeglądzie literatury, w niniejszej rozprawie doktorskiej postawiono następujące tezy:

- 1. Czas zatrzymania ścieków w układzie tłocznym ma wpływ na wielkość stężenia siarczków oraz gazowego siarkowodoru w studni rozprężnej. Przegląd literatury wskazuje, że jest to zależność liniowa.**
- 2. Stężenie siarkowodoru w powietrzu powinno zależeć od stężenia siarczków w ściekach oraz od pH ścieków.**
- 3. Należy ocenić przydatność modeli służących do prognozowania stężenia siarczków w ściekach, opisanych w literaturze, do małych systemów kanalizacji tłocznej.**
- 4. Stężenia siarkowodoru w studni rozprężnej są znacznie mniejsze niż stężenia równowagowe obliczone za pomocą równania Henry'ego.**

### **3.4 Cel pracy**

Podstawowym celem badań było określenie wpływu czasu zatrzymania ścieków komunalnych w rurociągu tłocznym, na stężenie gazowego siarkowodoru w studni rozprężnej. Wpływ ten został określony w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych. Dodatkowymi celami było:

- doświadczenie na modelu laboratoryjnym, zależności stężenia siarczków w ściekach oraz stężenia siarkowodoru w powietrzu, z uwzględnieniem odczynu ścieków
- przetestowanie modeli prognozowania przyrostu stężenia siarczków w ściekach (przytoczonych w pkt. 2.10) na danych uzyskanych w czasie eksperymentu;
- porównanie uzyskanych stężeń siarkowodoru w powietrzu z obliczonymi stężeniami równowagowymi;

### 3.5 Zakres pracy

Zakres pracy obejmował:

- zaprojektowanie eksperymentu;
- zaprojektowanie stanowiska badawczego;
- wykonanie stanowiska badawczego;
- rozruch biologiczny stanowiska;
- przeprowadzenie 3 etapów badań laboratoryjnych podzielonych na serie, przy czym każda seria obejmowała jeden badany czas zatrzymania ścieków. W ramach badań laboratoryjnych wykonywano następujące pomiary i oznaczenia:
  - wartość ChZT ścieków;
  - odczyn ścieków;
  - stężenie siarczków w ściekach;
  - stężenie siarczanów w ściekach;
  - stężenie zawiesiny ogólnej w ściekach;
  - pomiar stężenia gazowego siarkowodoru w komorze rozprężnej;
  - pomiar temperatury ścieków;
  - pomiar tlenu rozpuszczonego w ściekach na końcu rurociągu tłocznego
- opracowanie i dyskusję wyników;
- wskazanie proponowanych dalszych kierunków badań.

## 4. Materiały i metody

### 4.1 Założenia do badań laboratoryjnych

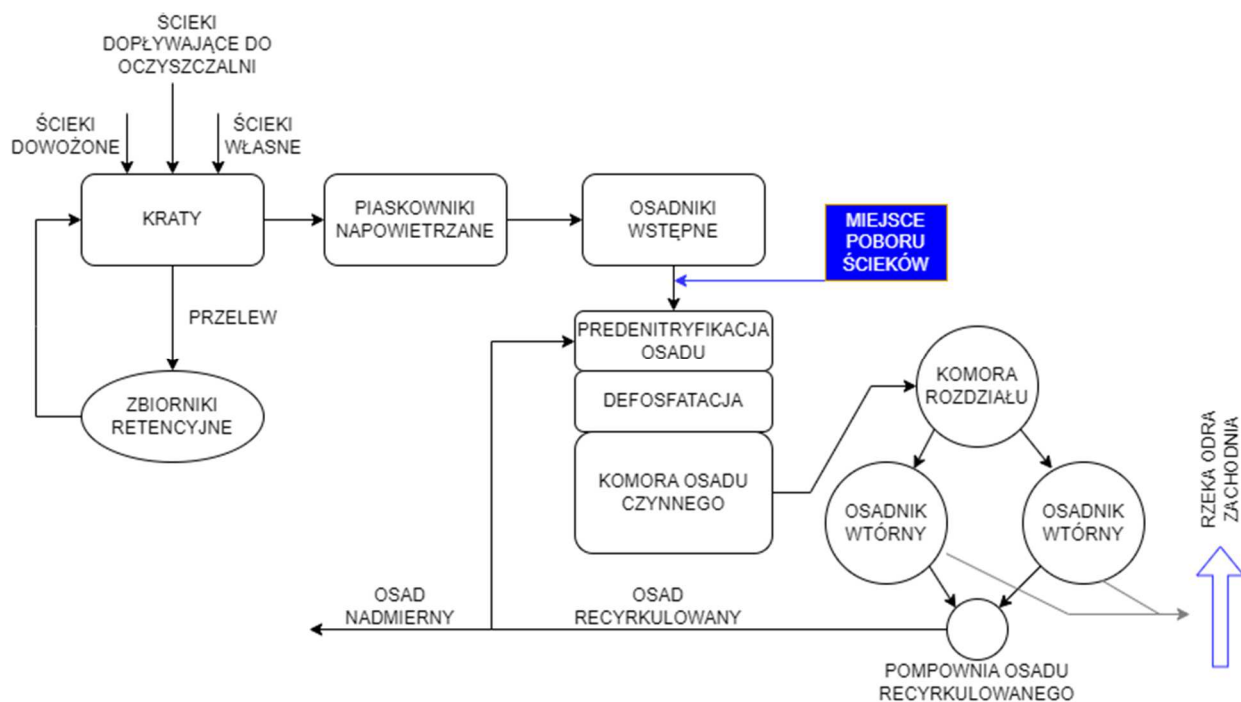
Zaplanowany eksperyment polegał na modelowaniu warunków jakie panują w układzie kanalizacji ciśnieniowej, uwzględniając kilka dodatkowych założeń:

- **Badania prowadzone na ściekach rzeczywistych, ale wstępnie oczyszczonych.** Ścieki były pobierane i dostarczane do stanowiska laboratoryjnego z miejskiej oczyszczalni ścieków „Pomorzany” w Szczecinie (rys. 9 i rys. 10). Dopływają do niej ścieki z kanalizacji ogólnospławnej z lewobrzeżnej części Szczecina obejmującej centrum miasta. Wyniki badań ścieków surowych dopływających do oczyszczalni w 2021 r. przedstawiono w załączniku nr 3. Do badań w układzie laboratoryjnym pobierano ścieki z kanału za osadnikiem wstępnym. Powoduje to pobranie uśrednionych ścieków, nie zawierających dużych, stałych zanieczyszczeń, które mogłyby zakłócić pracę stanowiska laboratoryjnego. Zdecydowano się na ścieki rzeczywiste z dwóch powodów:

1) ze względu na zawarte w nich mikroorganizmy, które zasiedlają układ kanalizacyjny, które pozwalają odtworzyć mikroflorę w stanowisku laboratoryjnym;

2) w celu zachowania różnorodności związków dostępnych dla mikroorganizmów w ściekach rzeczywistych.

Wykorzystanie ścieków syntetycznych pozwala lepiej kontrolować ich właściwości, ale ogranicza różnorodność związków dostępnych dla mikroorganizmów.



Rys. 9 Schemat oczyszczalni ścieków Pomorzany z zaznaczonym orientacyjnie miejscem poboru ścieków do badań



Rys. 10 Miejsce poboru ścieków do badań (Oczyszczalnia Ścieków „Pomorzany”)

- **Odpowiednia skala eksperymentu** – zdecydowano się na eksperyment „wielkolaboratoryjny”, składający się ze zbiorników o pojemnościach rzędu kilkudziesięciu litrów oraz rurociągu o średnicy ok. 39 mm i długości 28,65 m (szczegóły budowy stanowiska omówiono w pkt. 4.3 i 4.4). Taka skala modelu pozwala na uzyskanie

powierzchni biofilmu ok. 3,6 m<sup>2</sup>. Do stanowiska podawano ok. 80 dm<sup>3</sup> ścieków dla każdej serii badawczej.

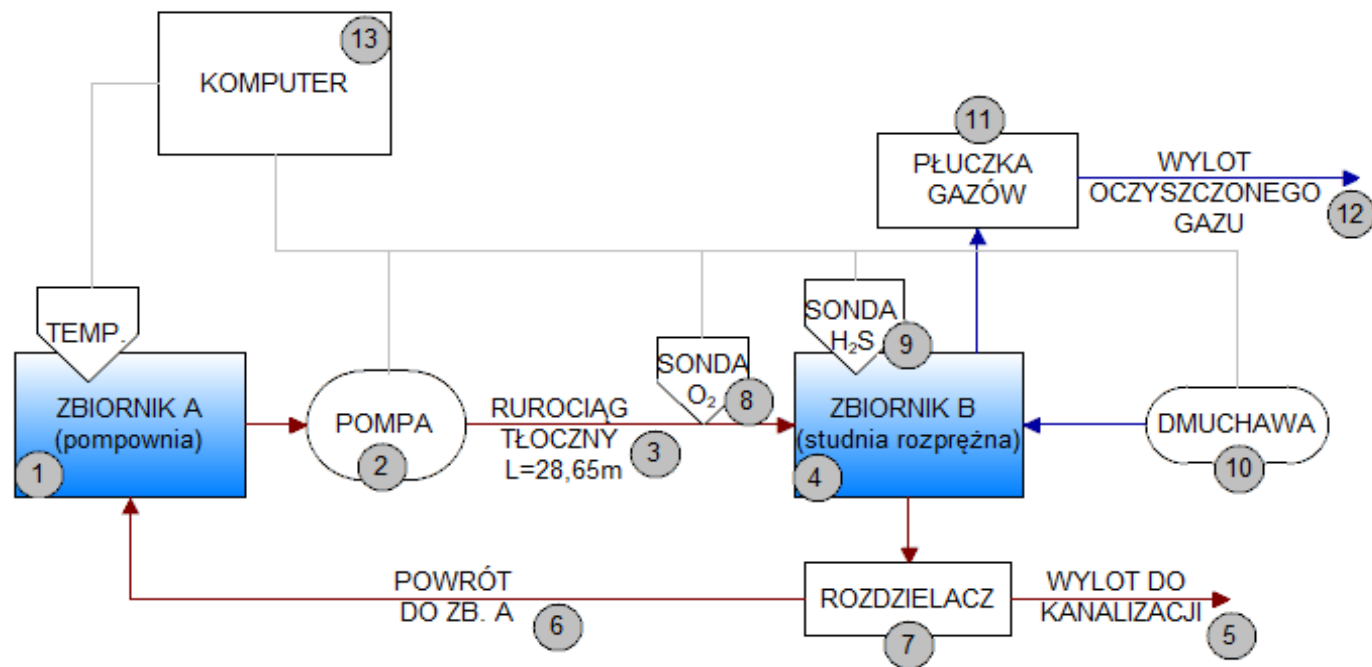
- **Ograniczenie zmienności składu ścieków** – w warunkach eksploatacyjnych dopływ ścieków ma bardzo dużą zmienność, zależną od pory dnia, tygodnia oraz przyłączonych użytkowników sieci. Znacząca zmienność składu ścieków może mieć wpływ na produkcję i emisję siarkowodoru. Ograniczenie zmienności składu odbywa się poprzez pobór ścieków z oczyszczalni po osadniku wstępnym, a więc o częściowo uśrednionym składzie.
- **Siarkowódór nie może wydostawać się poza układ** – badania prowadzone są w pomieszczeniu laboratoryjnym, siarkowódór jaki powstanie, musi zostać zneutralizowany zanim wydostanie się z układu. Wymagało to wyposażenia stanowiska w dodatkowy system przedmuchu powietrzem oraz oczyszczania gazów, co ma istotny wpływ na budowę modelu i sposób działania stanowiska badawczego.
- **Układ wyposażono w sondę pomiaru tlenu na końcu rurociągu tłoczego.** Niezwykle istotnym czynnikiem w procesie powstawania siarkowodoru jest stężenie tlenu rozpuszczonego. Dotychczas przeprowadzone przez autora badania terenowe [64], często wykazywały znaczące ilości tlenu w ściekach i jednocześnie obecność siarkowodoru. Prawdopodobnie wynika to z wtórnego napowietrzenia ścieków podczas pomiaru, ponieważ wymaga to pobrania próbki ścieków ze studni rozprężnej (gdzie już następuje napowietrzanie). Dlatego zainstalowano sondę wewnątrz układu tłoczego.
- **Położenie sondy H<sub>2</sub>S.** Siarkowódór jest cięższy od powietrza, co powoduje, że zbiera się w dolnej części studni. Z tego względu sposób pomiaru, ułożenie sondy może mieć istotny wpływ na wyniki pomiaru. Sonda została umieszczona na stałej wysokości, co powoduje, że wszystkie pomiary prowadzone są w ten sam sposób.

Bazowano na założeniu wynikającym z przeglądu literatury, że siarkowódór powstaje przede wszystkim w biofilmie, a nie w ściekach [59]. Wymagało to wytworzenia w rurociągu odpowiedniej warstwy błony biologicznej, takiej jaka powstaje w warunkach normalnej eksploatacji rurociągu. Z tego powodu, przed przystąpieniem do badań właściwych konieczny był etap wytwarzania błony biologicznej, który określono rozruchem stanowiska. Opierając się na pracy [114] przyjęto, że rozruch powinien trwać minimum 2 miesiące.

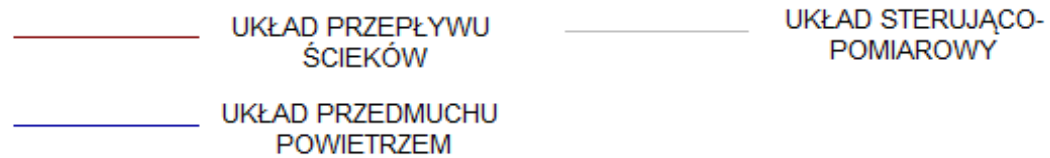
## **4.2 Budowa i sposób działania stanowiska badawczego**

Badania laboratoryjne zostały przeprowadzone na autorskim modelu, który został zaprojektowany oraz wykonany przez doktoranta na potrzeby omawianych prac badawczych. Stalowe zbiorniki zostały wykonane przez firmę Magnus-Tech Sp. z o.o. Układ sterująco-pomiarowy został wykonany przez firmę Marek Tarnowski Usługi Informatyczne. Stanowisko składa się z elementów podstawowych, które odzwierciedlają pracę rzeczywistego układu ciśnieniowego kanalizacji sanitarnej oraz z elementów dodatkowych, koniecznych ze względu na postawione założenia oraz wymogi bezpieczeństwa. Ogólny schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 11. Szczegółowy schemat stanowiska dołączono w załącznikach (załącznik 1).





LEGENDA:

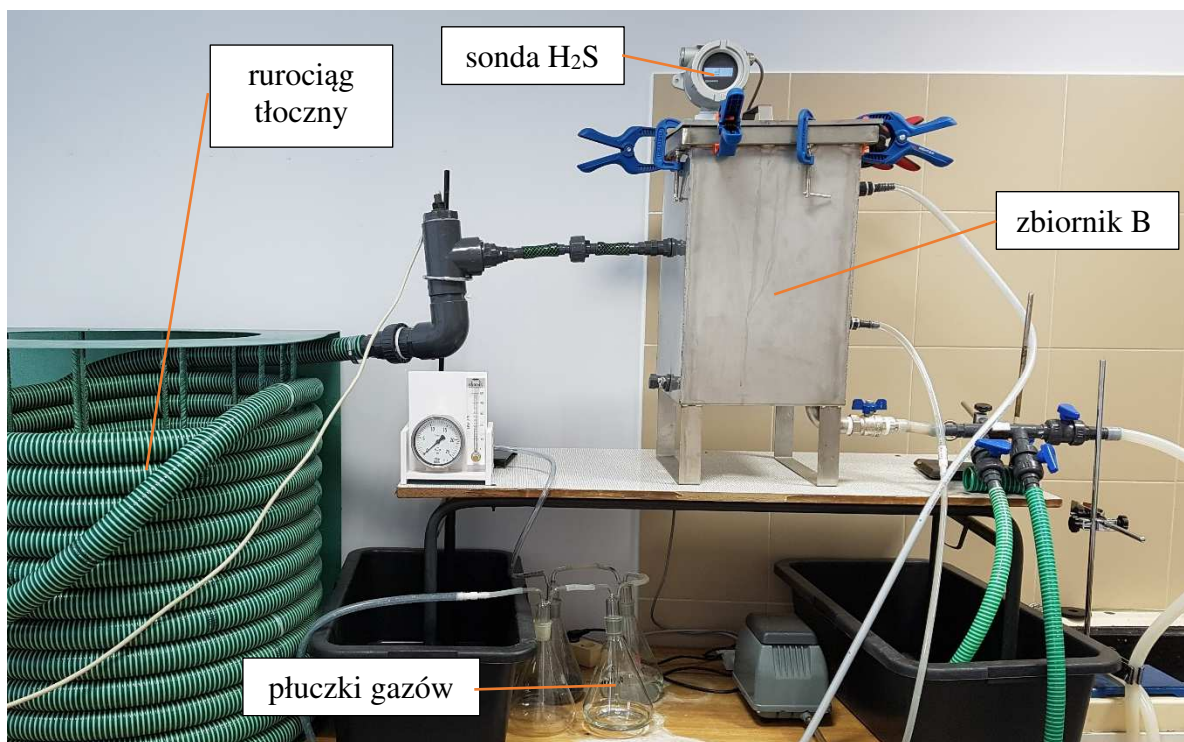


Rys. 11 Schemat stanowiska badawczego

Podstawę stanowiska stanowił stalowy zbiornik A (1), reprezentujący pompownię. Przy zbiorniku znajdowała się pompa (2), która tłoczyła ścieki przez przewód tłoczny o długości 28,65m (3). Rurociąg podłączony był do stalowego zbiornika B (4), który stanowił studnię rozprężną. Ze studni rozprężnej wyprowadzono odpływ do instalacji kanalizacyjnej (5). W czasie badań stanowisko pracowało w układzie zamkniętym, ścieki były zawracane do zbiornika A, ze zbiornika B, poprzez przewód powrotny (6). Rozdzielacz (7) będący układem trójników i zaworów, służył do odpowiedniego kierowania ścieków – zawrócenie do zbiornika A, do kanalizacji lub do poboru próbki, zależnie od ustawienia zaworów. Na końcu rurociągu tłoczego zamontowano trójnik, w którym umieszczono sondę tlenową (8).

Siarkowodór uwalniał się w zbiorniku B, gdzie znajdowała się sonda pomiarowa  $H_2S$  (9). Po zakończeniu pomiaru, gaz był oczyszczany przez układ przedmuchu powietrzem. Pierwszy jego element stanowiła dmuchawa (10), z której doprowadzono przewód powietrza podłączony do dolnej części zbiornika B. W górnej części komory rozprężnej znajdował się wylot powietrza podłączony do płuczki gazów (11). Dmuchawa tłoczyła powietrze do komory, powodując wydmuchanie gazów i skierowanie ich do płuczki, gdzie gazy były wiązane chemicznie. Zastosowano 4-stopniową płuczkę: 1–pusta płuczka awaryjna, 2–0,1 molowy roztwór NaOH, 3–0,1 molowy roztwór  $H_2SO_4$ , 4–granulowany węgiel aktywny. Z płuczki gazów następował wylot oczyszczonego powietrza do pomieszczenia (12). Na wylocie umieszczono rotametr w celu kontroli przepływu powietrza.

Uzupełnienie stanowiska stanowił układ sterująco-pomiarowy (13), zbierający dane z sond oraz sterujący pracą pompy i dmuchawy. Rys. 12 i rys. 13 przedstawiają fragmenty stanowiska pomiarowego.



Rys. 12 Fragment stanowiska badawczego



Rys. 13 Fragment stanowiska badawczego – rurociąg tłoczny, zbiornik B

Praca modelu w układzie zamkniętym (z zawracaniem ścieków do zbiornika A) umożliwiła zgromadzenie znacznie większej liczby wyników pomiarów z tej samej ilości dostarczonych ścieków. Powracające ścieki, po przejściu przez rurociąg tłoczny, ponownie

włączano do układu, aby stanowiły substrat dla mikroorganizmów zasiedlających rurociąg. Skład ścieków był badany podczas całego cyklu badawczego.

W czasie badań układ pracował według poniższego schematu:

- Faza 1 – włączenie pompy

Przyjęto, że w czasie badań pompa przez cały czas będzie pracowała z tą samą wydajnością (prędkością obrotową) oraz przez tą samą ilość czasu w pojedynczym cyklu. Ustalono czas pracy pompy jako 126 s (hydraulikę stanowiska opisano w punkcie 4.4).

- Faza 2 – przerwa między pracą pompy, a włączeniem dmuchawy

Przerwa miała na celu ustabilizowanie się stężenia siarkowodoru. Doświadczalnie ustalono czas przerwy jako 2,5 minuty. Maksymalne stężenie zaobserwowane w czasie trwania tej fazy, przyjmowano jako stężenie uzyskane w danym cyklu pracy.

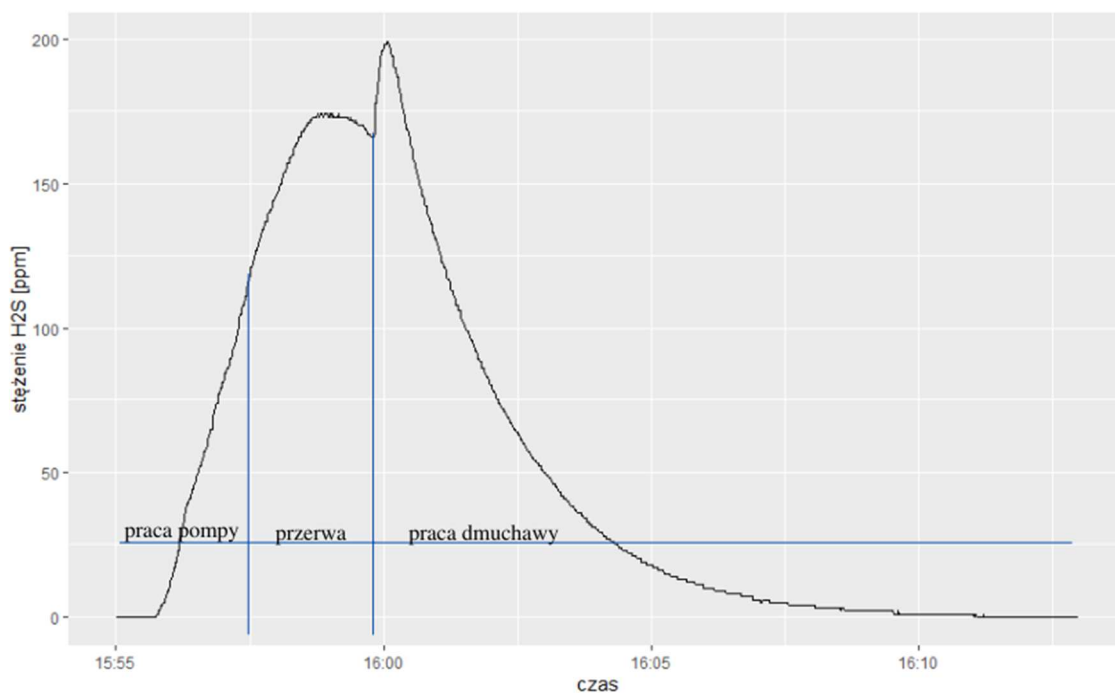
- Faza 3 – przedmuch komory rozprężnej – usunięcie gazów

Po ustalonym czasie, włączała się dmuchawa, w celu przedmuchu zbiornika B i oczyszczenia gazów w płuczkach. W założeniu powinna pracować, aż stężenie siarkowodoru zmniejszy się do 0 ppm. W praktyce doświadczalnej, podczas rozruchu, wyznaczono czas pracy i wynosił on 12 min. Wartości stężenia H<sub>2</sub>S zmierzone w tej fazie, posłużyły do ustalenia wskaźnika emisji siarkowodoru (szczegóły opisano w rozdziale opracowania wyników w pkt. 5.5).

- Faza 4 – postój

Po zakończonym przedmuchu następowała przerwa, aż do kolejnego załączenia pompy. Czas trwania tej fazy zależał od badanego czasu zatrzymania ścieków i wynosił od ok. 0,5 h do ok. 12 h.

Na rys. 14 przedstawiono wykres stężenia siarkowodoru w czasie jednego z cykli pracy, z zaznaczonymi orientacyjnie fazami pracy stanowiska.



Rys. 14 Przykładowy wykres stężenia siarkowodoru z zaznaczonymi fazami pracy stanowiska

Ustalone podczas rozruchu czasy trwania faz od 1 do 3 (praca pompy, przerwa, przedmuch) pozostały niezmiennie przez cały okres badań we wszystkich seriach pomiarowych. W zależności od przyjętego czasu zatrzymania ścieków zmieniano jedynie czas przerwy pomiędzy kolejnymi włączeniami pompy – faza 4. Im dłuższy czas postoju przyjęto, tym dłuższy czas zatrzymania uzyskiwano. Dzięki temu można założyć, że wszystkie pomiary stężenia siarkowodoru odbywały się dokładnie w ten sam sposób. Przejście układu przez trzy fazy (praca pompy, przerwa, praca dmuchawy) nazywano w dalszej części rozprawy *cyklem pracy*.

### 4.3 Hydraulika stanowiska pomiarowego

Parametry techniczne i hydrauliczne stanowiska zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Parametry techniczne i hydrauliczne stanowiska

Parametr	Wartość	Jednostka
Wymiary zbiornika A (długość x szerokość x wysokość)	0,4 x 0,4 x 0,5	[m]
Objętość zbiornika A	80,0	[dm <sup>3</sup> ]
Objętość czynna zbiornika A (maksymalna ilość ścieków)	43,2	[dm <sup>3</sup> ]
Średnica wewnętrzna rurociągu tłocznego	39	[mm]
Długość rurociągu tłocznego	28,65	[m]
Objętość rurociągu tłocznego	34,2	[dm <sup>3</sup> ]
Objętość zbiornika B	45,0	[dm <sup>3</sup> ]
Objętość czynna zbiornika B	13,5	[dm <sup>3</sup> ]
Wydajność pompy*	0,034	[dm <sup>3</sup> /s]
Prędkość przepływu w rurociągu tłocznym	0,03	[m/s]
Ilość przetłoczonych ścieków w pojedynczym cyklu pracy	4,28	[dm <sup>3</sup> /s]
Czas przepływu przez układ	16,77 / 1006	[min]/[s]

\* perystaltyczna pompa JIHPUMP KY-300E z silnikiem TH 25

Aby możliwe było porównywanie wyników stężenia siarkowodoru, objętość ścieków przetłoczonych w czasie jednego cyklu pracy musiała być taka sama w każdej serii badań. Przy znanej wydajności pompy, ustalono więc stały czas pracy pompy. Przyjęto założenie, że poszczególne serie, w których badane były różne czasy zatrzymania, różniły się od siebie jedynie czasem trwania przerwy między jednym cyklem pracy, a drugim. Z tego powodu ilość cykli pracy powinna być stała niezależnie od badanego czasu zatrzymania. Jediną różnicą jest czas przerwy pomiędzy kolejnymi załączeniami pompy. Ustalono, że dla każdego czasu zatrzymania ścieków ilość załączeń pompy wynosiła 8. Czas pracy pompy został ustalony jako iloraz czasu przepływu przez cały rurociąg (16,77 min) oraz ilości załączeń pompy (8), stąd czas pracy pompy wynosił 2,09 min, czyli 126 s. Czas trwania od jednego załączenia pompy do drugiego został wyznaczony jako iloraz czasu zatrzymania ścieków i ilości załączeń pompy, zgodnie z równaniem (17):

$$t_c = \frac{t_z}{8} \quad (17)$$

gdzie:

$t_c$  – czas trwania pojedynczego cyklu pracy stanowiska

$t_z$  – założony czas zatrzymania ścieków, min

8 – ilość załączeń przypadających na badany czas zatrzymania (wartość stała)

Jeżeli czas zatrzymania wynosił 4 h, a pompa miała załączyć się 8 razy, to czas od jednego załączenia do drugiego wynosił 30 min. Podobnie dla badanego czasu 24 h, czas od załączenia do załączenia wynosił 3 h. Szczegółowe czasy pracy i postojów dla poszczególnych cykli zestawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Obliczone czasy trwania cyklu pracy pompy oraz czasy postojów pompy

<b>Założony czas zatrzymania ścieków</b>	<b>Czas między załączeniami pompy</b>	<b>Czas postoju między załączeniami pompy</b>	<b>Czas przerwy (faza IV)</b>
[h]	[min]	[h:min:s]	[h:min:s]
4	30	0:27:54	0:15:54
8	60	0:57:54	0:45:54
12	90	1:27:54	1:15:54
16	120	1:57:54	1:45:54
24	180	2:57:54	2:45:54
36	270	4:27:54	4:15:54
48	360	5:57:54	5:45:54
96	720	11:57:54	11:45:54

Dmuchawa (Charles Austen Linear Air Pump ET 30) mająca za zadanie usunięcie siarkowodoru ze stanowiska pracowała z wydajnością ok. 10 dm<sup>3</sup>/min. Doświadczalnie ustalono, że czas potrzebny do usunięcia siarkowodoru z układu wynosi ok. 12 min. Oznacza to, że w zbiorniku B krotność wymiany powietrza wynosiła 2,67.

#### **4.4 Metodyka wykonywanych oznaczeń i pomiarów**

Podczas badań wykonywano 2 zasadnicze typy pomiarów – pomiary ciągłe oraz pomiary chwilowe. Pomiary ciągłe realizowano za pomocą automatycznych sond podłączonych do układu sterująco-pomiarowego. Pomiary wykonywane w sposób ciągły to:

1. Stężenie siarkowodoru w zbiorniku B,

2. Stężenie tlenu rozpuszczonego w ściekach na końcu rurociągu tłocznego,
3. Temperatura ścieków w zbiorniku A.

Oznaczenia chwilowe dotyczyły właściwości fizykochemicznych ścieków i były to:

4. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT,
5. ChZT rozpuszczone (w III etapie badań)
6. Stężenie siarczków w ściekach,
7. Stężenie siarczanów w ściekach,
8. pH ścieków,
9. Stężenie zawiesiny.

Próbki ścieków pobierane z układu do wykonania oznaczeń miały objętość ok. 1 dm<sup>3</sup>.

### **Szczegóły wykonywanych pomiarów i oznaczeń**

1. Pomiar stężenia siarkowodoru

Głowica G1-ID

Metoda pomiaru: elektrochemiczna

Pomiar w sposób ciągły, dane przesyłane do komputera, zapis wyniku co 1s.

Zakres pomiarowy: 0-1000 ppm, dokładność  $\pm 1\%$  zakresu pomiarowego

W trakcie cyklu pracy stanowiska, pompa tłoczyła ścieki ze zbiornika A (pompowni) do zbiornika B (komory rozprężnej), w którym siarkowodor przechodził z fazy wodnej do fazy gazowej. Ścieki po przepłynięciu przez komorę rozprężną trafiały do przewodu powrotnego, a następnie do zbiornika początkowego (A). Zamknięcie wodne na przewodzie powrotnym powodowało, że gaz nie mógł się wydostawać z komory rozprężnej. Dzięki temu możliwe było zmierzenie stężenia gazu w komorze, bez strat. Ograniczeniem pomiarów były dwa czynniki:

- Dopłynięcie gazu do sondy pomiarowej, umieszczonej na wysokości ok. 0,5m nad dnem zbiornika. Siarkowodor jako gaz cięższy od powietrza może gromadzić się w dolnej części komory.



- Czas potrzebny na ustabilizowanie się maksymalnego stężenia gazu. Doświadczalnie, w trakcie rozruchu stanowiska przyjęto czas równy 2,5 minuty od momentu wyłączenia się pompy. Jednak w niektórych cyklach nie udało się uzyskać wyraźnego szczytu stężenia takiego jak na rys. 14.

W dalszej części pracy jako stężenie siarkowodoru jest przyjmowane *maksymalne stężenie* zaobserwowane w danym pojedynczym cyklu, w fazie II, tj. w czasie przerwy od wyłączenia pompy do włączenia dmuchawy (jeżeli o stężeniu będzie mowa w innym znaczeniu, zostało to zaznaczone). Na rys. 14 można zaobserwować, że największa wartość stężenia siarkowodoru wystąpiła w trakcie przedmuchu komory powietrzem. Ta wartość nie była jednak brana pod uwagę przy ustalaniu maksymalnych stężeń siarkowodoru.

#### 2. Stężenie tlenu rozpuszczonego w ściekach (na końcu rurociągu tłocznego)

Urządzenie: Monitor 2 firmy Unipro wyposażone w sondę tlenową typu U02

Metoda pomiaru: amperometryczna; ogniwo Clark'a

Pomiar w sposób ciągły, dane przesyłane do komputera, zapis wyniku co 1 s.

Zakres pomiarowy: 0-20 mg/dm<sup>3</sup>, dokładność: 1% zakresu

#### 3. Temperatura ścieków w zbiorniku A

Czujnik typu DS18B20 (półprzewodnikowy)

Pomiar w sposób ciągły, dane przesyłane do komputera, zapis wyniku co 1 s.

Zakres pomiarowy: od -55°C do 125°C, dokładność ± 0,5°C

#### 4. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT

Oznaczenie wykonywane metodą dichromianową, zgodnie z Normą PN-ISO 6060:2006.

ChZT rozpuszczone oznaczano tą samą metodą co ChZT, przy czym przed oznaczeniem, próbki były filtrowane przez filtry strzykawkowe o wielkości porów 0,45 µm. Oznaczenie każdej próbki wykonywano w 3 powtórzeniach.

#### 5. Stężenie siarczków w ściekach

Testy Spectroquant S<sup>2-</sup> 1.14779.0001; metoda analogiczna do ISO 10530 oraz DIN 38405-26

Metoda pomiaru: fotometryczna.

Zakres pomiarowy: 0,02–1,5 mg/dm<sup>3</sup>

Metoda opiera się na powstaniu błękitu metylenowego w reakcji siarkowodoru z p-aminodimetyloaniliną, przy kwaśnym odczynie i w obecności chlorków żelaza (III).

Metodyka pomiaru wymaga, aby próbki do oznaczeń fotometrycznych były klarowne, w przeciwnym wypadku wyniki mogą być zawyżone. Z tego powodu konieczne jest usunięcie zawiesiny z próbki. Własne doświadczenia wykazały, że każda praca z próbką np. przelewanie, filtrowanie, mieszanie, powoduje ulatnianie siarkowodoru, a w konsekwencji zaniżenie wartości stężenia siarczków. We wstępnych testach stężenia siarczków wynosiły poniżej  $0,1 \text{ mg/dm}^3$ , przy czym ścieki były zatrzymywane w stanowisku przez 8h. Późniejsze doświadczenia pokazały, że wyniki te były zaniżone. Podstawowa metodyka wymagała korekty. Ostatecznie, próbki natychmiast po pobraniu były utrwalane 10% roztworem octanu cynku, w ilości 1ml roztworu na 100 ml ścieków (zgodnie z PN-EN ISO 5667-3:2018). Następnie wykonywano procedurę zgodną z instrukcją testu Spectroquant. Dopiero przed pomiarem fotometrycznym próbka była filtrowana, za pomocą filtru strzykawkowego o wielkości porów  $0,45 \mu\text{m}$ . Przy stężeniach siarczków przekraczających zakres pomiarowy testu, wykonywano odpowiednie rozcieńczenia. Oznaczenie każdej próbki wykonywano w 3 powtórzeniach.

#### 6. Stężenie siarczanów w ściekach

Testy Spectroquant  $\text{SO}_4^{2-}$  1.14791.0001 (dla serii B-I) oraz Testy Spectroquant  $\text{SO}_4^{2-}$  1.02537.0001 (dla serii J-M)

W trakcie badań pierwotnie używane testy 1.14791.0001 zostały wycofane ze sprzedaży. Spowodowało to konieczność zmiany metody oznaczeń, z braku możliwości uzupełnienia zapasów, po wykonaniu pierwszego etapu badań.

Testy Spectroquant  $\text{SO}_4^{2-}$  1.14791.0001

Metoda pomiaru: fotometryczna,

Zakres pomiarowy:  $25\text{-}300 \text{ mg/dm}^3$

Testy Spectroquant  $\text{SO}_4^{2-}$  1.02537.0001

Metoda pomiaru: turbidymetryczna

Zakres pomiarowy:  $5\text{-}300 \text{ mg/dm}^3$

Próbki były przechowywane w plastikowych pojemnikach o objętości 500 ml, w lodówce, w temperaturze 4 °C i oznaczane w ciągu nie więcej niż 7 dni. Oznaczenie każdej próbki wykonywano w 3 powtórzeniach.

#### 7. pH ścieków

Elektroda pH Intellical PHC301 z miernikiem HACH HQ40d

Metoda pomiaru: element referencyjny z możliwością napełniania, zgodne z ASTM Method D1293-83(90) i USEPA Method 150

Zakres pomiarowy: 0-14

#### 8. Stężenie zawiesiny ogólnej

Wykonywano metodą zgodną z PN-EN 872:2002. W zależności od ilości zawiesiny do oznaczenia używano od 150 do 250 ml próbki. Każdą próbkę oznaczano w dwóch powtórzeniach.

### **4.5 Przebieg prac badawczych**

Prace badawcze rozpoczęły się od opracowania koncepcji oraz zaprojektowania stanowiska i przebiegu eksperymentu. Następnie rozpoczęła się budowa modelu, testowanie metodyk badawczych oraz wstępne oznaczenia ścieków z oczyszczalni Pomorzany. Po dopracowaniu szczegółów modelu, wyposażenia go w układ sterowania oraz testach hydraulicznych, rozpoczęto rozruch biologiczny. Po przetestowaniu stanowiska oraz wykonaniu rozruchu przystąpiono do przeprowadzenia eksperymentu. Doświadczenie obejmowało rok prac laboratoryjnych (od listopada 2021 do października 2022) podzielonych na 3 etapy.

Etap I obejmował zbadanie ośmiu czasów zatrzymania ścieków (4, 8, 12, 16, 24, 36, 48 i 96 h odpowiadającym seriom od B do I). Każdy czas badano przez 7 pełnych dób i wykonywano oznaczenia ścieków (ChZT, stężenie siarczanów, stężenie siarczków, pH, stężenie zawiesiny ogólnej), mierzono także stężenie tlenu na końcu rurociągu oraz wykonywano pomiary stężenia siarkowodoru w powietrzu. Etap II, to powtórzenie badań 3 czasów tj. 8, 12 i 16 h (seria J, K, M), przy wykonaniu pełnego zakresu pomiarów i oznaczeń, podobnie jak w etapie I. Celem tego etapu było sprawdzenie powtarzalności wyników uzyskanych w etapie I. Wybrano te 3 czasy, ponieważ wyniki badań budziły największe wątpliwości.

W etapie III wykonano kolejne serie sprawdzające dla wszystkich czasów badanych w etapie I. Badania prowadzono tylko dla pojedynczego czasu zatrzymania. Ograniczono badania ścieków, rezygnując z oznaczania stężenia siarczanów oraz stężenia zawiesiny ogólnej. Wprowadzono natomiast oznaczanie ChZT rozpuszczonego. Szczegóły każdego etapu zostały omówione w punktach 5, 6 i 7.

Pojedyncza seria pomiarowa (badanie jednego czasu zatrzymania ścieków) trwała 7 pełnych dób. Seria rozpoczynała się od dostarczenia do stanowiska ścieków, przywiezionych z oczyszczalni ścieków. Następnie opróżniano instalację ze ścieków, które się w niej znajdowały. W kolejnym kroku napełniano instalację przywiezionymi ściekami, pobierano próbkę ścieków surowych do oznaczeń, a następnie uruchamiano stanowisko. Próbkę ścieków do badań pobierano raz dziennie, przez 7 kolejnych dni. Łącznie w każdej serii badano 8 próbek ścieków.

Jak wspomniano, w etapie III badania każdej serii trwały tyle ile wynosił założony czas zatrzymania, a próbki ścieków do analiz pobierane były tylko na początku serii (ścieki surowe) oraz po ustalonym czasie zatrzymania.

#### **4.6 Ilość siarkowodoru emitowana w czasie jednego cyklu pracy**

Założeniem eksperymentu (w etapach I i II) było zawracanie ścieków do zbiornika A. W ten sposób, ścieki po przejściu przez układ, były wykorzystywane jako ścieki surowe do kolejnych cykli pomiarowych. Umożliwiło to wykorzystanie danej ilości ścieków do wielokrotnego powtórzenia eksperymentu. Zanim postawiono powyższe założenie sprawdzono, czy ilość siarczanów dostarczona wraz ze ściekami przywiezionymi z oczyszczalni, wystarczy do produkcji siarkowodoru przez cały czas trwania serii. Mając na uwadze, że część siarkowodoru będzie uwalniana do studni rozprężnej, a następnie wydmuchiwana z układu, przeprowadzono obliczenia ilości usuwanego siarkowodoru w trakcie jednego cyklu pracy.

Masa molowa jonu siarczanowego wynosi 96 g/mol, a siarkowodoru 34 g/mol. Oznacza to, że z 1 g siarczanów może powstać 0,354 gH<sub>2</sub>S. Jeżeli w trakcie pojedynczego cyklu pracy zmierzone stężenie H<sub>2</sub>S wynosiło 100 ppm, czyli (przyjmując gęstość siarkowodoru 1,539 g/m<sup>3</sup>) ok. 154 mg/m<sup>3</sup> i 0,154 mg/dm<sup>3</sup>, a komora rozprężna (zbiornik B) miała pojemność 45 dm<sup>3</sup>, to całkowita ilość gazu w komorze wynosiła ok. 6,93 mg. Przy zmierzonym stężeniu 200 ppm, ilość gazowego siarkowodoru w komorze wynosiłaby 13,86 mg.

Do układu dostarczano ok 80 dm<sup>3</sup> ścieków o średnim stężeniu siarczanów 211 mg/dm<sup>3</sup>. W takiej objętości ścieków jest ok. 16,88 g siarczanów. Potencjalnie z takiej ilości może

powstać 5,98 g siarkowodoru. Jeżeli w jednym cyklu emitowane jest 13,86 mg H<sub>2</sub>S, to oznacza, że teoretycznie siarczanów może wystarczyć na 431 cykli pracy, zakładając, że cała siarka z siarczanów zostanie przekształcona na siarkowodór.

W trakcie badań największa ilość cykli w jednej serii badań wynosiła 336, dla serii C o czasie zatrzymania 4 h, a stężenia siarkowodoru były zdecydowanie mniejsze niż 200 ppm. Wydaje się zatem, że samo usuwanie siarkowodoru poprzez wydmuchiwanie go z układu, nie powinno spowodować wyczerpania siarki w układzie. Z tego punktu widzenia zwracanie i ponowne wykorzystanie ścieków do kolejnych cykli pomiarowych uznano za uzasadnione.

#### **4.7 Analiza statystyczna**

Analizę wyników badań przeprowadzono za pomocą programów Microsoft Excel oraz RStudio. Posługiwano się głównie analizą korelacji. Współczynnik korelacji liniowej określa siłę związku pomiędzy zmiennymi losowymi i przyjmuje wartość od -1 do 1, przy czym wartość -1 oznacza doskonałą korelację ujemną, +1 doskonałą korelację dodatnią, natomiast 0 świadczy o braku korelacji między zmiennymi [115]. Współczynnik determinacji R<sup>2</sup> informuje jaka część zmienności zmiennej objaśnianej (Y) została wyjaśniona przez funkcję zmiennej objaśniającej (X). Wartość współczynnika determinacji mieści się w przedziale [0;1], przy czym im bliższa jedności tym dokładniejsze dopasowanie funkcji regresji do danych empirycznych [116].

Istotność współczynnika korelacji wyznaczano za pomocą testu F. Test ten ma za zadanie sprawdzenie hipotezy zerowej, że parametryczne współczynniki regresji i korelacji są równe 0. P-wartość oznacza prawdopodobieństwo, że statystyka testowa (F) przyjmie wartość bardziej ekstremalną niż zaobserwowana lub inaczej, jest to największy poziom istotności, przy którym zostanie przyjęta sprawdzana hipoteza [117].

Poziom istotności przyjęto na poziomie 5%, zgodnie z powszechnie przyjętą praktyką w naukach przyrodniczych [118]. Otrzymane w badaniach współczynniki korelacji zwykle są istotne statystycznie, jeśli nie, zostało to zaznaczone. P-wartość podawano, gdy jest bliska typowemu poziomowi istotności lub odwrotnie, gdy jest bardzo mała, co świadczy o bardzo dobrym dopasowaniu funkcji regresji i niewielkim prawdopodobieństwie popełnienia błędu.

## 5. Analiza wyników – etap I badań

Etap I obejmował badanie czasów zatrzymania 4, 8, 12, 16, 24, 36, 48 oraz 96 h. Ścieki krążyły w obiegu zamkniętym przez 7 pełnych dób. Wykonywano oznaczenia ścieków opisane w pkt 4.4.

### 5.1 Wyniki badań ścieków surowych

W tabeli 7. przedstawiono wyniki badań ścieków surowych podawanych do stanowiska w etapie I.

Tabela 7. Właściwości ścieków surowych

Seria	pH	ChZT [mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	Stężenie siarczanów [mg/dm <sup>3</sup> ]	Stężenie siarczków [mg/dm <sup>3</sup> ]	Stężenie zawiesiny ogólnej [mg/dm <sup>3</sup> ]
B	7,90	466	261	-*	-**
C	7,93	292	169	0,27	105
D	8,10	441	266	0,06	182
E	7,88	450	219	0,12	144
F	7,95	354	229	0,15	232
G	7,82	474	201	0,26	215
H	7,75	372	187	0,28	142
I	7,74	348	155	0,36	85
Średnia	7,87	400	211	0,21	158
Odchylenie standardowe	0,12	67	40	0,13	75
Współczynnik zmienności	1%	17%	19%	59%	48%

\* w pierwszej serii badań (B) metodyka oznaczania siarczków okazała się niewłaściwa i prowadziła do zaniżonych wyników, szczegóły opisano w pkt 4.5.

\*\* badania zawiesiny ogólnej wprowadzono od serii C

Ścieki surowe charakteryzowały się pewną zmiennością parametrów. pH zawierało się w zakresie 7,74 – 8,10, ze średnią 7,87, odchyleniem standardowym 0,12 i współczynnikiem zmienności na poziomie 1%. Obrazuje to ograniczoną zmienność w zakresie pH. We wszystkich seriach ścieki surowe miały odczyn lekko zasadowy. W przypadku chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) wartości wynosiły od 292 do 474 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, ze średnią 400 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, odchyleniem standardowym 67 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> i współczynnikiem zmienności równym 17%. Występuje pewna zmienność właściwości ścieków mimo tego, że do badań pobierano uśrednione ścieki, wstępnie oczyszczone. Jednak odchylenia standardowe

parametrów pobranych ścieków są wyraźnie mniejsze niż parametrów ścieków surowych dopływających do oczyszczalni (załącznik nr 3). W wybranych Polskich miastach średnie ChZT wynosiło od 380-1200 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> [58]. Badania terenowe zlewni małego miasta (ok. 13 000 mieszkańców), w wybranych studniach kanalizacyjnych wykazały średnie wartości od 799 do 4445 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>[9]. W niepublikowanych badaniach własnych, w rozproszonym, wiejskim systemie kanalizacyjnym uzyskano wartości od 460 do ponad 1500 mg/dm<sup>3</sup>. Z kolei ścieki dopływające do oczyszczalni w Stalowej Woli [119] w latach 2009-2015 miały wartość ChZT w zakresie 500 – 2000 mg/dm<sup>3</sup>.

Stężenie siarczanów w ściekach surowych podawanych do stanowiska kształtowało się w zakresie 155 do 266 mg/dm<sup>3</sup>, ze średnią 211 mg/dm<sup>3</sup> i odchyleniem standardowym 40 mg/dm<sup>3</sup>. Stężenia siarczanów charakteryzowały się współczynnikiem zmienności równym 19%, podobnie jak dla wartości ChZT (17%). Jednocześnie, zgodnie z literaturą [1], [14, 91, 92], w każdej serii pomiarowej stężenie siarczanów powinno być wystarczające dla bakterii redukujących siarczany (jak przedstawiono w pkt. 2.6, siarczany mogą być limitującą substancją w procesach tworzenia siarkowodoru w zakresie 5-20 mg/dm<sup>3</sup> lub nieco więcej). Różnice w stężeniach siarczanów nie powinny mieć wpływu na aktywność mikroorganizmów. Stężenia siarczków wahały się w zakresie od 0,06 do 0,36 mg/dm<sup>3</sup>, przy średniej 0,21 mg/dm<sup>3</sup>, odchyleniu standardowym 0,13 mg/dm<sup>3</sup> i współczynniku zmienności 59%. Zgodnie z tabelą 3 do wyraźnie przebiegającej korozji siarczanowej może dochodzić, gdy stężenie jest większe od 0,5 mg/dm<sup>3</sup>. Takiej wartości nie uzyskano w ściekach surowych. Zmienność siarczków w ściekach była znacząca jednak stężenia w większości przypadków stosunkowo niskie. Stężenie zawiesiny ogólnej zawierało się w zakresie 85 – 231,5 mg/dm<sup>3</sup>, ze średnią 158 mg/dm<sup>3</sup>, odchyleniem standardowym 75 mg/dm<sup>3</sup> i współczynnikiem zmienności 48%. W skład zawiesiny ogólnej wchodzi trudno rozpuszczalne lub nierozpuszczalne związki mineralne i organiczne. Ponieważ ścieki pobierane były za osadnikiem wstępnym (oraz piaskownikiem napowietrzonym), nie powinny zawierać znaczących ilości zawiesiny mineralnej.

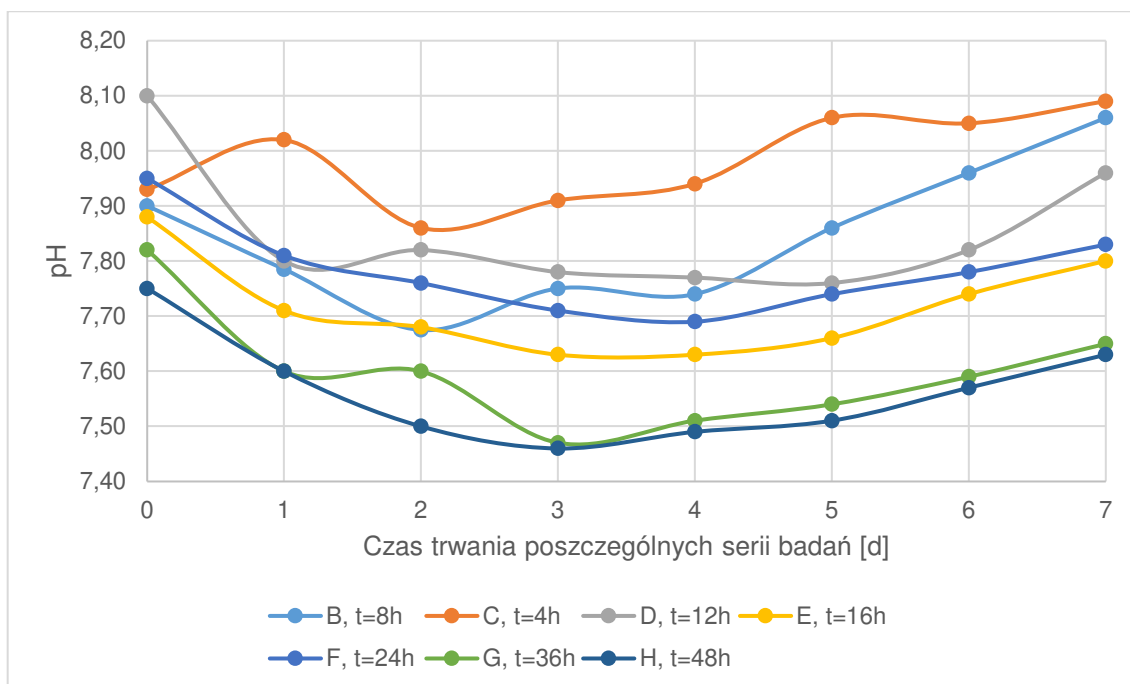
## **5.2 Zmiana właściwości ścieków w trakcie badań**

Jak podano w pkt. 4.5, wykonywano oznaczenia 5 parametrów ścieków tj.: pH, ChZT, stężenie siarczanów, stężenie siarczków, stężenie zawiesiny. Próbka „0” oznacza ścieki surowe. W kolejnych dniach próbkę pobierano raz dziennie co ok. 24 h.

Dla niektórych serii pobrano dodatkową próbkę ścieków do oznaczenia siarczków po czasie równym badanemu czasowi zatrzymania w układzie. Poniżej opisano wyniki badań zmiany poszczególnych właściwości ścieków w trakcie trwania serii pomiarowej.

## 1. pH

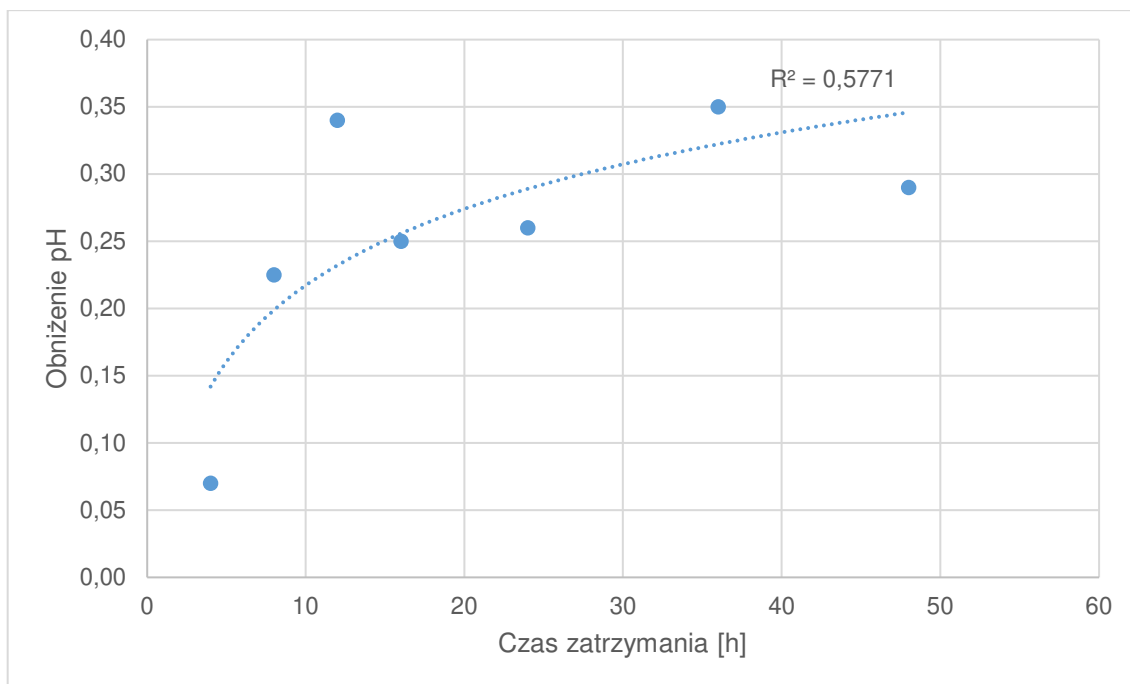
Na rys. 15 przedstawiono zmierzone wartości pH próbek ścieków w poszczególnych seriach.



Rys. 15 Zmierzone wartości pH w poszczególnych seriach

Wartości pH mieściły się w zakresie od 7,46 do 8,10. Obniżenie pH (od wartości początkowej do najniższej w trakcie danej serii) wynosiło od 0,07 do 0,35. Można stwierdzić, że pH zmieniało się w niewielkim zakresie. W większości serii zmiana pH miała przebieg podobny do paraboli. Zwykle wartość zmniejszała się w ciągu pierwszych 3 dni badań, by następnie ponownie wzrosnąć. Wartość pH ma znaczący wpływ na udział poszczególnych form występowania siarki dwuwartościowej w ściekach, co może przekładać się na ilość emitowanego siarkowodoru do powietrza. Rys. 16 przedstawia zależność obniżenia pH w czasie badań od czasu zatrzymania ścieków w rurociągu tłocznym reaktora.





Rys. 16 Zależność obniżenia pH od czasu zatrzymania ścieków w rurociągu tłocznym reaktora

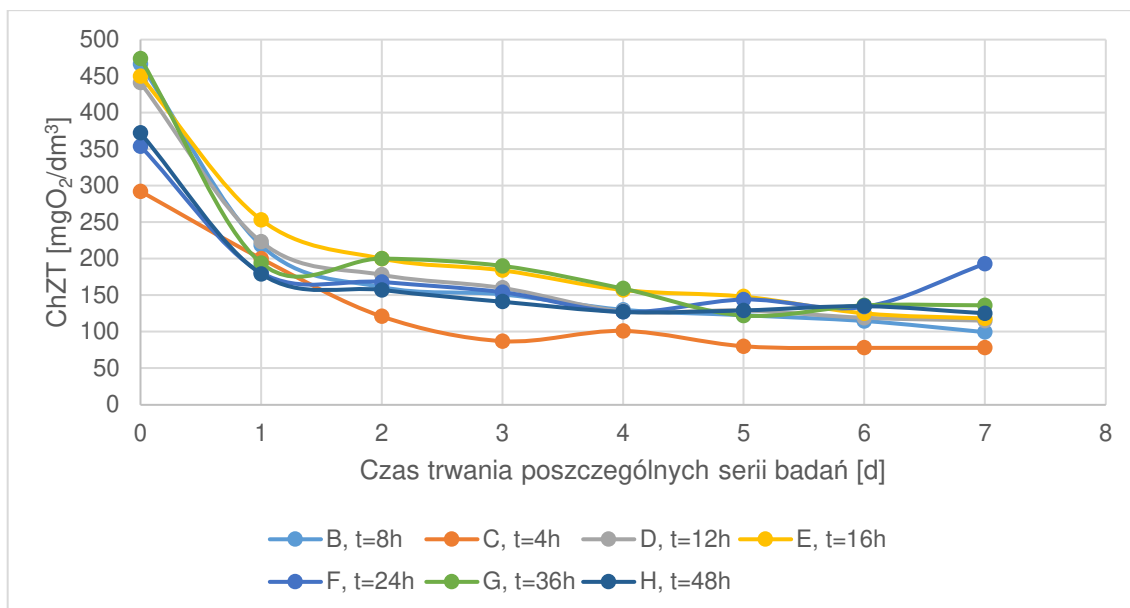
Dla zależności przedstawionej na rys. 16 współczynnik determinacji wynosi ok. 0,58, przy założeniu zależności logarymicznej. Wartość p dla testu F, wynosi 0,0475. Przy założonym poziomie istotności 0,05, zależność jest istotna statystycznie, chociaż blisko granicy istotności.

Najniższą wartość obniżenia pH uzyskano dla najkrótszego czasu zatrzymania. Możliwe jednak, że był to zbyt krótki czas reakcji, aby doszło do znaczącej akumulacji kwasów organicznych, która powodowałaby obniżenie pH. Przy odrzuceniu najniższej wartości, otrzymuje się podobne wartości obniżenia pH (w zakresie 0,23-0,35), niezależnie od czasu.

W trakcie pierwszej badanej serii – B,  $t=8h$ , pH mierzone było 2 razy dziennie, w odstępach czasu od 3 do 7h. Wyniki wskazywały niewielkie różnice pomiędzy pomiarami i nie wpływały na ogólny kształt tendencji zmiany pH w czasie (na rys. 15 przedstawiono średnie wartości z tych dwóch wyników).

## 2. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT

Na rys. 17 przedstawiono oznaczone wartości ChZT w próbkach ścieków w poszczególnych seriach.

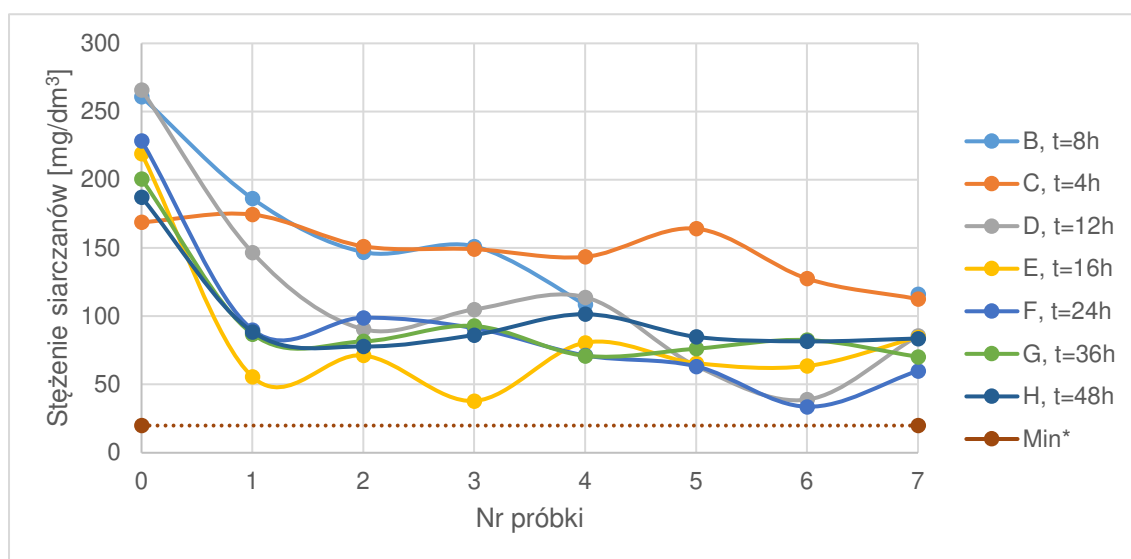


Rys. 17 Oznaczone wartości ChZT w poszczególnych seriach

Zmiana wartości ChZT przebiegała bardzo podobnie we wszystkich seriach badań. Pierwszego dnia następowało znaczące obniżenie wartości (od 32% do 57%). W kolejnych dniach nadal obniżała się wartość ChZT, ale różnice były coraz mniejsze. W sumie wartość ChZT zmniejszyła się w toku badań od 64% do 79%.

### 3. Stężenie siarczanów

Na rys. 18 przedstawiono oznaczone wartości stężenia siarczanów w próbkach ścieków w poszczególnych seriach.



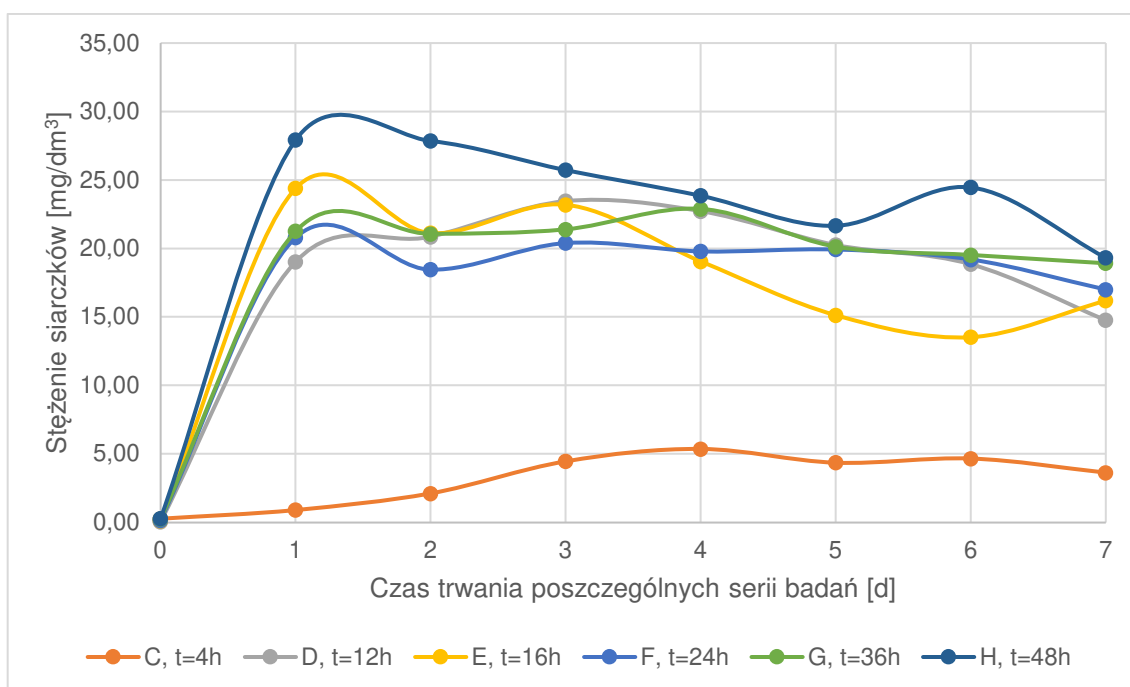
Rys. 18 Oznaczone wartości stężenia siarczanów w poszczególnych seriach

\* Min oznacza stężenie siarczanów ( $20\text{mg}/\text{dm}^3$ ), które zgodnie z literaturą mogłoby spowodować zahamowanie procesów przetwarzania siarczanów na siarkowodór

W większości przypadków obserwowano obniżenie stężenia siarczanów w kolejnych próbkach. Po pierwszym dniu stężenie siarczanów pozostawało w podobnym zakresie z niewielkimi wahaniami. Pod koniec każdej serii zwykle obserwowano najmniejszą wartość. W trakcie badań zaobserwowano zmniejszenie stężenia siarczanów wynoszące od 33% (seria C, t=4h) do 74% (seria F, t=24h).

#### 4. Stężenie siarczków

Na rys. 19 przedstawiono oznaczone wartości stężenia siarczków w próbkach ścieków w poszczególnych seriach. W czasie oznaczeń w pierwszej serii badawczej B, stwierdzono, że zaproponowana metodyka nie daje wiarygodnych wyników i w trakcie wykonywania oznaczenia występują znaczące straty siarczków (emisja H<sub>2</sub>S do powietrza). Wprowadzono modyfikację metodyki (szczegóły opisano w pkt. 4.5) i od serii C, wszystkie oznaczenia wykonywano według nowej, opracowanej procedury. Z tego powodu na rys. 19 nie umieszczono wyników z serii B.



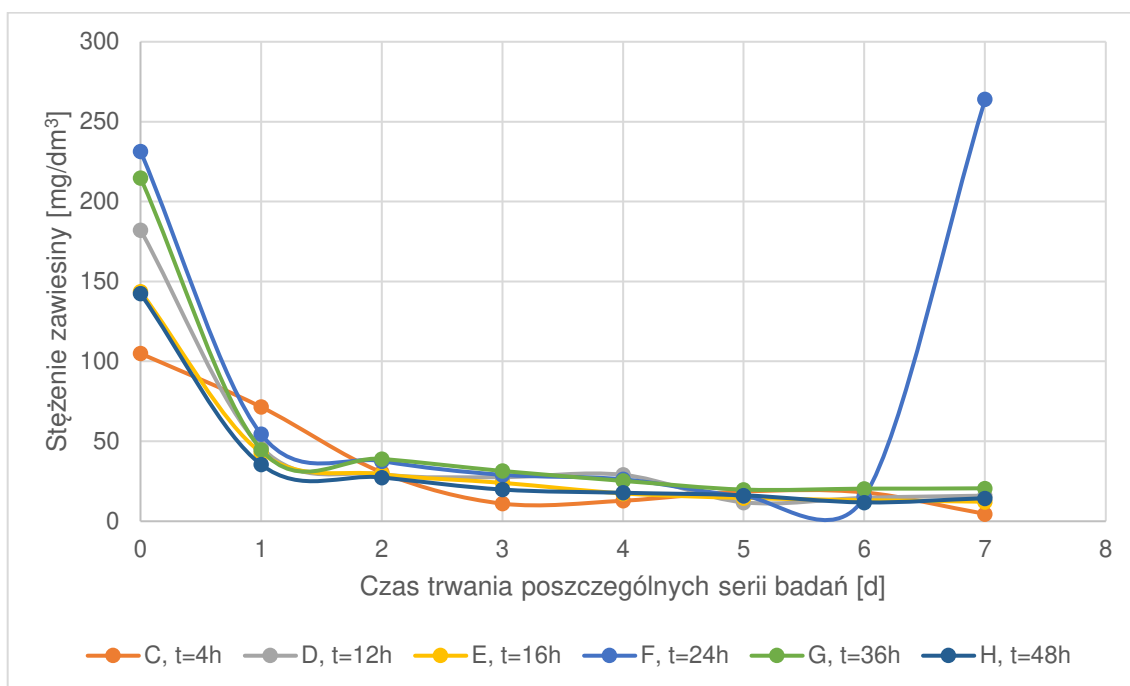
Rys. 19 Oznaczone wartości stężenia siarczków w poszczególnych seriach

Zmiana wartości stężenia siarczków wyglądała bardzo podobnie we wszystkich seriach, z wyjątkiem serii o najkrótszym czasie zatrzymania 4 h. W pierwszym dniu następował gwałtowny przyrost stężenia siarczków. Maksimum stężenia, w 5 na 9 przypadków, stwierdzono w próbce po pierwszym dniu badań. Po osiągnięciu maksimum stężenie powoli zmniejszało się. Wykres stężenia siarczków jest odwrócony względem wykresu stężenia

siarczaków, co wskazuje na wyraźną zależność – siarczany redukowane są do siarczków w biofilmie. Dynamika tych procesów jest zbliżona. Gwałtowna zmiana jest widoczna w pierwszej dobie, a następnie stabilizacja lub powolna dalsza przemiana.

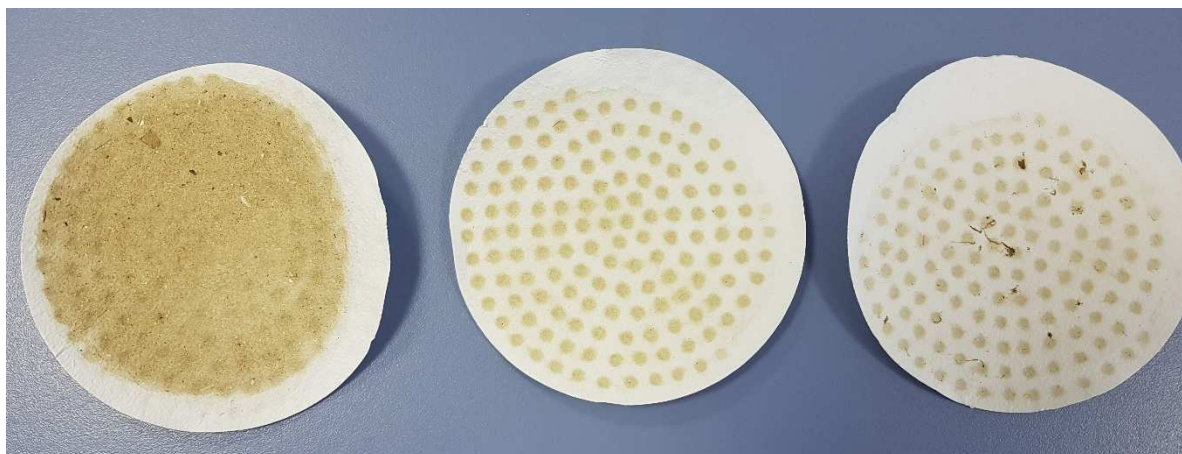
## 5. Zawiesina ogólna

Na rys. 20 przedstawiono oznaczone wartości zawiesiny ogólnej w próbkach ścieków w poszczególnych seriach. Oznaczenia zawiesiny ogólnej wprowadzono po pierwszej serii badań (B).



Rys. 20 Zmiana stężenia zawiesiny ogólnej w poszczególnych seriach badań

Zmiana stężenia zawiesiny ogólnej w ściekach przebiegała bardzo podobnie we wszystkich seriach badań. Po pierwszym dniu widoczne było znaczące obniżenie stężenia (od 32% do 79%). W kolejnych dniach nadal obserwowano coraz mniejsze stężenia zawiesiny ogólnej, ale różnice także były coraz mniejsze. W ostatnich 3 dniach stężenia były na zbliżonym poziomie. Widocznym odstępstwem od tej reguły była seria F, gdzie w ostatnim dniu badań (próbka F7) zauważono duże ilości oberwanej błony biologicznej w pobranej próbce. Na rys. 21 przedstawiono wysuszone sączi zawierające zawiesinę ogólną z przykładowych próbek. Na rys. 22 przedstawiono porównanie typowej próbki jakie pobierano ze stanowiska oraz ostatniej próbki z serii F.



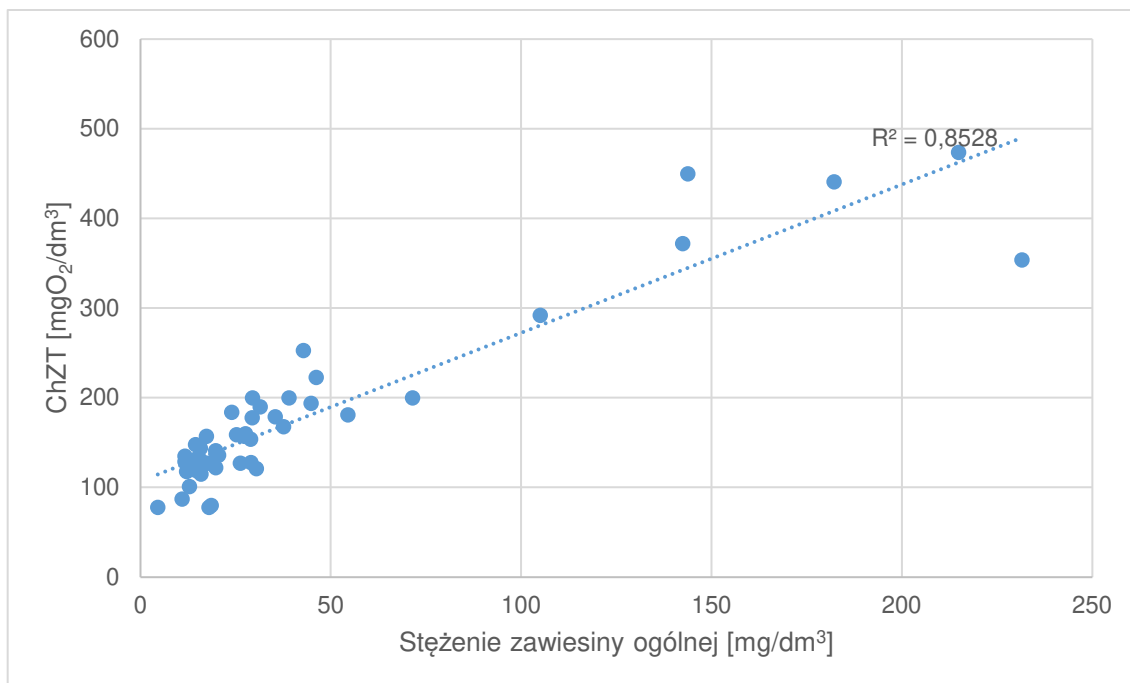
Rys. 21 Wysuszone sączi po badaniu stężenia zawiesiny w ściekach (od lewej - ścieki surowe, po 1 dniu, po 2 dniach badań serii)



Rys. 22 Typowa próbka pobrana po przepłynięciu przez reaktor (po lewej) oraz próbka F8 z dużą ilością błony biologicznej (po prawej)

Ścieki do badań pochodziły z komory za osadnikiem wstępnym, zatem w zasadzie były pozbawione łatwoopadającej nieorganicznej zawiesiny, która łatwo mogłaby osadzić się w przewodzie. Jednocześnie długi czas przestoju ścieków oraz mała wydajność pompy, a co za tym idzie bardzo mała prędkość przepływu (ok. 0,03 m/s), mogły skutkować odkładaniem się również lekkiej zawiesiny organicznej w układzie.

Zmniejszenie wartości ChZT ścieków częściowo można uzasadnić zmniejszeniem się ilości zawiesiny w próbkach. Rys. 23 przedstawia zależność stężenia zawiesiny ogólnej od wartości ChZT.

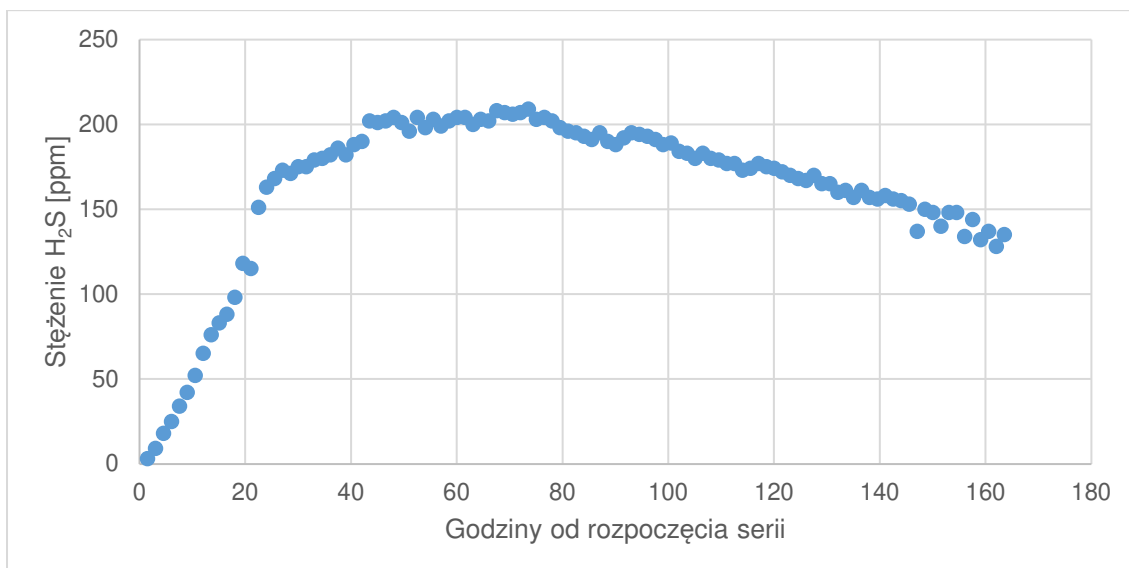


Rys. 23 Wykres zależności stężenia zawiesiny i wartości ChZT

Współczynnik korelacji między wartością ChZT, a stężeniem zawiesiny wynosi 0,92 (do wyznaczenia tej zależności nie wzięto pod uwagę wspomnianej wcześniej próbki w serii F, gdzie zaobserwowano znaczną ilość błony biologicznej). Pokazuje to wyraźną zależność wartości ChZT i stężenia zawiesiny ogólnej.

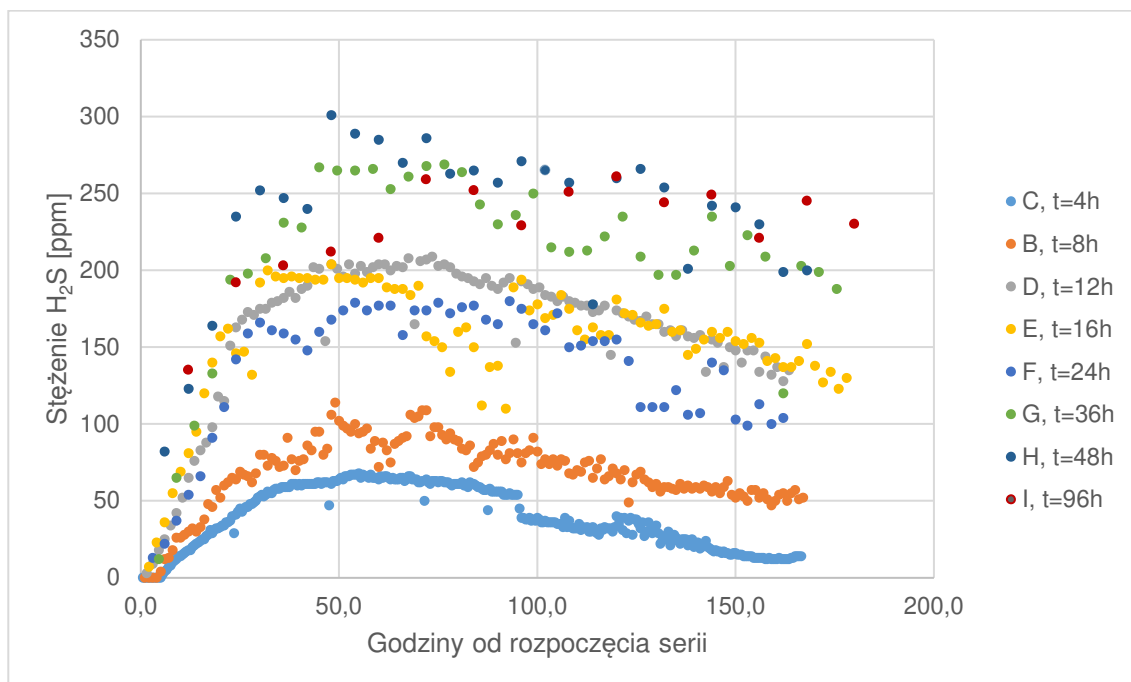
### 5.3 Wyniki badań stężenia siarkowodoru w powietrzu

Przykładowy wykres stężenia siarkowodoru w czasie badań serii D ( $t = 12$  h) przedstawiono na rys. 24.



Rys. 24 Stężenia siarkowodoru w powietrzu w serii D, t=12h

W serii D, pompa włączała się co 1,5 h. Każdy punkt na rys. 24 oznacza maksymalne stężenie zmierzone w danym cyklu pracy stanowiska (dokładniej maksymalne stężenie zmierzone w fazie II – przerwa między pracą pompy, a włączeniem dmuchawy). Stężenia systematycznie zwiększały się w pierwszym i drugim dniu badań. Następnie zaobserwowane wartości stabilizowały się w okolicy poziomu 200 ppm, by po ok. 80 godzinach od rozpoczęcia serii powoli się zmniejszać. Na rys. 25 przedstawiono wszystkie wyniki pomiarów stężenia siarkowodoru uzyskane w etapie I badań.



Rys. 25 Stężenia H<sub>2</sub>S w kolejnych cyklach pracy stanowiska, dla wszystkich serii w etapie I badań

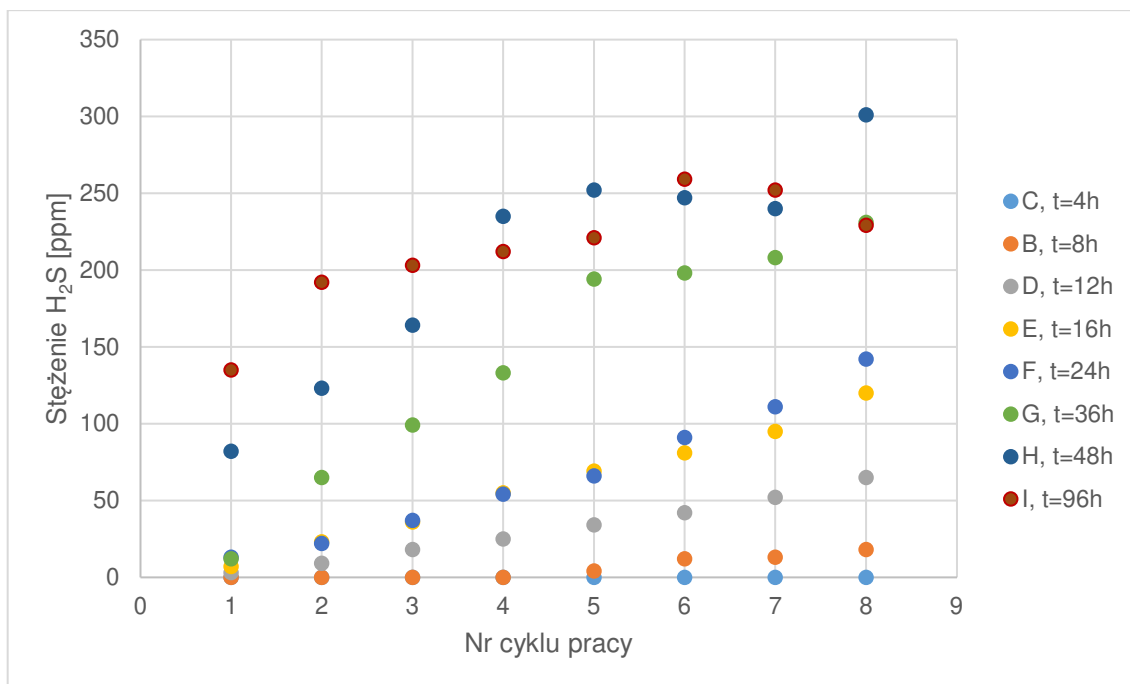
Na rys. 25 można zaobserwować znaczące różnice stężeń siarkowodoru pomiędzy seriami. Wyróżniają się trzy strefy wyników:

- seria B, t = 8 h i C, t = 4 h, oznaczone kolorem pomarańczowym i niebieskim – wyniki są w ogólności poniżej 100 ppm
- seria D t = 12 h, E t = 16 h, i F t = 24 h, oznaczone odpowiednio kolorami szarym, żółtym i ciemnoniebieskim – wyniki znajdują się w strefie 100-200 ppm
- seria G t = 36 h, H t = 48 h, I t = 96 h, oznaczone odpowiednio kolorami zielonym, granatowym i ciemnoczerwonym – wyniki znajdują się w strefie 200-300 ppm

Rys. 25 ukazuje zmienność stężeń w zależności od czasu trwania przerwy między cyklami pracy stanowiska, a tym samym czasu zatrzymania ścieków w rurociągu tłocznym. Tendencja jest rosnąca, generalnie im dłuższy czas, tym wyższe stężenia. Z drugiej strony różnice między stężeniami siarkowodoru nie są proporcjonalne do czasu, a wykres dla czasu 12 h znajduje się wyżej niż dla czasu 24 h. Powodem zmienności stężeń mogą być różnice w składzie i właściwościach ścieków, w szczególności pH, które decyduje o tym jaka część siarki (II) znajduje się w formie niezjonizowanej i może być uwolniona do powietrza (w dalszej części rozprawy zostanie omówiony ten wpływ). Pod koniec serii F zaobserwowano znaczne ilości błony biologicznej w próbce. Wskazuje to na fakt, że w czasie tej serii dochodziło do przemian w strukturze biofilmu, co może mieć wpływ na wyniki stężenia siarkowodoru.

Z praktycznego punktu widzenia najistotniejsze różnice dotyczą pierwszych 8 załączeń pompy. Odpowiadają one pierwszemu badaniu czasowi zatrzymania i bazują na surowych ściekach. Na rys. 26 przedstawiono stężenia siarkowodoru w pierwszych 8 załączeniach dla wszystkich serii etapu I badań.





Rys. 26 Stężenia H<sub>2</sub>S w pierwszych 8 cyklach pracy stanowiska dla wszystkich serii etapu I badań

Dla lepszego zobrazowania, wyniki przedstawiono także w tabeli 8, wykorzystując oznaczenia kolorystyczne. Kolor niebieski oznacza niskie stężenia siarkowodoru, biały – umiarkowane, natomiast czerwony - wysokie.

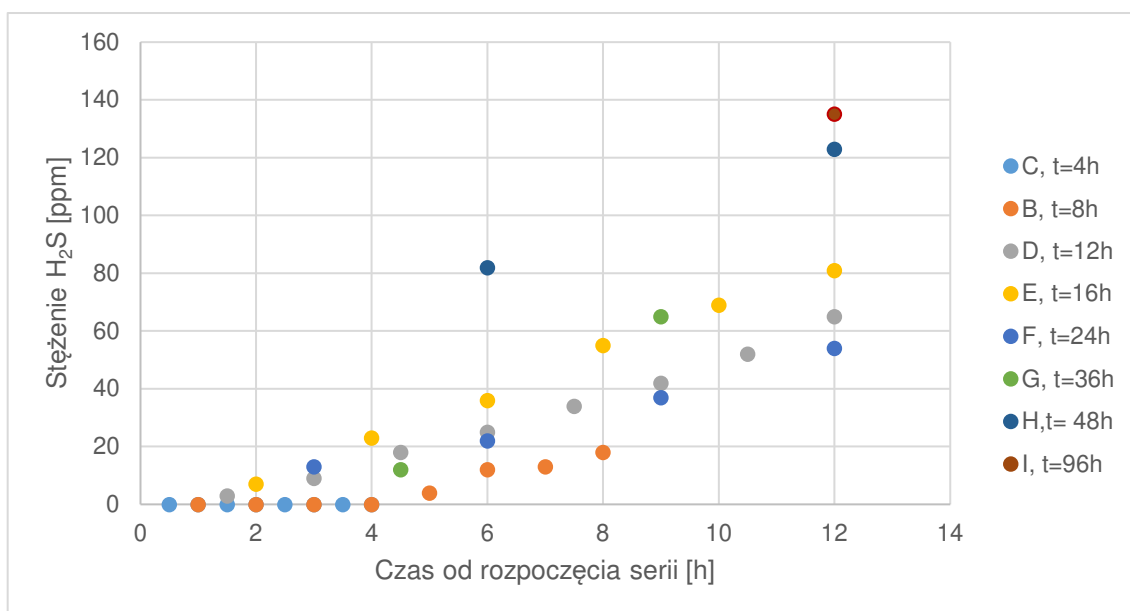
Tabela 8 Stężenia H<sub>2</sub>S w pierwszych 8 cyklach pracy stanowiska w badaniach etapu I badań

Nr cyklu pracy	C, t=4h	B, t=8h	D, t=12h	E, t=16h	F, t=24h	G, t=36h	H, t=48h	I, t=96h
1	0	0	3	7	13	12	82	135
2	0	0	9	23	22	65	123	192
3	0	0	18	36	37	99	164	203
4	0	0	25	55	54	133	235	212
5	0	4	34	69	66	194	252	221
6	0	12	42	81	91	198	247	259
7	0	13	52	95	111	208	240	252
8	0	18	65	120	142	231	301	229

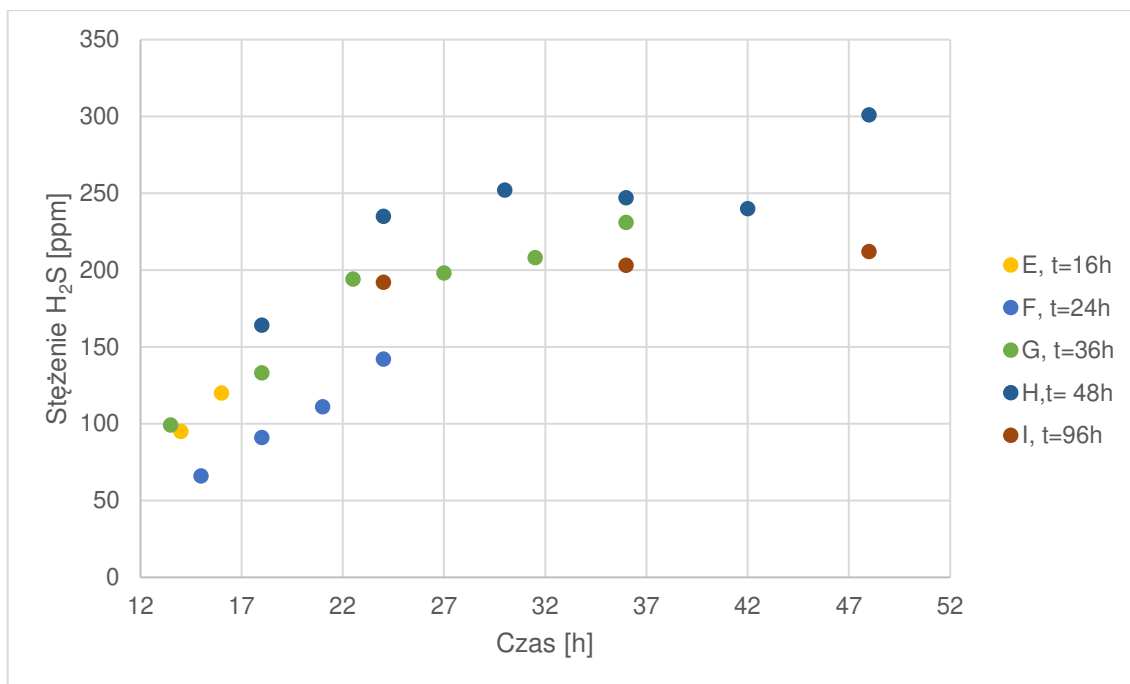
Na rys. 26 oraz w tabeli 8, można zaobserwować rosnącą tendencję stężenia siarkowodoru wraz z wydłużającymi się czasami zatrzymania. Jeszcze bardziej widoczna jest różnica między czasami 36, 48 i 96 h, a czasami od 4 do 24 h. Wartości dla serii F, o czasie 24 h

(ciemnoniebieskie punkty) są większe niż wartości dla serii D, o czasie 12 h, co nie było widoczne na rys. 25. W pierwszych ośmiu cyklach pracy wyniki dla tych serii są zgodne z przyjętą tezą – im dłuższy czas, tym większe wartości stężenia  $H_2S$ . Później, po ok. 30 h badań zaobserwowano większe wartości stężeń  $H_2S$  dla serii D niż F. Jednocześnie wartości dla serii E t = 16 h, w zasadzie pokrywają się z wartościami serii D, mimo różnicy 8 h czasu zatrzymania. W pierwszych czterech cyklach pracy widoczne są różnice w stężeniach dla serii G, H, I. Od piątego cyklu wartości są podobne, chociaż różnica w czasach zatrzymania jest między nimi znacząca. Największa zaobserwowana wartość w pierwszych 8 załączeniach wynosiła 301 ppm i wystąpiła w serii H t = 48 h. Była to jednocześnie największa zmierzona wartość stężenia  $H_2S$  w etapie I badań.

Przedstawione na rys. 26 wartości odpowiadają poszczególnym załączeniom, ale różnym czasom od rozpoczęcia danej serii, ponieważ w każdej serii czas trwania dokładniej przerwy między załączeniami pompy był różny. Na rys. 27 przedstawiono wartości stężenia siarkowodoru dla pierwszych ośmiu cykli pracy, podobnie jak na rys. 26, jednak rozróżniając czas w którym wystąpiła dana wartość od rozpoczęcia danej serii. Ze względu na lepszą czytelność, na rys. 27 umieszczono wartości dla pierwszych 12 h, a na rys. 28 dla pozostałych cykli aż do 96 h.



Rys. 27 Zależność stężenia siarkowodoru w pierwszych 8 załączeniach i czasu w jakim wystąpiła dana wartość, dla pierwszych 12 h badań



Rys. 28 Zależność stężenia siarkowodoru w pierwszych 8 załączeniach i czasu w jakim wystąpiła dana wartość, od 12 do 48h badań

Zgodnie z rys. 27 i rys. 28 czas przerwy pomiędzy cyklami pracy stanowiska miał znaczący wpływ na obserwowane wartości stężenia siarkowodoru. Serie o dłuższym czasie zatrzymania cechowały się dłuższymi czasami przerwy. Zwykle po tym samym czasie jaki upłynął od rozpoczęcia danej serii, obserwowano większe wartości dla serii o dłuższym czasie zatrzymania. Najbardziej widoczne jest to dla serii B, D i E (czasy 8, 12 i 16 h). Dla serii G, H, I (czasy 36, 48 i 96 h), rosnąca zależność stężeń H<sub>2</sub>S od czasu nie jest jasna. Punkty serii H (t = 48 h) znajdują się wyżej niż punkty serii G (t = 36 h), jednak stężenia w serii I o najdłuższym czasie zatrzymania nie są największe z obserwowanych serii.

#### 5.4 Wskaźniki emisji siarkowodoru

W czasie przedmuchu komory rozprężnej (zbiornika B) stężenie siarkowodoru w dalszym ciągu było mierzone. Komora była przedmuchiwana w taki sposób, że dopływ powietrza był w dolnej części, natomiast odpływ w górnej części zbiornika. W wyniku tego, siarkowódór był wydmuchiwany w kierunku sondy pomiarowej. Gdyby sonda umieszczona była w przewodzie odpływu powietrza możliwe byłoby ustalenie całkowitej ilości siarkowodoru jaka została wyemitowana do powietrza, poprzez całkowanie wykresu stężenia H<sub>2</sub>S w czasie przedmuchu, z uwzględnieniem natężenia przepływu powietrza. Ponieważ jednak pomiar odbywał się w zbiorniku, zmierzoną wielkość nazwano wskaźnikiem emisji siarkowodoru. Oddaje ona skalę ilości wyemitowanego gazu i pozwala porównać wartości

tego wskaźnika pomiędzy różnymi seriami pomiarowymi. Wskaźnik obliczono za pomocą następującego równania:

$$E_{H_2S} = \sum_{i=1}^{i=720} C_i \cdot t \cdot q \quad (17)$$

gdzie:

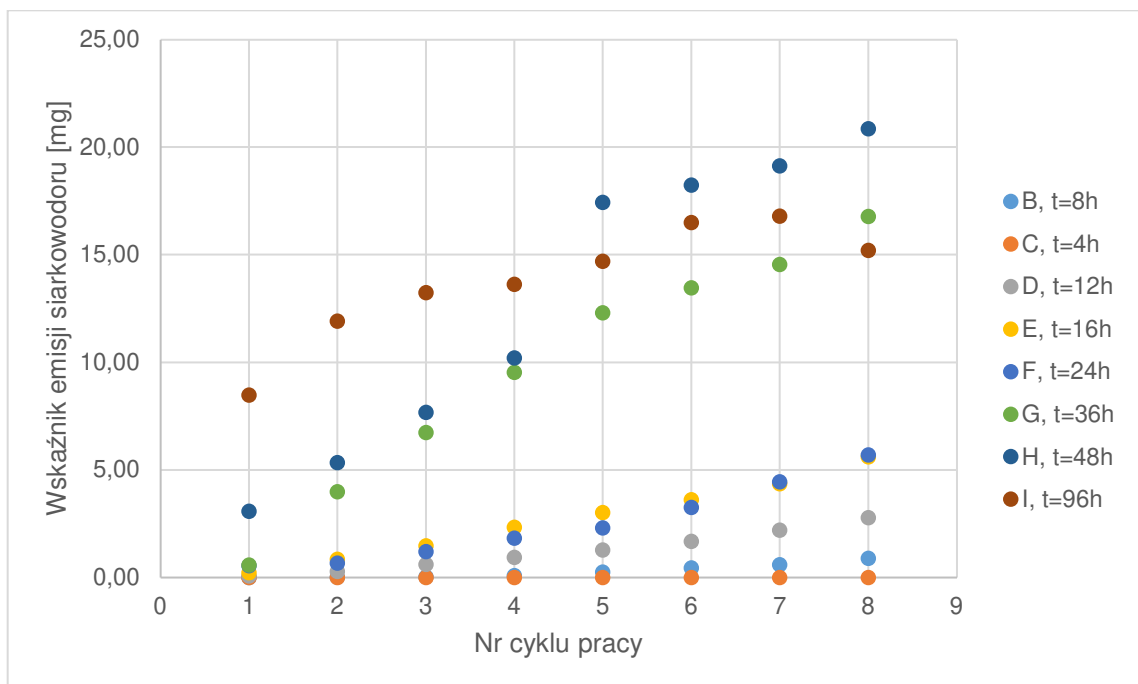
$E_{H_2S}$  – wskaźnik emisji siarkowodoru, mg

$C_i$  – stężenie siarkowodoru zmierzone w i-tej sekundzie przedmuchu komory, mg/dm<sup>3</sup>

$t$  – czas trwania pomiaru,  $t = 1s$

$q$  – natężenie przepływu powietrza,  $q = 0,167 \text{ dm}^3/s$

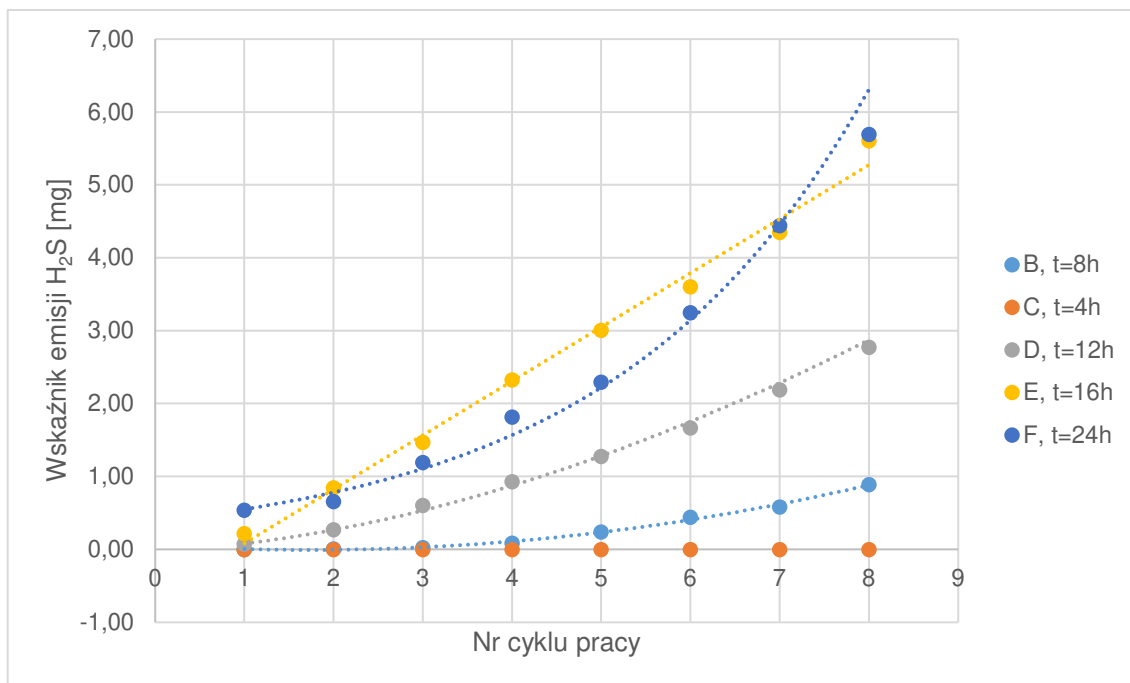
Na rys. 29 przedstawiono wartości wskaźnika emisji siarkowodoru w pierwszych 8 cyklach pracy stanowiska we wszystkich seriach badań.



Rys. 29 Wskaźniki emisji H<sub>2</sub>S w pierwszych 8 cyklach pracy, we wszystkich seriach etapu I badań

Wskaźniki emisji H<sub>2</sub>S układają się w podobne zależności jak stężenia siarkowodoru, co sugeruje wysoką korelację między maksymalnym zmierzonym stężeniem, a wskaźnikiem emisji. Im większe stężenie tym więcej powinno być gazu w komorze, a zatem wskaźnik emisji H<sub>2</sub>S powinien być większy. Współczynnik korelacji między stężeniami, a wskaźnikami emisji wynosi 0,978. Z drugiej strony zwraca uwagę fakt, że różnice wartości wskaźników emisji dla G,H,I, a pozostałymi, są wyraźnie większe niż na wykresie stężeń

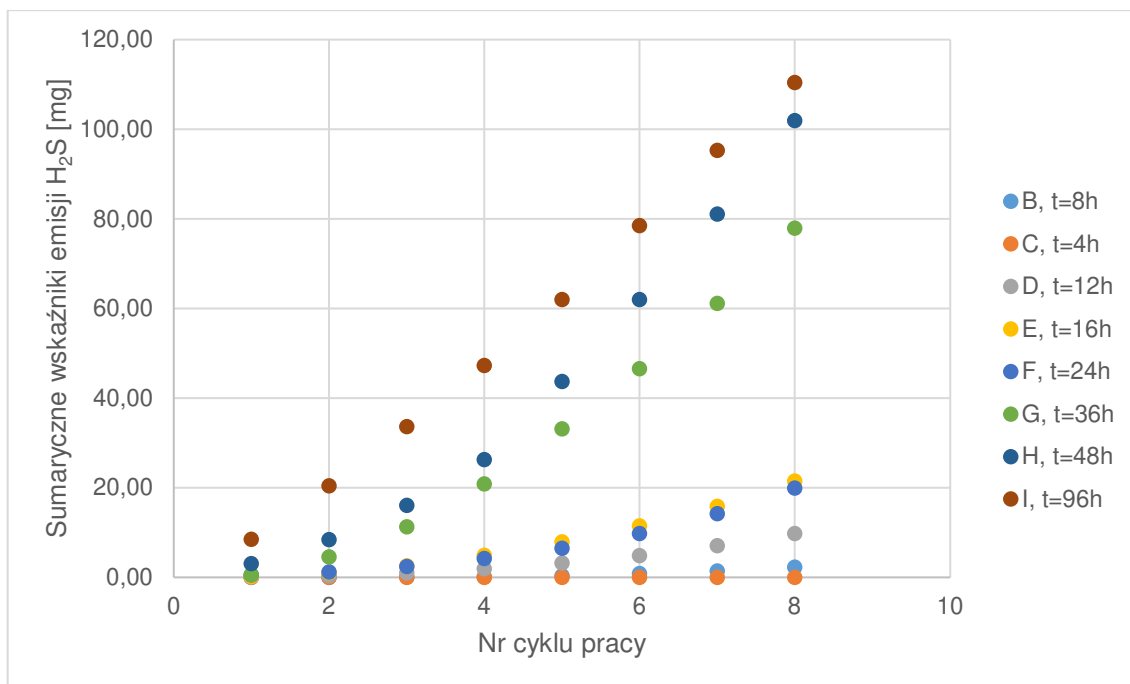
siarkowodoru. Porównując ósmy cykl pracy w seriach H i F ( $t = 48$  h oraz  $t = 24$  h) wartości wskaźników emisji są ok. 4 krotnie większe, podczas gdy stężenia były ok. 2 krotnie większe. Dla lepszej czytelności serie B–F umieszczono na osobnym rys. 30.



Rys. 30 Wskaźnik emisji siarkowodoru w pierwszych 8 cyklach pracy, w seriach B-F

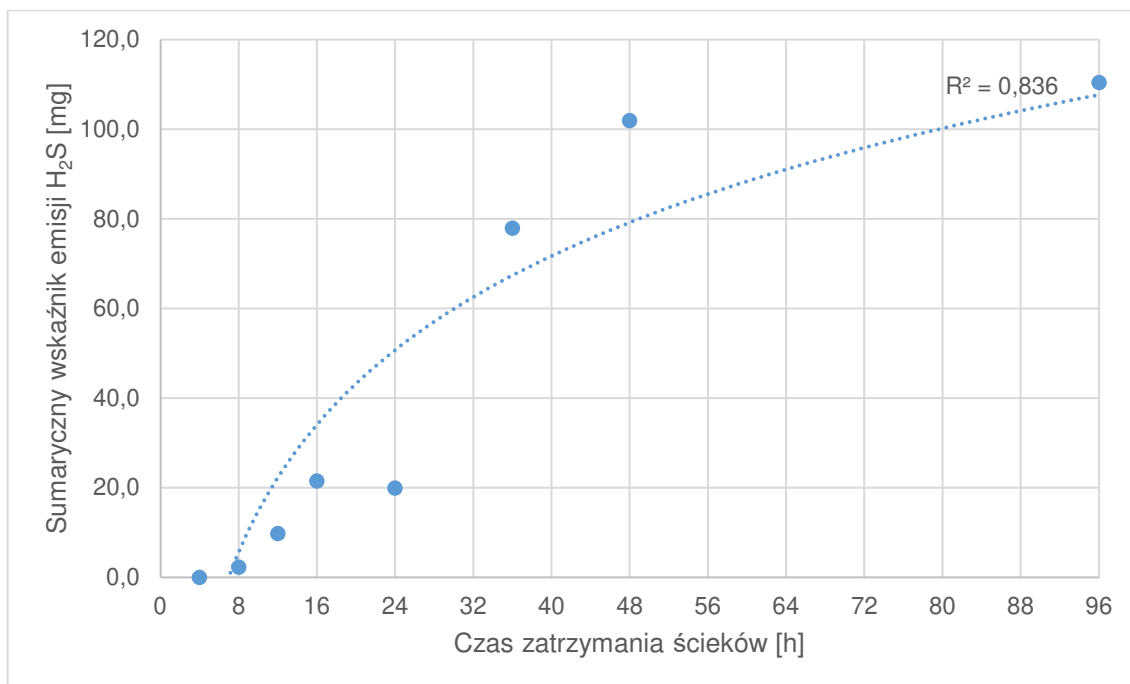
Na rys. 30 można zaobserwować, że wskaźniki emisji dla serii B, D, F układają się w kształt krzywej potęgowej, natomiast wskaźniki dla serii E tworzą prostą. Odległości między wskaźnikami emisji serii D (12 h) i F (24 h) są zbliżone z różnicami czasu zatrzymania między tymi seriami. W serii E (16 h) zaobserwowano podobne wartości wskaźników emisji jak dla serii F.

Oprócz wskaźników emisji obliczonych dla pierwszych 8 cykli pracy każdej serii, sprawdzono również całkowite ilości siarkowodoru wyemitowane od początku badania danej serii do ósmego cyklu. Wartości te reprezentowane są przez sumaryczne wskaźniki emisji rozumiane jako suma wskaźników emisji od początku serii do danego cyklu. Na rys. 31 przedstawiono sumaryczne wskaźniki emisji dla kolejnych załączeń od początku danej serii badań.



Rys. 31 Sumaryczne wskaźniki emisji H<sub>2</sub>S w kolejnych cyklach pracy, dla wszystkich serii etapu I badań

Na rys. 31 można zaobserwować, że w seriach G, H, I wyemitowano wyraźnie więcej siarkowodoru niż w seriach B-F. Jednocześnie na tym rysunku jest zachowana zależność – im dłuższy czas zatrzymania ścieków, tym większy sumaryczny wskaźnik emisji H<sub>2</sub>S. Chociaż proporcjonalność nie jest tutaj zachowana. Największe stężenia w ósmym cyklu pracy obserwowano w serii H (t = 48 h), natomiast najwięcej siarkowodoru wyemitowała jednak seria I (t = 96 h). Zależność sumarycznych wskaźników emisji w pierwszych ośmiu cyklach pracy od czasu zatrzymania ścieków została przedstawiona na rys. 32.



Rys. 32 Zależność sumarycznych wskaźników emisji w ósmym cyklu pracy i czasu zatrzymania ścieków

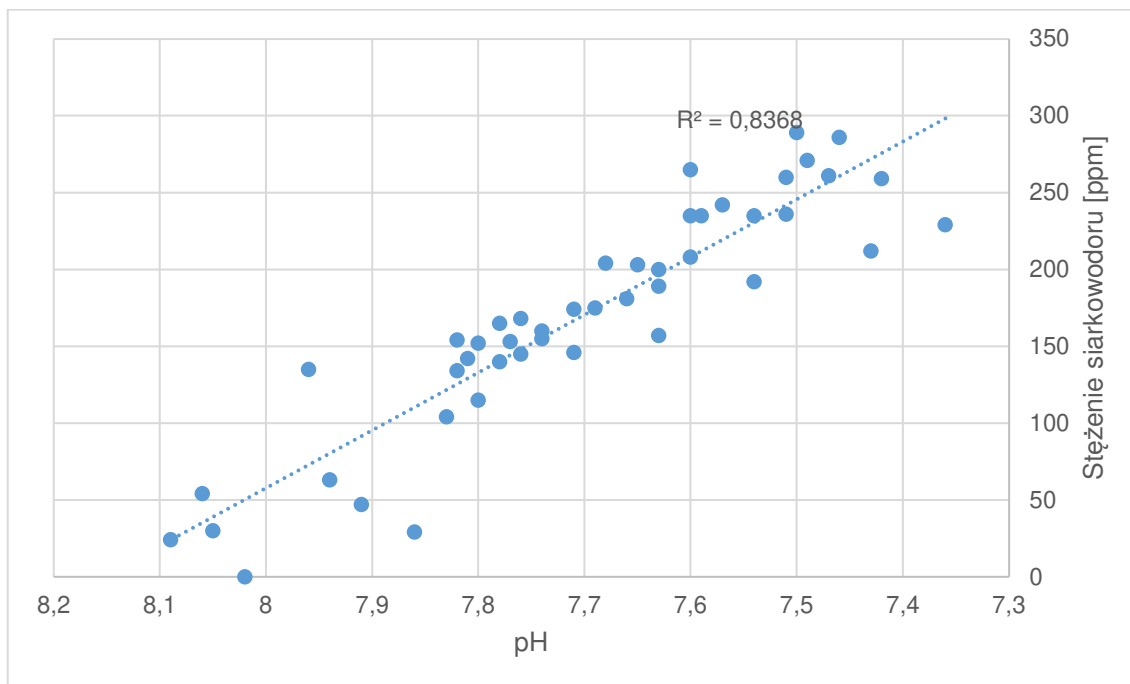
Zależność sumarycznych wskaźników emisji od czasu zatrzymania najlepiej opisuje funkcja logarytmiczna. Dla funkcji przedstawionej na rys. 32 współczynnik  $R^2$  wynosi ok. 0,84, a  $R = 0,92$ . Można jednak zauważyć, że ostatnia wartość dla czasu 96 h odstaje od typowo liniowej funkcji. Ponieważ tylko jeden punkt wyraźnie odstaje od tendencji, ta zależność została sprawdzona w dalszych etapach badań. Można przypuszczać, że w przypadku omawianego eksperymentu, do czasu 48 h zależność jest liniowa, natomiast po zwiększeniu tego czasu, przyrosty sumarycznych wskaźników emisji H<sub>2</sub>S są mniejsze i układają się w kształt funkcji logarytmicznej lub potęgowej.

Przedstawiona analiza wyników stężenia siarkowodoru oraz wskaźników emisji wskazuje na ogólną zależność tych parametrów od czasu zatrzymania ścieków w układzie. Zwykle nie obserwowano jednak prostej proporcjonalności. Jak wykazano w części teoretycznej pracy, na wielkość produkcji siarkowodoru przez biofilm ma wpływ wiele parametrów. Z kolei na wielkość emisji siarkowodoru ze ścieków do powietrza kluczowe znaczenie ma pH ścieków oraz zaburzenia przepływu, które sprzyjają odgazowaniu H<sub>2</sub>S.

## 5.5 Wpływ właściwości ścieków na stężenia i wskaźniki emisji siarkowodoru

Na wartości stężenia siarkowodoru w powietrzu znaczący wpływ powinno mieć pH ścieków. Teoretycznie jeżeli ścieki mają taką samą zawartość siarczków i rozprężają się w ten sam sposób w komorze, to ścieki o niższym pH powinny wyemitować więcej H<sub>2</sub>S.

Zależność zaobserwowanego stężenia siarkowodoru od pH w całym okresie badań, we wszystkich seriach przedstawiono na rys. 33.



Rys. 33 Zależność pH i stężenia siarkowodoru dla wszystkich zmierzonych par wyników w etapie I badań

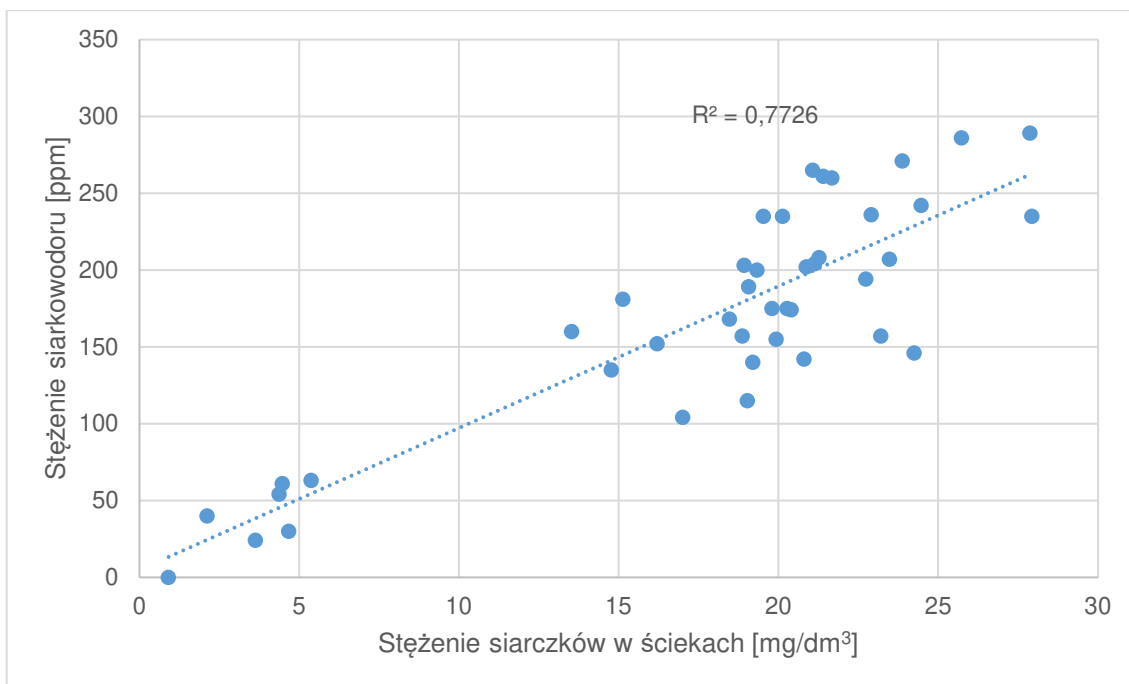
Współczynnik korelacji Pearsona zależności przedstawionej na rys. 33 wynosi 0,92. Potwierdza to wyraźną relację pH i stężenia siarkowodoru w powietrzu. Z tego względu sprawdzono, czy obniżenie pH może być zależne od czasu zatrzymania ścieków. Wskazywałoby to na relację:

dłuższy czas → większy spadek pH → wyższe stężenie siarkowodoru

Zależność ta została dokładniej omówiona w pkt 8.1.

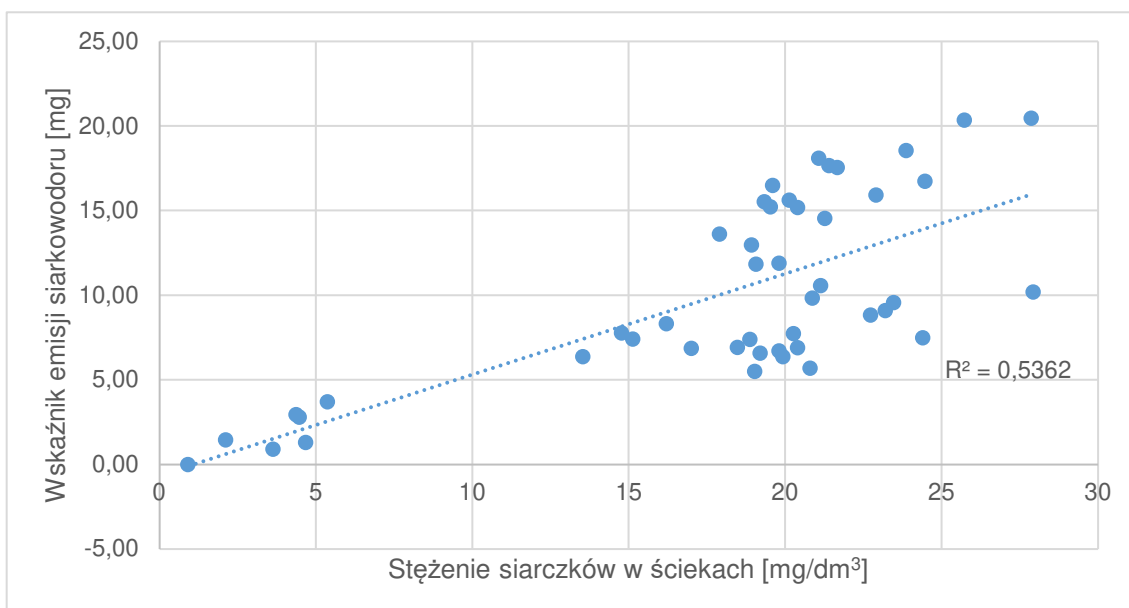
Ponieważ ścieki rozprężyły się dokładnie w takich samych warunkach, zmierzona ilość  $H_2S$  w powietrzu powinna zależeć od pH oraz stężenia siarczków zgodnie z prawem Henry'ego omówionym w punkcie 2.8. Zależność pH i stężenia siarkowodoru przedstawiono na rys. 33. Poniżej, na rys. 34 przedstawiono zależność stężenia siarczków w ściekach i siarkowodoru w powietrzu.





Rys. 34 Zależność stężenia siarczków w ściekach i stężenia siarkowodoru w powietrzu

Współczynnik korelacji zależności stężenia siarczków i stężenia  $H_2S$  wynosi 0,88, co wskazuje na silną zależność tych parametrów. Mimo wszystko, na rys. 34 można zaobserwować spore rozrzuty wyników wokół tendencji liniowej, szczególnie dla wyższych wartości stężenia siarczków w ściekach. Dla zależności stężenia siarczków i wskaźników emisji (rys. 35) uzyskano  $R^2$  równe 0,54, czyli wyraźnie mniej niż dla zależności stężenia siarczków i stężenia siarkowodoru w powietrzu (0,77).



Rys. 35 Zależność wskaźników emisji siarkowodoru od stężenia siarczków w ściekach

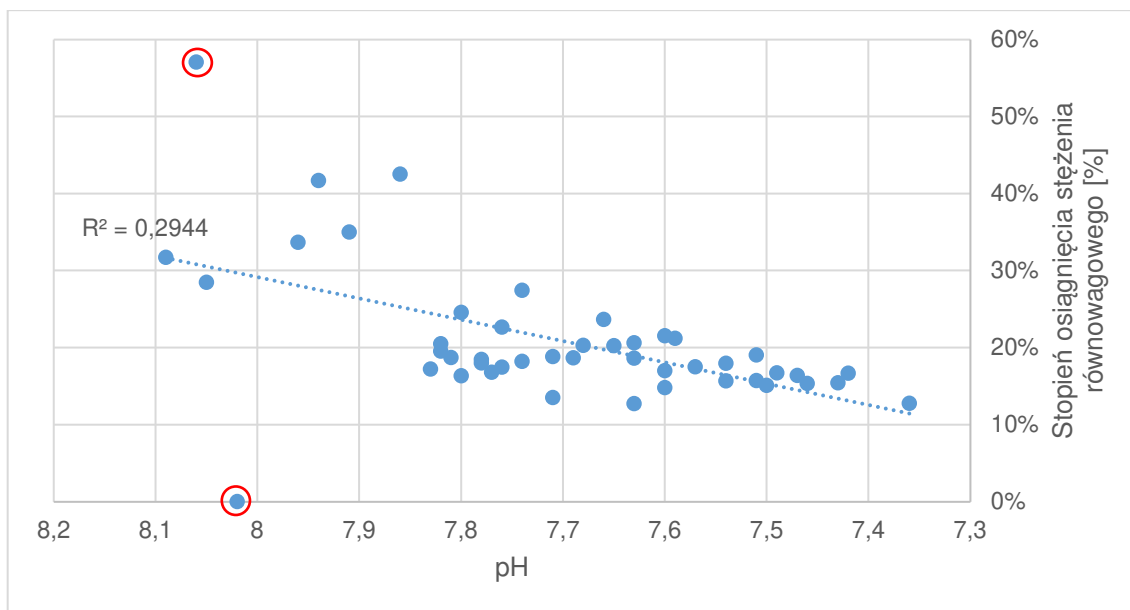
## 5.6 Stężenia równowagowe

Równowaga pomiędzy stężeniem siarkowodoru rozpuszczonego w ściekach, a stężeniem  $H_2S$  w powietrzu opisywana jest równaniem Henry'ego (opisanym w pkt 2.8). Za pomocą równania van't Hoffa (8) obliczono stałe  $H$  dla temperatur jakie wystąpiły w czasie badań. Zmierzone w badaniach stężenia siarczków w ściekach odpowiadają sumie  $H_2S$ ,  $HS^-$  oraz  $S^{2-}$ , podczas gdy do powietrza może się ulotnić tylko niezjonizowany siarkowódór. Zatem do obliczenia wartości stężenia równowagowego konieczne jest skorygowanie wartości stężenia siarczków do udziału  $H_2S$  wynikającego z pH ścieków. Wyznaczając stężenia równowagowe siarkowodoru w powietrzu trzeba więc wziąć pod uwagę: stężenie siarczków w ściekach, temperaturę oraz pH ścieków. Znając wartość stężenia równowagowego obliczono stosunek zmierzonego stężenia w komorze rozprężnej do stężenia równowagowego. Przykładowe wyniki obliczeń dla serii D, przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Wyniki obliczeń stosunku stężenia  $H_2S$  do stężenia równowagowego

Data poboru próby	pH	Stężenie siarczków w ściekach [mg/dm <sup>3</sup> ]	Temperatura [°C]	Stężenie $H_2S$ [ppm]	Stężenie równowagowe [ppm]	Stożenie osiągnięcia stężenia równowagowego
9 03 2022	7,80	19,03	20,3	115	685	<b>17%</b>
10 03 2022	7,82	20,87	20,8	154	729	<b>21%</b>
11 03 2022	7,78	23,47	20,7	165	888	<b>19%</b>
12 03 2022	7,77	22,73	21,2	153	893	<b>17%</b>
13 03 2022	7,76	20,27	21,2	145	813	<b>18%</b>
14 03 2022	7,82	18,87	21,2	134	672	<b>20%</b>
15 03 2022	7,96	14,77	21,1	135	393	<b>34%</b>

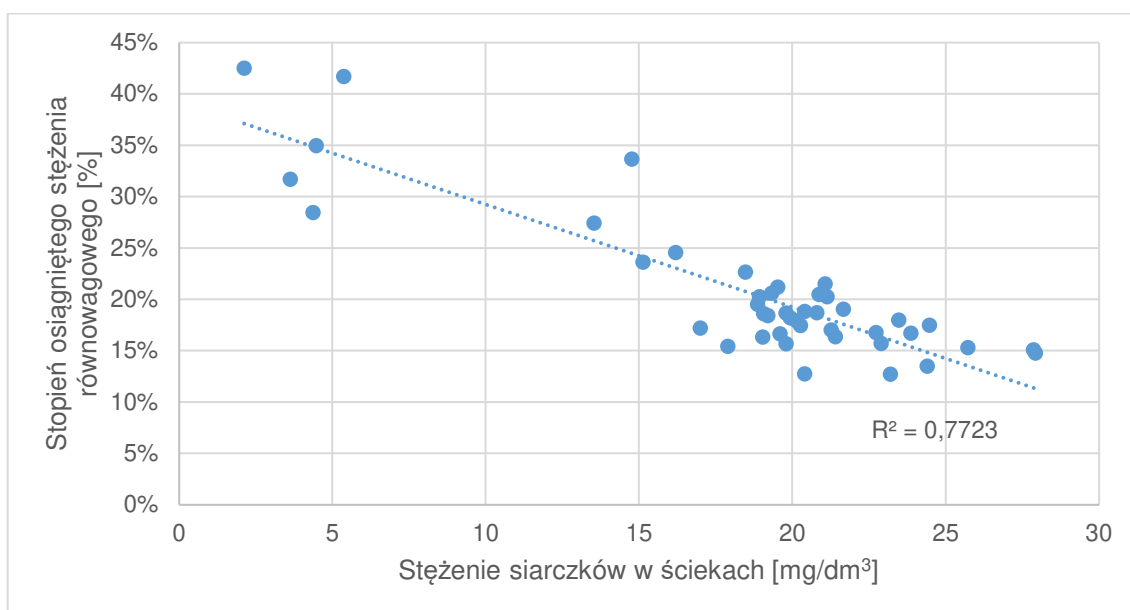
Dostrzeżono możliwą zależność, że im niższa wartość pH, a tym samym wyższe stężenie równowagowe, tym mniejszy stopień tej równowagi udało się osiągnąć. Zależność pH od stopnia osiągniętego stężenia równowagowego przedstawiono na rys. 36.



Rys. 36 Zależność pH i stopnia osiągnięcia stężenia równowagowego

Po odrzuceniu dwóch skrajnych, wyraźnie odstających od tendencji wyników (zaznaczonych na czerwono na rys. 36), współczynnik  $R^2$  wynosi 0,46. Współczynnik korelacji tej zależności wynosi 0,68.

Drugą obserwacją związaną ze stężeniami równowagowymi, była zależność stopnia osiągnięcia tego stężenia od oznaczonej wartości stężenia siarczków w ściekach. Podobnie jak dla rys. 36, również usunięto te same dwie skrajne wartości. Zależność stężenia siarczków i stopnia osiągnięcia stężenia równowagowego przedstawiono na rys. 37.



Rys. 37 Zależność stężenia siarczków w ściekach i stopnia osiągnięcia stężenia równowagowego

W przypadku zależności przedstawionej na rys. 37, współczynnik R przyjmuje wartość 0,88. Dla najniższych wartości stężenia siarczków uzyskano od 28% do 43% stężenia równowagowego. Dla większych wartości stężeń uzyskano od 13% do 34% stężenia równowagowego.

Z analizy stężeń równowagowych i obserwowanych stężeń siarkowodoru, wynika, że obniżenie pH oraz wzrost stężenia siarczków w ściekach powoduje, że zwykle stężenia siarkowodoru również są większe, ale jednocześnie oddalają się od obliczonego stężenia równowagowego. Sugeruje to, że teoretycznie, w innych warunkach rozprężania ścieków, możliwe byłoby wystąpienie znacznie większych stężeń siarkowodoru w powietrzu, bliższych stężeniu równowagowemu.

## **5.7 Podsumowanie wyników uzyskanych w etapie I badań**

W przeprowadzonym eksperymencie nie udało się uniknąć zmienności parametrów ścieków. Jednak współczynniki zmienności kluczowych właściwości ścieków (pH i ChZT) przyjęły wartości, znacznie mniejsze niż dla ścieków w warunkach rzeczywistych. Wykorzystanie ścieków wstępnie oczyszczonych pozwoliło z jednej strony wykonać badania na typowych ściekach, jednocześnie w znaczącym stopniu ograniczyć ich zmienność.

Zależność obniżenia pH od czasu zatrzymania przybrała kształt logarytmiczny ze współczynnikiem korelacji równym 0,76. Biorąc pod uwagę przemiany zachodzące podczas procesu rozkładu związków organicznych, zależność ta może mieć charakter odwróconej paraboli, tj. dynamiczne obniżenie pH wraz z wydłużaniem czasu zatrzymania do pewnego poziomu, a następnie wzrost pH spowodowany rozkładem kwasów organicznych. Tego typu zależność obserwowano w czasie badań ścieków przez 7 dni, przy przetłaczaniu ścieków wielokrotnie przez reaktor.

Ilość siarczanów w ściekach przez cały okres badań była wystarczająca, aby uznać, że nie miała wpływu na dynamikę procesów tworzenia siarkowodoru.

W przedstawionych badaniach stężenia siarkowodoru w powietrzu zaobserwowano widoczny związek z czasem zatrzymania, co najlepiej przedstawia tabela 8. W ogólności im dłuższy czas, tym większe stężenia obserwowano. Zależność stężenia H<sub>2</sub>S od czasu była szczególnie widoczna kiedy analizowano stężenia H<sub>2</sub>S w pierwszych ośmiu cyklach pracy, które odpowiadały jednemu pełnemu czasowi zatrzymania ścieków.

Zawracanie ścieków pozwoliło uzyskać wiele wyników, co umożliwiło sprawdzenie zależności pomiędzy pH i stężeniem siarczków, a obserwowanym stężeniem H<sub>2</sub>S w powietrzu. Z drugiej strony, z praktycznego punktu widzenia najistotniejsze są wyniki

uzyskane w pierwszym badanym czasie zatrzymania w każdej serii. W tym przypadku największą wartość współczynnika korelacji uzyskano analizując sumaryczne wskaźniki emisji H<sub>2</sub>S, która zawiera informację o całkowitej ilości wyemitowanego do powietrza H<sub>2</sub>S w pierwszych 8 cyklach pracy. Dla czasów od 4 do 48 h uzyskano współczynnik korelacji bardzo bliski 1 (0,97), natomiast uwzględniając wszystkie wyniki, że zależność ta ma kształt logarytmiczny, ponieważ wskaźniki emisji H<sub>2</sub>S uzyskane dla czasu 96 h, były podobne do tych uzyskanych w serii o czasie 48 h (rys. 32).

Stężenia tlenu mierzone w trakcie badań nie przekraczały 0,1 mg/dm<sup>3</sup>, a zwykle były bliskie 0. Oznacza to, że zgodnie z literaturą, ilość tlenu była zbyt mała aby powodować utlenianie powstających w ściekach siarczków. Obserwacja ta powtarzała się w kolejnych etapach badań.

## 6. Analiza wyników – etap II badań

Celem etapu II było powtórzenie czterech serii badań. W zamierzeniu etap ten miał pokazać, w jakim stopniu wyniki są powtarzalne, a także sprawdzenie jakie stężenia siarczków w ściekach zostaną uzyskane dla serii o czasie zatrzymania 8h. Serie etapu II, prowadzone były w okresie letnim, a temperatury w pomieszczeniu laboratoryjnym wynosiły ok.  $26 \pm 2^\circ\text{C}$ . Wpłynęło to na wzrost temperatury ścieków w czasie badań, w porównaniu do etapu I (średnia temperatura  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ ), a w konsekwencji na przemiany biochemiczne ścieków.

### 6.1 Wyniki badań ścieków surowych

Tabela 10 przedstawia wyniki badań ścieków surowych podawanych do stanowiska w etapie II badań.

Tabela 10 Wyniki badań ścieków surowych podawanych do stanowiska w etapie II.

Seria	Czas zatrzymania [h]	pH	ChZT [mg/dm <sup>3</sup> ]	Stężenie siarczanów [mg/dm <sup>3</sup> ]	Stężenie siarczków [mg/dm <sup>3</sup> ]	Stężenie zawiesiny ogólnej [mg/dm <sup>3</sup> ]
J	8	7,83	424	150/67*	0,16	210
K	16	7,97	661	155*	0,76	314
M	12	7,74	460	149**/109*	0,99	-
średnia		7,85	515	151/110	0,63	262
odchylenie standardowe		0,12	128	0,58/44	0,43	160
współczynnik zmienności		1%	25%	0%/40%	68%	61%

\* wyniki uzyskane inną metodyką niż w etapie I badań – turbidymetryczną

\*\* wynik uzyskany metodą grawimetryczną

W etapie II stężenie siarczanów oznaczano inną metodą niż w etapie I badań, co wynikało z wycofania testów stosowanych do tej metody, przez producenta. Szczegóły nowej metodyki opisano w pkt 4.5. Oznaczenie zawartości siarczanów w ściekach surowych wykonano jeszcze poprzednią metodą (fotometryczną) dla sprawdzenia. Efekt był zaskakujący, ponieważ dla serii J wynik oznaczenia wykonany według nowej metodyki (turbidymetryczna) był ponad dwukrotnie mniejszy. Dodatkowo oznaczenie ścieków surowych dla serii M metodą grawimetryczną opisaną w normie PN-ISO 9280:2002. Wynik uzyskany metodą grawimetryczną wynosił 149 mg/dm<sup>3</sup> podczas gdy metodą turbidymetryczną – 109 mg/dm<sup>3</sup>. Wydaje się więc, że wyniki uzyskane tą metodą są mniejsze w porównaniu do wspomnianych

dwóch innych metod. Stężenia siarczanów w ściekach nie mają znaczenia dla szybkości powstawania siarkowodoru o ile nie jest ich mniej niż ok 5–20 mg/dm<sup>3</sup>. We wszystkich badaniach ścieków do tej pory wyniki znacznie przekraczały ten zakres. Mimo rozbieżnych wyników uzyskanych różnymi metodami, można przyjąć założenie, że w tych seriach badań również siarczanów jest wystarczająca ilość, aby ich wpływ można było pominąć.

Właściwości ścieków surowych w etapie II badań są podobne jak w etapie I. Warto jedynie zwrócić uwagę na wysoką wartość ChZT w serii K – 661 mg/dm<sup>3</sup>, największą w omawianych seriach. pH ponownie zmieniało się w niewielkim zakresie, a odchylenie standardowe pH wynosiło dokładnie tyle ile w etapie I badań, czyli 0,12.

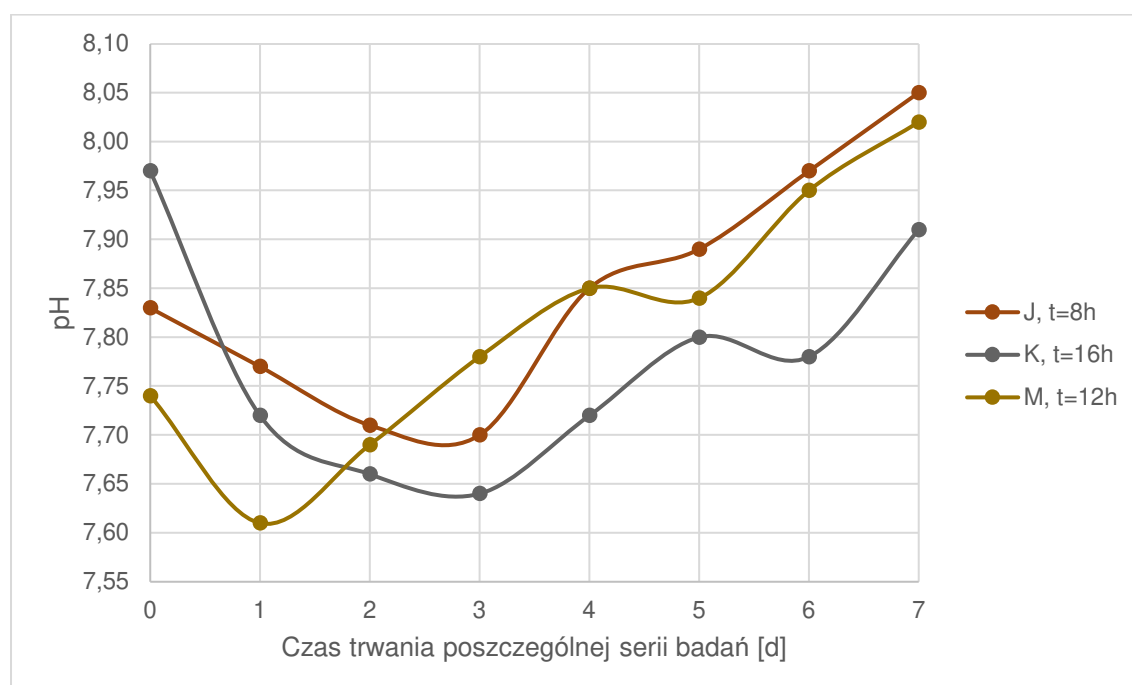
Eksperyment w etapie II badań, prowadzony był analogicznie do etapu I. Każda seria trwała 7 pełnych dób. Próbka 0 oznacza ścieki surowe, natomiast kolejne nr próbek – pełne doby, po których były pobierane.

## 6.2 Zmiana właściwości ścieków

Poniżej zostanie omówione jak zmieniały się właściwości ścieków w etapie II badań.

### 1.pH

Na rys. 38 przedstawiono zmianę pH w czasie badań serii J, K, M w etapie II badań.



Rys. 38 Zmiana pH w czasie eksperymentów w etapie II badań

Zmiana pH przebiegała podobnie jak w poprzednim etapie, tj. miała kształt podobny do paraboli. Od tej zasady nieco odbiegała seria M, ponieważ po obniżeniu pH w pierwszym dniu o 0,15, później następował wzrost pH aż do wartości 8,02.

## 2. ChZT

Na rys. 39 przedstawiono zmianę ChZT w trakcie badań w etapie II.



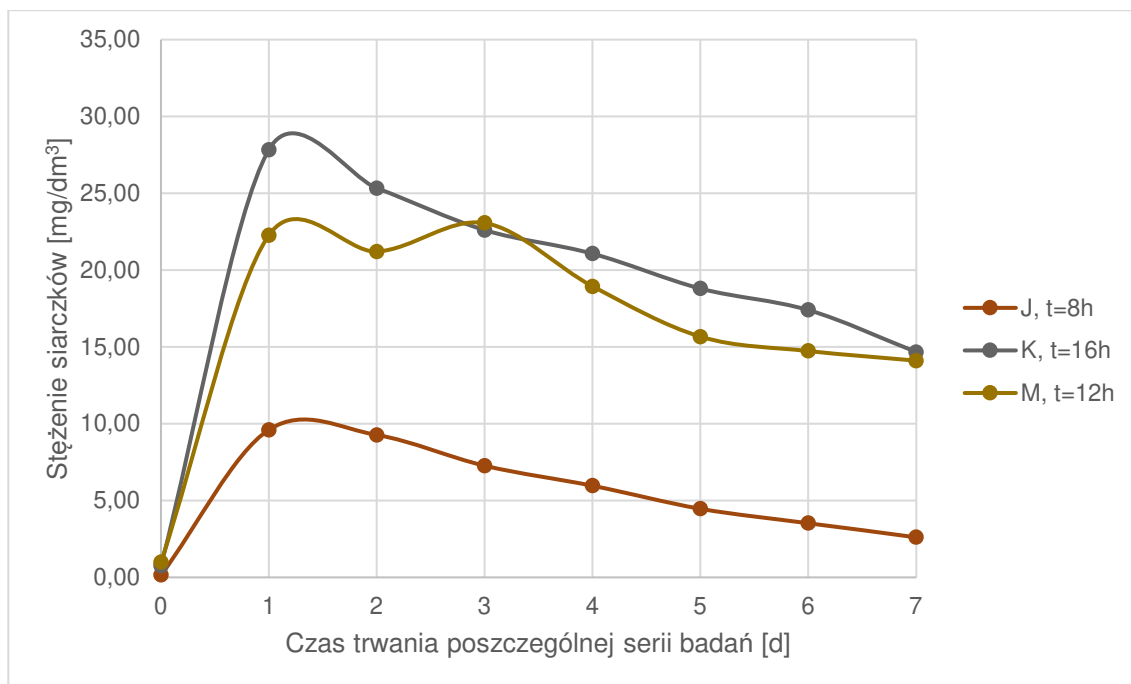
Rys. 39 Zmiana ChZT w czasie badań serii etapu II badań

Na rys. 39 przedstawiono zmiany wartości ChZT w czasie badań. Stwierdzono, że w pierwszym dniu nastąpiło obniżenie ChZT od 47 do 57%. W kolejnych dniach badań nadal następowało obniżenie wartości ChZT.

## 3. Stężenie siarczków

Na rys. 40 przedstawiono zmianę stężenia siarczków w czasie badań serii J, K, M.



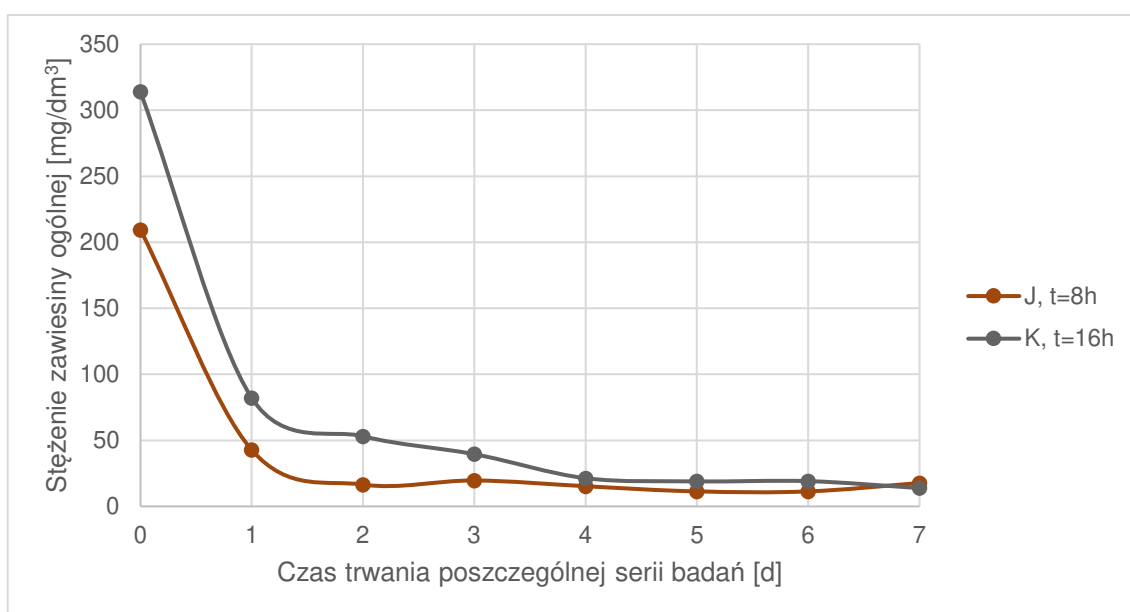


Rys. 40 Zmiana stężenia siarczków w ściekach w czasie badań etapu II

Zmiana stężenia siarczków w czasie badań wykazuje podobną tendencję do serii etapu I. Jednak można zauważyć, że po osiągnięciu maksymalnej wartości następuje dosyć zdecydowany, systematyczny spadek w kolejnych dniach. W poprzednim etapie, wartości stężenia siarczków po osiągnięciu maksimum stabilizowały się lub nieznacznie obniżały.

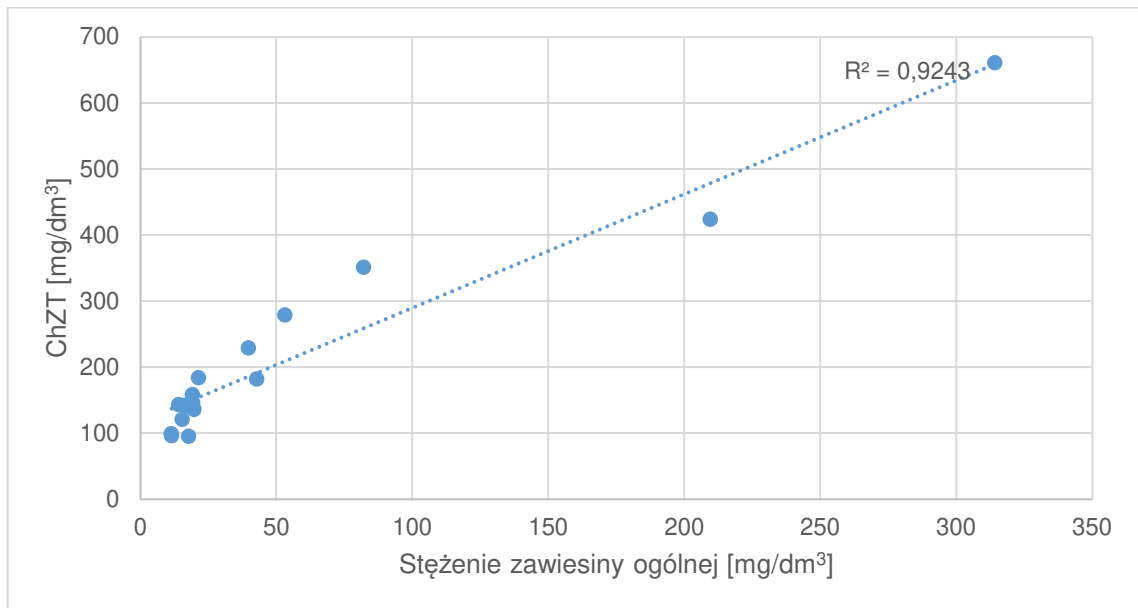
#### 4. Stężenie zawiesiny ogólnej

Na rys. 41 przedstawiono zmianę stężenia zawiesiny ogólnej w trakcie badań.



Rys. 41 Zmiana stężenia zawiesiny w trakcie badań serii J, K

Na rys. 42 przedstawiono zależność ChZT i stężenia zawiesiny, by podobnie jak w etapie I, sprawdzić korelację tych dwóch parametrów.

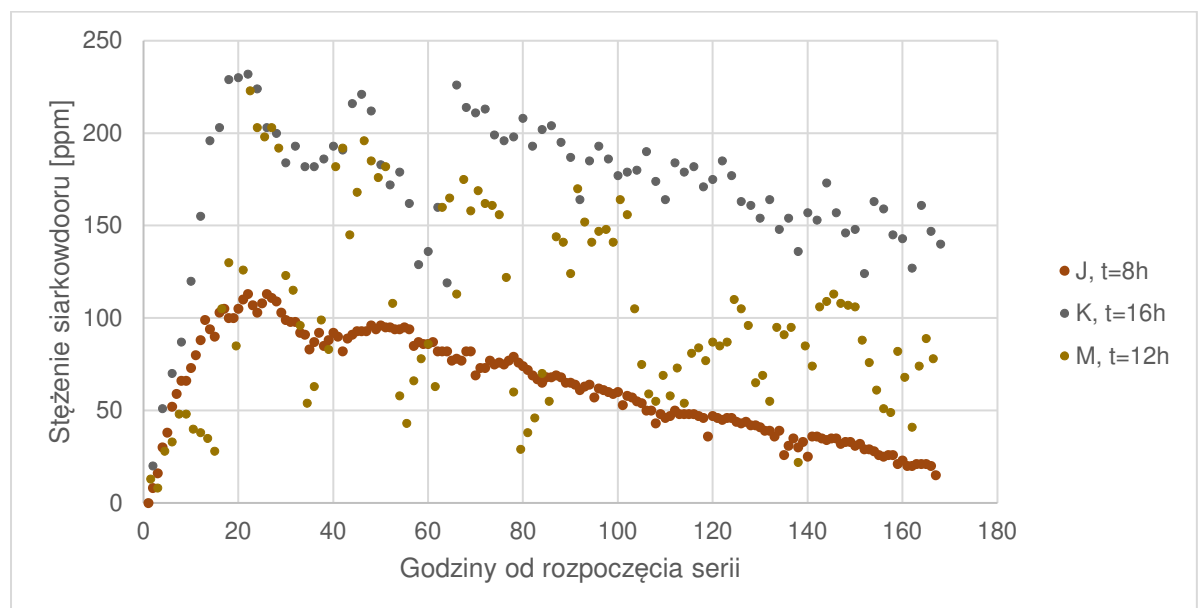


Rys. 42 Zależność ChZT i stężenia zawiesiny w etapie II

Dla zależności przedstawionej na rys. 42, uzyskano współczynnik korelacji na poziomie 0,96, w porównaniu do 0,92 w etapie I badań.

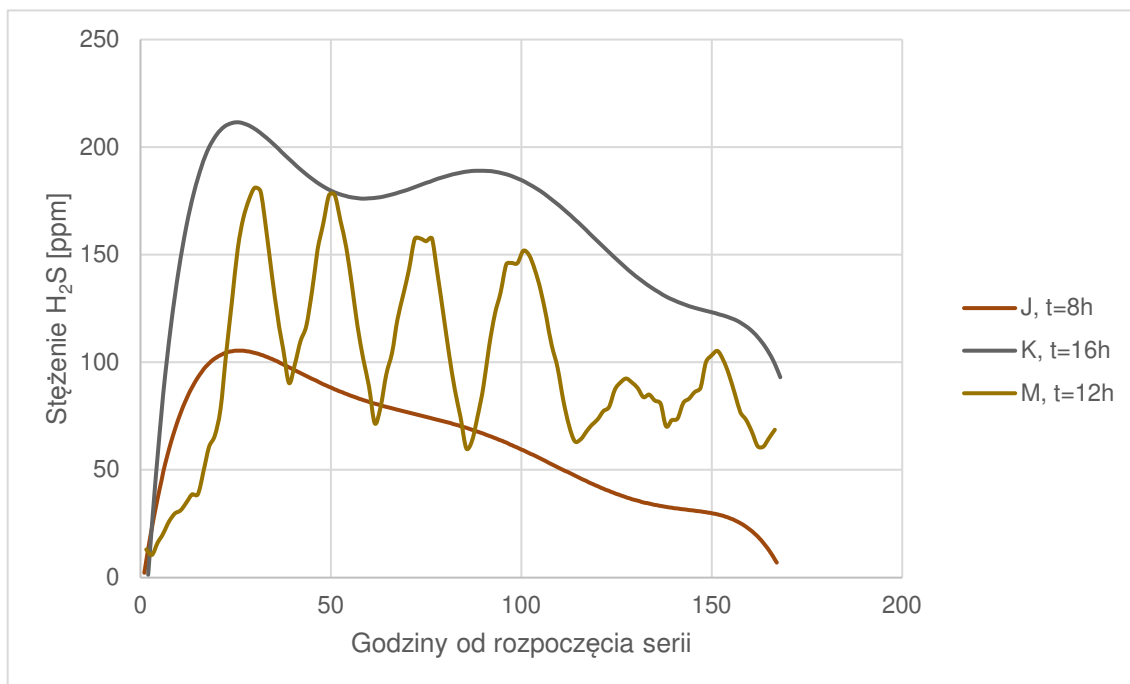
### 6.3 Wyniki badań stężenia siarkowodoru w powietrzu

Na rys. 43 przedstawiono wyniki badań stężenia siarkowodoru w powietrzu, dla serii J, K, M badanych w etapie II.



Rys. 43 Stężenia siarkowodoru w powietrzu w badaniach etapu II

Dla lepszej czytelności wykresu przedstawionego na rys. 43, przez wyniki pomiarów przeprowadzono wielomianowe funkcje, które w jak najlepszym stopniu odzwierciedlają uzyskane wyniki. Dla serii M, nie było możliwe znalezienie takiej funkcji, więc zdecydowano się na wykorzystanie średniej kroczącej z 7 poprzedzających wyników. Rezultaty przedstawiono na rys. 44.

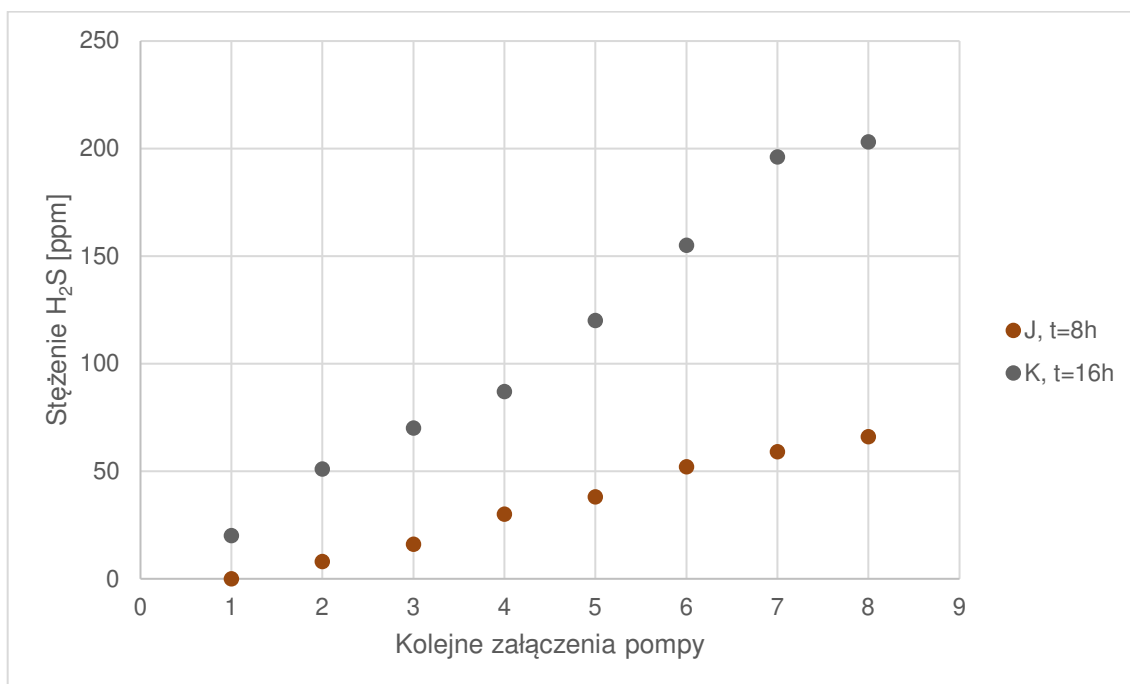


Rys. 44 Stężenia siarkowodoru w powietrzu w kolejnych cyklach pomiarowych, przedstawione za pomocą aproksymowanych funkcji oraz średniej kroczącej

Na rys. 43 i rys. 44 widoczna jest zmienność stężenia siarkowodoru w zależności od czasu zatrzymania ścieków. Pomimo znaczącej zmienności zwłaszcza w serii M, otrzymane wyniki wspierają tezę o rosnącej zależności stężeń  $H_2S$  od czasu. Jednak oscylacyjny charakter zmian w serii M nie znajduje wyjaśnienia w danych pomiarowych. W przedstawionym eksperymencie biofilm znajduje się poza kontrolą. Być może wytłumaczeniem mogłyby być zmiany zachodzące w błonie biologicznej w tym czasie. Podczas badań np. w serii F (etap I) obserwowano próbki o większej zawartości fragmentów biofilmu, co sugeruje przekroczenie maksymalnej grubości w danych warunkach i odrywanie się zewnętrznych warstw. Ten aspekt nie był jednak przedmiotem badań.

Zdecydowano, że do dalszej analizy, wyniki z serii M nie będą brane pod uwagę. Z jedenastu badanych serii przedstawionych do tej pory, ta jedna wykazała zaskakujące zmiany w stężeniach siarkowodoru. W pozostałych 10, tak znaczących zmian nie obserwowano.

Analogicznie jak w etapie I badań, sprawdzono wartości stężenia H<sub>2</sub>S w pierwszych ośmiu cyklach pracy. Wyniki przedstawiono na rys. 45.



Rys. 45 Stężenia siarkowodoru w pierwszych 8 cyklach pracy stanowiska

Dla lepszej czytelności wyniki przedstawiono również w tabeli 11.

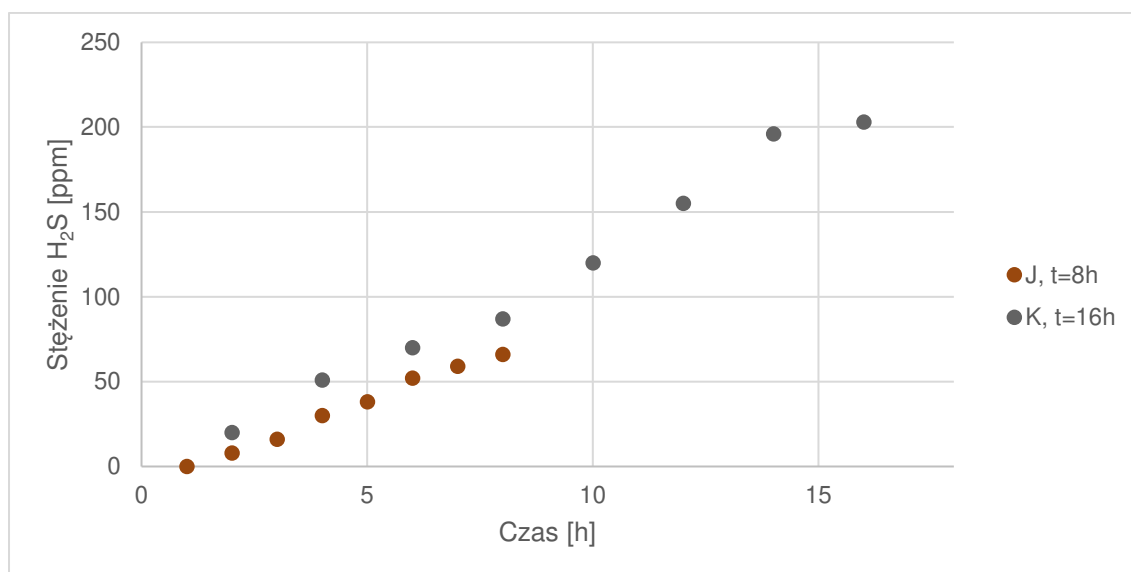
Tabela 11. Stężenia siarkowodoru w pierwszych 8 cyklach pracy w badaniach etapu II

Nr cyklu pracy	J, t=8h	K, t=16h
1	0	20
2	8	51
3	16	70
4	30	87
5	38	120
6	52	155
7	59	196
8	66	203

Na rys. 45 oraz w tabeli 11 można zaobserwować systematyczny przyrost stężenia H<sub>2</sub>S w obu seriach, przy czym dla serii K, przyrost ten jest szybszy. Po zakładanym czasie zatrzymania w serii K (16 h) zarejestrowano stężenie na poziomie 203 ppm, natomiast w serii J (8 h) – 66 ppm. Oznacza to, że w serii K uzyskano ponad 3 krotnie większe stężenie. W etapie I, w serii B, t = 8 h w pierwszych 4 cyklach pracy nie stwierdzono występowania

siarkowodoru. W serii J, w etapie II już w drugim cyklu pracy zanotowano 8 ppm H<sub>2</sub>S. Po 8 h w serii B uzyskano 18 ppm, natomiast w serii J - 66 ppm. Dla 16h serii E (etap I) oraz K, po zakładanym czasie 16 h, uzyskano odpowiednio 120 ppm i 203 ppm. Wyraźnie widać, że wyniki stężenia H<sub>2</sub>S w powietrzu uzyskane w etapie II badań są znacznie większe niż w I etapie badań.

Na rys. 46 przedstawiono wyniki stężenia siarkowodoru dla serii J i K, w zależności od czasu w jakim wystąpiły, dla pierwszych 8 załączeń pompy, czyli w jednym pełnym czasie zatrzymania.

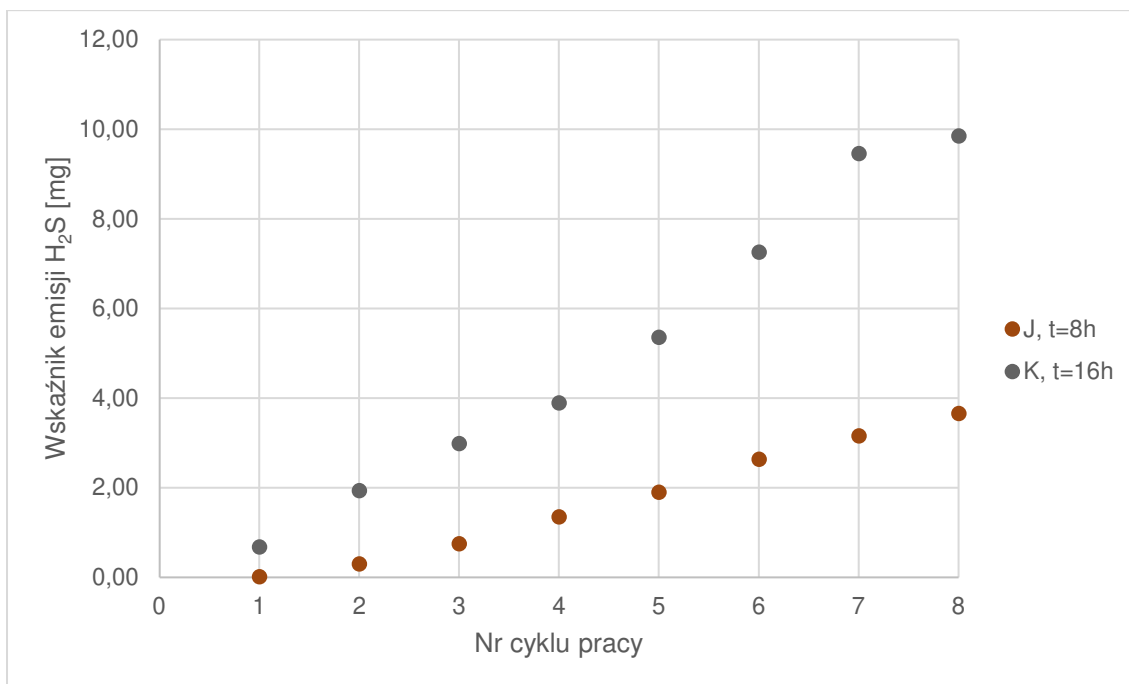


Rys. 46 Zależność stężenia siarkowodoru od czasu, w którym wystąpiła dana wartość

Na rys. 46 widoczna jest podobna zależność jaką obserwowano w etapie I, tj. w analogicznych momentach od początku eksperymentu obserwuje się większe wartości stężenia dla dłuższych czasów zatrzymania (czyli dłuższych przerw między załączeniami pompy).

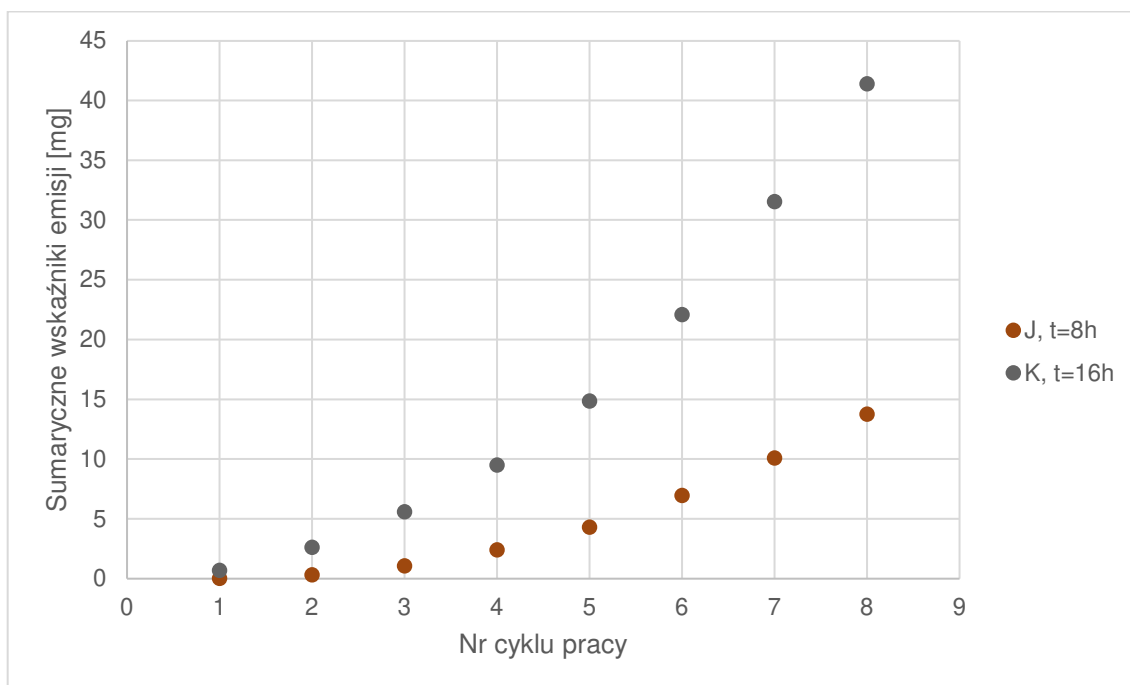
#### 6.4 Wskaźniki emisji siarkowodoru

Zależność wskaźników emisji H<sub>2</sub>S od numeru cyklu pracy przedstawiono na rys. 47.



Rys. 47 Zależność wskaźników emisji siarkowodoru od nr cyklu pracy w II etapie badań

Sprawdzono także jak wyglądały sumaryczne wskaźniki emisji w kolejnych cyklach. Każda kolejna wartość na wykresie będzie sumą wskaźników emisji do danego cyklu pracy włącznie. Zależność tę przedstawiono na rys. 48.



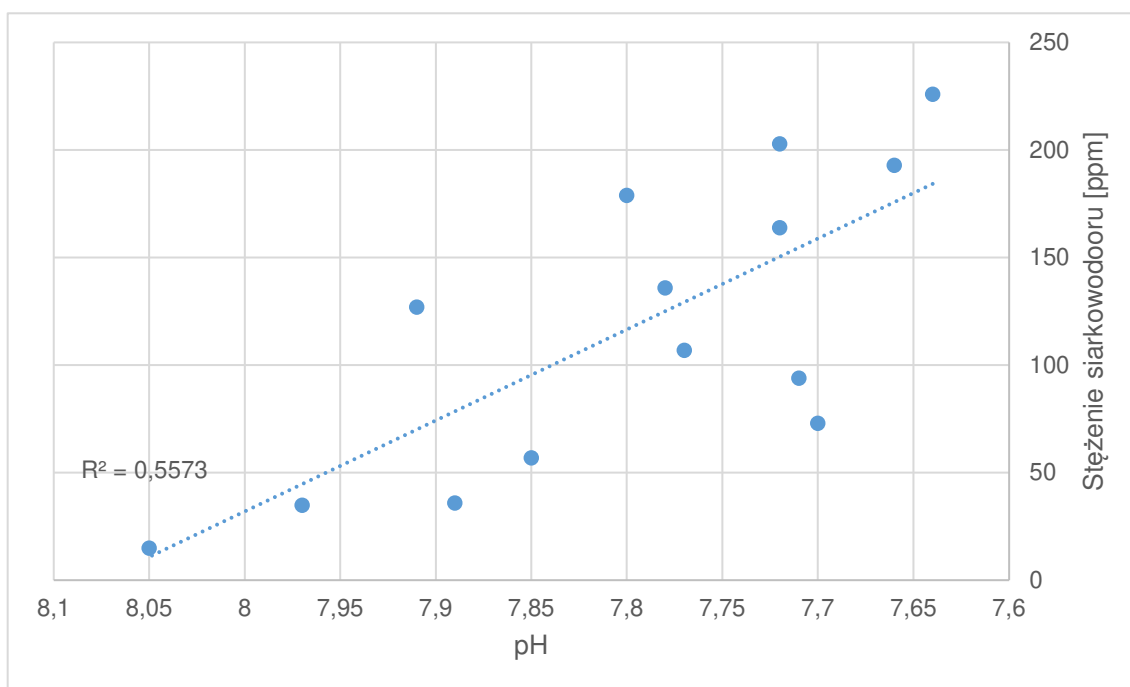
Rys. 48 Sumaryczne wskaźniki emisji w kolejnych cyklach pracy stanowiska

Zależności przedstawione na rys. 48 mają charakter wykładniczy podobnie jak obserwowano w etapie I. Po ustalonych czasach zatrzymania ścieków sumaryczny wskaźnik emisji dla serii K jest 3 krotnie większy niż sumaryczny wskaźnik dla serii J.

Analiza wyników stężenia siarkowodoru oraz wskaźników emisji potwierdza zależność obserwowaną w etapie I, że wydłużenie czasu zatrzymania powoduje wzrost tych parametrów. Należy jednak zaznaczyć, że w etapie II ostatecznie wzięto pod uwagę tylko dwie serie badań, a także, że otrzymane wyniki dla danych czasów znacząco odbiegają od wyników uzyskanych dla analogicznych czasów w poprzednim etapie.

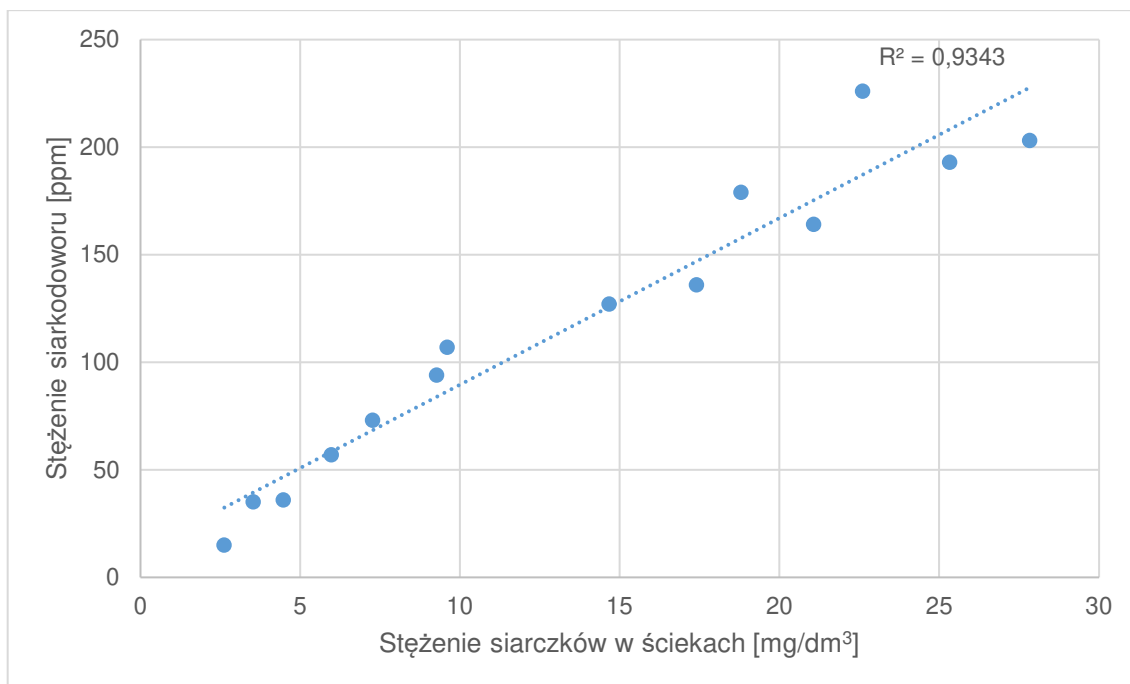
### 6.5 Wpływ właściwości ścieków na stężenia i wskaźniki emisji siarkowodoru

Podobnie jak w badaniach etapu I, dokonano analizy wpływu zmieniających się parametrów ścieków na obserwowane stężenia siarkowodoru oraz stopnie osiągniętego stężenia równowagowego. Na rys. 49 przedstawiono wpływ pH na stężenia  $H_2S$ , dla wszystkich pomiarów wykonanych w seriach J i K.



Rys. 49 Zależność pH oraz stężenia siarkowodoru dla serii J i K

Współczynnik korelacji zależności przedstawionej na rys. 49 wynosi ok. 0,75. Obrazuje to nieco mniejszą korelację niż w badaniach etapu I, gdzie R wynosiło 0,92. Następnie sprawdzono zależność stężenia siarczków w ściekach i stężenia siarkowodoru mierzonego w powietrzu, w komorze rozprężnej, którą przedstawiono na rys. 50.



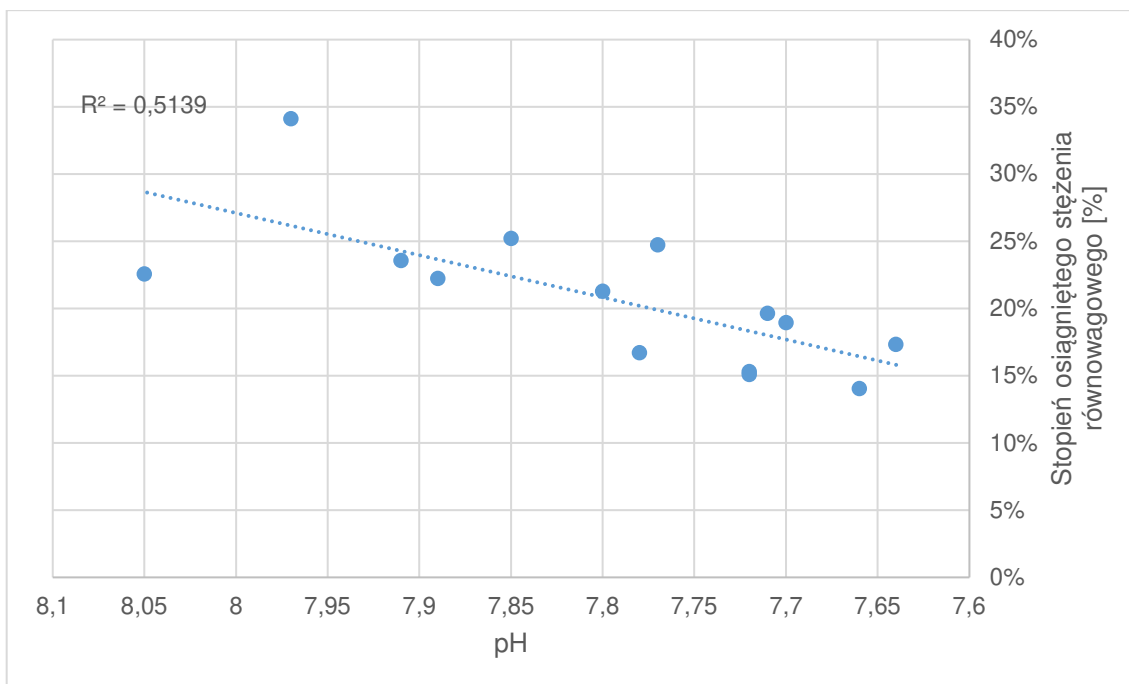
Rys. 50 Zależność stężenia siarczków w ściekach i stężenia siarkowodoru w powietrzu

$R^2$  zależności przedstawionej na rys. 50 wynosi 0,93. Współczynnik  $R$  wynosi ok. 0,97, co oznacza liniową zależność. Jest to wartość nieco większa w porównaniu do wyników uzyskanych w etapie I ( $R = 0,88$ ). Nie mniej w obu przypadkach związek korelacyjny jest wyraźny. W przypadku obu etapów badań stężenie siarczków w ściekach było lepszą zmienną objaśniającą dla zmian stężenia siarkowodoru w powietrzu niż pH.

Analizując wpływ właściwości ścieków na wskaźniki emisji siarkowodoru, uzyskano niemal identyczne wartości współczynnika determinacji zarówno dla zależności pH i wskaźników emisji  $H_2S$  (0,58) oraz dla zależności stężenia siarczków i wartości wskaźników emisji siarkowodoru (0,92), w porównaniu do etapu I.

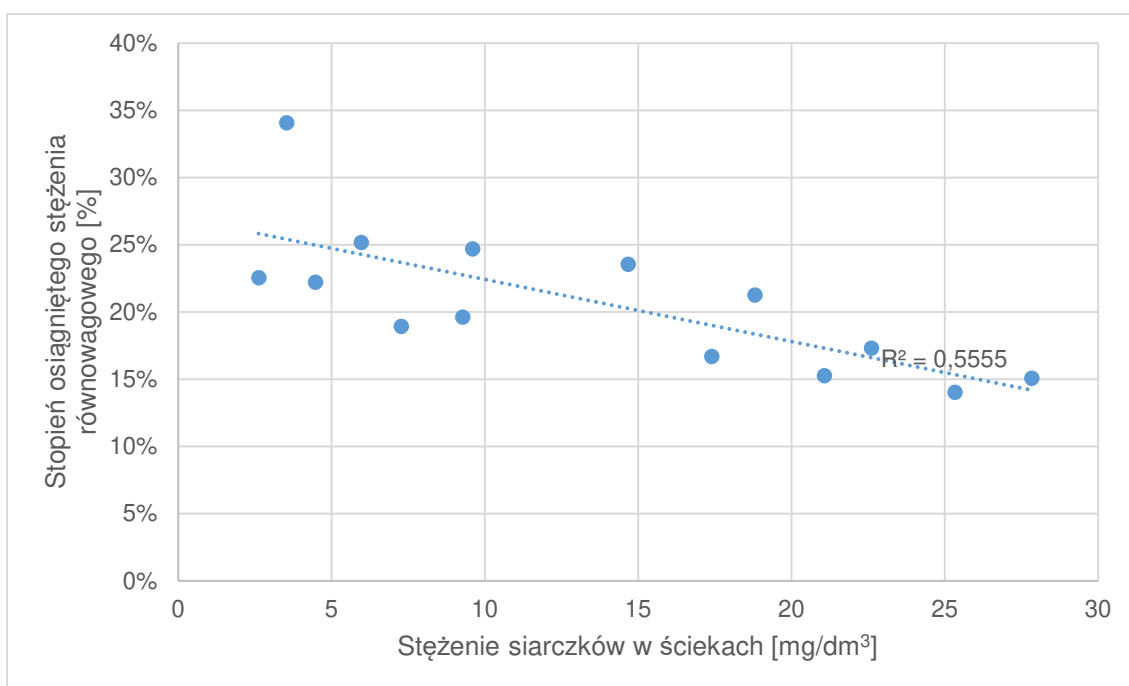
Przeanalizowano również wpływ pH oraz stężeń siarkowodoru w ściekach na uzyskane stopnie osiągnięcia stężenia równowagowego. Zależności te przedstawiono na rys. 51 i rys. 52.





Rys. 51 Zależność pH oraz stopnia osiągnięcia stężenia równowagowego

Współczynnik korelacji zależności przedstawionej na rys. 51, wynosi ok. 0,72, czyli zbliżony do wartości R uzyskanej w etapie I (0,68). Widoczna jest tendencja osiągania stężenia równowagowego w mniejszym stopniu wraz ze zmniejszającym się pH. Im wyższe pH, tym uzyskane stężenia znajdowały się bliżej równowagi wynikającej z równania Henry'ego.



Rys. 52 Zależność stężenia siarczków w ściekach oraz zmierzonych ułamków stężenia równowagowego

Współczynnik korelacji stężenia siarczków i stopnia osiągniętego stężenia równowagowego wynosi ok. 0,75, czyli nieco mniej niż w etapie I (0,88). W ogólności potwierdza się relacja, że im większe pH i większe stężenie siarczków, tym stężenia siarkowodoru w powietrzu są dalej od obliczonego stężenia równowagowego.

## 6.6 Porównanie wyników badań etapu I i II.

Zależności stężenia siarczków, pH, stężeń siarkowodoru, wskaźników emisji oraz ułamków stężenia równowagowego zostały omówione w punktach 6.3 – 6.5. Poniżej zostanie przedstawione końcowe porównanie wyników uzyskanych w odpowiadających seriach etapu I i II, tj. seriach o takim samym czasie zatrzymania ścieków. Na rys. 53 przedstawiono porównanie stężeń siarkowodoru w seriach B i J, dla których czas zatrzymania ścieków wynosił 8 h.

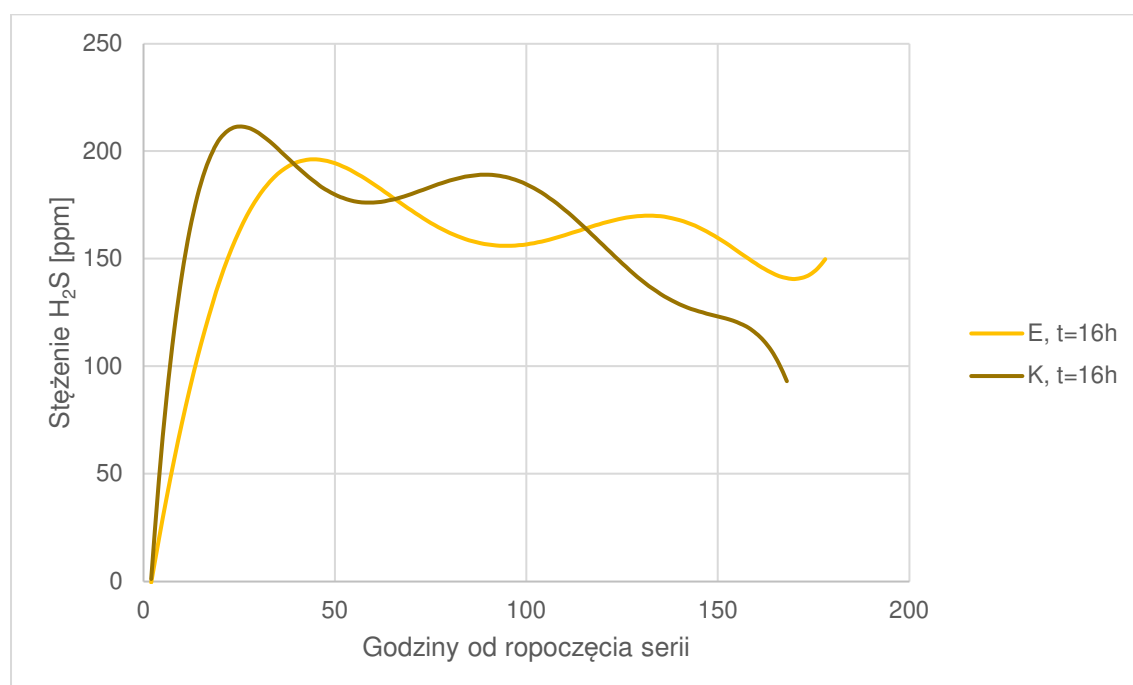


Rys. 53 Stężenia siarkowodoru w czasie trwania całego eksperymentu dla serii B i J (t=8h)

Dla lepszej czytelności wykresu na rys. 53 przedstawiono dane za pomocą wielomianowych funkcji aproksymujących zmierzone wartości. Można zaobserwować, że w obu seriach osiągnięto podobne maksymalne wartości w czasie badań rzędu ok 100 ppm, przy czym dla serii J, dynamika przyrostu jest większa. Widać wyraźne różnice między wynikami w pierwszych ok. 48 h badań. Następnie wartości w serii B maleją wyraźnie wolniej niż w serii J. Wydaje się, że wytłumaczeniem dynamiki zjawisk w obu seriach może być różnica temperatur. W czasie serii B zmierzono temperatury ścieków w zakresie 19,5-21°C, natomiast

w serii J, obserwowano temperatury w zakresie 23,5-27°C, a średnia temperatura była o ok. 5°C wyższa. ChZT ścieków surowych wynosiło 466 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> w serii B i 424 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> dla serii J. Obniżenie poziomu ChZT było niemal identyczne w obu seriach. W serii B zaobserwowano spadek o 53% w pierwszym i 65% w drugim dniu. W serii J – 57% i 65%, odpowiednio w pierwszym i drugim dniu. Różnica pH również była niewielka – 7,90 (B) i 7,83 (J), co odpowiada 10,8% i 12,5% siarkowodoru w formie niezjonizowanej. Jedynym analizowanym parametrem różnicującym obie serie była temperatura, która różniła się w znaczącym stopniu.

Na rys. 54 przedstawiono stężenia siarkowodoru w czasie całego eksperymentu dla serii o czasie zatrzymania 16 h tj. E i K.



Rys. 54 Stężenia siarkowodoru w kolejnych dniach pomiarowych dla serii E i K

Na rys. 54 można zaobserwować podobną relację jak w przypadku porównania serii B i J. Seria K ma większą dynamikę przyrostu siarkowodoru w pierwszych dwóch dniach trwania eksperymentu niż seria E. Różnica nie jest aż tak znacząca jak na rys. 53. Maksymalne zmierzone stężenia są bardzo podobne i wynoszą odpowiednio 200 ppm dla serii E i 232 ppm dla serii K. Następnie mniej więcej w 3, 4 dniu badań obserwuje się powolny spadek stężeń w serii E i nieco bardziej dynamiczny w serii K. Uwagę zwraca oscylacyjny charakter tych spadków w obu seriach, gdzie po mniejszych stężeniach znowu obserwowano większe stężenia. W takiej skali nie obserwowano tego typu zmian dla innych serii.

Temperatura ścieków w serii E mieściła się w zakresie 20,3 – 21,8°C, przy średniej wynoszącej 21°C, natomiast w serii K 24,6 – 28,9°C, gdzie średnia wynosiła 26°C. Zaobserwowano różnicę średnich temperatur na poziomie 5°C, podobnie jak przy porównywaniu serii B i J (8 h). Jak wspomniano wcześniej, seria K miała największą wartość ChZT ścieków surowych ze wszystkich serii – 661 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, ale jednocześnie największą wartość stężenia zawiesiny ogólnej – 314 mg/dm<sup>3</sup>. Z kolei w serii E oznaczono ChZT równe 450 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, a zawiesinę ogólną na poziomie 144 mg/dm<sup>3</sup>. Spadek ChZT wynosił 47% i 58% dla serii K odpowiednio po pierwszym i drugim dniu badań. Dla serii E spadek był bardzo podobny i wynosił 44% i 56%. pH początkowe w serii K wynosiło 7,97, po 1 dniu – 7,72, a po drugim dniu – 7,66. W serii E pH początkowe wynosiło 7,88, czyli nieco mniej, ale po 1 dniu – 7,71, po drugim dniu 7,68, czyli bardzo podobnie jak w serii K. Można stwierdzić, że seria K miała większe pH początkowe, ale też większe obniżenie pH po pierwszym dniu. Wydaje się więc, że jedynym mierzonym parametrem, który mógłby powodować różnicę w otrzymanych wynikach w etapie II badań w stosunku do etapu I jest znacząca różnica temperatur wynosząca średnio ok. 5°C.

## **6.7 Podsumowanie wyników uzyskanych w badaniach etapu II**

Badania wykonane w etapie II podkreśliły pewne zależności ustalone w etapie I. Rys. 26 i rys. 45 wyraźnie wskazują, że istnieje zależność – im dłuższy czas przerwy między cyklami pracy stanowiska tym zaobserwowano większe stężenia siarkowodoru. Analiza wyników tego etapu wskazuje na znaczący wpływ temperatury na obserwowane stężenia siarkowodoru. W ogólności wzrost temperatury powoduje przyspieszenie reakcji chemicznych i biochemicznych, które w tym przypadku prowadzą do powstania H<sub>2</sub>S. Wzory empiryczne omówione w pkt 2.10, również zawierają czynnik opisujący zależność stężenia siarczków od temperatury.

Zdecydowano się przeprowadzić trzeci etap badań, w którym skupiono się wyłącznie na analizie pierwszych ośmiu cykli pracy, odpowiadających jednemu pełnemu czasowi zatrzymania ścieków. Wykonano eksperymenty dla wszystkich czasów badanych w etapie I od 4 do 96 h.

## 7. Analiza wyników - etap III badań

Celem badań etapu III było powtórzenie eksperymentów dla wszystkich czasów zatrzymania ścieków w układzie badanych w etapie I (tj. od 4 do 96 h). Skupiając się na pierwszych 8 cyklach pracy stanowiska, odpowiadających jednemu pełnemu czasowi zatrzymania ścieków w układzie. W etapie tym pominięto oznaczenia zawiesiny ogólnej i stężenia siarczanów. Wprowadzono natomiast oznaczenie ChZT rozpuszczonego (ChZTr). Serie oznaczono analogicznie do etapu I, ponieważ takie same czasy były badane, dodając jedynie ' , do nazwy serii. Przykładowo, seria o czasie zatrzymania 8 h w etapie III została nazwana B'.

### 7.1 Wyniki badań ścieków surowych

Tabela 12 przedstawia wyniki badań ścieków surowych w etapie III.

Tabela 12 Wyniki badań ścieków surowych w etapie III.

Seria	Czas zatrzymania [h]	pH	ChZT [mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	ChZTr [mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	Stężenie siarczków [mg/dm <sup>3</sup> ]
B'	8	8,32	520,5	175	0,94
C'	4	8,06	340	156	0,33
D'	12	7,93	412	157,5	0,19
E'	16	8,07	598	237	0,28
F'	24	8,31	510,5	215,5	0,13
G'	36	8,03	269	139,5	0,08
H'	48	8,06	421,5	163,5	0,18
I'	96	7,94	383	166	0,22
Średnia		8,09	432	176	0,29
Odchylenie standardowe		0,15	106,6	33,0	0,27
Współczynnik zmienności		2%	25%	19%	94%

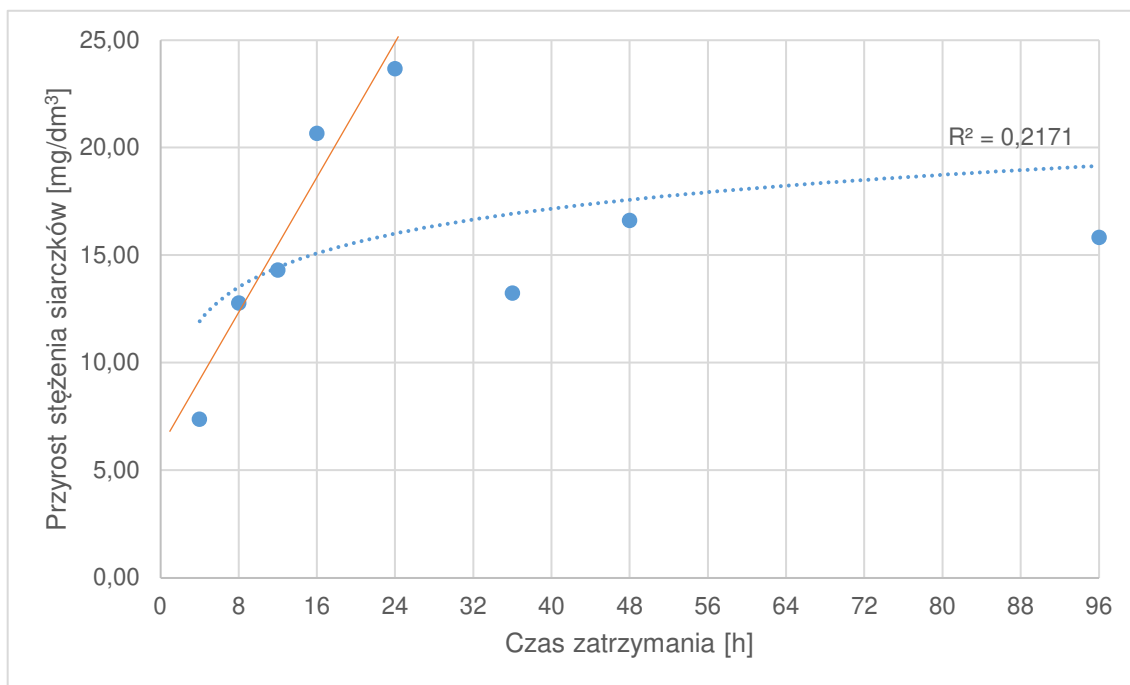
Ścieki surowe podawane do stanowiska w etapie III miały podobne właściwości do ścieków z etapu I i II, a także cechowały się podobną zmiennością. pH zawierało się w zakresie 7,93 – 8,32, przy wartości średniej 8,09, odchyleniu standardowym 0,15 i współczynniku zmienności 2% (1% w etapie I i II). W tym etapie, w 6 na 8 serii przekroczono pH 8,0, podczas gdy w etapie I tylko jedna wartość. Można więc stwierdzić, że ścieki w etapie III charakteryzowały się nieco wyższą wartością pH. ChZT mieściło się w zakresie

269 – 598 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, przy średniej 432 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, odchyleniu standardowym 106,6 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> i współczynniku zmienności 25% (17% w etapie I i 25% w etapie II). Średnia wartość ChZT była nieznacznie większa niż w etapie I (432 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> w porównaniu do 400 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>) i nieco mniejsza niż w etapie II (515 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>). Dodatkowo w tej serii oznaczano ChZT rozpuszczone, które powinno być lepszym wskaźnikiem substancji łatwo dostępnych dla mikroorganizmów. ChZTr mieściło się w zakresie 139,5 – 237 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, średnia wartość wynosiła 176 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, odchylenie standardowe ok. 33 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, a współczynnik zmienności był na poziomie 19%. Zaobserwowano spore wahania w zakresie stężenia siarczków, które wynosiły od 0,08 do 0,94 mg/dm<sup>3</sup>, średnia wynosiła 0,29 mg/dm<sup>3</sup>, odchylenie standardowe 0,27 mg/dm<sup>3</sup>, a współczynnik zmienności 94%.

## 7.2 Zmiana właściwości ścieków po czasie zatrzymania

Próbki ścieków do badań były pobierane dokładnie po założonym czasie zatrzymania, przedstawiono zależności zmiany badanych właściwości ścieków od czasu zatrzymania, a nie od czasu trwania serii jak przy opisie wyników badań etapu I i II.

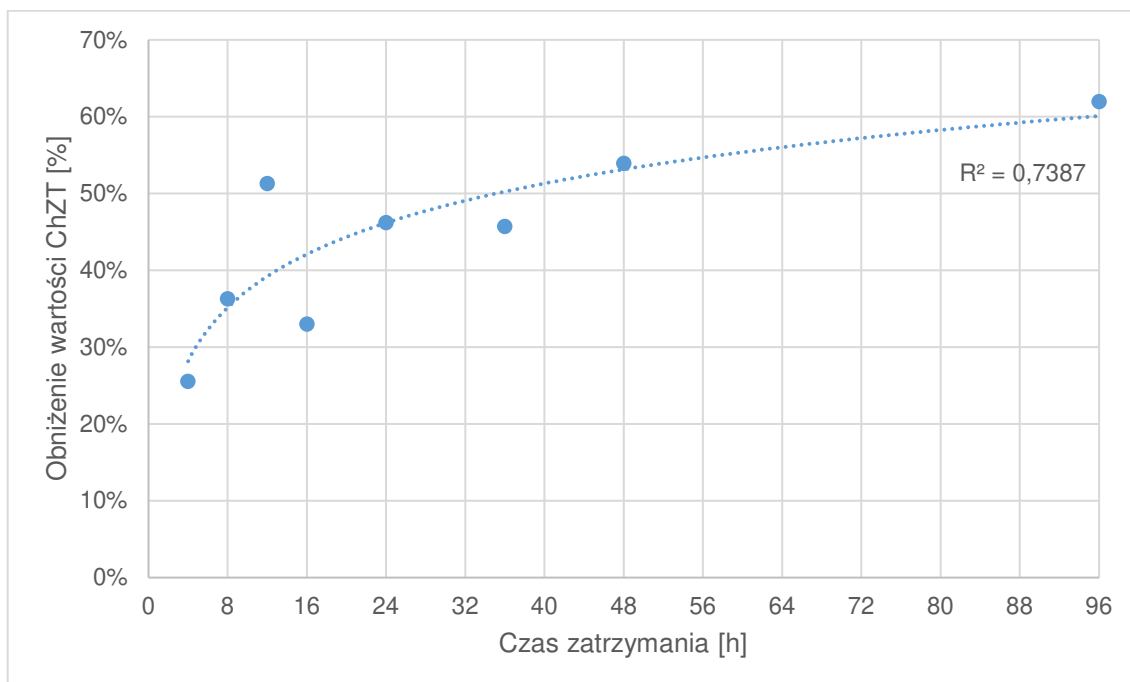
Na rys. 55 przedstawiono zależność przyrostu stężenia siarczków od czasu zatrzymania ścieków.



Rys. 55 Zależność przyrostu stężenia siarczków i czasu zatrzymania ścieków. (na pomarańczowo zaznaczono orientacyjnie funkcję liniową najlepiej dopasowaną do pierwszych 5 wyników)

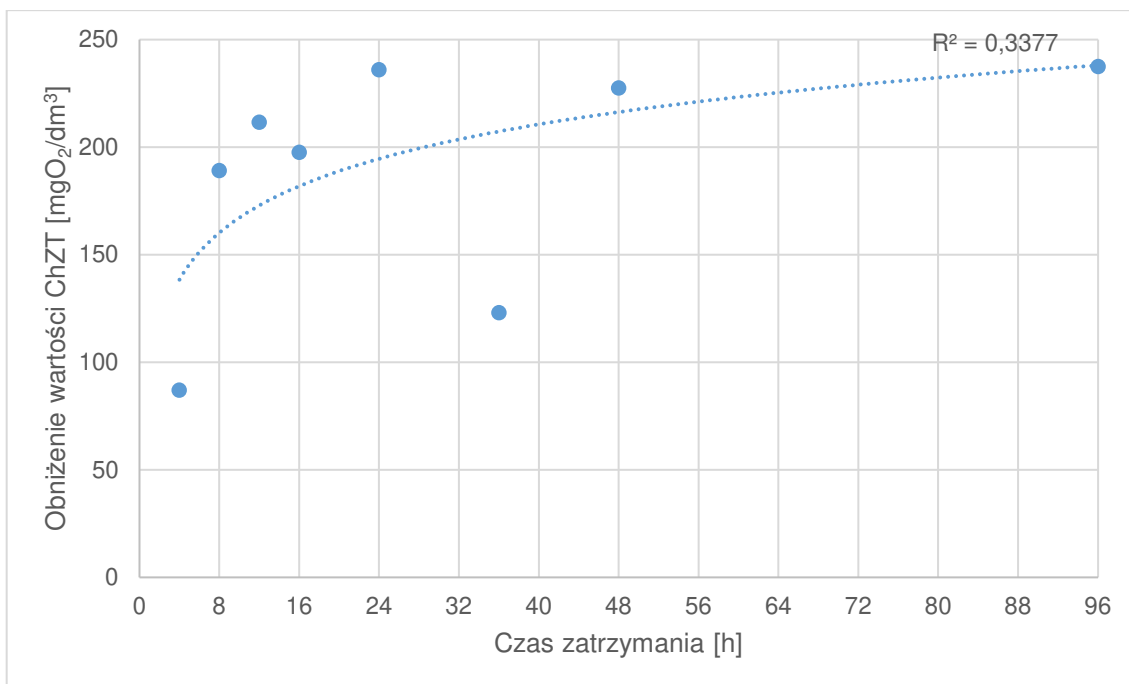
Na rys. 55 wyraźnie widoczna jest niemal liniowa zależność stężenia siarczków w ściekach od czasu, dla czasów od 4 do 24 h, która później zupełnie się załamuje. Wyniki uzyskane dla pierwszych 5 badanych serii mają współczynnik korelacji z czasem zatrzymania na poziomie 0,97. Największą wartość stężenia siarczków zaobserwowano dla czasu 24h – 23,8 mg/dm<sup>3</sup>. Przy uwzględnieniu wszystkich wartości, wydaje się, że zależność przyjmuje kształt bliższy logarytmicznemu, jednak współczynnik korelacji ( $R = 0,47$ ) jest nieistotny statystycznie. Trudno wysnuć jasne wnioski, poza faktem, że dla dłuższych czasów zatrzymania wyniki były znacznie mniejsze niż można by sądzić. Zarówno dla 36 h czasu zatrzymania jak i 96 h uzyskano ok. 15 mg/dm<sup>3</sup> przyrostu stężenia siarczków.

Na rys. 56 przedstawiono zależność obniżenia wartości ChZT wyrażonej w procentach i czasu zatrzymania.



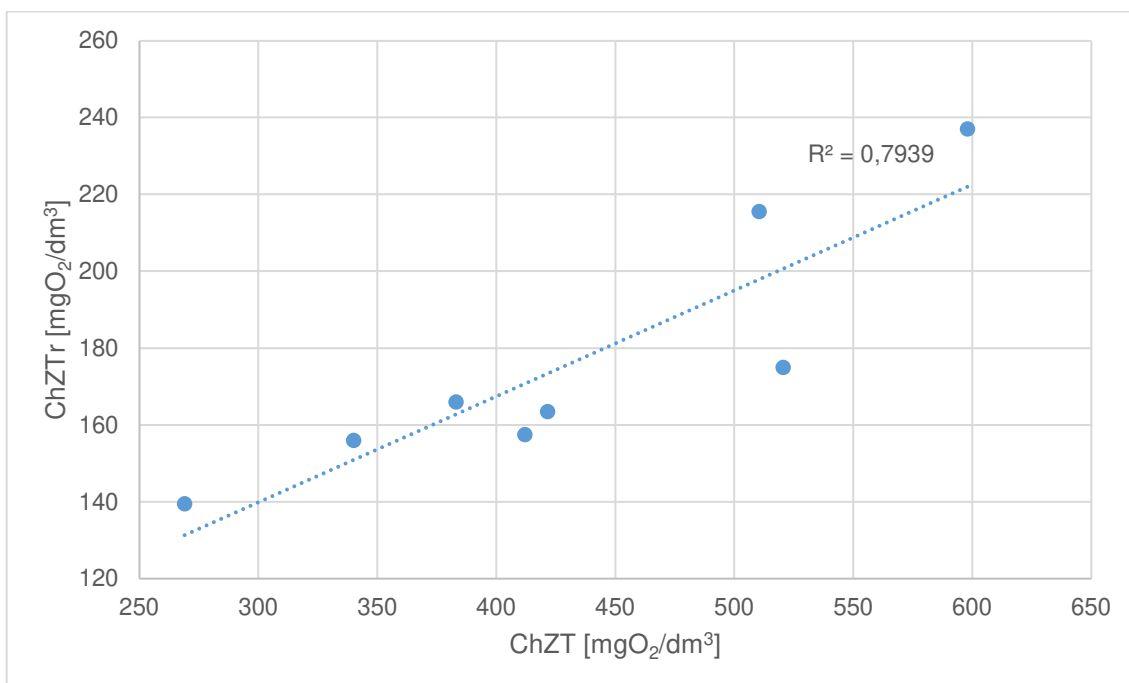
Rys. 56 Zależność obniżenia wartości ChZT wyrażonego w procentach i czasu zatrzymania.

Obniżenie wartości ChZT kształtowało się na poziomie od 25% (po 4 h) do 62% (po 96 h). Współczynnik korelacji tej zależności wynosi 0,86. Zależność ta lepiej koreluje z czasem zatrzymania niż bezwzględna wartość ChZT, gdzie współczynnik korelacji wynosi 0,58 (rys. 57).



Rys. 57 Zależność obniżenia wartości ChZT wyrażonego w mg/dm<sup>3</sup>, od czasu zatrzymania

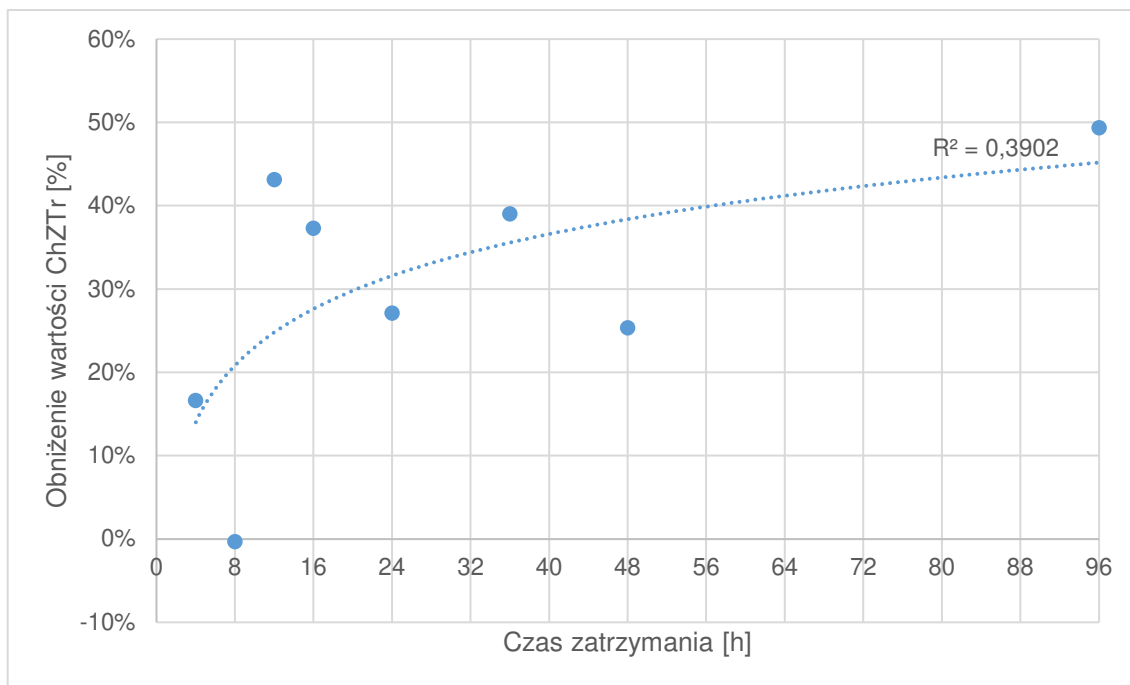
W etapie III dodatkowo oznaczano ChZTr rozpuszczone. Na rys. 58 przedstawiono zależność ChZT oraz ChZTr, natomiast na rys. 59 – zależność obniżenia ChZTr od czasu zatrzymania ścieków.



Rys. 58 Zależność ChZTr i ChZT



Wzrost wartości ChZTr bardzo dobrze koreluje z wartościami ChZT ( $R = 0,89$ ). Oznacza to, że zwykle ścieki o większej wartości ChZT będą miały również więcej związków oznaczanych jako ChZT rozpuszczone.

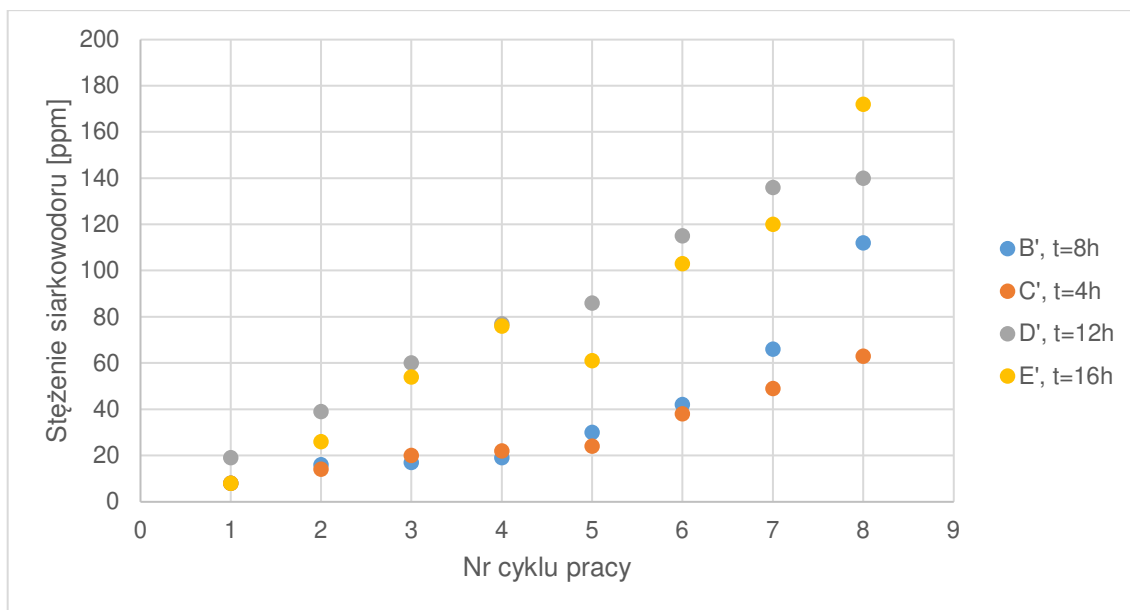


Rys. 59 Zależność obniżenia ChZT i czasu zatrzymania ścieków.

W przypadku zależności obniżenia ChZTr od czasu zatrzymania (rys. 59) nie uzyskano istotności statystycznej, a  $R$  wynosi 0,62. Nie można więc jasno stwierdzić, że w prezentowanych badaniach wzrost czasu zatrzymania ścieków powodował większe procentowo obniżenie ChZT rozpuszczonego.

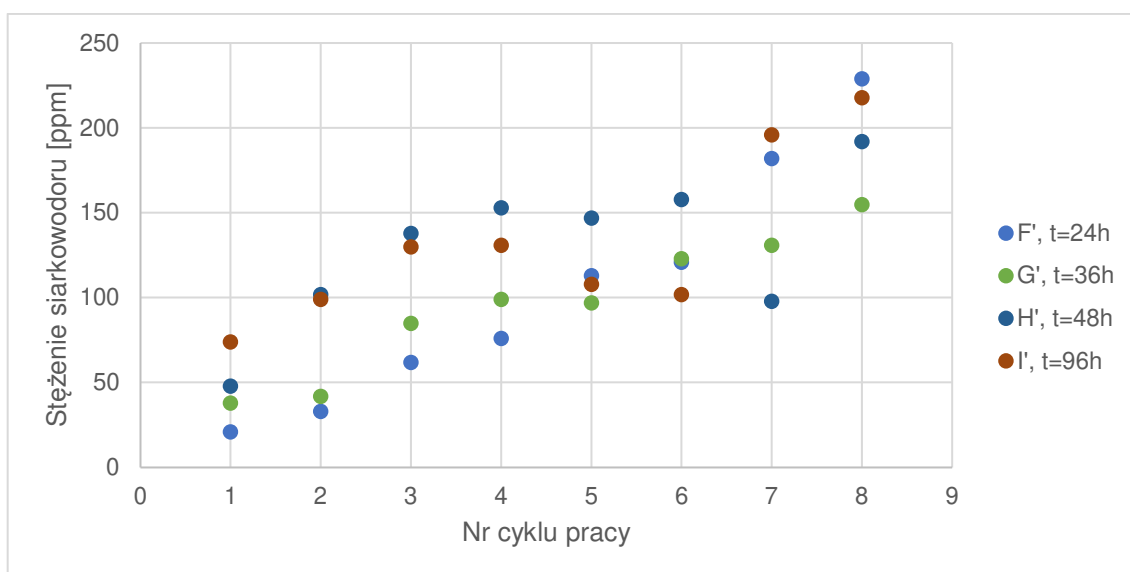
### 7.3 Wyniki badań stężenia siarkowodoru w powietrzu

W badaniach etapu III, skupiono się na 8 pierwszych cyklach pracy stanowiska odpowiadających założonemu czasowi zatrzymania ścieków. W związku tym nie można przedstawić wykresów analogicznych do tych z etapu I i II opisujących stężenia  $H_2S$  w czasie 7 dni badań. Na rys. 60 przedstawiono wyniki stężenia siarkowodoru w pierwszych ośmiu cyklach pracy stanowiska dla badanych czasów 4, 8, 12 i 16 h. Ze względu na czytelność wykresów, zdecydowano się podobnie jak wcześniej rozdzielić dane na dwa rysunki. Na rys. 61 przedstawiono wyniki stężenia siarkowodoru dla czasów 24, 36, 48 i 96 h. Oznaczenia kolorystyczne są analogiczne do danych z etapu I.



Rys. 60 Stężenia siarkowodoru w kolejnych cyklach pracy stanowiska dla serii B' – E'.

Wyniki badań serii przedstawionych na rys. 60, wskazują, że w większości przypadków zachowana jest rosnąca tendencja stężeń siarkowodoru wraz z rosnącym czasem zatrzymania w układzie. Podobnie jak w badaniach etapu I i II wartości dla dłuższych czasów w ogólności znajdują się wyżej niż wartości odpowiadające krótszym czasom. Kształt wykresów serii B' i C' przypomina funkcje wykładnicze, natomiast dla serii D' i E', zależność ma charakter bardziej liniowy. W badaniach etapu I w serii 4 h nie stwierdzono obecności siarkowodoru w komorze rozprężnej, podczas gdy w etapie III stężenie doszło do wartości 62 ppm po 4 h. Dla wszystkich czterech serii przedstawionych na rys. 60 zaobserwowano wyższe wartości w ósmym cyklu pracy w porównaniu do etapu I.



Rys. 61 Stężenia siarkowodoru w kolejnych cyklach pracy stanowiska dla serii F' – I'

Na rys. 61 można zaobserwować, że początkowo, do czwartego cyklu pracy stężenia siarkowodoru systematycznie przyrastały. W piątym cyklu wzrostowa tendencja nieco się załamuje szczególnie dla czasów 48 i 96 h. W serii G' (t = 36 h) stężenia rosną niemal liniowo w kolejnych cyklach. Po założonych czasach zatrzymania, uzyskane wartości stężenia H<sub>2</sub>S seriach G', H' oraz I' układają się w rosnący ciąg w zależności od czasu. Z tej tendencji wyłamuje się seria F', gdzie stężenia przyrastały wolniej w początkowej fazie (pierwsze 4 cykle), natomiast później zaobserwowano gwałtowny wzrost stężeń H<sub>2</sub>S. Warto jednak zaznaczyć, że zarówno w prezentowanych wynikach etapu III jak i we wcześniejszych wynikach etapu I i II, nie są widoczne proste proporcjonalności. Dwukrotne wydłużenie czasu zatrzymania nie powoduje dwukrotnego zwiększenia ani stężenia siarczków w ściekach (rys. 55) ani stężenia siarkowodoru w komorze rozprężnej.

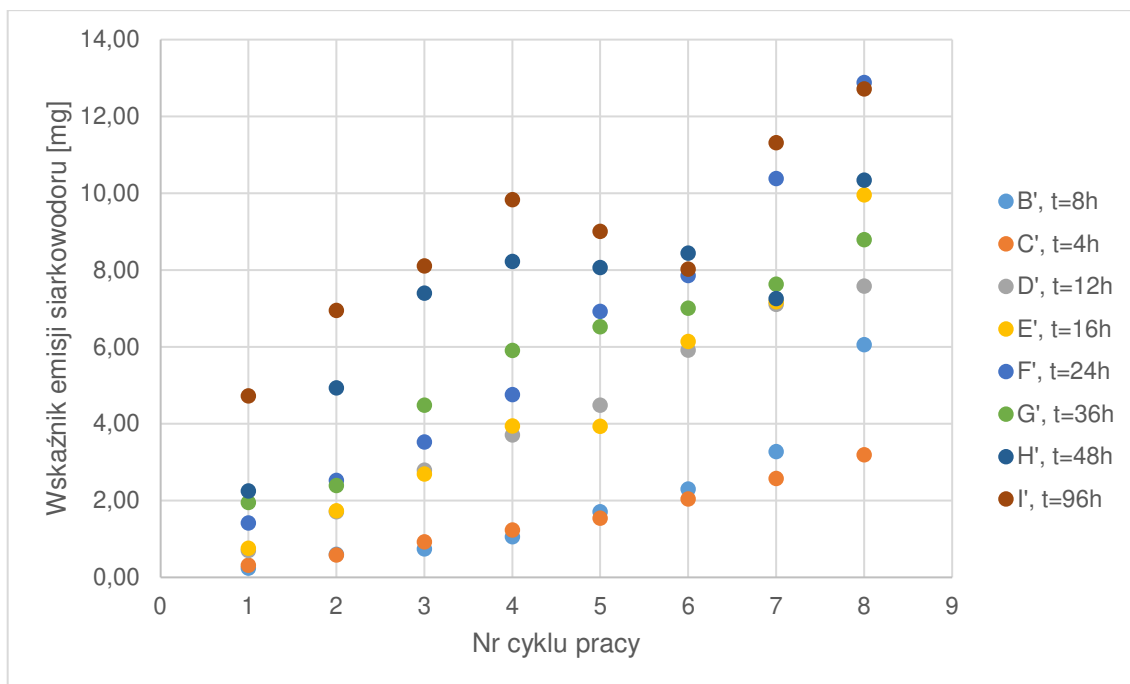
Dla lepszego zobrazowania, wyniki przedstawiono także za pomocą tabeli 13 – analogicznie jak w opisie badań etapu I i II.

Tabela 13 Stężenia H<sub>2</sub>S w pierwszych 8 cyklach pracy stanowiska w badaniach etapu III

Nr cyklu pracy	C', t=4h	B', t=8h	D', t=12h	E', t=16h	F', t=24h	G', t=36h	H', t=48h	I', t=96h
1	8	8	19	8	21	38	48	74
2	14	16	39	26	33	42	102	99
3	20	17	60	54	62	85	138	130
4	22	19	77	76	76	99	153	131
5	24	30	86	61	113	97	147	108
6	38	42	115	103	121	123	158	102
7	49	66	136	120	182	131	98	196
8	63	112	140	172	229	155	192	218

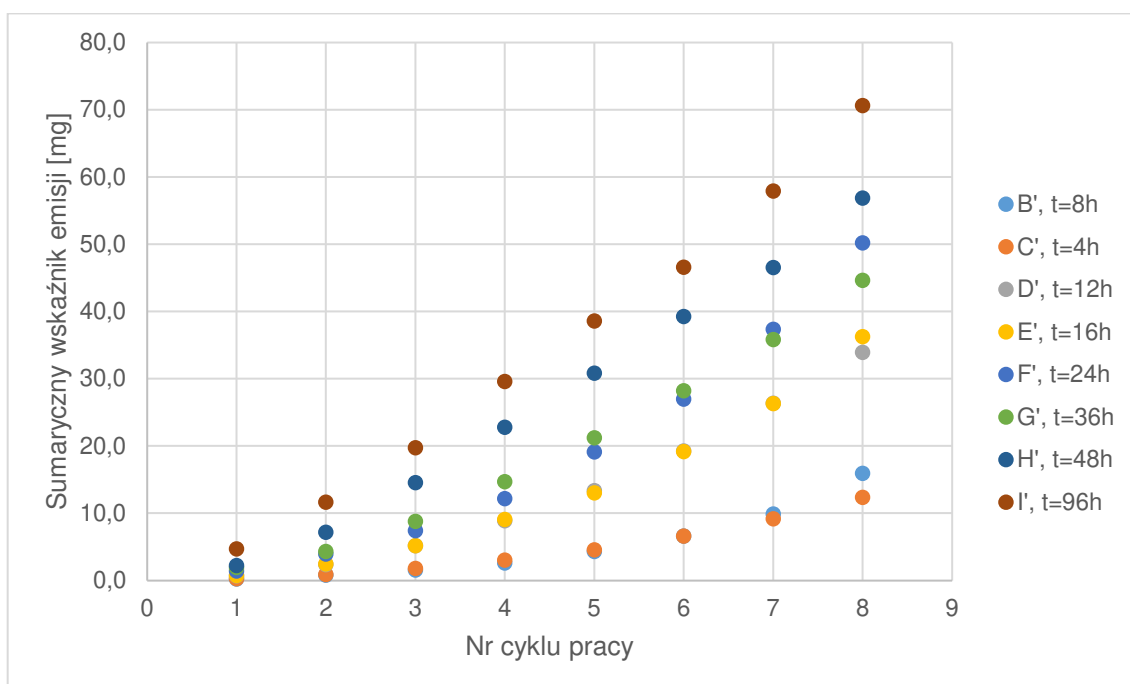
#### 7.4 Wskaźniki emisji siarkowodoru

Na rys. 62 przedstawiono wartości wskaźników emisji siarkowodoru jakie wystąpiły w kolejnych cyklach pracy. Wskaźniki emisji w zależności od numeru cyklu pracy układają się niemal identycznie jak stężenia siarkowodoru przedstawione na rys. 60 i rys. 61.



Rys. 62 Wskaźniki emisji siarkowodoru w kolejnych cyklach pracy

Na kolejnym rysunku przedstawiono sumaryczne wskaźniki emisji w kolejnych cyklach pracy.

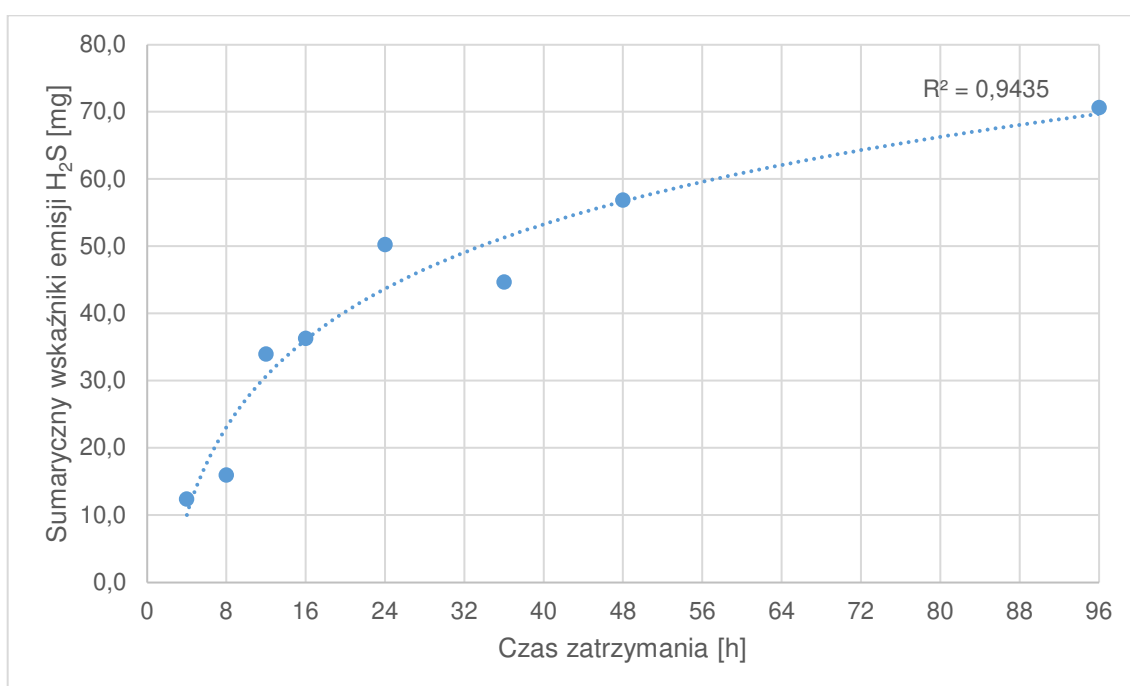


Rys. 63 Sumaryczne wskaźniki emisji w kolejnych cyklach pracy

Ponownie zaobserwowano, że w serii I' wyemitowano najwięcej siarkowodoru w poszczególnych cyklach, chociaż zmierzone stężenia były mniejsze niż np. dla serii F'.

Obserwowana jest ogólna zależność, że im dłuższy czas zatrzymania ścieków, tym wartości sumarycznych wskaźników emisji w kolejnych cyklach osiągają większe wartości. Po czasie zatrzymania (w 8 cyklu pracy) tylko seria F' (t = 24 h) różni się od obserwowanej tendencji, ponieważ jej wartość znajduje się powyżej wartości serii G' (t = 36 h), jednak poniżej wartości dla serii H' (t = 48 h). Stężenia siarkowodoru w poszczególnych cyklach pracy (rys. 60 i rys. 61) cechowały się znaczną zmiennością. Jednak sumaryczne wskaźniki, dające informację o całkowitej ilości siarkowodoru jaki przeszedł ze ścieków do powietrza wspierają pogląd o ich rosnącej zależności od czasu.

Na rys. 64 przedstawiono zależność sumarycznych wskaźników emisji po założonym czasie zatrzymania od czasu.



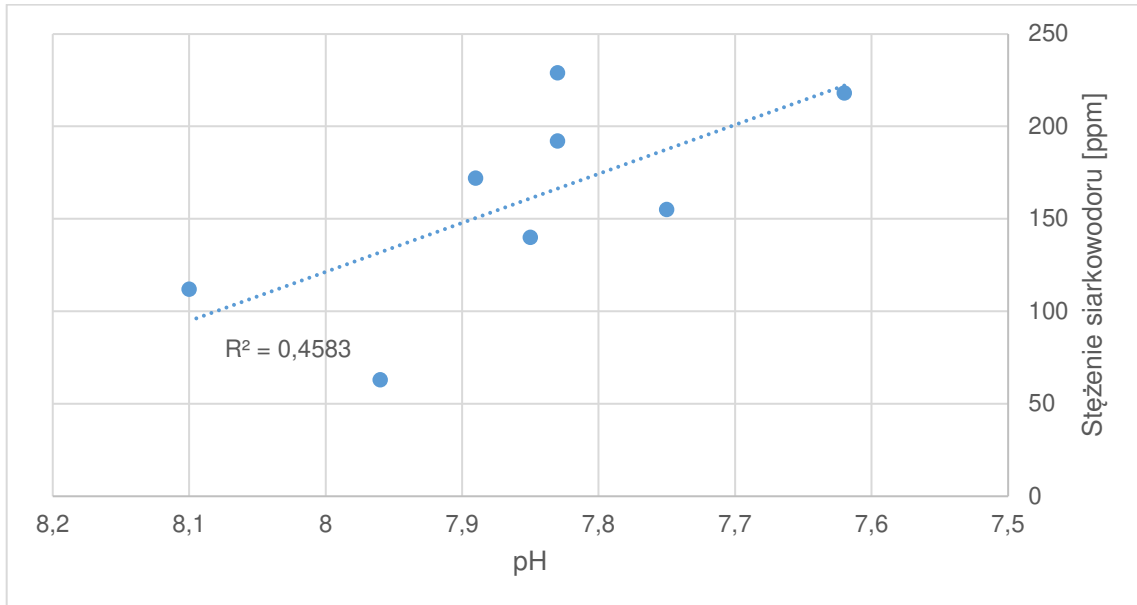
Rys. 64 Zależność sumarycznych wskaźników emisji H<sub>2</sub>S i czasu zatrzymania.

Zależność wartości sumarycznych wskaźników emisji siarkowodoru od czasu najlepiej odzwierciedla funkcja logarytmiczna ( $R^2 = 0,94$ ,  $R = 0,97$ ). Jest to podobna zależność do tej zaobserwowanej w badaniach etapu I. Ponadto, jeżeli przeprowadzić linię trendu dla pierwszych 5 czasów (od 4 do 24 h) otrzymuje się niemal idealną funkcję liniową ( $R = 0,97$ ), co również pokrywa się z obserwacjami z etapu I.

## 7.5 Wpływ właściwości ścieków na stężenia i wskaźniki emisji siarkowodoru

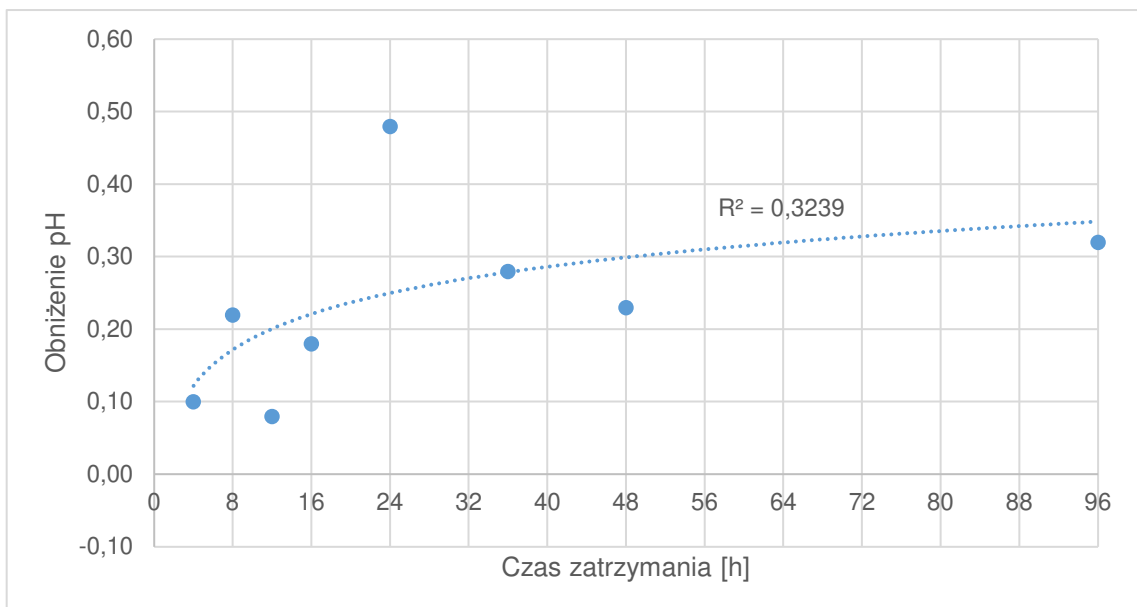
Poniżej przeanalizowano potencjalny wpływ badanych właściwości ścieków na stężenia siarkowodoru oraz osiągnięty stopień obliczonych stężeń równowagowych.

Analizę tą wykonano podobnie do etapu I (pkt. 5.5). Na rys. 65 przedstawiono zależność stężenia siarkowodoru od pH ścieków.



Rys. 65 Zależność stężenia siarkowodoru od pH ścieków

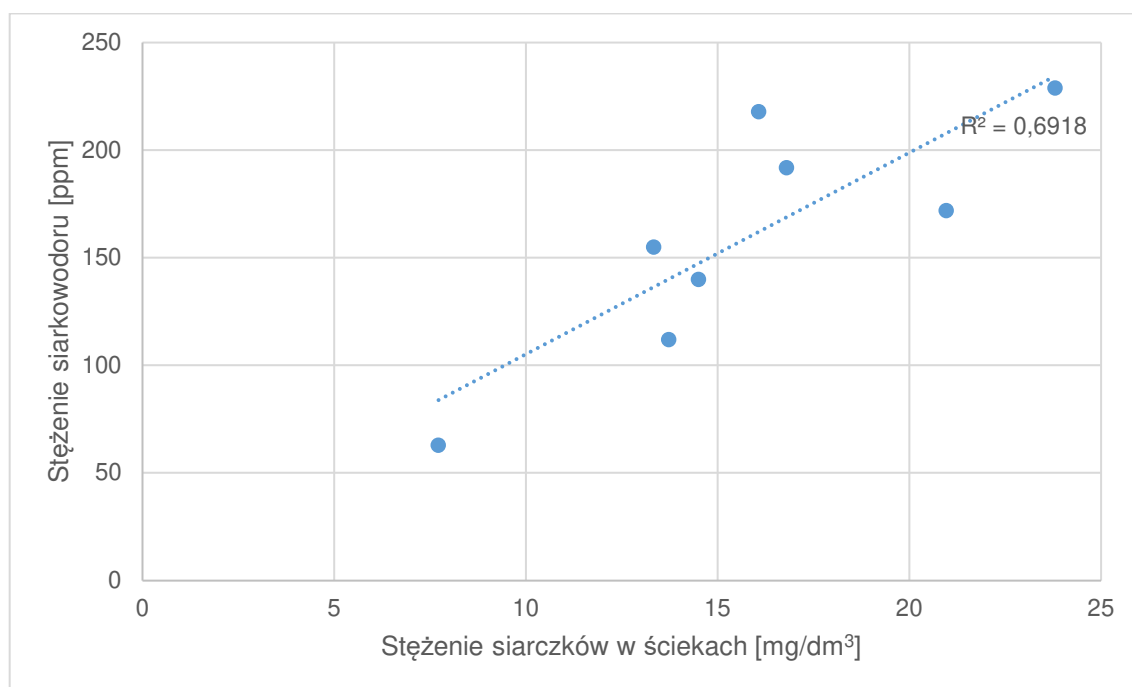
Współczynnik korelacji liniowej stężenia siarkowodoru i pH ścieków wynosi 0,68, ale p-wartość wynosi 0,065, zatem nie uzyskano istotności statystycznej. Rys. 66 przedstawia obniżenie pH w zależności od czasu zatrzymania ścieków.



Rys. 66 Obniżenie pH w zależności od czasu zatrzymania ścieków

Jak wynika z rys. 66, relacja obniżenia pH i czasu zatrzymania ścieków charakteryzuje się niskim współczynnikiem korelacji (ponadto nie uzyskano istotności statystycznej),

zatem trudno w tym przypadku mówić o istnieniu takiej zależności. Tym samym nie udało się potwierdzić istnienia relacji obniżenia pH i czasu zatrzymania, która w etapie I miała wysoki współczynnik korelacji,  $R = 0,90$ , ale wyznaczony na podstawie tylko 5 punktów pomiarowych. Kolejną sprawdzaną zależnością było stężenie siarczków w ściekach oraz stężenie siarkowodoru w powietrzu, przedstawione na rys. 67.

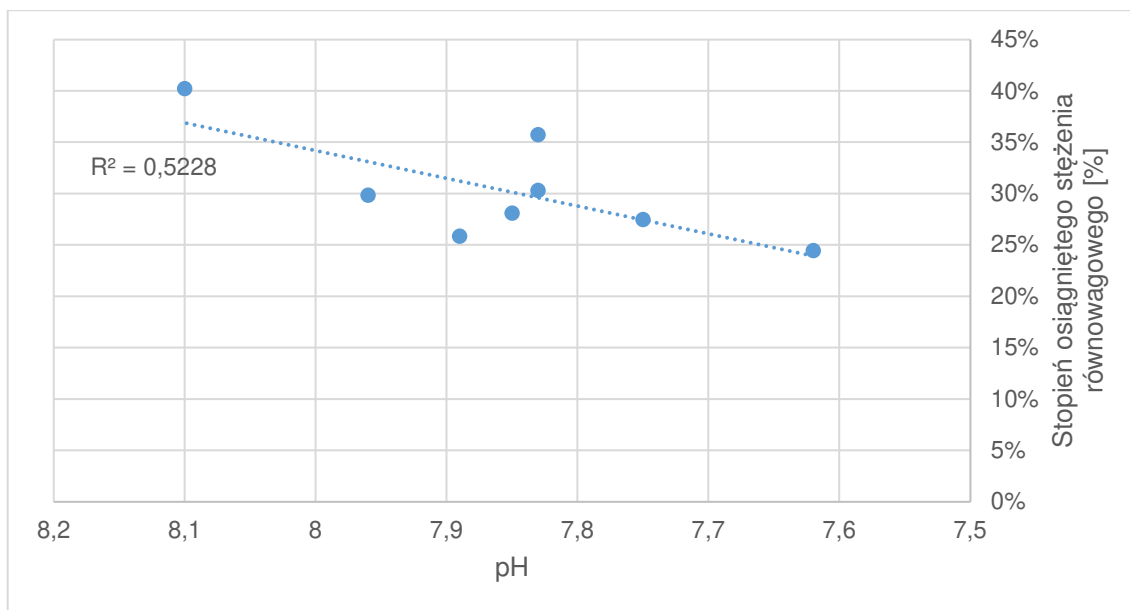


Rys. 67 Stężenie siarkowodoru w zależności od stężenia siarczków w ściekach

Współczynnik korelacji dla zależności stężenia siarkowodoru i stężenia siarczków wynosi 0,83. Można stwierdzić dobrą korelację tych parametrów, podobnie jak w etapie I ( $R = 0,88$ ).

W etapach I i II badań analizowano również wpływ właściwości ścieków na otrzymane wartości wskaźników emisji siarkowodoru. W tym przypadku, podobnie jak w etapie II, uzyskano bardzo podobne wartości współczynnika determinacji. Dla relacji pH i wskaźników emisji otrzymano 0,48, ale współczynnik korelacji był nieistotny statystycznie, natomiast dla zależności stężenia siarczków w ściekach i wskaźników emisji  $H_2S$  – 0,68 ( $R = 0,82$ ). Zależności te tworzone były ze stosunkowo niewielkiej liczby wyników (8 par obserwacji). Potwierdzenie korelacji lub jej braku dla wszystkich omawianych parametrów stanowi podsumowanie wyników ze wszystkich etapów badań, przedstawione w pkt 8.

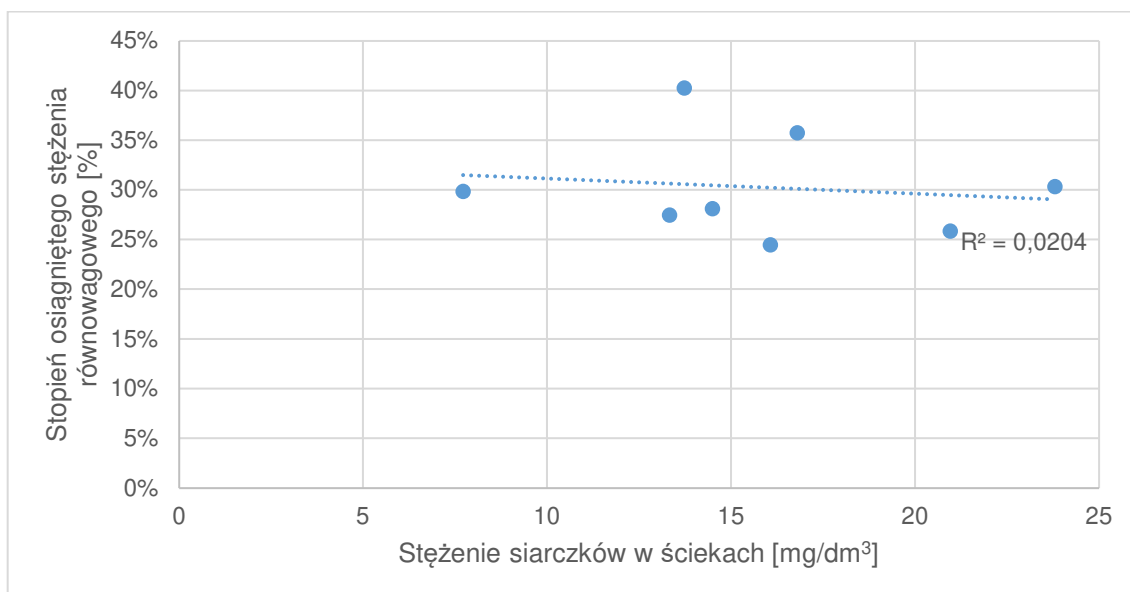
W dalszej części przedstawiono relacje właściwości ścieków oraz zaobserwowanych ułamków stężenia równowagowego.



Rys. 68 Zależność wartości pH i stopnia osiągnięcia stężenia równowagowego

Dla zależności pH i stopnia osiągnięcia stężenia równowagowego uzyskano korelację na poziomie 0,72. Wartość ta jest na podobnym poziomie do etapu I, gdzie uzyskano  $R = 0,68$ . Przy czym w etapie I bazowano na znacznie większej liczbie wyników. Obniżenie pH do pewnego stopnia powoduje, że stężenia siarkowodoru oddalają się od stężenia równowagowego lub inaczej mówiąc, im mniejsze pH tym większa różnica pomiędzy stężeniem obserwowanym, a obliczonym równowagowym.

Sprawdzono również czy poziom stężenia siarczków w ściekach ma wpływ na stopień osiągnięcia stężenia równowagowego siarkowodoru w powietrzu.



Rys. 69 Relacja stężenia siarczków w ściekach i uzyskanego procentu stężenia równowagowego



Zgodnie z rys. 69 nie można stwierdzić zależności pomiędzy stężeniem siarczków w ściekach, a uzyskanym stopniem osiągnięcia stężenia równowagowego. Jest to zaskakujące, ponieważ w etapie I, uzyskano korelację tych parametrów na poziomie 0,88.

### **7.6 Podsumowanie wyników uzyskanych w badaniach etapu III**

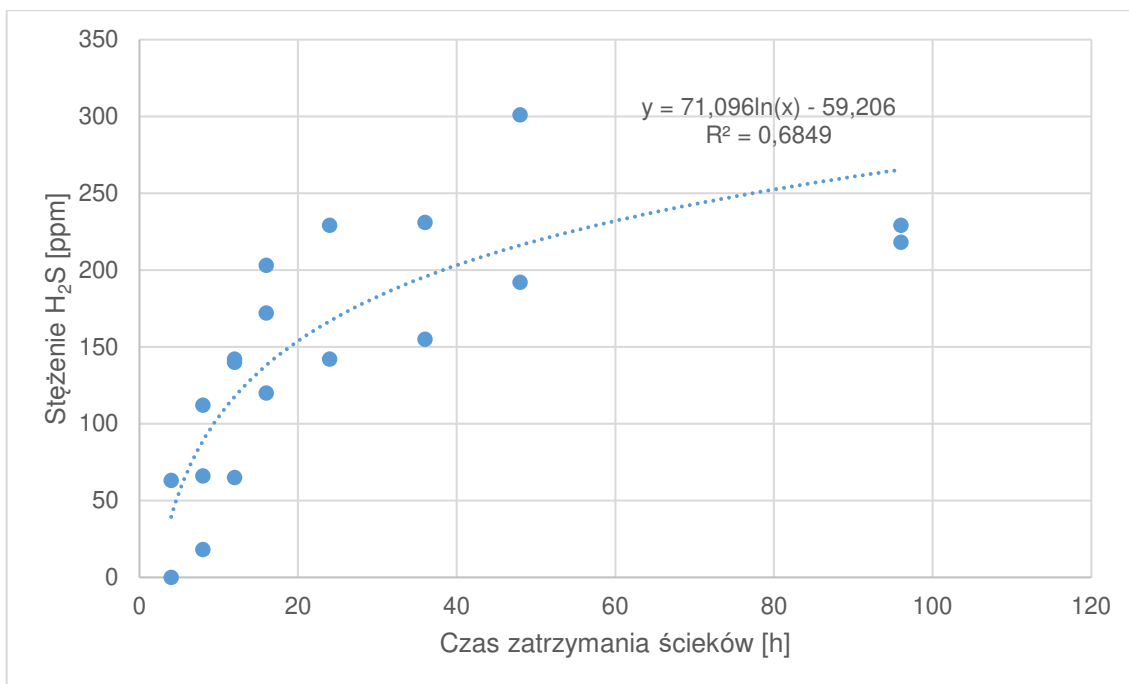
Ścieki surowe charakteryzowały się podobnymi właściwościami jak te w etapie I i II. Stwierdzono nieco większe wartości pH (w okolicy 8,0). Nie uzyskano znaczących wartości współczynników korelacji dla zależności obniżenia pH i wartości ChZT od czasu. Nieco lepiej z czasem korelowało obniżenie wartości ChZT wyrażone w procentach. Stężenia siarczków zwiększały się niemal liniowo dla czasów od 4 do 24 h. Jednak dla kolejnych czasów zatrzymania, stężenia były zdecydowanie mniejsze. Wartości sumarycznych wskaźników emisji H<sub>2</sub>S tworzyły rosnącą zależność od czasu zatrzymania, czego nie zaobserwowano w przypadku pomiarów stężeń gazu. Stwierdzono, że dobrym przybliżeniem zależności sumarycznych wskaźników emisji H<sub>2</sub>S od czasu jest funkcja logarytmiczna. W etapie III zaobserwowano korelację stężenia siarczków ze stężeniami siarkowodoru w powietrzu ( $R = 0,83$ ). Mimo tego zaobserwowano znaczące odchylenia od funkcji regresji. W tym przypadku, bardzo podobne wartości stężenia w powietrzu (218 i 229 ppm) uzyskano dla znacznie różniących się stężeń siarczków (16,07 i 23,8 mg/dm<sup>3</sup>). Jednocześnie pH w tych próbkach również znacząco różniło się (7,62 i 7,83).

## **8. Podsumowanie wyników badań etapu I, II i III**

Badania w etapie I i II zostały przeprowadzone w ten sam sposób. Jedynym parametrem, który znacząco różnił się w etapie II była temperatura, która była średnio o 5°C wyższa od etapu I. Z kolei etap III przeprowadzony był tylko dla założonych czasów zatrzymania. Ostatecznie, po odrzuceniu wyników z serii B (brak wiarygodnych wyników stężenia siarczków) i serii M (znacząca zmienność o charakterze oscylacyjnym), otrzymano 68 zestawów wyników, na które składają się wartości pH, stężenia siarkowodoru w powietrzu, stężenia siarczków i temperatury. Dla tak zebranych danych można obliczyć dodatkowo wskaźniki emisji H<sub>2</sub>S oraz stopień osiągniętego stężenia równowagowego. Poniżej zostaną przedstawione zależności dla wskazanych parametrów, uwzględniające wyniki ze wszystkich przeprowadzonych doświadczeń w etapie I, II i III. W pierwszej kolejności omówiony zostanie wpływ czasu zatrzymania na właściwości ścieków, stężenia H<sub>2</sub>S w komorze rozprężnej oraz wskaźniki emisji siarkowodoru.

### **8.1 Wpływ czasu zatrzymania na zmianę właściwości ścieków oraz emisję siarkowodoru**

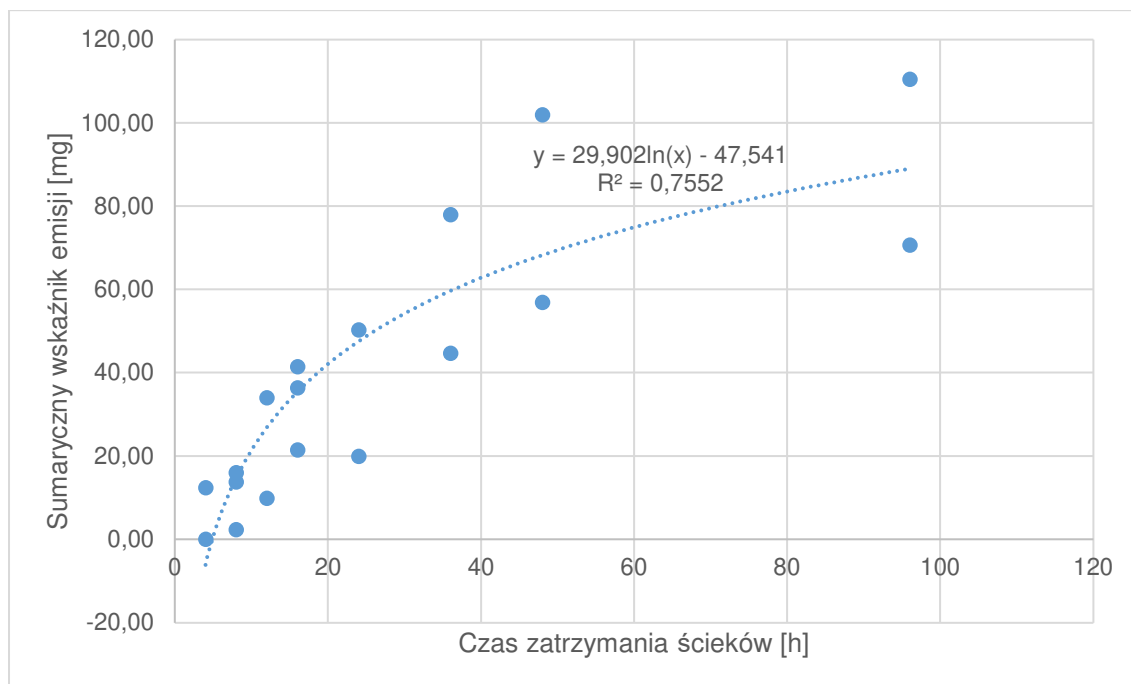
W celu określenia wpływ czasu zatrzymania na ilość siarkowodoru jaka wydziela się w układzie, sprawdzono dwie kluczowe zależności. Stężenia siarkowodoru od czasu oraz sumaryczne wskaźniki emisji siarkowodoru od czasu. Zależności te przedstawiono poniżej (rys. 70 i rys. 71). Stężenie siarkowodoru na rys. 70 przyjęto jako wartość w ósmym cyklu pracy w każdej badanej serii, tj. wartość stężenia po pierwszym (w przypadku etapu I i II) założonym czasie zatrzymania.



Rys. 70 Zależność stężenia siarkowodoru w powietrzu od czasu zatrzymania ścieków

Współczynnik determinacji funkcji stężenia H<sub>2</sub>S od czasu (rys. 70) wynosi 0,69 przy dopasowaniu zależności logarytmicznej (dla zależności liniowej było to tylko 0,43), natomiast współczynnik korelacji wynosi ok. 0,83. Choć w pierwszych 24 h przyrost stężenia siarkowodoru ma charakter bardziej liniowy, wraz z upływem czasu zależność ta zbliża się do krzywej logarytmicznej lub potęgowej. Zarówno w etapie I jak i III widoczne było, że dla czasu 96 h stężenia siarkowodoru przyrastają zdecydowanie wolniej niż wynikałoby to z przyrostu czasu.

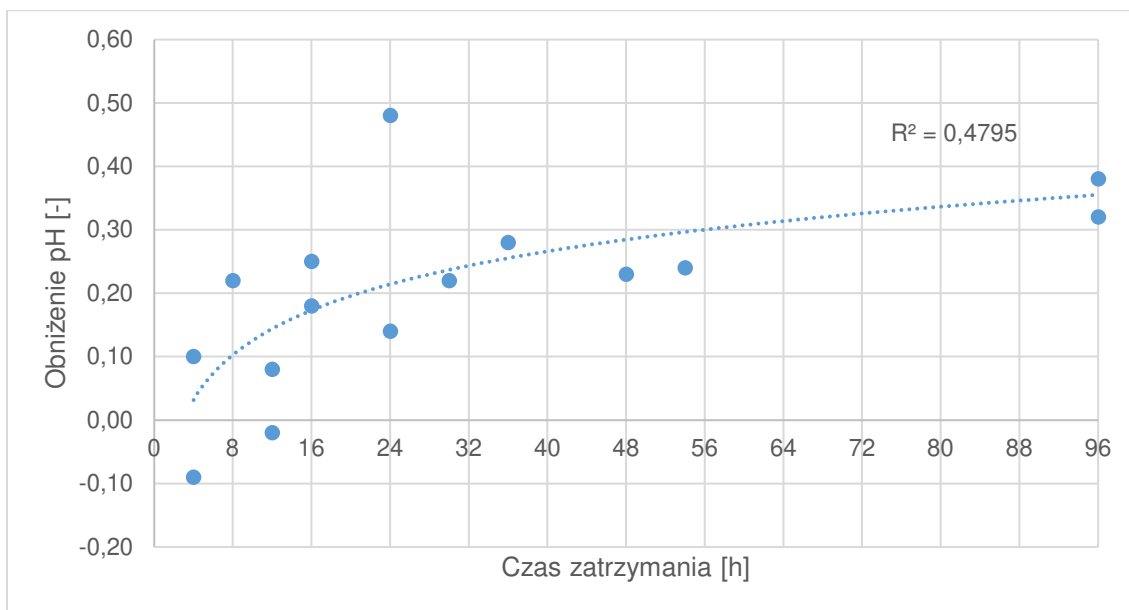
Następną sprawdzaną zależnością były sumaryczne wskaźniki emisji H<sub>2</sub>S od czasu. Przedstawiono ją na rys. 71.



Rys. 71 Zależność sumarycznych wskaźników emisji i czasu zatrzymania ścieków

Podobnie jak w poszczególnych etapach, zależność ta przypomina funkcję logarytmiczną. Dla takiej funkcji uzyskuje się lepsze dopasowanie, wyrażone współczynnikiem determinacji  $R^2$  (0,76). W tym przypadku w etapie I i III uzyskano większe wartości  $R^2$  niż po zestawieniu wszystkich danych razem – odpowiednio 0,84 i 0,94. O ile w etapie I dopiero ostatni punkt (dla  $t = 96$  h) powodował, że lepszym dopasowaniem była funkcja logarytmiczna niż liniowa, o tyle w etapie III dzieje się, to już od czasu 36 h. Współczynniki korelacji mają podobne wartości w przypadku zależności stężenia siarkowodoru w powietrzu oraz sumarycznych wskaźników emisji od czasu i wynoszą odpowiednio 0,83 i 0,87, przy założeniu relacji logarytmicznej, która najlepiej pasuje do otrzymanych wyników.

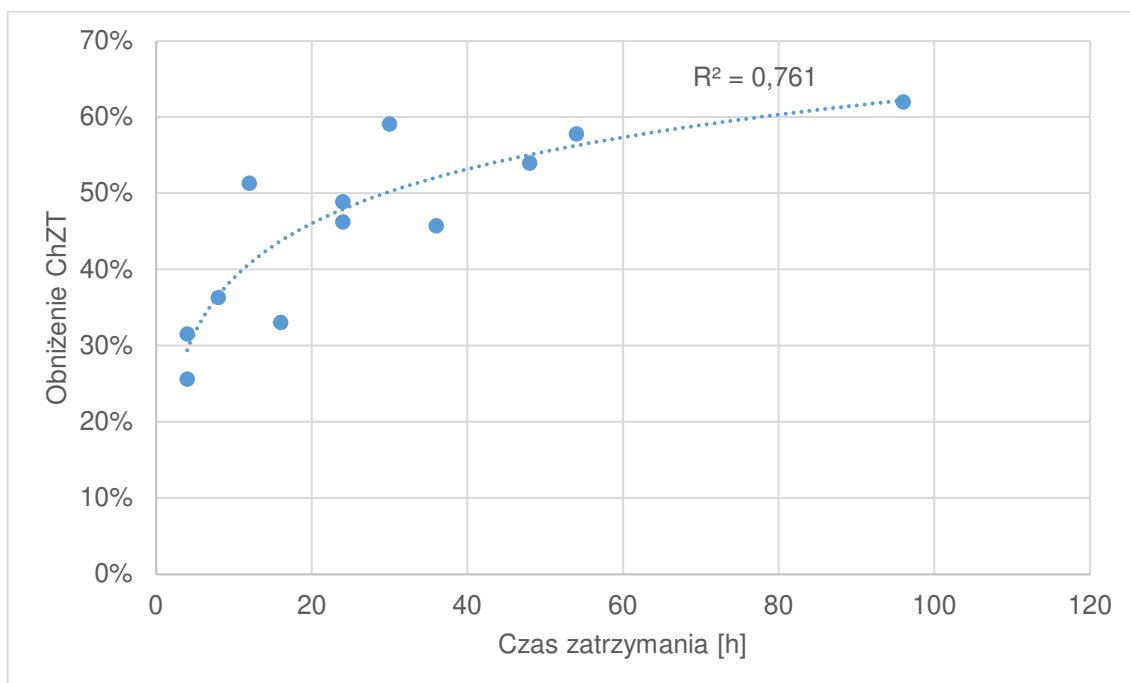
Sprawdzono również czy dłuższy czas zatrzymania ścieków powodował większe obniżenie pH. Wyniki przedstawiono na rys. 72.



Rys. 72 Zależność obniżenia pH od czasu zatrzymania ścieków

Bazując na otrzymanych wynikach pomiarów, uzyskano współczynnik  $R^2$  o wartości 0,48 ( $R = 0,69$ ), przy dopasowaniu funkcji logarymicznej.

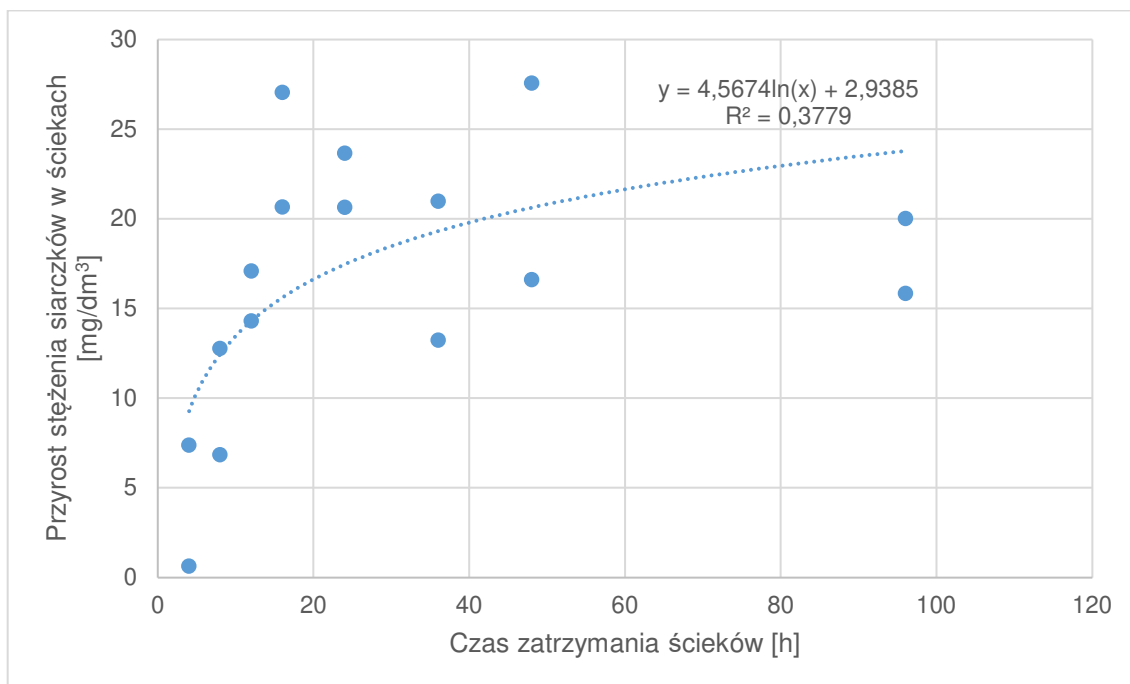
Sprawdzając wpływ czasu zatrzymania na zmianę parametrów ścieków, określono również obniżenie ChZT w funkcji czasu. Relację tych parametrów przedstawiono na rys. 73.



Rys. 73 Zależność obniżenia ChZT od czasu zatrzymania ścieków

Obniżenie ChZT, wyrażone w procentach, cechuje się logarytmiczną zależnością od czasu zatrzymania ścieków. Współczynnik determinacji wynosi 0,76, a współczynnik korelacji 0,87, co oznacza dobre dopasowanie funkcji i silny związek korelacyjny.

Na rys. 74 przedstawiono zależność przyrostu stężenia siarczków w ściekach od czasu zatrzymania.



Rys. 74 Zależność czasu przyrostu stężenia siarczków od czasu zatrzymania ścieków

W przypadku tej zależności, podobnie jak wcześniej, zaobserwowano szybkie przyrosty stężenia siarczków w ściekach dla czasów od 4 do 24 h. Później zależność ta zanika i kolejne, dłuższe czasy zatrzymania nie prowadzą do większego przyrostu stężenia siarczków. Przyrost stężenia siarczków jest bliski liniowemu dla czasów od 4 do 16 h ( $R = 0,93$ ). Po uwzględnieniu wyników dla kolejnych czasów zatrzymania, liniowość funkcji załamuje się. Współczynnik korelacji funkcji logarytmicznej wynosi 0,61.

Pomimo szeregu wątpliwości związanych z wpływem czasu zatrzymania ścieków na stężenia siarkowodoru, przyrost stężeń, choć nie proporcjonalny do czasu, jest wyraźnie widoczny. Dla lepszego zobrazowania tej zależności, wyniki wszystkich stężeń siarkowodoru w pierwszych ośmiu cyklach pracy przedstawiono w tabeli 14. Kolorem niebieskim oznaczono najmniejsze wartości, natomiast kolorem czerwonym - największe. Wyniki serii o takim samym czasie zatrzymania zostały umieszczone obok siebie, a serie uporządkowano rosnąco (od lewej do prawej) w zależności od czasu zatrzymania.

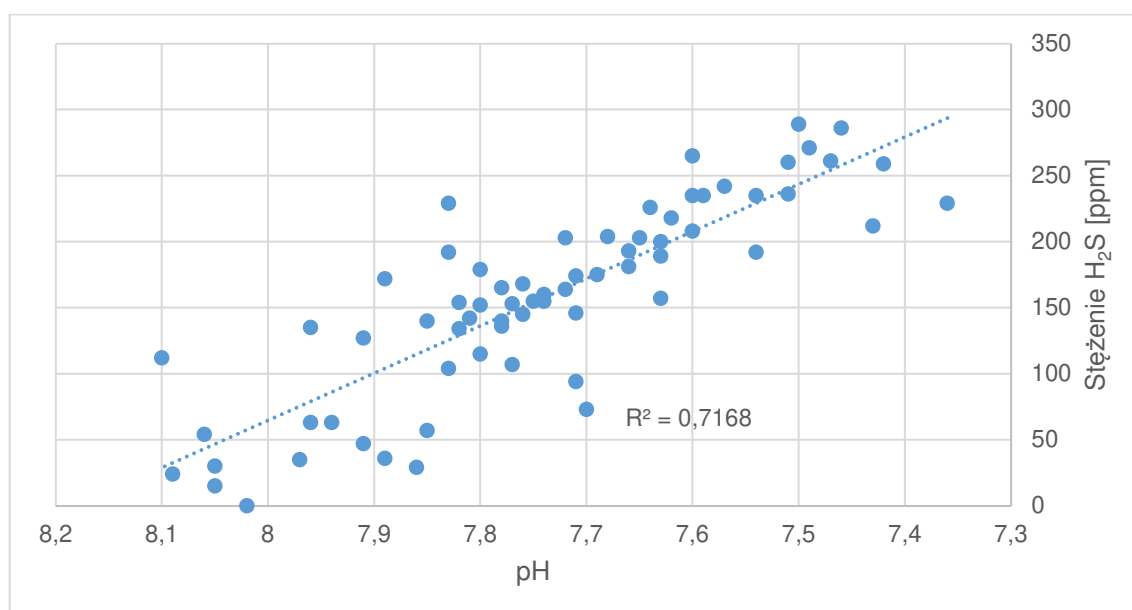
Tabela 14. Stężenia siarkowodoru w powietrzu [ppm] w pierwszych ośmiu cyklach pracy dla wszystkich badanych serii

Nr cyklu pracy	C, t=4h	C', t=4h	B, t=8h	B', t=8h	J, t=8h	D, t=12h	D', t=12h	E, t=16h	E', t=16h	K, t=16h	F, t=24h	F', t=24h	G, t=36h	G', t=36h	H, t=48h	H', t=48h	I, t=96h	I', t=96h
1	0	8	0	8	0	3	19	7	8	20	13	21	12	38	82	48	135	74
2	0	14	0	16	8	9	39	23	26	51	22	33	65	42	123	102	192	99
3	0	20	0	17	16	18	60	36	54	70	37	62	99	85	164	138	203	130
4	0	22	0	19	30	25	77	55	76	87	54	76	133	99	235	153	212	131
5	0	24	4	30	38	34	86	69	61	120	66	113	194	97	252	147	221	108
6	0	38	12	42	52	42	115	81	103	155	91	121	198	123	247	158	259	102
7	0	49	13	66	59	52	136	95	120	196	111	182	208	131	240	98	252	196
8	0	63	18	112	66	65	140	120	172	203	142	229	231	155	301	192	229	218

W tabeli 14 wyniki rosną wraz z przesuwaniem się w prawo oraz w dół co odpowiada seriom o coraz dłuższym czasie zatrzymania oraz kolejnym cyklom pracy. Jest to wyraźna wskazówka, że czas zatrzymania jest istotny przy rozważaniu stężeń siarkowodoru w powietrzu. Jak zaznaczano wielokrotnie, tendencja ta nie wykazuje prostej proporcjonalności, a podobnie jak wiele innych przedstawionych zależności - raczej ma charakter logarytmiczny lub potęgowy. Po szybkim przyroście stężeń w kolejnych cyklach i rosnącym czasie, następuje spadek lub całkowite załamanie dynamiki przyrostu stężeń  $H_2S$ . W przypadku analizowanych stężeń siarkowodoru do pewnego stopnia udało się uzyskać replikację wyników. Wartości dla poszczególnych czasów i cykli pracy nieco się różniły natomiast zarówno w etapie I jak i III stwierdzono wyraźną logarytmiczną zależność stężeń  $H_2S$  i czasu zatrzymania, mimo pewnych różnic we właściwościach ścieków dostarczonych do stanowiska.

## 8.2 Wpływ właściwości ścieków na stężenia i wskaźniki emisji siarkowodoru

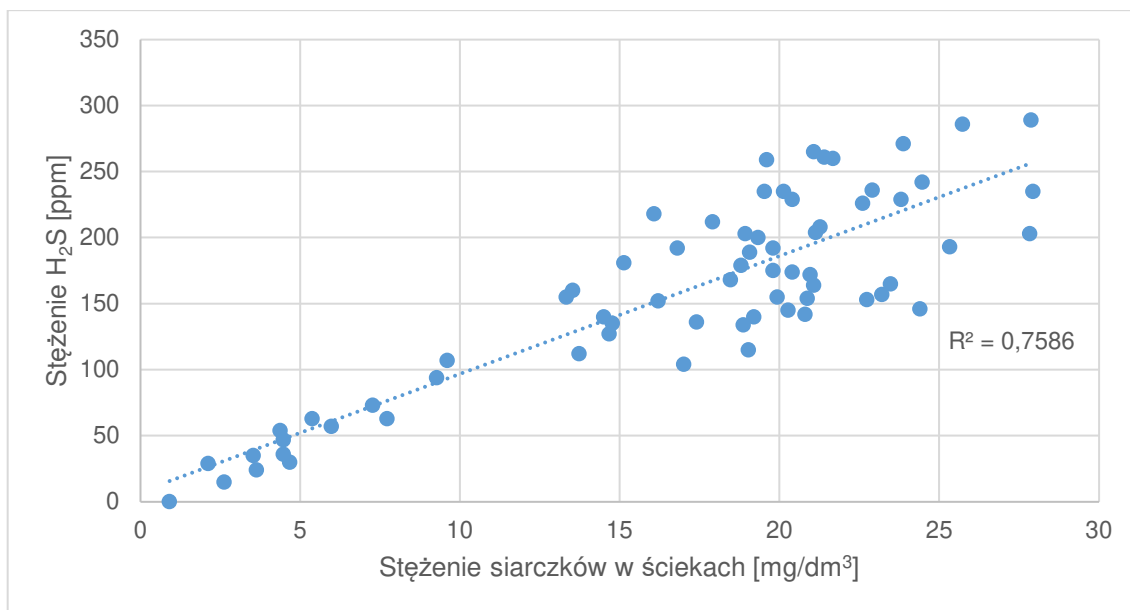
Na rys. 75 przedstawiono zależność stężenia siarkowodoru w powietrzu od pH ścieków.



Rys. 75 Zależność stężenia siarkowodoru w powietrzu i pH ścieków

Współczynnik determinacji zależności przedstawionej na rys. 75 wynosi ok. 0,72. Jest on mniejszy niż w etapie I (0,84), ale większy niż w etapach II i III (0,56 i 0,46). Na rys. 75 wyraźnie widoczna jest wzrostowa tendencja stężeń siarkowodoru wraz z obniżeniem odczynu. Na rys. 76 przedstawiono zależność stężenia siarkowodoru w powietrzu i stężenia siarczków w ściekach.





Rys. 76 Zależność stężenia siarkowodoru w powietrzu i stężenia siarczków w ściekach

Przy niskich stężeniach siarczków, punkty na wykresie (rys. 76) znajdują się blisko linii trendu, natomiast wraz ze wzrostem stężenia, rośnie też zmienność widoczna jako rozrzut wyników wokół funkcji liniowej. Współczynnik korelacji tej zależności wynosi 0,87, co oznacza stosunkowo silny związek korelacyjny. Pomiar stężenia siarkowodoru w powietrzu pozwala, do pewnego stopnia, wnioskować o stężeniu siarczków w ściekach. Stężenie siarkowodoru w powietrzu zależy, oprócz od stężenia siarczków w ściekach, także od pH ścieków (rys. 75), ponieważ im niższe pH tym większy udział niezjonizowanego siarkowodoru w ściekach.

Za pomocą regresji wielorakiej wyznaczono liniową zależność stężenia siarkowodoru w powietrzu od obu przedstawionych wyżej parametrów, tj. stężenia siarczków w ściekach oraz od pH. Zestawienie tych wielkości razem dało lepsze wyjaśnienie zmienności stężeń siarkowodoru ( $R^2$  równe 0,88,  $R = 0,94$ ), niż gdy rozpatrywano je osobno. Uzyskano bardzo niską wartość  $p$  dla obu parametrów objaśniających (odpowiednio  $2 \cdot 10^{-13}$  oraz  $3,86 \cdot 10^{-11}$ ), co wskazuje na bardzo dobre dopasowanie modelu, nawet dla bardziej wymagających poziomów istotności niż przyjmowane typowo 5%. Uzyskane równanie jest następujące:

$$C_{H_2S} = 5,622 \cdot C_S - 199,31 \cdot pH + 1605,79 \quad (18)$$

gdzie:

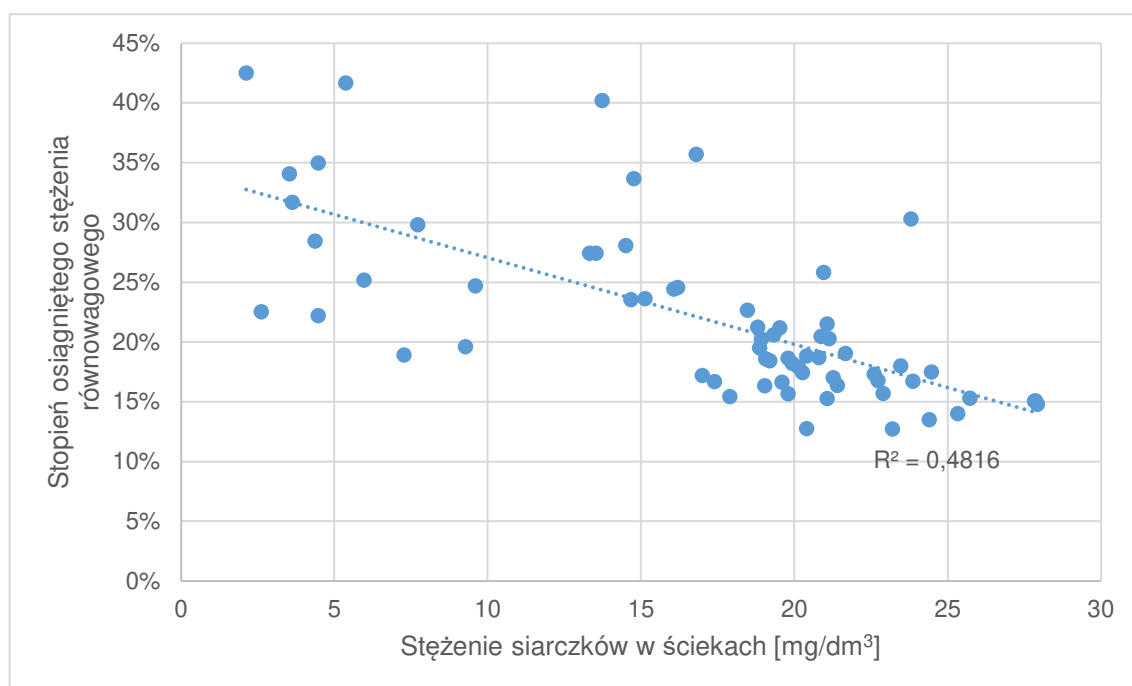
$C_{H_2S}$  – stężenie siarkowodoru w powietrzu, ppm

$C_S$  – stężenie siarczków w ściekach,  $mg/dm^3$

pH -wartość pH ścieków

Współczynnik R wynosi ok. 0,94, co wskazuje na znaczną korelację. Uwzględnienie pH i stężenia siarczków w ściekach pozwala lepiej przewidywać stężenia H<sub>2</sub>S niż osobne analizowanie obu tych parametrów. Zależność ta opisywana jest w literaturze przedmiotu, jednak brak jest empirycznej weryfikacji tej zależności dla ścieków. Prezentowane badania potwierdzają znacznie rozpatrywania pH i stężenia siarczków jednocześnie, ponieważ korelacje tych parametrów ze stężeniem siarkowodoru w powietrzu są słabsze kiedy są sprawdzane osobno. Wskazanie stężenia siarkowodoru w powietrzu nie pozwala jednoznacznie wnioskować na temat ilości siarczków w ściekach, ponieważ jego wartość może zależeć zarówno od pH jak i stężenia siarczków.

W trakcie badań rozpatrywano odległość uzyskanych stężeń siarkowodoru w powietrzu od obliczonych stężeń równowagowych wynikających z równania Henry'ego, w zależności od zmieniających się stężeń siarczków. Analizę tej zależności dla wszystkich zgromadzonych wyników badań przedstawiono na rys. 77.

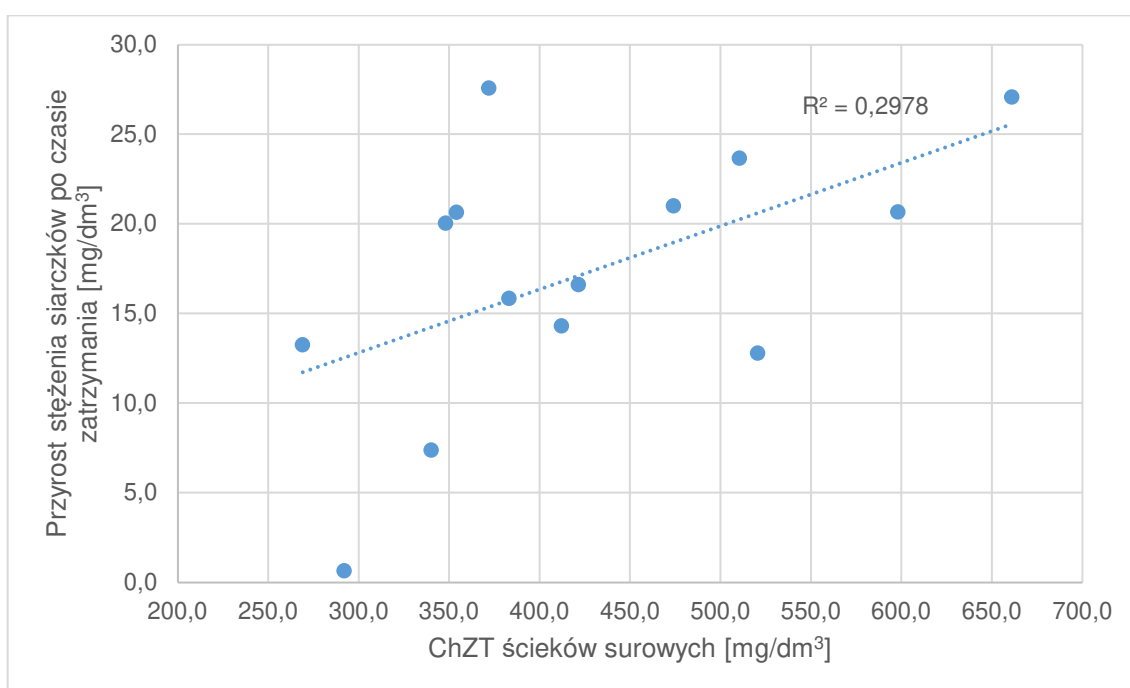


Rys. 77 Zależność stopnia osiągniętego stężenia równowagowego od stężenia siarczków w ściekach

Stopień osiągniętego stężenia równowagowego (rys. 77) wahał się w zakresie od ok. 13% do ok. 43%. Zaobserwować można znaczący rozrzut wyników wokół linii trendu, w szczególności dla mniejszych stężeń siarczków w ściekach. Współczynnik determinacji tej zależności wynosi 0,48, natomiast współczynnik korelacji 0,69. Choć zależność jest istotna statystycznie (p-wartość wynosi mniej niż 0,1%) to obserwując wykres, trudno uznać

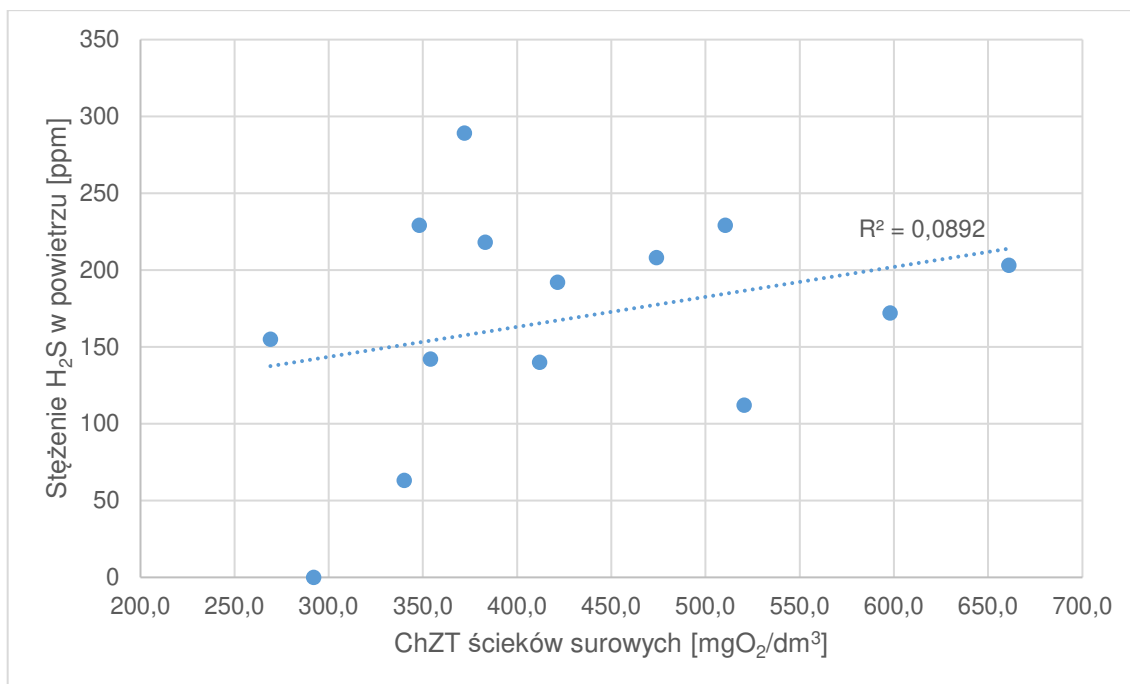
znaczącą siłę tej zależności. Widoczny jest natomiast fakt, że przy stężeniach siarczków powyżej 15 mg/dm<sup>3</sup>, w większości stopnie osiągnięcia stężenia równowagi mieściły się w zakresie mniej więcej 15-25%. Trudno jednak uznać obliczone stężenia równowagowe za pomocne przy szacowaniu możliwych stężeń siarkowodoru w powietrzu.

Analizując wpływ jakości ścieków wyrażonej jako ChZT na przyrost siarkowodoru w układzie, można przedstawić dwie zależności – ChZT ścieków surowych i przyrost siarczków po czasie zatrzymania dla danej serii (rys. 78) oraz analogicznie ChZT ścieków surowych i stężenie gazowego H<sub>2</sub>S po czasie zatrzymania dla danej serii (rys. 79). W tym przypadku nie uwzględnia się po jakim czasie zatrzymania wystąpił dany przyrost stężenia siarczków. Sprawdzany jest jedynie wpływ początkowej wartości ChZT.



Rys. 78 Zależność wartości ChZT ścieków surowych oraz przyrostu stężenia siarczków w ściekach po czasie zatrzymania

Współczynnik korelacji zależności przedstawionej na rys. 78 wynosi 0,55, a p-wartość wynosi 0,042, co oznacza uzyskanie istotności statystycznej, chociaż blisko wartości granicznej (5%).



Rys. 79 Zależność ChZT ścieków surowych w danej serii oraz stężenia H<sub>2</sub>S w powietrzu po czasie zatrzymania

Współczynnik korelacji zależności przedstawionej na rys. 79 wynosi 0,3, ale nie uzyskano istotności statystycznej.

Bazując na zależnościach przedstawionych na rys. 78 i rys. 79, można stwierdzić, że uzyskano znacznie silniejszy związek korelacyjny pomiędzy czasem zatrzymania ścieków, a przyrostem stężenia siarczków w ściekach i H<sub>2</sub>S w powietrzu niż pomiędzy początkową wartością ChZT, a tymi parametrami. Nie oznacza to, że ChZT ścieków surowych nie miało żadnego wpływu na przemiany siarki, natomiast wpływ ten wydaje się być mniejszy niż czasu zatrzymania ścieków w przedstawionych badaniach. Stwierdzenie wpływu składu ścieków na wspomniane procesy wymagałoby wielokrotnego badania tego samego czasu zatrzymania, przy różnych wartościach ChZT ścieków surowych. Takich doświadczeń nie przeprowadzono w ramach niniejszej pracy.

Badając wpływ początkowej wartości ChZT na przemiany związane powstawaniem siarkowodoru posłużono się także regresją wieloraką. Sprawdzone zależności stężenia siarczków w ściekach oraz siarkowodoru w powietrzu zarówno od czasu jak i od stężenia ChZT w ściekach surowych. Do poniższych funkcji regresji przyjęto założenie, wynikające z rozważań w pkt. 8.1, że obie zmienne objaśniane zależą logarytmicznie od czasu.

Rozpatrując funkcję stężenia siarczków w ściekach otrzymano następującą zależność:

$$C_S = 4,987 \cdot \ln t + 0,039 \cdot ChZT - 15,035 \quad (19)$$

gdzie:

$C_S$  – stężenie siarczków w ściekach, mg/dm<sup>3</sup>

ChZT – wartość ChZT ścieków surowych, mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>

Dla tak wyznaczonej zależności otrzymano R<sup>2</sup> równe 0,70, natomiast współczynnik korelacji 0,84. O ile osobne rozpatrywanie czasu jak i ChZT nie prowadziło do odpowiednio silnych zależności, o tyle funkcja zależna od obu parametrów wykazuje już znacznie silniejszą korelację. Analogiczną procedurę przeprowadzono dla stężenia siarkowodoru w powietrzu. Otrzymano następującą funkcję:

$$C_{H_2S} = 74,14 \cdot \ln t + 0,224 \cdot ChZT - 165,6 \quad (20)$$

gdzie:

$C_S$  – stężenie siarkowodoru w powietrzu, ppm

ChZT – wartość ChZT ścieków surowych, mg/dm<sup>3</sup>

Współczynnik determinacji zależności (20), wynosi 0,76, natomiast R wynosi 0,87, co wskazuje na wyraźną zależność między zmiennymi. Parametry są istotne statystycznie, chociaż warto zaznaczyć, że wartość p dla ln(t) jest o kilka rzędów wielkości mniejsza ( $5,96 \cdot 10^{-6}$ ) niż dla ChZT (0,047).

Chociaż przy analizowaniu wpływu czasu zatrzymania ścieków oraz wartości ChZT, czas wykazuje silniejszy związek z przyrostem stężenia siarczków oraz gazowego siarkowodoru, to jednak uwzględnienie obu parametrów pozwala na wyraźnie precyzyjniejsze przewidywania.

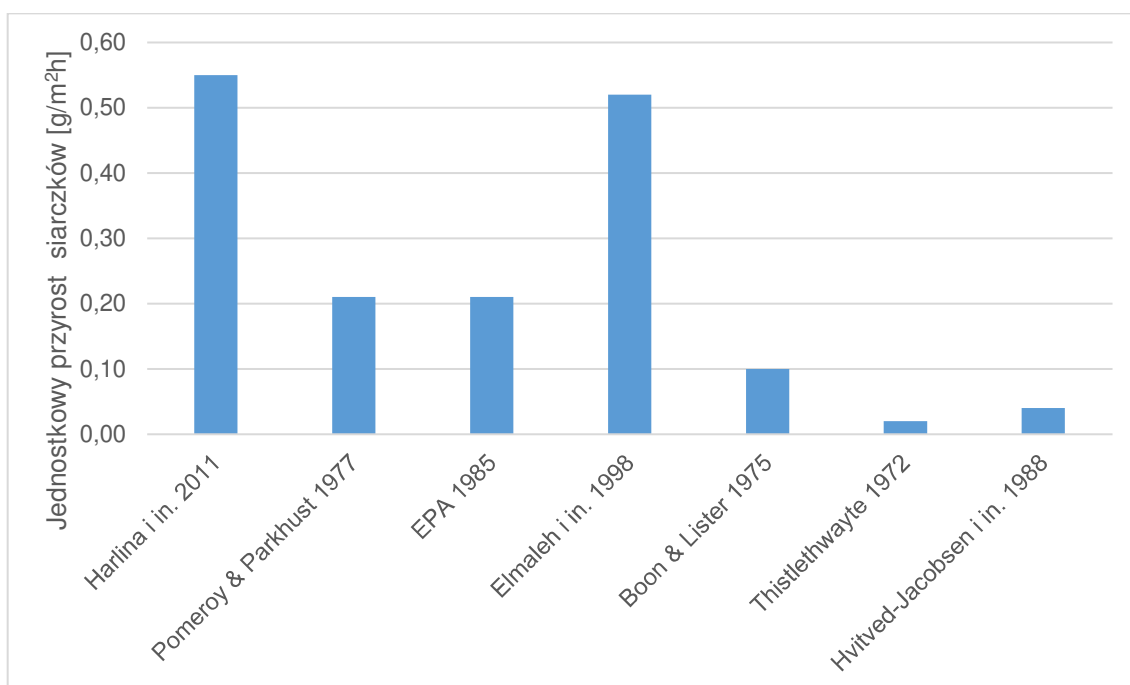
Zastosowanie przedstawionych równań ogranicza się do eksperymentu przedstawionego w niniejszej rozprawie, a celem ich opracowywania nie było stworzenie modeli matematycznych możliwych do praktycznego zastosowania, a jedynie sprawdzenia związku korelacyjnego analizowanych parametrów.

## 9. Prognozowanie stężenia siarczków w ściekach

Na podstawie modeli przedstawionych w tabeli 4 (pkt. 2.10), obliczono wartości jednostkowej produkcji siarczków przypadającej na  $1 \text{ m}^2$  powierzchni wewnętrznej rurociągu i godzinę przebywania ścieków w układzie. W tabeli 15 zestawiono dane wejściowe do przykładu, a wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 80. Do przykładu przyjęto średnie wartości oznaczeń ścieków z badań prezentowanych w niniejszej dysertacji. Wartość  $\text{BZT}_5$  przyjęto na poziomie 50% wartości ChZT.

Tabela 15 Założenia do przykładu obliczeniowego

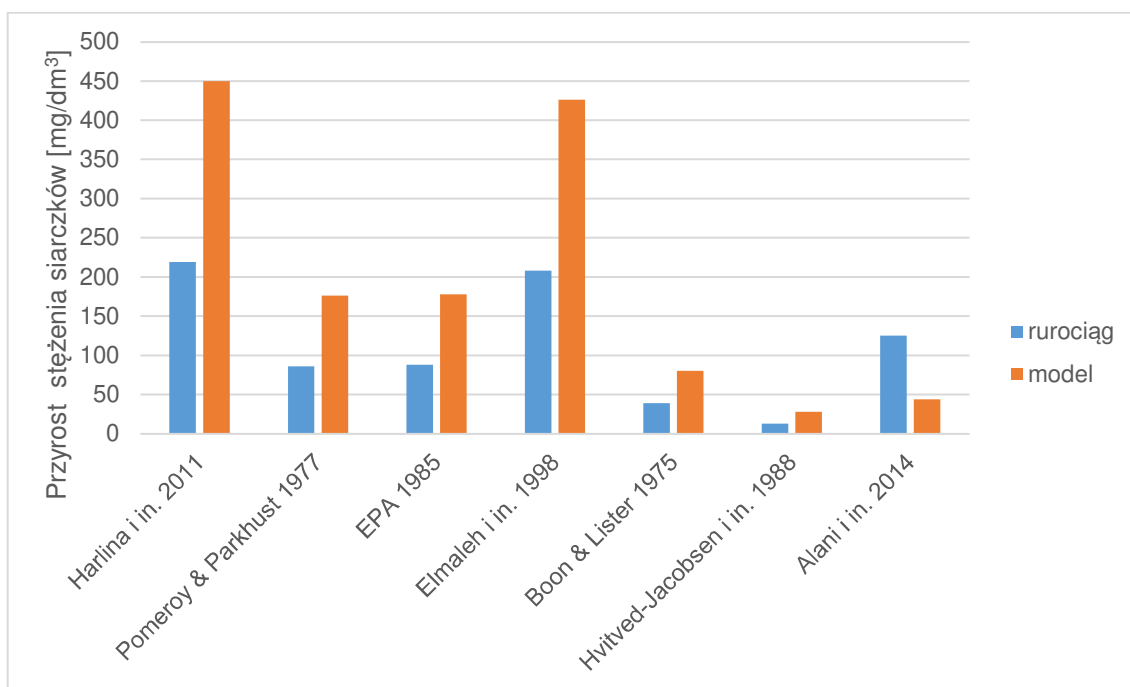
Parametr	Wartość	Jednostka
Temperatura	20	$^{\circ}\text{C}$
Wartość ChZT	428	$\text{mgO}_2/\text{dm}^3$
Wartość ChZTr	176	$\text{mgO}_2/\text{dm}^3$
Wartość $\text{BZT}_5$	214	$\text{mgO}_2/\text{dm}^3$
Stężenie siarczanów	183	$\text{mg}/\text{dm}^3$
Prędkość przepływu	0,03	m/s



Rys. 80 Jednostkowy przyrost stężenia siarczków obliczony wybranymi wzorami empirycznymi

Na rys. 80 nie umieszczono modelu Alaniego i in. (13), ponieważ nie pozwala on na obliczenie jednostkowej produkcji siarczków, a jedynie na stężenie na końcu rurociągu. Rys. 80 obrazuje wyraźną, wielokrotną różnicę wyników obliczeń. Największe wartości uzyskano na podstawie wzoru autorstwa Harliny i in. -  $0,55 \text{ g/m}^2\text{h}$ , natomiast najmniejsze wartości otrzymano z równania Thistlethwaytea  $0,02 \text{ g/m}^2\text{h}$ . Różnica prognozowanych przyrostów stężenia siarczków wg tych równań jest 27,5 krotna, co pokazuje trudność w przewidywaniu kinetyki powstawania siarczków w kanalizacji. Jednocześnie równanie Thistlethwaytea nie generuje wiarygodnych wyników, przy prędkości  $< 0,6 \text{ m/s}$  [3], dlatego w dalszych rozważaniach zostało odrzucone. Po odrzuceniu tego wyniku, najniższą wartość ( $0,04 \text{ g/m}^2\text{h}$ ) uzyskuje się z równania Hvitveda-Jacobsena i in., które bazuje na wartości ChZTr.

W drugim przykładzie podstawiono do obliczeń dane hipotetycznego rurociągu tłocznego o długości 1000 m, średnicy wewnętrznej 80 mm, prędkości w rurociągu 1 m/s, dla czasu zatrzymania 8 h. Równolegle podstawiono analogiczne wartości, ale dotyczące badanego modelu laboratoryjnego (tj. długość 28,65 m, średnica 39 mm, prędkość 0,03 m/s). Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 81.

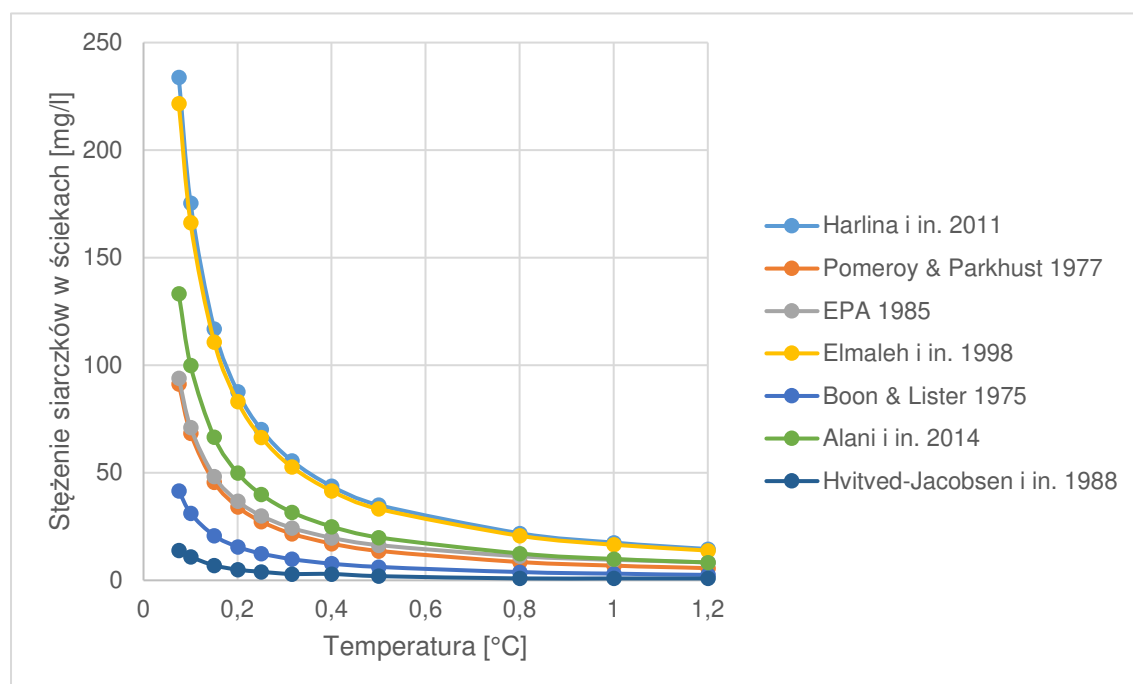


Rys. 81 Prognozowane stężenie siarkowodoru na końcu hipotetycznego rurociągu tłocznego oraz na końcu badanego modelu laboratoryjnego

Jak wynika z rys. 81, dla badanego modelu, po 8 h czasu zatrzymania ścieków, prognozowane są bardzo duże stężenia siarczków w zakresie od 28 do  $450 \text{ mg/dm}^3$ .

Przytoczone wzory znacząco zawyżają wyniki w porównaniu do wartości uzyskanych w badaniach, gdzie największe zmierzone stężenia osiągały ok. 28 mg/dm<sup>3</sup> i to przy czasie zatrzymania 48 h. Wartości najbliższe danym uzyskanym w czasie eksperymentu otrzymuje się ze wzoru Hvitveda-Jacobsena i in. – 28 mg/dm<sup>3</sup>, choć nadal zdecydowanie więcej niż w czasie badań, gdzie dla czasów zatrzymania 8 h, otrzymano stężenia siarczków na poziomie 12,8 oraz 6,9 mg/dm<sup>3</sup>.

Dla hipotetycznego rurociągu zakres wyników jest mniejszy – od 13 do 219 mg/dm<sup>3</sup>, jednak nadal oznacza to, że wynik z równania Harliny i in. jest 16,8 krotnie większy od wyniku z równania Hvitveda-Jacobsena i in. Warto jednak zwrócić uwagę, że modele były opracowywane w znacząco różniących się warunkach, a także istnieje możliwość ich kalibracji. W Malezji gdzie opracowano wzór Harliny i in., temperatury w czasie badań wynosiły 29°C, czyli znacznie więcej niż typowe temperatury ścieków w Polsce. Z kolei w równaniu EPA występuje na początku równania stała M, której wartość jest wyznaczana empirycznie. Z braku danych przyjęto M = 1. Dla wyników obliczeń istotne znaczenie ma również średnica rurociągu. Z analizy wykonanej przez Alanię i in. [102] wynika (rys. 82), że dla średnic do ok. 0,5 - 0,6 m stężenie szybko maleje wraz ze wzrostem średnicy. Powyżej tej średnicy stężenia zmniejszają się znacznie wolniej. Dla małych średnic typowych dla lokalnej kanalizacji tłocznej rzędu 75 – 110 mm, stężenia są bardzo duże, co nie znajduje odzwierciedlenia w badaniach przedstawionych w literaturze oraz własnych.



Rys. 82 Stężenie siarczków w ściekach w zależności od średnicy rurociągu obliczone wybranymi wzorami empirycznymi (źródło: opracowanie własne, na podstawie [102])



Powyższe obliczenia pokazują, jak trudnym zadaniem jest prognozowanie stężenia siarczków w ściekach, a tym samym właściwe dobranie metody kontroli siarkowodoru, dawki wybranej substancji, czy dokładnego okresu jej stosowania. Porównywanie wyników uzyskanych w badaniach opisanych w niniejszej rozprawie z wynikami uzyskanymi w prezentowanych modelach nie dostarcza istotnych informacji poza wspomnianym wnioskiem, że wyniki prognozowania wielokrotnie przewyższają wartości uzyskane w badaniach. Wyniki najbliższe rzeczywistym wartościom uzyskuje się z równania Hvitveda-Jacobsena i in [1]. W szczególności dla małych średnic rurociągów.

Problem występowania siarkowodoru dotyczy w szczególności obszarów o małej gęstości zaludnienia i rozbudowanych systemów kanalizacyjnych z długimi rurociągami tłocznymi. W takich miejscach znacznie trudniej też podjąć działania ograniczające emisję (np. dawkowanie reagentów) niż na przykład w oczyszczalni ścieków. Z jednej strony próba opracowania modelu matematycznego dla ścieków surowych wydaje się niezwykle trudnym zadaniem ze względu na ich zmienny charakter. Z drugiej strony proste przełożenie modeli opracowanych w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych na warunki rzeczywiste wydaje się być wątpliwe, co częściowo obrazuje przykład przedstawiony w niniejszym rozdziale.

Trudności w opracowaniu stosunkowo prostego modelu do przewidywania stężenia siarczków w kanalizacji sanitarnej, były jednym z przyczynków do powstania zaawansowanych modeli matematycznych, wspomnianych w punkcie 2.10. Ich znaczące skomplikowanie oraz konieczność zebrania wielu danych wejściowych stanowi poważne ograniczenie ich stosowania. Jednak wydaje się, że na obecnym etapie wiedzy, nie ma innego kompromisu. Chcąc prognozować przemiany ścieków w kanalizacji, do dyspozycji pozostają albo bardzo niedokładne proste wzory albo bardzo skomplikowane, ale bardziej precyzyjne – złożone modele matematyczne typu WATS i SeweX.

## 10. Podsumowanie i wnioski

### 10.1 Podsumowanie

**Teza I:** Przeprowadzone badania na laboratoryjnym modelu, przy wykorzystaniu ścieków rzeczywistych, wstępnie oczyszczonych, potwierdziły silną zależność przyrostu stężenia siarkowodoru w studni rozprężnej od czasu zatrzymania. Jednak zależność liniowa uzyskiwana była tylko dla pierwszych kilku badanych czasów do ok. 16-24 h. Przy wydłużaniu czasu zatrzymania funkcją najlepiej opisującą tę relację była funkcja logarytmiczna, charakteryzująca się tym, że dynamika przyrostu stężenia  $H_2S$  malała wraz ze zwiększającym się czasem zatrzymania. Potwierdzenie tej zależności uzyskano analizując całkowitą ilość wyemitowanego siarkowodoru (sumaryczny wskaźnik emisji  $H_2S$ ). Stężenia siarczków w ściekach wykazywały słabszą korelację z czasem zatrzymania. Podobnie jak dla stężeń siarkowodoru w powietrzu, liniowa zależność była widoczna dla krótszych czasów zatrzymania. Uwzględniając cały zakres badanych czasów zatrzymania, lepsze dopasowanie uzyskano dla zależności logarytmicznej.

**Teza II:** Do doświadczalnego sprawdzenia związku stężenia siarkowodoru w powietrzu, stężenia siarczków w ściekach oraz odczynu ścieków posłużono się zestawem 68 wyników analiz tych parametrów. Za pomocą regresji wielorakiej dopasowano funkcję, której współczynnik korelacji wynosił 0,94. Potwierdza to silny związek korelacyjny między tymi parametrami. Obniżenie wartości pH powoduje, że w ściekach znajduje się więcej niejonizowanego siarkowodoru, który może się ulotnić do powietrza. Analiza tylko dwóch z omawianych trzech parametrów skutkuje nieco mniejszymi wartościami współczynnika korelacji i pogarsza jakość prognozowania możliwych wartości.

**Teza III:** Przedstawiono przykłady obliczeniowe (rozdział 9), polegające na podstawieniu danych (jakości ścieków, temperatury, czasu zatrzymania, długości i średnicy rurociągu) dotyczących przeprowadzonego eksperymentu oraz hipotetycznego rurociągu tłocznego, do modeli opisanych w literaturze. Obliczenia pokazały, że istniejące modele wielokrotnie zawyżały prognozowane stężenia siarczków w ściekach w stosunku do wyników uzyskiwanych w badaniach opisywanych w literaturze przedmiotu, a także od wyników otrzymanych w ramach opisywanego w niniejszej rozprawie eksperymentu. Modelem, którego wyniki były najbliższe uzyskanym wartościom, było równanie Hvitveda-Jacobsena i

in.[1]. Bazuje ono na wartości ChZT rozpuszczone, a nie jak większość innych modeli na wartości BZT<sub>5</sub> lub ChZT.

**Teza IV:** Uzyskane w eksperymencie wyniki stężenia siarkowodoru w powietrzu stanowiły od 13 do 43% obliczonego stężenia równowagowego, wynikającego z równania Henry'ego. Przeprowadzone doświadczenie wyraźnie wskazało, że w warunkach rzeczywistych nie osiąga się stanu nawet bliskiego równowagi. Ponadto uzyskano stosunkowo szeroki zakres stopnia osiągnięcia stężenia równowagowego. Dla wyższych wartości stężenia siarczków zakres był nieco węższy i wynosił ok 15-25%.

## 10.2 Wnioski

1. Przy analizowaniu wpływu czasu zatrzymania ścieków na stężenia siarkowodoru w powietrzu oraz na zmianę parametrów ścieków, wielokrotnie powtarzał się efekt szybkich zmian w pierwszych kilku badanych czasach i wyhamowanie zmian wraz z dalszym przyrostem czasu zatrzymania. Efekt ten był widoczny dla: przyrostu stężenia siarkowodoru w powietrzu, sumarycznych wskaźników emisji  $H_2S$ , obniżenia pH, zmniejszenia ChZT, przyrostu stężenia siarczków w ściekach. Przy stosunkowo niskich czasach zatrzymania od 4 do 16 h zależność przyrostu stężenia siarczków od czasu była bliska liniowej ( $R = 0,94$ ). Natomiast przy uwzględnieniu wszystkich czasów liniowość załamuje się, a zależność przypomina funkcję logarytmiczną lub potęgową. Zwykle najlepsze dopasowanie uzyskiwano przy wykorzystaniu funkcji logarytmicznej.
2. Zaobserwowany efekt wyhamowania dynamiki zjawisk wraz z wydłużającym się czasem zatrzymania, daje przesłanki do ponownej weryfikacji założonego we wzorach empirycznych liniowego związku między czasem, a przyrostem stężenia siarczków w ściekach, szczególnie w rurociągach tłocznych.
3. Przyrost stężenia siarczków w ściekach znacznie słabiej koreluje z czasem zatrzymania ścieków ( $R = 0,61$ ) niż stężenia siarkowodoru w powietrzu ( $R=0,83$ ). Przy czym tą pierwszą zależność określono w oparciu o mniejszą liczbę danych.
4. Stężenia  $H_2S$  w powietrzu stosunkowo dobrze korelują ze stężeniami siarczków w ściekach. Współczynnik korelacji tej zależności wynosi 0,87. Przy większych wartościach stężeń siarczków (od ok.  $14 \text{ mg/dm}^3$ ) wyraźnie zwiększyły się rozrzuty wyników wokół liniowej tendencji. Uwzględnienie w analizie pomiaru pH, powoduje wzrost wartości współczynnika korelacji do 0,94.
5. Wartości ChZT ścieków podawanych do stanowiska znacznie słabiej korelowały z przyrostem stężenia siarczków w ściekach oraz siarkowodoru w powietrzu niż czas zatrzymania ścieków. Za pomocą regresji wielorakiej dopasowano funkcje zależności stężenia siarczków w ściekach od wartości ChZT początkowej i czasu zatrzymania oraz analogicznie - zależności stężenia siarkowodoru w powietrzu od wartości ChZT początkowego oraz od czasu. W pierwszym przypadku zaobserwowano wyraźny wzrost współczynnika korelacji (0,84) w porównaniu do

modelu bez wartości ChZT (0,61). W drugim przypadku wzrost był niewielki (0,87 w porównaniu do 0,83).

6. Istniejące modele empiryczne służące do prognozowania stężenia siarczków w ściekach wielokrotnie zawyżają wyniki w stosunku do wartości obserwowanych w badaniach terenowych oraz w prezentowanych w niniejszej rozprawie badaniach laboratoryjnych. Efekt ten jest szczególnie widoczny dla rurociągów tłocznych o małych średnicach. Modelem, który generuje wyniki najbliższe obserwowanym wartościom jest model Hvitveda-Jacobsena i in [1].
7. Uzyskiwane w studni rozprężnej stężenia siarkowodoru są znacznie mniejsze niż stężenia równowagowe obliczone za pomocą równania Henry'ego. W badaniach zaobserwowano od 13 do 43% obliczonego stężenia równowagowego. W pewnym stopniu widoczna była tendencja ( $R = 0,69$ ) oddalania się od stanu równowagi dla wyższych stężeń siarczków ściekach.
8. Stężenia tlenu mierzone w trakcie badań nie przekraczały  $0,1 \text{ mg/dm}^3$ , a zwykle były bliskie 0. Oznacza to, że zgodnie z literaturą, ilość tlenu była zbyt mała aby powodować utlenianie powstających w ściekach siarczków.

## 11. Proponowane kierunki dalszych badań

Szereg trudności z jakimi związane są badania terenowe w systemach kanalizacji sanitarnej powoduje, że uzyskanie wiarygodnych wyników o znaczeniu ogólnym jest niezwykle wymagającym zadaniem. Z tego powodu wydaje się, że udoskonalanie kontrolowanych eksperymentów laboratoryjnych jest ważnym zagadnieniem badawczym. Przedstawione badania są propozycją eksperymentu, który w pewnym przybliżeniu modeluje pracę rzeczywistego układu kanalizacji tłocznej. Z pewnością warto rozważyć inne konstrukcje stanowiska i warianty układu badawczego tak, aby modelowane warunki były bliższe rzeczywistości.

Kwestią wartą rozważenia jest sposób umieszczenia sondy pomiarowej w studni kanalizacyjnej lub komorze pomiarowej. Wysokość umieszczenia sondy nad dnem lub wylotem może mieć znaczący wpływ na otrzymane wyniki. Z tego powodu porównywanie wyników uzyskanych w różnych układach może być utrudnione, jeżeli sondy były umieszczone na różnych poziomach.

Prezentowany w niniejszych badaniach związek zmiany właściwości ścieków, w tym stężenia siarczków w ściekach, który przyjmuje kształt krzywej logarytmicznej wymaga zweryfikowania i potwierdzenia w innych warunkach prowadzenia eksperymentu, a także w badaniach terenowych.

Mimo licznych propozycji metod ograniczania powstawania siarkowodoru w kanalizacji oraz przykładów ich skuteczności, prace te wymagają kontynuacji. W szczególności niejasna jest kwestia wyboru odpowiedniej metody w zależności od parametrów ścieków oraz samego układu kanalizacyjnego.

Złożoność zagadnienia powoduje, że opracowanie prostych modeli powstawania siarkowodoru do zastosowań inżynierskich może nie być możliwe, a z pewnością wymaga dalszych prac. Z tego powodu istotne wydaje się próbowanie zastosowania w badaniach wieloparametrowych modeli opisujących przemiany ścieków takie jak WATS i SeweX.

## 12. Literatura

- [1] T. Hvitved-Jacobsen, B. Jutte, P. Nielsen, i N. Jensen, „Hydrogen Sulfide Control in Municipal Sewers”, w *Pretreatment in Chemical Water and Wastewater Treatment*, 1988.
- [2] A. Talaiekhosani, M. Bagheri, A. Goli, i M. R. T. Khoozani, „An overview of principles of odor production, emission, and control methods in wastewater collection and treatment systems”, *J. Environ. Manage.*, t. 170, s. 186–206, 2016.
- [3] T. Hvitved-Jacobsen, J. Vollertsen, i A. Nielsen, *Sewer Processes - Microbial and Chemical Process Engineering of Sewer Networks*, 2. wyd. CRC Press, 2013.
- [4] W. M. Olmstead i H. Hamlin, „Converting portions of the Los Angeles outfall sewer into a septic tank.”, *Eng. News*, nr 44, s. 317–318, 1900.
- [5] „Hydrogen Sulfide Corrosion In Wastewater Collection And Treatment Systems”, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water (WH-595), Washington, Technical Report, maj 1991.
- [6] O. Milewski, „Walczyć z uciążliwością zapachową”, *Chem. Bizn.*, nr 6, 2018.
- [7] M. Abdollahi i A. Hosseini, „Hydrogen Sulfide”, w *Encyclopedia of Toxicology. Third Edition*, P. Wexler, Red. Academic Press, 2014, s. 971–974.
- [8] R. Wojciechowski i K. Piaskowski, „Control of Hydrogen Sulfide Concentrations in Pressure Sewers in the System of Emission-Free Sewage Transport”, *Rocz. Ochr. Śr.*, t. 22, s. 635–647, 2020.
- [9] S. Bering, J. Mazur, K. Tarnowski, B. Bogusławski, i A. Głowačka, „Czynniki fizykochemiczne wskazujące na korozję betonu i odory w kanalizacji na obszarach wiejskich”, *Przem. Chem.*, t. 98, nr 9, s. 1384–1387, 2019.
- [10] J. Łomotowski, „Ograniczenia powstawania siarkowodoru w kanalizacji”, *Wodociągi Pol.*, t. 10, s. 50–54, 2010.
- [11] M. Stachowiak, M. Troszczyńska, i Z. Dymaczewski, „Przeciwdziałanie uciążliwości odorowej w systemach kanalizacji grawitacyjno-tłocznej”, *Technol. Wody*, nr 6/2017, s. 38–45.
- [12] J. Garcia, A. Viguera-Rodriguez, L. Castillo, i J. Carrillo, „Evaluation of Sulfide Control by Air-Injection in Sewer Force Mains: Field and Laboratory Study”, *Sustainability*, t. 9, nr 3, 2017, doi: 10.3390/su9030402.
- [13] E. Klaczyński, „Usuwanie odorów z sieci kanalizacyjnej”, *Wodociągi-Kanaliz.*, nr 166, s. 18–20, grudz. 2017.
- [14] W. Dąbrowski, „Czy stężenie siarczanów ma istotny wpływ na korozję siarczanową? Część 1. Podstawy prognozowania”, *Gaz Woda Tech. Sanit.*, nr 11/2010, s. 25–28, lis. 2010.
- [15] E. Recio Oviedo, D. Johnson, i H. Shipley, „Evaluation of hydrogen sulphide concentration and control in a sewer system”, *Environ. Technol.*, t. 33, nr 10, s. 1207–1215, 2012, doi: 10.1080/09593330.2011.618932.
- [16] R. Sydney, E. Esfandi, i S. Surapaneni, „Control concrete sewer corrosion via the crown spray process”, *Water Environ. Res.*, t. 68, nr 3, 1996.

- [17] G. Jiang, J. Keller, P. Bond, i Z. Yuan, „Predicting concrete corrosion of sewers using artificial neural network”, *Water Res.*, nr 92, s. 52–60, 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.01.029.
- [18] E. Vincke, „Biogenic sulfuric acid corrosion of concrete: microbial interaction, simulation and prevention”, Rozprawa doktorska, Ghent University, Ghent, 2002.
- [19] M. Alexander, A. Bertron, i N. De Belie, „Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments”, Springer, State-of-the-Art Report.
- [20] „Siarkowódór”, *Encyklopedia PWN*.  
<https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/siarkowodor;3974745.html> (dostęp 15 lipiec 2021).
- [21] „Baza niebezpiecznych substancji chemicznych - siarkowódór”, *Centralny Instytut Ochrony Pracy. Państwowy Instytut Badawczy*.  
[https://www.ciop.pl/CIOPortalWAR/appmanager/ciop/pl?\\_nfpb=true&\\_pageLabel=P27600224401410431343241&id\\_czynn\\_chem=476](https://www.ciop.pl/CIOPortalWAR/appmanager/ciop/pl?_nfpb=true&_pageLabel=P27600224401410431343241&id_czynn_chem=476) (dostęp 15 lipiec 2021).
- [22] K. Krzaczkowski, „Usuwanie odorów z sieci kanalizacyjnej”, *Inż. Budownictwa*, nr 115, s. 92–95, mar. 2014.
- [23] J. L. Bertrand-Krajewski, „Sewer systems in the 19th century: diffusion of ideas and techniques, circulation of engineers”, zaprezentowano na 4th IWHA (International Water History Association) Conference, Paryż, Francja, 2005.
- [24] J. Łomotowski i A. Szpindor, *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*. Warszawa: Arkady, 2002.
- [25] A. Kotowski, *Podstawy bezpiecznego wymiarowania odwodnień terenów. Tom I Sieci kanalizacyjne*, 2. wyd. Warszawa: Wydawnictwo Seidel-Przywecki Sp. z o.o., 2015.
- [26] K. Imhoff i K. Imhoff, *Kanalizacja miast i oczyszczanie ścieków*. Bydgoszcz: Projprzem-EKO, 1996.
- [27] Z. Heidrich, *Wodociągi i kanalizacja. Część 2., II*. Warszawa: Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne, 2006.
- [28] A. Bolt, E. Burszta-Adamiak, K. Gudelis-Taraszkiewicz, Z. Suligowski, i A. Tuszyńska, *Kanalizacja. Projektowanie, wykonanie, eksploatacja*. Wydawnictwo Seidel-Przywecki Sp. z o.o., 2012.
- [29] A. Szpindor, *Zaopatrzenie w wodę i kanalizacja wsi*, 2. wyd. Warszawa: Arkady, 1998.
- [30] A. Kanclerz, „Wybór systemu kanalizacji”, *Rynek Instal.*, nr 5, s. 30–35, 2003.
- [31] M. Kasprzyk, *Analiza systemu kanalizacji podciśnieniowej*. Gdańsk: Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, 2017.
- [32] M. Kalenik, „Kanalizacja grawitacyjna – rozwiązania konstrukcyjne i wykonawstwo”, *Rynek Instal.*, nr 5, 2017.
- [33] R. Błażejowski, *Kanalizacja wsi*. Poznań: PZITS Oddział Wielkopolski, 2003.
- [34] M. Kalenik i T. Siwiec, „Wybrane rozwiązania w kanalizacji grawitacyjnej”, *Rynek Instal.*, nr 3, s. 67–69, 2013.
- [35] S. Huang, Q. Li, Y. Wang, i X. Huang, „Hydraulic characteristics and pump selection of distributed pressure drainage system”, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, t. 304, nr 2, 2019.



- [36] O. Qteishat, S. Myszograj, i M. Suchowska-Kisielewicz, „Changes of wastewater characteristic during transport in sewers”, *WSEAS Trans. Environ. Dev.*, t. 7, nr 11, s. 349–358, 2011.
- [37] M. A. Warith, K. Kennedy, i R. Reitsma, „Use of sanitary sewers as wastewater pre-treatment systems”, *Waste Manag.*, t. 18, nr 4, s. 235–247, 1998.
- [38] Per Halkjaer Nielsen, K. Raunkjaer, N. H. Norsker, N. A. Jensen, i T. Hvitved-Jacobsen, „Transformation of wastewater in sewer systems - a review”, *Water Sci. Technol.*, t. 25, nr 6, s. 17–31, 1992.
- [39] Z. Dymaczewski, M. Komorowska-Kaufman, P. Krajewski, M. Michałkiewicz, i J. Jeż-Walkowiak, „Określenie potencjalnych możliwości usuwania związków organicznych w sieci kanalizacyjnej”, *Rocz. Ochr. Śr.*, t. 18, s. 518–529, 2016.
- [40] M. Maciejewska i Z. Dymaczewski, „Sieć kanalizacyjna jako reaktor przemian biochemicznych”, *Technol. Wody*, nr 6, s. 50–53, 2020.
- [41] Z. Dymaczewski, *Kanalizacja grawitacyjna jako system transportu oraz przemian biochemicznych ścieków*, 1. wyd. Poznań: Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2015.
- [42] A. Guisasola, K. Sharma, J. Keller, i Z. Yuan, „Development of a model for assessing methane formation in rising main sewers”, *Water Res.*, t. 43, s. 2874–2884, 2009.
- [43] L. Hulshoff Pol, P. Lens, A. Stams, i G. Lettinga, „Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters”, *Biodegradation*, t. 9, s. 213–224, 1998.
- [44] T. Hvitved-Jacobsen, J. Vollertsen, i N. Tanaka, „Wastewater quality changes during transport in sewers - An integrated aerobic and anaerobic model concept for carbon and sulfur microbial transformations”, *Water Sci. Technol.*, t. 38, nr 10, s. 257–264, 1998.
- [45] T. Hvitved-Jacobsen, K. Raunkjaer, i P. Nielsen, „Volatile fatty acids and sulfide in pressure mains”, *Water Sci. Technol.*, t. 31, nr 7, s. 169–179, 1995, doi: 10.1016/0273-1223(95)00334-J.
- [46] N. Narkis, S. Henefeld-Fourrier, i M. Rebhun, „Volatile organic acids in raw wastewater and in physico-chemical treatment”, *Water Res.*, t. 14, nr 9, s. 1215–1223, 1980.
- [47] M. Błaszczuk, *Biologiczne aspekty oczyszczania ścieków*, I. Warszawa: PWN, 2019.
- [48] Y. Liu, B.-J. Ni, K. Sharma, i Z. Yuan, „Methane emission from sewers”, *Sci. Total Environ.*, t. 524–525, s. 40–51, 2015.
- [49] Y. Liu, C. Wu, X. Zhou, D. Zhu, i H. Shi, „Sulfide elimination by intermittent nitrate dosing in sewer sediments”, *J. Environ. Sci.*, t. 27, s. 259–265, 2014, doi: 10.1016/j.jes.2014.06.038.
- [50] K. Sharma, Z. Yuan, D. de Haas, G. Hamilton, i J. Keller, „Dynamics and dynamic modeling of H<sub>2</sub>S production in sewer systems”, t. 42, s. 2527–2538, 2008.
- [51] K. Sharma, D. de Haas, S. Corrie, K. O’Halloran, J. Keller, i Z. Yuan, „Predicting hydrogen sulfide formation in sewers: a new model”, *Aust. Water Assoc.*, s. 60–65, 2008.
- [52] D. Despot, L. Reinhold, A. Augustyniak, i M. Barjenbruch, „Dosing Free Nitrous Acid as an Alternative Sulphide Control Technology for Pressure Sewers in Germany”, *Water*, t. 13, nr 8, s. 1015, 2021.

- [53] L. Zhang, P. De Schryver, B. De Gusseme, W. De Muynck, N. Boon, i W. Verstraete, „Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: A review”, *Water Res.*, nr 42, s. 1–12, 2008.
- [54] P. Ollos, P. Huck, i R. Slawson, „Factors Affecting biofilm accumulation in Model Distribution Systems”, *J. Am. Water Works Assoc.*, t. 95, nr 1, s. 87–97, 2003.
- [55] Z. Podraza, „Korozja siarczanowa jako realny problem sieci przewodów kanalizacyjnych”, *Acta Sci. Pol. Tech. Agrar.*, t. 13, nr 1–2, s. 41–48, 2014.
- [56] P. Nielsen, K. Raunkjaer, i T. Hvitved-Jacobsen, „Sulfide production and wastewater quality in pressure mains”, *Water Sci. Technol.*, t. 37, nr 1, s. 97–104, 1998.
- [57] W. Dąbrowski, *Oddziaływanie sieci kanalizacyjnych na środowisko*. Kraków: Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 2004.
- [58] *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*. Poznań: PZITS, 2011.
- [59] W. Dąbrowski, „Nieporozumienia dotyczące korozji siarczanowej kanałów”, *Instal*, nr 1/2013, s. 33–36, 2013.
- [60] S. Elmaleh, S. Delgado, M. Alvarez, L. E. Rodriguez-Gomez, i E. Aguiar, „Forecasting of H<sub>2</sub>S build-up in a reclaimed wastewater pipe”, *Water Sci. Technol.*, t. 38, nr 10, s. 241–248, 1998.
- [61] „DIN EN 1671 Druckentwässerungssysteme außerhalb von Gebäuden. (Systemy kanalizacyjne ciśnieniowe na zewnątrz budynków)”.
- [62] „PN-EN 1671:2001. Zewnętrzne systemy kanalizacji ciśnieniowej”. 2001.
- [63] A. Bienek, „Metody zapobiegania zagniwaniu ścieków w rurociągach tłocznych kanalizacji ciśnieniowej”, *Forum Eksploatatora*, t. 104, nr 5, s. 45–53, 2019.
- [64] A. Głowacka i B. Bogusławski, „Badanie skuteczności napowietrzania ścieków w wybranych systemach kanalizacji ciśnieniowej przy zastosowaniu aplikatora powietrza typu atol-oxy”, *Instal*, nr 10 (399), s. 33–37, 2018.
- [65] G. Ayoub, N. Azar, M. El Fadel, i B. Hamad, „Assessment of hydrogen sulphide corrosion of cementitious sewer pipes: A case study”, *Urban Water J.*, nr 1, s. 39–53, 2004.
- [66] E. Hewayde, M. Nehdi, E. Allouche, i G. Nakhla, „Effect of geopolymer cement on microstructure, compressive strength and sulphuric acid resistance of concrete”, *Mag. Concr. Res.*, t. 58, nr 5, s. 321–331, 2006.
- [67] N. Norsker, P. Nielsen, i T. Hvitved-Jacobsen, „Influence of oxygen on biofilm growth and potential sulfate reduction in gravity sewer biofilm”, *Water Sci. Technol.*, t. 31, nr 7, s. 159–167, 1995.
- [68] O. Lahav, A. Sagiv, i E. Friedler, „A different approach for predictiong H<sub>2</sub>S emisson rates in gravity sewers”, *Water Res.*, t. 40, nr 2, s. 259–266, 2006.
- [69] D. Apgar i J. Witherspoon, *Minimization of Odors and Corrosion in Collection Systems*, t. 7. IWA Publishing, 2008.
- [70] J. Kane, „HYDROGEN SULPHIDE GAS IN SEWERS – THE CHALLENGES OF ODOUR AND CORROSION”, zaprezentowano na 39th Annual Queensland Water Industry Operations Conference, Logan, 2014, s. 75–81.

- [71] T. Wells, R. Melchers, i P. Bond, „Factors involved in the long term corrosion of concrete sewers”, zaprezentowano na 49th Annual Conference of the Australasian Corrosion Association, 2009.
- [72] M. O’Connell, C. McNally, i M. G. Richardson, „Biochemical attack on concrete in wastewater applications: A state of the art review”, *Cem. Concrete Compos.*, nr 32, s. 479–485, 2010.
- [73] E. Eijo-Rio *i in.*, „Municipal sewer networks as sources of nitrous oxide, methane and hydrogen sulphide emissions: A review and case studies”, *J. Environ. Chem. Eng.*, t. 3, s. 2084–2094, 2015.
- [74] G. Jiang, A. Keating, S. Corrie, K. O’Halloran, L. Nguyen, i Z. Yuan, „Dosing free nitrous acid for sulfide control in sewers: Results of field trials in Australia”, *Water Res.*, t. 47, s. 4331–4339, 2013.
- [75] K. Sharma, R. Ganigue, i Z. Yuan, „pH dynamics in sewers and its modeling”, *Water Res.*, t. 47, s. 6086–6096, 2013.
- [76] W. Dąbrowski, „Prognozowanie korozji siarczanowej w kanałach betonowych”, *Instal*, t. 11, s. 65–69, 2017.
- [77] J. Sun, B.-J. Ni, K. Sharma, Q. Wang, S. Hu, i Z. Yuan, „Modeling the long-term effect of wastewater composition on maximum sulfide and methane production rates of sewer biofilm”, *Water Res.*, t. 129, s. 58–65, 2018.
- [78] R. P. G. Bowker, J. M. Smith, i N. A. Webster, „Odor and Corrosion Control i Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plants”, U.S. Environmental Protection Agency, Design Manual, paź. 1985.
- [79] E. Tazawa, T. Morianga, i K. Kawai, „Deterioration of concrete derived from metabolites of microorganisms”, w *proceedings of 3rd CANMET/ACI International conference on durability of concrete*, 1994, s. 1087–1097.
- [80] T. Mori, T. Nonaka, K. Tazaki, M. Koga, Y. Hikosaka, i S. Noda, „Interactions of nutrients, moisture and pH on microbial corrosion of concrete sewer pipes”, *Water Res.*, t. 26, nr 1, s. 29–37, 1992.
- [81] *Usuwanie metali ciężkich ze ścieków przemysłowych i osadów ściekowych*. Warszawa: Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, 2003.
- [82] H. Jensen *i in.*, „Growth kinetics of hydrogen sulfide oxidizing bacteria in corroded concrete from sewers”, *J. Hazard. Mater.*, t. 189, s. 685–691, 2011.
- [83] T. Yamanaka, I. Aso, S. Togashi, M. Tanigawa, K. Shoji, i T. Watanabe, „Corrosion by bacteria of in sewerage systems and inhibitory effects of formates on their growth”, *Water Res.*, t. 36, nr 10, s. 2632–42, 2002.
- [84] E. Stanaszek-Tomal i M. Fiertak, „Biological Corrosion in The Sewage System and The Sewage Treatment Plant”, *Procedia Eng.*, nr 161, s. 116–120, 2016.
- [85] W. Węglewski, „Modelowanie zniszczenia betonu wywołanego korozją siarczanową”, Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, 2008.
- [86] G. Jiang, E. Wightman, B. Donose, Z. Yuan, P. Bond, i J. Keller, „The role of iron in sulfide induced corrosion of sewer concrete”, *Water Res.*, t. 49, s. 166–174, 2014, doi: 10.1016/j.watres.2013.11.007.

- [87] J. Baszkiewicz i M. Kamiński, *Korozja materiałów*. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2006.
- [88] E. Vincke, N. Boon, i W. Verstraete, „Analysis of the microbial communities on corroded concrete sewer pipes-a case study”, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, t. 57, s. 776–785, 2001.
- [89] M. Hernandez, E. Marchand, D. Roberts, i J. Peccia, „In situ assessment of active Thiobacillus species in corroding concrete sewers using fluorescent RNA probes”, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, t. 49, nr 4, s. 271–276, 2002.
- [90] B. Cayford, P. Dennis, J. Keller, G. Tyson, i P. Bond, „High-Throughput Amplicon Sequencing Reveals Distinct Communities within a Corroding Concrete Sewer System”, *Appl. Environ. Microbiol.*, t. 78, nr 19, s. 7160–7162, 2012.
- [91] US EPA, „Odor and Corrosion Control in Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plants”, Washington, Design Manual 625/1-74-005, 1985.
- [92] P. Lens i H. Pol, *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution*. Londyn: IWA Publishing, 2000.
- [93] T. Hvitved-Jacobsen, *Sewer Processes – Microbial and Chemical Process Engineering of Sewer Networks*. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 2002.
- [94] E. Saracevic, N. Matsche, i S. Winkler, *Hydrogen-sulfide control in pressure sewers, theoretical and practical aspects*. 2009. [Online]. Dostępne na: [https://ceocor.lu/download/2009\\_vienna\\_2/E.-Saracevic-S.-Winkler-N.-Matsche-2009-FORMATION-OF-HYDROGEN-SULFIDE-IN-WASTE-WATER-PRESSURE-LINES-AND-ITS-PREVENTION-IN-THEORY-AND-PRACTICE.-pdf.PDF](https://ceocor.lu/download/2009_vienna_2/E.-Saracevic-S.-Winkler-N.-Matsche-2009-FORMATION-OF-HYDROGEN-SULFIDE-IN-WASTE-WATER-PRESSURE-LINES-AND-ITS-PREVENTION-IN-THEORY-AND-PRACTICE.-pdf.PDF)
- [95] F. Bertran de Lis, E. Saracevic, i N. Matsche, „Control of sulphide problems in pressure sewers”, *Novatech*, s. 965–972, 2007.
- [96] W. Dąbrowski, „Zapobieganie korozji siarczanowej betonowej kanalizacji”, *Instal*, t. 12, s. 57–61, 2017.
- [97] K. Schmidt, K. Hormann, F. Hofmann, i E. Wagner, „Concrete with greater resistance to acid and to corrosion by biogenous sulfuric acid”, *Betonw. Fert.-Tech.*, t. 4, s. 64–70, 1997.
- [98] D. Frier, E. Friedler, i O. Lahav, „Control of sulfide in sewer systems by dosage of iron salts: Comparison between theoretical and experimental results, and practical implications”, *Sci. Total Environ.*, nr 392, s. 145–156, 2008.
- [99] A. Mathews, „Control of Microbiologically Induced Corrosion of Collection System Infrastructure”, zaprezentowano na DSD International Conference, Hong-Kong, 2014.
- [100] K. Krzaczkowski i A. Wójtowicz, „Usuwanie odorów z kanalizacji ściekowej”, *Przegląd Komunal.*, nr 5/2012, maj 2012.
- [101] „KODEKS PRZECIWDZIAŁANIA UCIAŻLIWOŚCI ZAPACHOWEJ”. Ministerstwo Środowiska. Departament Ochrony Powietrza i Klimatu, 2016.
- [102] A. M. Alani, A. Faramarzi, M. Mahmoodian, i K. Fah Tee, „Prediction of sulphide build-up in filled sewer pipes”, *Environ. Technol.*, t. 35, nr 14, s. 1721–1728, 2014.
- [103] A. Harlina, A. K. Mohd Omar, I. Norli, i I. Azni, „Empirical prediction on sulphide generation in Malaysian sewage”, zaprezentowano na International Conference on Environment Science and Engineering, Singapore, 2011, t. 8, s. 255–257.

- [104] R. D. Pomeroy i J. D. Parkhurst, „The forecasting of sulfide build-up rates in sewers”, *Prog Water Technol*, t. 9, s. 621–628, 1977.
- [105] A. G. Boon i A. R. Lister, „Formation of sulphide in rising main sewers and its prevention by injection of oxygen”, *Prog Water Technol*, nr 7, s. 289–300, 1975.
- [106] D. K. B. Thistlethwayte, *The Control of Sulphides in Sewerage Systems*. Ann Arbor Science Publishers Ing, 1972.
- [107] R. Shokri, E. Derikvand, A. Souri, A. Mahvi, i M. Hashemi, „Prediction of H<sub>2</sub>S production rate in sewer systems using the Z model: a case study in Dehloran city, Iran”, *J. Adv. Environ. Health Res.*, t. 6, nr 3, s. 152–159, 2018, doi: 10.22102/JAEHR.2018.130842.1078.
- [108] P. Nielsen i T. Hvitved-Jacobsen, „Effect of Sulfate and Organic Matter on the Hydrogen Sulfide Formation in Biofilms of Filled Sanitary Sewers”, *J. - Water Pollut. Control Fed.*, t. 60, nr 5, s. 627–634, 1988, doi: 10.2307/25043547.
- [109] T. Hvitved-Jacobsen, J. Vollertsen, i P. Nielsen, „A process and model concept for microbial wastewater transformations in gravity sewers”, *Water Sci. Technol.*, t. 37, nr 1, s. 233–241, 1998.
- [110] T. Hvitved-Jacobsen, J. Vollertsen, i N. Tanaka, „An integrated aerobic/anaerobic approach for prediction of sulfide formation in sewers”, *Water Sci. Technol.*, t. 41, nr 6, s. 107–115, 2000.
- [111] Z. Yang, D. Zhu, T. Yu, S. Edwini-Bonsu, i Y. Liu, „Case study of sulfide generation and emission in sanitary sewer with drop structures and pump station”, *Water Sci. Technol.*, t. 79, nr 9, s. 1685–1694, 2019.
- [112] „Uciążliwość zapachowa”, *Serwis Rzeczypospolitej Polskiej*. <https://www.gov.pl/web/klimat/ucziazliwosc-zapachowa> (dostęp 28 lipiec 2021).
- [113] D. Despot, M. P. Fernandez, i M. Barjenbruch, „Comparison of Online Sensors for Liquid Phase Hydrogen Sulphide Monitoring in Sewer Systems”, *Water*, t. 13, 2021, doi: 10.3390/w13131876.
- [114] A. Nielsen, T. Hvitved-Jacobsen, i J. Vollertsen, „Kinetics and stoichiometry of sulfide oxidation by sewer biofilms”, *Water Res.*, t. 39, s. 4119–4125, 2005.
- [115] A. Łomnicki, *Wprowadzenie do statystyki dla przyrodników*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010.
- [116] A. Zeliaś, *Metody statystyczne*. Warszawa: Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, 2002.
- [117] W. Klonecki, *Statystyka dla inżynierów*. Warszawa: PWN, 1999.
- [118] G. Di Leo i F. Sardanelli, „Statistical significance: p value, 0.05 threshold, and applications to radiomics—reasons for a conservative approach”, *Eur. Radiol. Exp.*, t. 4, nr 18, 2020, doi: 10.1186/s41747-020-0145-y.
- [119] A. Krupicz i A. Masłoń, „Zmienność ładunków zanieczyszczeń dopływających do oczyszczalni ścieków w Stalowej Woli”, *Czas. Inż. Lądowej Śr. Archit.*, t. 63, nr 2, s. 101–114, 2016, doi: 10.7862/rb.2016.113.

### 13. Spis tabel

Tabela 1. Wpływ siarkowodoru na reakcje człowieka, w zależności od stężenia [22] .....	15
Tabela 2. Czynniki powodujące powstawanie siarkowodoru oraz wyjaśnienie ich wpływu [3, 5, 71, 73].....	22
Tabela 3. Intensywność korozji w zależności od stężenia siarczków w ściekach [53, 93] ...	26
Tabela 4. Wzory empiryczne na prognozowanie siarkowodoru.....	34
Tabela 5. Parametry techniczne i hydrauliczne stanowiska .....	53
Tabela 6. Obliczone czasy trwania cyklu pracy pompy oraz czasy postojów pompy .....	55
Tabela 7. Właściwości ścieków surowych .....	62
Tabela 8 Stężenia H <sub>2</sub> S w pierwszych 8 cyklach pracy stanowiska w badaniach etapu I badań .....	73
Tabela 9. Wyniki obliczeń stosunku stężenia H <sub>2</sub> S do stężenia równowagowego .....	82
Tabela 10 Wyniki badań ścieków surowych podawanych do stanowiska w etapie II. ....	86
Tabela 11 Stężenia siarkowodoru w pierwszych 8 cyklach pracy w badaniach etapu II .....	92
Tabela 12 Wyniki badań ścieków surowych w etapie III. ....	101
Tabela 13 Stężenia H <sub>2</sub> S w pierwszych 8 cyklach pracy stanowiska w badaniach etapu III	107
Tabela 14. Stężenia siarkowodoru w powietrzu [ppm] w pierwszych ośmiu cyklach pracy dla wszystkich badanych serii .....	119
Tabela 15 Założenia do przykładu obliczeniowego .....	126

## 14. Spis rysunków

Rys. 1 Główne obszary szkodliwości siarkowodoru [3].....	11
Rys. 2 Skorodowana studnia zaobserwowana podczas badań terenowych (materiał własny Fot. B. Bogusławski) .....	12
Rys. 3. Udział form siarki dwuwartościowej w zależności od pH (opracowanie własne na podstawie [57]) .....	20
Rys. 4 Wykres zależności stężenia siarkowodoru w ściekach i stężenia równowagowego H <sub>2</sub> S w powietrzu w temperaturze 25°C.....	27
Rys. 5 Zależność stężenia równowagowego siarkowodoru w powietrzu, przy stężeniach siarczków w ściekach na poziomie 1, 5, oraz 10 mg/dm <sup>3</sup> , w zależności od pH ścieków (w temperaturze 25°C).....	28
Rys. 6 Podział metod minimalizowania emisji siarkowodoru (opracowanie własne na podstawie [2, 53, 69]) .....	30
Rys. 7 Przykładowy wykres stężenia siarkowodoru w studni rozprężnej w wybranej miejscowości, z dni 31.05-1.06.21 .....	40
Rys. 8 Wykres stężenia siarkowodoru w wybranej studni rozprężnej w okresie 1.05-1.11.21 .....	40
Rys. 9 Schemat oczyszczalni ścieków Pomorzany z zaznaczonym orientacyjnie miejscem poboru ścieków do badań .....	46
Rys. 10 Miejsce poboru ścieków do badań (Oczyszczalnia Ścieków Pomorzany).....	46
Rys. 11 Schemat stanowiska badawczego .....	49
Rys. 12 Fragment stanowiska badawczego .....	51
Rys. 13 Fragment stanowiska badawczego – rurociąg tłoczny, zbiornik B .....	51
Rys. 14 Przykładowy wykres stężenia siarkowodoru z zaznaczonymi fazami pracy stanowiska.....	53
Rys. 15 Zmierzone wartości pH w poszczególnych seriach.....	64
Rys. 16 Zależność obniżenia pH od czasu zatrzymania ścieków w rurociągu tłocznym reaktora .....	65
Rys. 17 Oznaczone wartości ChZT w poszczególnych seriach.....	66

Rys. 18 Oznaczone wartości stężenia siarczanów w poszczególnych seriach .....	66
Rys. 19 Oznaczone wartości stężenia siarczków w poszczególnych seriach.....	67
Rys. 20 Zmiana stężenia zawiesiny ogólnej w poszczególnych seriach badań.....	68
Rys. 21 Wysuszone sączi po badaniu stężenia zawiesiny w ściekach (od lewej - ścieki surowe, po 1 dniu, po 2 dniach badań serii) .....	69
Rys. 22 Typowa próbka pobrana po przepłynięciu przez reaktor (po lewej) oraz próbka F8 z dużą ilością błony biologicznej (po prawej) .....	69
Rys. 23 Wykres zależności stężenia zawiesiny i wartości ChZT.....	70
Rys. 24 Stężenia siarkowodoru w powietrzu w serii D, t=12h.....	71
Rys. 25 Stężenia H <sub>2</sub> S w kolejnych cyklach pracy stanowiska, dla wszystkich serii w etapie I badań.....	71
Rys. 26 Stężenia H <sub>2</sub> S w pierwszych 8 cyklach pracy stanowiska dla wszystkich serii etapu I badań.....	73
Rys. 27 Zależność stężenia siarkowodoru w pierwszych 8 załączeniach i czasu w jakim wystąpiła dana wartość, dla pierwszych 12 h badań .....	74
Rys. 28 Zależność stężenia siarkowodoru w pierwszych 8 załączeniach i czasu w jakim wystąpiła dana wartość, od 12 do 48h badań.....	75
Rys. 29 Wskaźniki emisji H <sub>2</sub> S w pierwszych 8 cyklach pracy, we wszystkich seriach etapu I badań.....	76
Rys. 30 Wskaźnik emisji siarkowodoru w pierwszych 8 cyklach pracy, w seriach B-F.....	77
Rys. 31 Sumaryczne wskaźniki emisji H <sub>2</sub> S w kolejnych cyklach pracy, dla wszystkich serii etapu I badań.....	78
Rys. 32 Zależność sumarycznych wskaźników emisji w ósmym cyklu pracy i czasu zatrzymania ścieków.....	79
Rys. 33 Zależność pH i stężenia siarkowodoru dla wszystkich zmierzonych par wyników w etapie I badań.....	80
Rys. 34 Zależność stężenia siarczków w ściekach i stężenia siarkowodoru w powietrzu ....	81
Rys. 35 Zależność wskaźników emisji siarkowodoru od stężenia siarczków w ściekach ....	81



Rys. 36 Zależność pH i stopnia osiągnięcia stężenia równowagowego .....	83
Rys. 37 Zależność stężenia siarczków w ściekach i stopnia osiągnięcia stężenia równowagowego .....	83
Rys. 38 Zmiana pH w czasie eksperymentów w etapie II badań .....	87
Rys. 39 Zmiana ChZT w czasie badań serii etapu II badań .....	88
Rys. 40 Zmiana stężenia siarczków w ściekach w czasie badań etapu II.....	89
Rys. 41 Zmiana stężenia zawiesiny w trakcie badań serii J, K .....	89
Rys. 42 Zależność ChZT i stężenia zawiesiny w etapie II .....	90
Rys. 43 Stężenia siarkowodoru w powietrzu w badaniach etapu II .....	90
Rys. 44 Stężenia siarkowodoru w powietrzu w kolejnych cyklach pomiarowych, przedstawione za pomocą aproksymowanych funkcji oraz średniej kroczącej.....	91
Rys. 45 Stężenia siarkowodoru w pierwszych 8 cyklach pracy stanowiska .....	92
Rys. 46 Zależność stężenia siarkowodoru od czasu, w którym wystąpiła dana wartość .....	93
Rys. 47 Zależność wskaźników emisji siarkowodoru od nr cyklu pracy w II etapie badań ..	94
Rys. 48 Sumaryczne wskaźniki emisji w kolejnych cyklach pracy stanowiska.....	94
Rys. 49 Zależność pH oraz stężenia siarkowodoru dla serii J i K.....	95
Rys. 50 Zależność stężenia siarczków w ściekach i stężenia siarkowodoru w powietrzu ....	96
Rys. 51 Zależność pH oraz stopnia osiągnięcia stężenia równowagowego. ....	97
Rys. 52 Zależność stężenia siarczków w ściekach oraz zmierzonych ułamków stężenia równowagowego .....	97
Rys. 53 Stężenia siarkowodoru w czasie trwania całego eksperymentu dla serii B i J (t=8h) .....	98
Rys. 54 Stężenia siarkowodoru w kolejnych dniach pomiarowych dla serii E i K .....	99
Rys. 55 Zależność przyrostu stężenia siarczków i czasu zatrzymania ścieków. ....	102
Rys. 56 Zależność obniżenia wartości ChZT wyrażonego w procentach i czasu zatrzymania. ....	103

Rys. 57 Zależność obniżenia wartości ChZT wyrażonego w $\text{mg}/\text{dm}^3$ , od czasu zatrzymania .....	104
Rys. 58 Zależność ChZTr i ChZT .....	104
Rys. 59 Zależność obniżenia ChZT i czasu zatrzymania ścieków. ....	105
Rys. 60 Stężenia siarkowodoru w kolejnych cyklach pracy stanowiska dla serii B' – E' .	106
Rys. 61 Stężenia siarkowodoru w kolejnych cyklach pracy stanowiska dla serii F' – I' ....	106
Rys. 62 Wskaźniki emisji siarkowodoru w kolejnych cyklach pracy .....	108
Rys. 63 Sumaryczne wskaźniki emisji w kolejnych cyklach pracy .....	108
Rys. 64 Zależność sumarycznych wskaźników emisji $\text{H}_2\text{S}$ i czasu zatrzymania. ....	109
Rys. 65 Zależność stężenia siarkowodoru od pH ścieków. ....	110
Rys. 66 Obniżenie pH w zależności od czasu zatrzymania ścieków .....	110
Rys. 67 Stężenie siarkowodoru w zależności od stężenia siarczków w ściekach .....	111
Rys. 68 Zależność wartości pH i stopnia osiągnięcia stężenia równowagowego .....	112
Rys. 69 Relacja stężenia siarczków w ściekach i uzyskanego procentu stężenia równowagowego .....	112
Rys. 70 Zależność stężenia siarkowodoru w powietrzu od czasu zatrzymania ścieków.....	115
Rys. 71 Zależność sumarycznych wskaźników emisji i czasu zatrzymania ścieków .....	116
Rys. 72 Zależność obniżenia pH od czasu zatrzymania ścieków .....	117
Rys. 73 Zależność obniżenia ChZT od czasu zatrzymania ścieków .....	117
Rys. 74 Zależność czasu przyrostu stężenia siarczków od czasu zatrzymania ścieków .....	118
Rys. 75 Zależność stężenia siarkowodoru w powietrzu i pH ścieków .....	120
Rys. 76 Zależność stężenia siarkowodoru w powietrzu i stężenia siarczków w ściekach ..	121
Rys. 77 Zależność stopnia osiągniętego stężenia równowagowego od stężenia siarczków w ściekach.....	122
Rys. 78 Zależność wartości ChZT ścieków surowych oraz przyrostu stężenia siarczków w ściekach po czasie zatrzymania .....	123

Rys. 79 Zależność ChZT ścieków surowych w danej serii oraz stężenia H <sub>2</sub> S w powietrzu po czasie zatrzymania .....	124
Rys. 80 Jednostkowy przyrost stężenia siarczków obliczony wybranymi wzorami empirycznymi .....	126
Rys. 81 Prognozowane stężenie siarkowodoru na końcu hipotetycznego rurociągu tłoczego oraz na końcu badanego modelu laboratoryjnego .....	127
Rys. 82 Stężenie siarczków w ściekach w zależności od średnicy rurociągu obliczone wybranymi wzorami empirycznymi (źródło: opracowanie własne, na podstawie [102])...	128

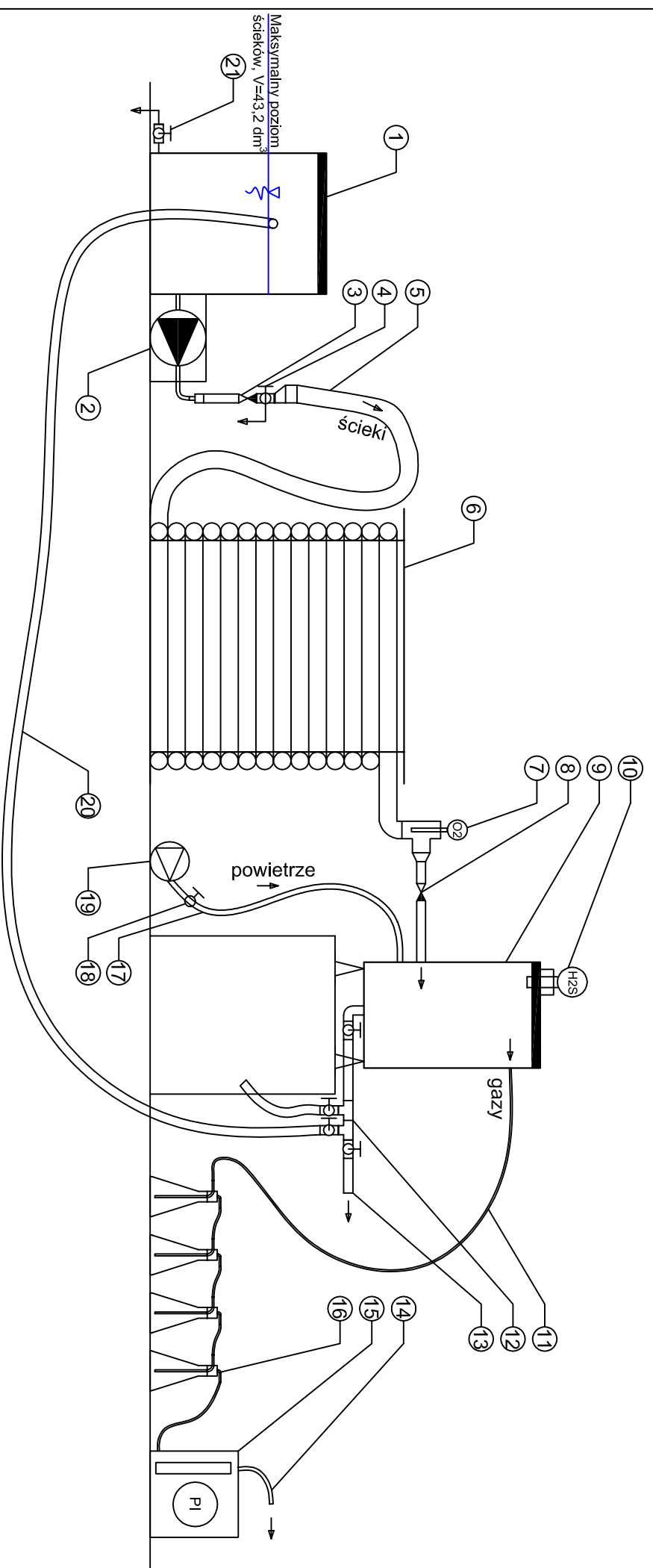
## **Załączniki do rozprawy doktorskiej**

### **Wykaz załączników:**

1. Szczegółowy schemat stanowiska badawczego
2. Pismo o udostępnienie wyników badań ścieków surowych dopływających do oczyszczalni „Pomorzany” w roku 2021
3. Wyniki badań ścieków surowych z oczyszczalni Pomorzany w 2021 r.

**ZAŁĄCZNIK NR 1**  
**SZCZEGÓŁOWY SCHEMAT STANOWISKA**  
**BADAWCZEGO**

SCHEMAT STANOWISKA BADAWCZEGO



LEGENDA

1	zbiornik A (pompownia), objętość czynna 43,2 dm <sup>3</sup>
2	pompa perystaltyczna
3	zawór zwrotny
4	odwodnienie rurociągu tłocznego
5	elastyczny rurociąg tłoczny, Dw=39 mm PVC, objętość 34,2 dm <sup>3</sup>
6	stelaż do nawijania rurociągu tłocznego
7	układ pomiaru tlenu rozpuszczonego
8	zawór zwrotny
9	zbiornik B (studnia rozprężna)
10	sonda pomiarowa siarkowodoru
11	odpływ powietrza ze zbiornika B
12	węzeł umożliwiający odpowiednie kierowanie ścieków oraz pobór próbek
13	odpływ ścieków do kanalizacji
14	odpływ oczyszczonego powietrza
15	układ pomiaru przepływu i ciśnienia gazów
16	4 stopniowa płuczka gazów
17	przewód doprowadzający powietrze do zbiornika B
18	zawór regulujący przepływ powietrza
19	dmuchawa
20	przewód powrotny ścieków, Dw=25 mm PVC
21	odwodnienie zbiornika A

## **ZAŁĄCZNIK NR 2**

**PISMO O UDOSTĘPNIENIE WYNIKÓW  
BADAŃ ŚCIEKÓW SUROWYCH  
DOPŁYWAJĄCYCH DO OCZYSZCZALNI  
„POMORZANY” W ROKU 2021**



Aleja Piastów 50a

Tel.

Tel.

70-311 SZCZECIN

(091) 449-43-66

(091) 449-48-02

Szczecin 07.02.2022 r.

Anna Głowacka  
Dziekan Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska  
Katedra Inżynierii Środowiska  
ZUT w Szczecinie

Bartosz Bogusławski  
Asystent w Katedrze Inżynierii Środowiska  
Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska  
ZUT w Szczecinie

Sz. P.

Kierownik Wydziału Oczyszczalni  
Ścieków

Jacek Jasiulewicz

ZWiK Szczecin

**Dotyczy: Udostępnienie danych dotyczących ilości i jakości ścieków dopływających do oczyszczalni ścieków „Pomorzany” w roku 2021**

Zwracam się z prośbą o udostępnienie danych dotyczących ilości i jakości ścieków dopływających do oczyszczalni ścieków „Pomorzany” w roku 2021. Dane zostaną wykorzystane do celów naukowych, w szczególności w rozprawie doktorskiej Pana Bartosza Bogusławskiego. Rozprawa dotyczy powstawania siarkowodoru w systemach kanalizacji ciśnieniowej.

Z poważaniem

Bogusławski

DZIEKAN  
Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska  
*Anna Głowacka*  
dr hab. inż. Anna Głowacka, prof. ZUT



**ZAŁĄCZNIK NR 3**  
**WYNIKI BADAŃ ŚCIEKÓW SUROWYCH Z**  
**OCZYSZCZALNI POMORZANY W 2021 R.**

**OCZYSZCZALNIA ŚCIEKÓW POMORZANY PRZEPIYW  
SCIEKÓW SUROWYCH W 2021 r.**

Miesiąc	Przepływ ścieków surowych m <sup>3</sup>
styczeń	1 825 989
luty	1 593 444
marzec	1 535 425
kwiecień	1 449 405
maj	1 495 997
czerwiec	1 467 651
lipiec	1 635 790
sierpień	1 595 780
wrzesień	1 429 434
październik	1 475 655
listopad	1 527 665
grudzień	1 510 476

łącznie 18 542 711

Wdział Oczyszczalni Ścieków  
Oczyszczalnia Ścieków "Pomorzany"  
Specjalista

*Natalia Piętko*

**OCZYSZCZALNIA ŚCIEKÓW POMORZANY - WYNIKI ŚCIEKÓW DOPŁYWAJĄCYCH (SUROWYCH) 2021r.**

Data	BZT5 mgO <sub>2</sub> /l	ChZT mgO <sub>2</sub> /l	zawiesina mg/l	Nog mg/l	Pog mg/l	ph
	surowy	surowy	surowy	surowy	surowy	surowy
15.01.2021	200	689	280	66,9	7,69	8,1
29.01.2021	390	899	340	80,6	9,27	8
12.02.2021	510	1071	292	84,5	10,04	8
23.02.2021	310	967	184	90,1	10,33	8,1
03.03.2021	475	1005	440	88	9,98	8,1
23.03.2021	530	927	368	90,1	9,43	8
07.04.2021	450	1161	132	91,6	10,72	8,2
30.04.2021	390	961	388	98,1	10,69	7,8
14.05.2021	525	1126	382	90,2	14,11	7,8
25.05.2021	575	1037	408	98,9	12,32	7,9
02.06.2021	325	1092	408	88	10,50	7,8
16.06.2021	375	1012	344	88,8	10,24	7,9
06.07.2021	150	661	360	60,9	6,99	7,6
16.07.2021	260	742	316	69,1	8,60	7,6
06.08.2021	85	403	100	79,9	6,29	8
24.08.2021	190	788	280	90,1	8,99	8,3
15.09.2021	375	1307	448	90,8	12,46	7,8
24.09.2021	200	828	468	82,5	8,84	7,9
12.10.2021	275	1007	400	99,5	11,51	7,7
29.10.2021	400	983	360	104	10,43	7,7
09.11.2021	300	572	248	60,4	6,90	7,9
23.11.2021	500	1084	360	92,5	13,01	7,6
17.12.2021	425	1094	340	115	11,84	-
22.12.2021	550	1077	364	95,5	10,47	-

Wydział Oczyszczalni Ścieków  
 Oczyszczalnia Ścieków "Pomorzany"  
 Specjalista  
*Natalia Piętka*

Opracowane wyniki badań ścieków surowych z oczyszczalni „Pomorzany” w 2021 r.

Lp.	BZT <sub>5</sub>	ChZT	Zog	Nog	Pog	ph
	[mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	[mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	[mg/dm <sup>3</sup> ]	[mg/dm <sup>3</sup> ]	[mg/dm <sup>3</sup> ]	
1	200	689	280	66,9	7,69	8,1
2	390	899	340	80,6	9,27	8
3	510	1071	292	84,5	10,04	8
4	310	967	184	90,1	10,33	8,1
5	475	1005	440	88	9,98	8,1
6	530	927	368	90,1	9,43	8
7	450	1161	132	91,6	10,72	8,2
8	390	961	388	98,1	10,69	7,8
9	525	1126	382	90,2	14,11	7,8
10	575	1037	408	98,9	12,32	7,9
11	325	1092	408	88	10,05	7,8
12	375	1012	344	88,8	10,24	7,9
13	150	661	360	60,9	6,99	7,6
14	260	742	316	69,1	8,6	7,6
15	85	403	100	79,9	6,29	8
16	190	788	280	90,1	8,99	8,3
17	375	1307	448	90,8	12,46	7,8
18	200	828	468	82,5	8,84	7,9
19	275	1007	400	99,5	11,51	7,7
20	400	983	360	104	10,43	7,7
21	300	572	248	60,4	6,9	7,9
22	500	1084	360	92,5	13,01	7,6
23	425	1094	340	115	11,84	-
24	550	1077	364	95,5	10,47	-
średnia	365,2	937,2	333,8	87,3	10,05	7,9
odchylenie standardowe	137,3	207,4	93,3	13,0	1,95	0,20
współczynnik zmienności	38%	22%	28%	15%	19%	2%
min	85	403	100	60,4	6,29	7,6
max	575	1307	468	115	14,11	8,3