

Techniczne i ekonomiczne aspekty zastosowania innowacyjnej metody ozonowania do usuwania wybranych farmaceutyków ze ścieków – badania w skali ułamkowo-technologicznej w oczyszczalni ścieków Jaworzno Dąb

Technical and economic aspects of using the innovative ozonation method for removal of selected pharmaceuticals from sewages – the research on a fragmentary-technical scale in the Jaworzno Dąb wastewater treatment plant

JAN PAWEŁEK, TOMASZ BERGEL, EWA SIEDLECKA, ANDRZEJ K. BIŃ,
BEATA SZATKOWSKA, ROBERT MUSZAŃSKI, MICHAŁ KOSINIAK

DOI 10.36119/15.2021.7-8.5

W pracy poddano analizie skuteczność technologiczną usuwania ze ścieków wybranych farmaceutyków (diklofenaku, karbamazepiny, sulfametaksazolu), przy wykorzystaniu innowacyjnej technologii stosowania ozonu. Badania prowadzono w okresie 9 miesięcy w pilotowej stacji badawczej o wydajności od 2 do 5 m³·h⁻¹ na terenie oczyszczalni Dąb w Jaworznie. Stwierdzono, że średnia redukcja stężenia farmaceutyków kształtowała się dla poszczególnych dawek ozonu: 6,0; 6,4 i 7,2 g O₃·m⁻³ odpowiednio dla diklofenaku od 89,3; 94,9; 96,4%, dla karbamazepiny 88,7; 92,5; 96,3% i dla sulfametaksazolu 68,2; 81,2; 92,6%. W pracy poddano także analizie redukcję podstawowych wskaźników zanieczyszczeń BZT₅ i ChZT. W celu odpowiedzi na pytanie czy istnieje ekonomiczne uzasadnienie stosowania w praktyce proponowanego układu technologicznego, przeprowadzono analizę zużycia energii elektrycznej, której udział stanowi największy składnik kosztów usuwania farmaceutyków. Przeprowadzono ją w odniesieniu do objętości 1 m³ oczyszczanych ścieków. Pobór energii wyniósł **średnio 0,96 kWh·m⁻³**.

Słowa kluczowe: ścieki, farmaceutyki, ozon, zużycie energii

This paper focused on the technological efficiency of removal the pharmaceuticals, including diclofenac, carbamazepine and sulphamethoxazole from the sewages with the use of innovative ozone technology. The research was conducted for 9 months at a pilot research station (a capacity of 2 to 5 m³/hr) on the site of Dąb sewage treatment plant in Jaworzno. It was found that the average reduction of the pharmaceuticals at individual ozone doses (6.0; 6.4 and 7.2 g O₃ · m⁻³) was as follows: for diclofenac – 89.3; 94.9; 96.4%; for carbamazepine – 88.7; 92.5; 96.3% and for sulfamethaxazole – 68.2; 81.2; 92.6%. Moreover, in this paper also the reduction of the basic pollution indicators: BOD and COD was analyzed. In order to answer the question of whether there is a practical justification in the use of the proposed technological layout for this process, there was carried the analysis of energy consumption that is the largest cost factor at removal of pharmaceuticals. It was analyzed for the volume of 1 m³ of treated sewages. The average energy consumption was 0.96 kWh · m⁻³.

Keywords: sewage, pharmaceuticals, ozone, energy consumption

Wprowadzenie

Postęp cywilizacyjny powoduje, że z jednej strony następuje wzrost długości i standardu życia ludzi, a z drugiej wzrasta liczba i rodzaj zagrożeń dla środowiska naturalnego. Szczególnemu zagrożeniu i degradacji ulegają zasoby wodne poprzez odprowadzanie do nich wielu substancji, których negatywne skutki będą

odczuwane przez wiele lat. Należą do nich między innymi farmaceutyki, które są aktywnymi biologicznie związkami, stosowanymi głównie w medycynie i weterynarii. W literaturze określane są jako farmaceutyki i środki ochrony osobistej PPCPs (ang. Pharmaceuticals and Personal Care Products). Zaliczamy do nich także suplementy diety i odżywki spożywcze. Pomimo, że leki występują w ściekach i wodach

rzek na względnie niskim poziomie stężeń (rzędu 10⁻³ - 10² µg·dm⁻³), to ich ilość jest często wystarczająca, aby negatywnie oddziaływać na organizmy żywe [1]. Antybiotyki, takie jak sulfametoksazol, mogą również przyczynić się do rozprzestrzeniania bakterii opornych na leki [1].

Świadomość negatywnego oddziaływania na organizmy wodne tych związków narastała stopniowo i dopiero pod

prof. dr hab. inż. Jan Pawełek, <https://orcid.org/0000-0003-0838-0039>; dr. hab. inż. Tomasz Bergel, prof. UR, <https://orcid.org/0000-0003-0475-112X> – Wydział Inżynierii Środowiska i Geodezji, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie; prof. dr hab. Ewa Siedlecka, <https://orcid.org/0000-0002-6224-0259> – Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański; prof. dr hab. inż. Andrzej K. Biń – Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska; dr inż. Beata Szatkowska – DOT-EKO, Gdańsk; dr inż. Robert Muszański, <https://orcid.org/0000-0001-7257-9558> mgr inż. Michał Kosiniak, Wofil Robert Muszański. Adres do korespondencji/Corresponding author: tomasz.bergel@urk.edu.pl

koniec lat 90. ubiegłego wieku podjęto liczne badania nad metodami ich eliminacji z wody oraz ścieków. Wyniki tych badań doprowadziły do wniosku, że aby zwiększyć skuteczność usuwania farmaceutyków należy przeprowadzić modernizację istniejących oczyszczalni ścieków przez dodanie dalszych stopni oczyszczania. Takie modernizacje przeprowadzono m.in. w Szwajcarii, Szwecji i Niemczech. Poprzedzone one zostały przeprowadzeniem licznych badań w skali laboratoryjnej i pilotowej. Szczególnie ważne są badania w skali pilotowej, bowiem można na ich etapie przeprowadzić sprawdzenie skuteczności proponowanych rozwiązań technologicznych i ich wariantów dla rzeczywistych ścieków zasilających stację pilotową w dłuższym przedziale czasu, co dodatkowo dostarcza informacji o wpływie sezonowości na efekty eliminacji mikrozanieczyszczeń ze ścieków [2,3,4,5,6,7].

Stosowane leki ulegają w organizmie biotransformacji, a efektem tego procesu jest ich przejście do formy hydrofilowej, a następnie usunięcie z organizmu przez nerki z moczem. Należy jednak pamiętać, że nie wszystkie obecne w lekach związki ulegają biotransformacji, a tym samym są wydalane w formie pierwotnej i dostają się do ścieków. Związki te są w małym stopniu usuwane podczas mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków komunalnych, co przekłada się na ich obecność w ściekach oczyszczonych, a następnie w wodach odbiornika, co powoduje określone skutki [8]. Stosowane obecnie metody, nie zapewniają wysokiej efektywności usuwania farmaceutyków ze ścieków [9]. Powoduje to konieczność wprowadzenia nowych zaawansowanych metod oczyszczania, zapewniających wysokie efekty usuwania leków ze ścieków. Wykazano, że najczęściej identyfikowanymi lekami w ściekach są ibuprofen, karbamazepina, diklofenak, sulfametoksazol czy estron. W konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków stopień usuwania karbamazepiny wynosi zwykle poniżej 20% [10]. Stężenia karbamazepiny w wodach powierzchniowych, ściekach surowych i oczyszczonych mieszczą się w zakresie 1 - 3600 ng dm⁻³. Sulfametoksazol, ze względu na jego szerokie zastosowanie jest również często wykrywany zarówno w ściekach jak też w wodach powierzchniowych i gruntowych, a także w wodzie do picia. Stężenia sulfametoksazolu w ściekach oczyszczonych mieściły się w zakresie od 0,3 do 783 ng·dm⁻³ [11,12], natomiast diklofenak w stężeniach dochodzących do 1,3 µg·dm⁻³ [7]. Podobnie jak karbamazepi-

na, również diklofenak i sulfametoksazol są nieefektywnie usuwane przez konwencjonalne systemy oczyszczania ścieków.

Wzrost liczby ludności na świecie i rozwój medycyny powodują, że przemysł farmaceutyczny jest jedną z najprężniej rozwijających się gałęzi gospodarki. W Polsce w 2020 roku wartość rynku farmaceutycznego była równa 37,2 mld zł (dotyczy to segmentów aptecznych, szpitali i sprzedaży wysyłkowej online). Wzrost do roku poprzedniego wynosił 2,2%, czyli o ok. 0,8 mld zł więcej w porównaniu do 2019 roku [13]. Należy dodać, że rok 2020 ze względu na sytuację epidemiologiczną i trudniejszy dostęp do lekarza, był mniej korzystny w zakresie obrotu lekami. W latach poprzednich dynamika ta była wyższa, przykładowo w roku 2017 wzrost ten wynosił 4,9% w stosunku do roku poprzedniego. Czynniki te powodują, że należy spodziewać się dalszego wzrostu stężeń farmaceutyków w środowisku, w tym w ściekach i zagrożenia z ich strony dla organizmów żywych, włącznie z ludźmi. Uwarunkowania te powodują, że z jednej strony należy podejmować działania dla ograniczenia przyrostu stężeń farmaceutyków w ściekach, poprzez lepszą gospodarkę lekami, a z drugiej na doskonaleniu naukowych podstaw ich usuwania. Jedną z technologii usuwania farmaceutyków jest metoda ozonowania.

Ozon odkryty w 1840 roku przez Christiana Schönbeina jest obecnie szeroko stosowany nie tylko w technice uzdatniania wody, ale w wielu innych dziedzinach, np. w przemyśle spożywczym. Coraz powszechniejsze stosowanie ozonu wynika z jego oddziaływania na substancje zawarte w wodzie, spowodowane silnymi możliwościami utleniającymi, np. do usuwania smaku i zapachu. Wymienione uwarunkowania powodują, że zaczęto stosować ozon w technologii oczyszczania ścieków, jako dodatkowy proces po ich biologicznym oczyszczeniu, którego celem jest eliminacja farmaceutyków.

Artykuł niniejszy przedstawia wyniki badań efektywności usuwania trzech leków (diklofenaku, karbamazepiny i sulfametoksazolu) ze ścieków przy zastosowaniu ozonu. Ozonowaniu poddawano ścieki po mechaniczno-biologicznym oczyszczaniu (etap biologiczny w układzie Bardenpho) w oczyszczalni Jaworzno Dąb. Oczyszczalnia w Jaworznie to obiekt o przepustowości średniodobowej 25000 m³·d⁻¹ zaprojektowany na 125000 RLM. Ścieki komunalne dopływają do oczyszczalni kanalizacją ogólnospławną. Głównie są to ścieki bytowo-gospodarcze oraz w 2,1% ścieki dowożone wozami aseniza-

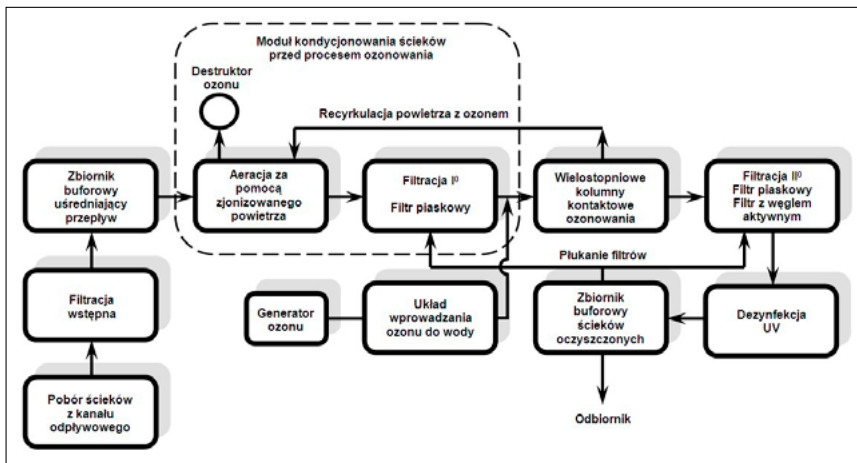
cyjnymi, 0,4% odcieki ze składowiska odpadów i 12,9% ścieki z przemysłu. Na wylocie z oczyszczalni zainstalowano układ ozonowania w skali ułamkowo-technicznej, pracujący przy zmiennych strumieniach przepływu ścieków w zakresie od 2 do 5 m³·h⁻¹.

Celem pracy jest ocena sprawności zmodyfikowanej technologii stosowania ozonu pod kątem usuwania wybranych farmaceutyków ze ścieków oczyszczonych, a także, co należy uznać za istotne, ocena zużycia energii elektrycznej przy stosowaniu tej technologii, w celu odpowiedzi na pytanie dotyczące uzasadnienia ekonomicznego jej wprowadzania. Badania prowadzono w okresie od 01.06.2020 do 26.02.2021 na ściekach rzeczywistych dopływających i odpływających ze stacji pilotowej o zmiennych parametrach fizyko-chemicznych i przy stosowaniu różnych dawek ce ozonu.

Stacja pilotowa i zastosowana w niej technologia usuwania farmaceutyków

Zastosowana technologia w stacji pilotowej, którą można nazwać innowacyjną, różni się od stosowanych, np. w Szwajcarii czy Szwecji tym, że do ścieków na wstępie podawana jest mieszanka powietrzno-ozonowa, w której ozon to zresorbowany gaz odpadowy z głównego ozonowania w kolumnach kontaktowych. Proces ten wspomaga ozonowanie właściwe poprzez destabilizację układów koloidalnych i inicjuje procesy utleniania. Wstępne utlenianie ma na celu optymalizację dawki ozonu. Dla skutecznego usuwania mikrozanieczyszczeń wprowadzono wstępne usuwanie materii organicznej przed głównym procesem ozonowania poprzez wstępną filtrację. Takie rozwiązanie miało na celu eliminację części materii organicznej. Ponadto, optymalizacja dawki ozonu jest w badanej instalacji realizowana poprzez zastosowanie kolumn kontaktowych wielostopniowych, które pozwalają na precyzyjne ustalenie czasu kontaktu ścieków z ozonem.

Zadaniem instalacji badawczej była redukcja stężenia farmaceutyków w ściekach w taki sposób, aby ograniczyć powstawanie ubocznych produktów ozonowania, (np. bromiany) oraz ograniczyć toksyczność ścieków po procesie. Badania były prowadzone także w celu optymalizacji procesu pod względem ekonomicznym i energetycznym. Układ technologiczny składa się z trzech stopni usuwania farmaceutyków: I stopień - usuwanie za pomocą zjonizowanego powietrza i prefiltracji,



Rys. 1. Schemat technologiczny stacji pilotowej do usuwania farmaceutyków ze ścieków oczyszczonych

II stopień - usuwanie za pomocą wody wysokoozonowanej w wielostopniowych kolumnach kontaktowych i III stopień - usuwanie przy pomocy procesów filtracyjnych na filtrze żwirowo-piaskowym i filtrze węglowym. Stacją pilotową mającą charakter obiektu kontenerowego tworzy pięć modułów (rys. 1).

Moduł poboru ścieków

Ścieki na potrzeby stacji pobierane są z kanału odpływowego odprowadzającego ścieki oczyszczone z oczyszczalni. Do poboru ścieków służy specjalnej konstrukcji wkład piętarczy, w którym zamontowana jest pompa. Pobrane ścieki są filtrowane na pierwszym stopniu filtracji ciśnieniowej, a następnie kierowane do zbiornika buforowego uśredniającego przepływ. Przed zbiornikiem realizowany jest pomiar temperatury i mętności. W przypadku przekroczenia określonej wartości mętności ścieki zostają zawrócone do kanału odpływowego.

Moduł kondycjonowania ścieków

Ze zbiornika buforowego ścieki pompowane są do aeratora-desorbera pracującego na zjonizowanym powietrzu. Przed aeratorem mierzone są: natężenie przepływu, wartość pH i temperatura. W aeratorze następuje napowietrzanie ścieków recykulowaną mieszaniną powietrza z ozonem odpadowym pochodzącym z kolumny kontaktowej, w której realizowany jest główny proces ozonowania. Ilość mieszanki powietrzno-ozonowej włączanej do aeratora mierzona jest przez automatykę układu. Mieszanka powietrzno-ozonowa usuwana z aeratora kierowana jest do katalizacyjnego destruktoru ozonu. Następnie ścieki pompowane są ze zbiornika reakcyjnego aeratora-desorbera na drugi stopień filtracji przez złożo piasku kwarcowego filtra ciśnieniowego.

Moduł ozonowania

Po filtracji ścieki trafiają do systemu ozonowania Wofil. Przepływają przez układ wprowadzania ozonu do ścieków, gdzie są mieszane z ustaloną dawką ozonu. Dawka ozonu może być zmieniana w dowolny sposób. Ścieki wymieszane z ozonem w mieszadzu statycznym, trafiają do pierwszej kolumny kontaktowej. Jest to kolumna utleniająco-wznosząca, w której następują reakcje utleniania. Z pierwszej kolumny ścieki przelewają się do drugiej kolumny (odgazowującej i przetrzymywania). Poziom napełnienia drugiej kolumny jest regulowany, a co za tym idzie - w dowolny sposób ustalany jest czas kontaktu ścieków z ozonem. Dodatkowo zastosowane kolumny kontaktowe są kolumnami wielostopniowymi, co umożliwia bardziej precyzyjnie ustalenie czasu kontaktu ścieków z ozonem, poprzez zmianę czynnej objętości kolumn. Przed kolumnami kontaktowymi mierzona jest objętość przepływu ścieków i ich temperatura.

Na podstawie natężenia przepływu ścieków dodawana jest odpowiednia ilość ozonu, zapewniająca założone stężenie ozonu resztkowego w ściekach, a pośrednio dawkę ozonu. Pobór próbki ścieków do pomiaru stężenia ozonu resztkowego, następuje w sposób ciągły z górnego poziomu pierwszej kolumny kontaktowej. Zjonizowane powietrze włączane do aeratora-desorbera, powstaje przez zmieszanie powietrza wdmuchiwanego do wielostopniowych kolumn kontaktowych z ozonem desorbującym z zaazonowanych ścieków przepływających przez kolumny. Z wielostopniowych kolumn kontaktowych odgazowane ścieki pompowane są na trzeci i czwarty stopień filtracji ciśnieniowej.

Moduł filtracji na złożach kwarcowych i węgla aktywnym

Trzeci stopień filtracji to filtracja ciśnie-

niowa na złożach kwarcowych, pozwalająca na usunięcie ze ścieków jak największej ilości utlenionych zanieczyszczeń. Czwarty stopień filtracji to filtracja ciśnieniowa na złożu filtracyjnym złożonym z hydroantracytu i bitumicznego węgla aktywnego. Filtracja ta zapewnia maksymalnie doczyszczanie ścieków z wszystkich utlenionych zanieczyszczeń. Blok ten służy do optymalizacji procesów oczyszczania ścieków oraz w przyszłości do procesów odzyskiwania wody. Po filtracji realizowany jest pomiar natężenia przepływu, dzięki któremu system automatycznie kompensuje i wyrównuje pracę układu technologicznego.

Moduł dezynfekcji UV

Po filtracji czwartego stopnia oczyszczone ścieki przepływają przez średniociśnieniową lampę UV i wpływają do zbiornika ścieków oczyszczonych. Pobór i badanie próbek po lampie UV oraz w innych wyznaczonych miejscach pozwala na porównanie i ocenę jakości oczyszczonych ścieków w różnych miejscach ciągu technologicznego. Oczyszczone i zdezynfekowane ścieki ze zbiornika ścieków oczyszczonych służą do płukania filtrów drugiego, trzeciego i czwartego stopnia filtracji.

Opisany ciąg może działać w dowolnej konfiguracji urządzeń technologicznych z możliwością pracy lub pominięcia każdego z nich. Pozwala to na ocenę efektywności działania każdego z elementów składowych ciągu technologicznego.

Metodyka badań

Badania prowadzono przy zmiennych strumieniach przepływu ścieków w zakresie od 2 do 5 m³·h⁻¹ i zmiennej dawce ozonu: 6,0; 6,4 i 7,2 gO₃·m⁻³. Badania dla dawki 6,4 gO₃·m⁻³ prowadzono w okresie 1.06-24.06.2020r., dla 7,2 gO₃·m⁻³ w okresie 25.06-31.07.2020r. i najdłużej dla 6,0 gO₃·m⁻³ w okresie 3.08.2020r.-26.02.2021r. Należy dodać, że w okresie ok. dwóch miesięcy poprzedzających analizowany okres, prowadzono badania wstępne w celu „wpracowania układu” i sprawdzenia prawidłowej pracy poszczególnych modułów.

Próbki pobierano raz dziennie przez pięć dni w tygodniu (od poniedziałku do piątku) od 02.06.2020r. do 26.02.2021r. w sześciu punktach układu technologicznego, tj. na dopływie i odpływie oraz w czterech punktach pośrednich, w celu oceny udziału w procesie zmian jakości ścieków poszczególnych modułów stacji. Udział ten będzie przedmiotem innych

publikacji. W niniejszej pracy poddano analizie jakość ścieków na dopływie i odpływie ze stacji. Stężenia leków metodą chromatografii cieczowej LC-MS-MS oznaczano w laboratorium Eurofins OBIKŚ Polska Sp. z o.o. w Katowicach, natomiast oznaczenia wskaźników BZT₅ i ChZT wykonywano w laboratorium Wodociągów Jaworzno sp. z o.o.

Analizę energochłonności procesu usuwania farmaceutyków ze ścieków przeprowadzono dla okresu stosowania dawki ozonu równej 6,0 gO₃·m⁻³. Przyjęto bowiem założenie, że z uwagi na znacznie dłuższy czas trwania tego okresu w stosunku do pozostałych, będzie on najbardziej reprezentatywny.

Analiza wyników badań

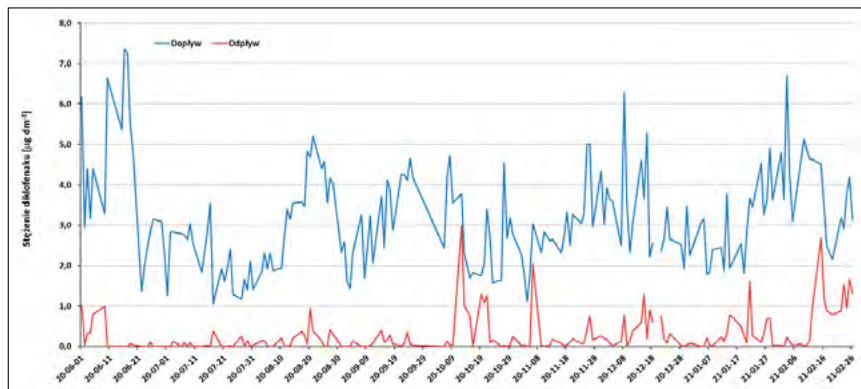
Efektywność usuwania farmaceutyków

Wyniki badań obejmujących stężenie farmaceutyków w ściekach na dopływie i odpływie ze stacji pilotowej przedstawiono odpowiednio: dla diklofenaku na rys. 2, dla sulfametaksazolu rys. 3 i dla karbamazepiny rys. 4.

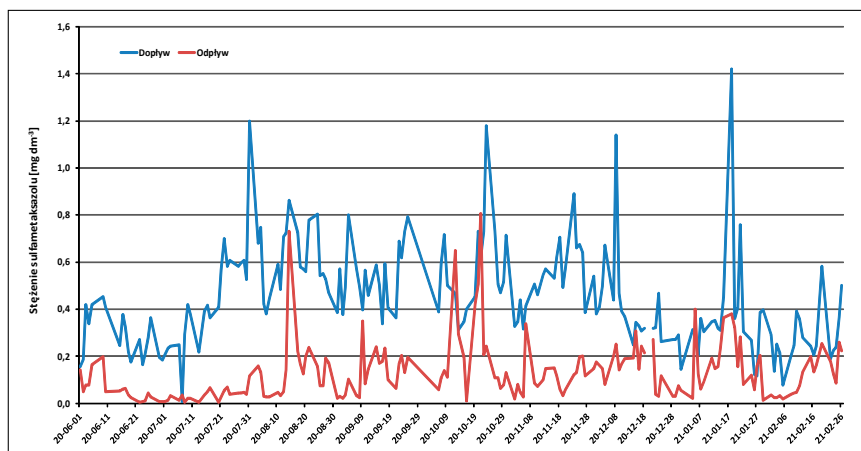
Przedstawione na rysunkach wyniki wskazują wysoką redukcję badanych farmaceutyków po poddaniu ich procesom ciągu technologicznego stacji pilotowej, a w szczególności procesowi ozonowania. Wyniki obliczeń procentowej redukcji w zależności od dawki ozonu przedstawiono w tabeli 1. Wynika z niej, że najwyższą redukcję uzyskano dla diklofenaku. Jego średnia redukcja wynosiła począwszy od najniższej 89,3% dla dawki 6,0 gO₃·m⁻³, poprzez 94,9% dla dawki 6,4 gO₃·m⁻³ do 96,4% dla dawki 7,2 gO₃·m⁻³. Nieco gorsze efekty uzyskano przy usuwaniu karbamazepiny, która była redukowana o 88,7; 92,5 i 96,3% odpowiednio dla dawki ozonu 6,0; 6,4 i 7,2 gO₃·m⁻³. Najtrudniej usuwalnym lekiem był sulfametaksazol, bowiem efektywność ponad 90% uzyskano dopiero przy dawce 7,2 gO₃·m⁻³, natomiast dla dawki ozonu 6,0 gO₃·m⁻³ redukcja jego stężenia była najniższa - średnio na poziomie 68,2%.

Redukcja fizykochemicznych wskaźników jakości ścieków z wykorzystaniem ozonowania

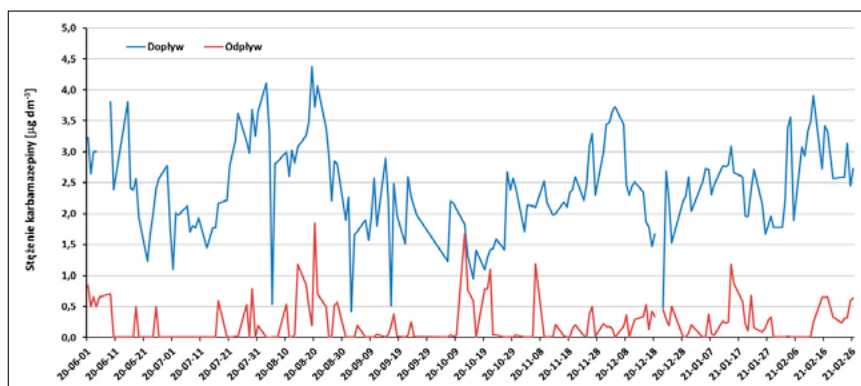
Wartości BZT₅ i ChZT w ściekach wprowadzanych na instalację były charakterystyczne dla ścieków oczyszczonych w poprawnie pracującej mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków. W okresie badań nie odnotowano przekroczenia wartości dopuszczalnej ChZT i tylko jednokrotne przekroczenie (o 6,6%)



Rys. 2. Stężenie diklofenaku w ściekach dopływających i odpływających ze stacji pilotowej



Rys. 3. Stężenie sulfametaksazolu w ściekach dopływających i odpływających ze stacji pilotowej



Rys. 4. Stężenie karbamazepiny w ściekach dopływających i odpływających ze stacji pilotowej

Tabela 1. Redukcja zawartości farmaceutyków w ściekach przy różnych dawkach ozonu, [%]

Farmaceutyk	Parametr	Dawka ozonu [gO ₃ ·m ⁻³]		
		6,0	6,4	7,2
Diklofenak	średnia	89,3	94,9	96,4
	minimum	20,9	69,8	64,2
	maksimum	99,8	99,9	99,7
	odchylenie stand.	16,2	8,9	7,9
Sulfametaksazol	średnia	68,2	81,2	92,6
	minimum	5,8	56,2	81,9
	maksimum	97,5	98,1	98,8
	odchylenie stand.	26,8	12,2	4,2
Karbamazepina	średnia	88,7	92,5	96,3
	minimum	6,6	78,2	72,9
	maksimum	99,9	99,9	99,8
	odchylenie stand.	18,2	9,6	7,9

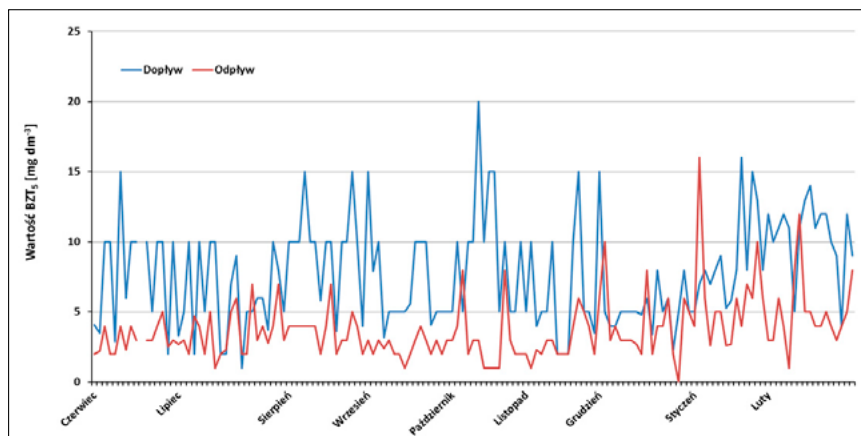
wartości dopuszczalnej BZT₅ określonych w obowiązującym rozporządzeniu [14]. W styczniu i lutym 2021 roku w ściekach wprowadzanych na instalację obserwowano wzrost stężenia biodegradowalnej materii organicznej do 12-14 mgO₂·dm⁻³. W tym samym okresie wzrosła również wartość wskaźnika ChZT z 36-60 do 66-78 mgO₂·dm⁻³. Wzrost obu parametrów świadczy o jakościowej zmianie ścieków wpływających na oczyszczalnię lub o zmianie efektywności pracy samej oczyszczalni w okresie niższej temperatury. Wyniki badań obejmujące wartości wskaźników tlenowych ścieków BZT₅ i ChZT na dopływie i odpływie z modelu badawczego, przedstawiono na rysunkach 5 i 6.

Przedstawione na rysunkach 5 i 6 wartości analizowanych wskaźników wskazują na ich zróżnicowaną redukcję, przy praktycznie niewidocznym wpływie dawki ozonu. Podstawowe parametry statystyczne wraz z procentową redukcją zestawiono w tabeli 2. Wynika z niej, że odnotowano średnie obniżenie BZT₅ z 7,77 do 3,74 mgO₂·dm⁻³, a zatem średnia redukcja BZT₅ wyniosła 42,03%. W przypadku ChZT średnia redukcja była znacznie niższa i wyniosła 19,71% (z 47,75 do 37,27 mgO₂·dm⁻³).

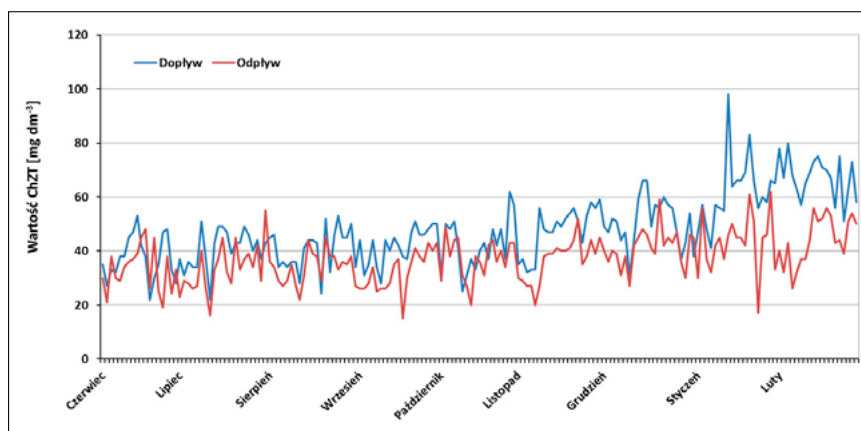
Zużycie energii elektrycznej

Zagadnienie zużycia energii przy oczyszczaniu ścieków jest bardzo ważne i było przedmiotem rozważań od początków prowadzenia oczyszczania ścieków w warunkach sztucznych. Tematyka ta jest przedmiotem wielu opracowań i publikacji. W pracach tych autorzy analizują pobór energii w różnych aspektach. Najbardziej popularnym jest odnoszenie poboru energii do 1 m³ oczyszczanych ścieków [15,16,17]. Innym sposobem jest ustalenie zużycia energii na poszczególne procesy tworzące ciąg technologiczny oczyszczalni, łącznie z procesami przeróbki osadów [18]. Jeszcze inną metodą jest odnoszenie poboru energii do efektywnego usunięcia ładunku zanieczyszczeń, np. wynikającego ze wskaźnika BZT₅ czy ChZT [15,18].

Zużycie energii w komunalnych oczyszczalniach ścieków, przy analizie kosztów ich eksploatacji, stanowi najwyższy ich składnik. Wykonywane audyty energetyczne i wyznaczanie energochłonności procesów jednostkowych ma na celu podejmowanie działań w celu zmniejszenia energochłonności, jednak nie może to mieć wpływu na jakość ścieków oczyszczonych. Winno natomiast odbywać się poprzez optymalizację pracy poszczegól-



Rys. 5. Wartości BZT₅ ścieków dopływających i odpływających ze stacji pilotowej



Rys. 6. Wartości ChZT ścieków dopływających i odpływających ze stacji pilotowej

Tabela 2. Redukcja BZT₅ i ChZT w pilotowej stacji badawczej

Wskaźnik, liczba prób	Parametr	Wartość wskaźnika [mgO ₂ ·dm ⁻³]		Redukcja [%]
		Dopływ	Odpływ	
BZT ₅ 145	Średnia	7,77	3,74	42,03
	Min	1	0	-135
	Maks.	20	16	100
	Odch. stand.	3,71	2,21	40,02
ChZT 177	Średnia	47,75	37,27	19,71
	Min	22	15	-50
	Maks.	98	62	69,64
	Odch. stand.	12,98	9,04	17,19

nych urządzeń i prowadzić do możliwie najwyższego pokrycia potrzeb energetycznych oczyszczalni poprzez własną produkcję energii [19, 20].

Wprowadzanie nowych technologii jest jednym z kluczowych czynników poprawy efektywności oczyszczania ścieków, jednak ich wprowadzanie niesie dodatkowe koszty. Proces stosowania ozonu w różnych technologiach był przez wiele lat uważany za relatywnie drogi, stąd stosowano go głównie w zakładach wodociągowych o dużej produkcji wody. Produkowane obecnie urządzenia do ozonowania są tańsze i mniej energochłonne, a zatem koszty stosowania tego procesu są niższe. Dlatego na przestrzeni ostatnich 30 lat nastąpiło szerokie upowszechnienie

stosowania ozonu w technologii uzdatniania wody, a obecnie ozon zaczęto stosować również do usuwania farmaceutyków w oczyszczalniach ścieków. Interesująca może być odpowiedź na pytanie dotyczące zużycia energii elektrycznej wykorzystywanej w tym procesie. Odpowiedź na to pytanie pozwala ocenić możliwości wdrożenia tej technologii na oczyszczalni ścieków w skali rzeczywistej. Koszt oczyszczania ścieków winien być akceptowalny społecznie, a taryfa opłat za odprowadzane ścieki jest zatwierdzana przez określony organ.

W tabeli 3 przedstawiono zużycie energii elektrycznej do ozonowania ścieków w stacji pilotowej przy dawce ozonu 6 gO₃·m⁻³, w nawiązaniu do objętości

ścieków i w przeliczeniu na jeden m^3 , które średnio wyniosło $0,96 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$. Zużycie energii w stacji pilotowej obejmuje pracę urządzeń bezpośrednio związanych z ozonowaniem, a także pomocniczych, tzn. lampy UV ($0,5 \text{ kW}$) i wytwornic tlenu ($2 \times 0,5 \text{ kW}$). W praktyce stosowanie lampy UV do dezynfekcji ścieków nie jest obowiązkiem, stąd tylko znikoma liczba zakładów ją stosuje. Z kolei w przypadku wytwornicy tlenu praktyka pokazuje, że obecnie zakłady częściej kupują tlen niż go produkują z powietrza, co jest rozwiązaniem tańszym i mniej kłopotliwym w eksploatacji.

Uzyskane wyniki wskazują, że wprowadzenie procesu usuwania farmaceutyków ze ścieków oczyszczonych poprzez ich ozonowanie będzie powodować podwyższenie zużycia energii. Jednak wprowadzany proces, który w wysokim stopniu usuwa farmaceutyki, jest technologią bezodpadową i nie powoduje toksyczności oczyszczonych ścieków, a także poprawia inne wskaźniki ścieków oczyszczonych, w tym BZT₅ i ChZT. Należy jeszcze dodać, że jednostkowe zużycie energii uzależnione jest także od skali obiektu. Prowadzone badania dotyczyły małego obiektu o obciążeniu hydraulicznym około $120 \text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$, a zatem w przypadku stosowania tej technologii na skalę techniczną w obiektach większych, jednostkowe zużycie energii będzie znacznie niższe.

Podsumowanie

Przedstawiona analiza sprawności technologicznej usuwania wybranych farmaceutyków ze ścieków oczyszczonych i uzyskane efekty na poziomie od 80 do ponad 90%, redukcja wielkości wskaźników BZT₅ i ChZT o 42 i 20% oraz ustalone zużycie energii elektrycznej na poziomie $0,96 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ w obiekcie o skali pilotowej, pozwalają na rekomendowanie do stosowania w praktyce tej innowacyjnej technologii do usuwania farmaceutyków ze ścieków. Korzyści obejmujące uzyskanie poprawy jakości ścieków oczyszczonych wprowadzanych do środowiska bez konieczności dozowania do nich środków chemicznych, należy rozpatrywać w aspekcie doskonalenia sprawności technologicznej oczyszczalni. Należy również zwrócić uwagę na fakt, że jest to technologia bezodpadowa, co w porównaniu z innymi metodami usuwania farmaceutyków o podobnym zużyciu

Tabela 3. Zużycie energii elektrycznej w stacji pilotowej przy usuwaniu farmaceutyków ze ścieków oczyszczonych

Okres	Liczba dni	Średnia objętość ścieków		Zużycie energii elektrycznej	
		$\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$	kWh	$\text{kWh}\cdot\text{d}^{-1}$	$\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$
03.08.2020 – 26.02.2021 (dawka $6,0 \text{ gO}_3\cdot\text{m}^{-3}$)	151	109,07	15 775	104,47	0,96

energii (np. techniki membranowe $0,5\text{-}1,0 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) sprawia, że jest to technologia znacznie korzystniejsza.

Podziękowanie

Autorzy pragną podziękować następującym osobom, dzięki którym możliwa była realizacja badań:

- Prezes Zarządu NFOŚiGW - Maciej Chorowski,
- Doradca NFOŚiGW Dominik Pióro,
- Prezes Zarządu Wodociągi Jaworzno Sp. z o.o. Józef Natonek,
- Technolog ścieków, koordynator projektu Joanna Stepa,
- Laboratorium Wodociągów Jaworzno Sp. z o.o. kierownik Włodzimierz Hulbój,
- JRP Wodociągi Jaworzno Sp. z o.o. kierownik Julian Stumpf.

LITERATURA:

- [1] Mao D., Yu S., Rysz M., Luo Y., Yang F., Li F., Prevalence and proliferation of antibiotic resistance genes in two municipal wastewater treatment plants. *Water Res.* 85, 458–466. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.010>.
- [2] Antoniou M.G., Hey G., Vega S.R., Spiliotopoulou A., Fick J., Tysklind M., la Cour Jansen J., Andersen H.R., Required ozone doses for removing pharmaceuticals from wastewater effluents. *Science of the Total Environment*, 2013, 456–457, 42–49.
- [3] Huber M.M., Göbel A., Joss A., Hermann N., Löffler D., McARDell Ch.S., Ried A., Siegrist H.R., Ternez Th.A., von Gunten U., Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39, 4290–4299.
- [4] Kharel S., Stapf M., Miehe U., Ekblad M., Cimbritz M., Falås P., Nilsson J., Sehlén R., Bester K., Ozone dose dependent formation and removal of ozonation products of pharmaceuticals in pilot and full-scale municipal wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 2020, Article 139064.
- [5] Kotowska U., Kapelewska J., Sturgulewska J., Determination of phenols and pharmaceuticals in municipal wastewaters from Polish treatment plants by ultrasound-assisted emulsification-microextraction followed by GC-MS. *Environ. Sci. Pollut.*, 2014, Res. 21: 660–673. DOI 10.1007/s11356-013-1904-6.
- [6] Pazda M., Rybicka M., Stolte S., Bielawski K.P., Stepnowski P., Kumirska J., Wolecki D., Mulkiewicz E., Identification of selected antibiotic resistance genes in two different wastewater treatment plant systems in Poland: A pre-

liminary study. *Molecules* 25, 2020, 2851; doi:10.3390/molecules25122851.

- [7] Lagesson A., Fahlman J., Brodin T., Fick J., Jonsson M., Byström P., Bioaccumulation of five pharmaceuticals at multiple trophic levels in an aquatic food web insights from a field experiment. *Sci. Total Environ.* 2016, 568, 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.206>.
- [8] Boroń M., Pawlas K.: Farmaceutyki w środowisku wodnym. „Problemy Higieny i Epidemiologii” 96(2)/2015, s. 357-363.
- [9] Wontorska K., Wąsowski J.: Problematyka usuwania farmaceutyków w procesach oczyszczania ścieków. „Gaz Woda i Technika Sanitarna” 1/2018, s. 30-36.
- [10] Zhang S., Gitungo S., Axe L., Dyksen J.E., Raczko R.F., A pilot plant study using conventional and advanced water treatment processes: Evaluating removal efficiency of indicator compounds representative of pharmaceuticals and personal care products. *Water Research*, 2016, 105, 85-96.
- [11] Zhang Y., Geißen S.U., Gal C., Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* 73, 2008, 1151–1161.
- [12] Björleinius, B., Ripszám, M., Haglund, P., Lindberg, R.H., Tysklind, M., Fick J., Pharmaceutical residues are widespread in Baltic Sea coastal and offshore waters: Screening for pharmaceuticals and modelling of environmental concentrations of Carbamazepine, Science of the Total Environment, 2018, 633: 1496-1509 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.276>.
- [13] Rynek farmaceutyczny w 2020 roku. IQVIA. Warszawa 2021.
- [14] Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugii Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. Dz.U. 2019 poz. 1311.
- [15] Masłoń A., Energochłonność wybranych oczyszczalni ścieków zlokalizowanych w południowo-wschodniej Polsce, Inżynieria i Ochrona Środowiska 2017, 20(3), 331-342.
- [16] Panepinto D, Fiore S, Zappone M, Genon G, Meucci L. Evaluation of the energy efficiency of a large wastewater treatment plant in Italy. *Appl Energy* 2016;161:404–11.
- [17] Ciepliński J., Analiza wybranych czynników determinujących energochłonność średnich, sekwencyjnych oczyszczalni ścieków, praca dr. PK, 2020, Wydział IŚiE.
- [18] Wróblewski J., Heidrich Z., Energochłonność miejskich oczyszczalni ścieków według amerykańskich danych literaturowych, Forum Eksploatacja, 2019, 2 (101), 26-29.
- [19] Bodik I, Kubaská M. Energy and sustainability of operation of a wastewater treatment plant. *Environ Prot Eng* 2013;39:15–24. 140.
- [20] Horne J., Zahreddine P., Doerr D., Innovative Energy Conservation Measures at Wastewater Treatment Facilities, US EPA May 17th, 2012.