

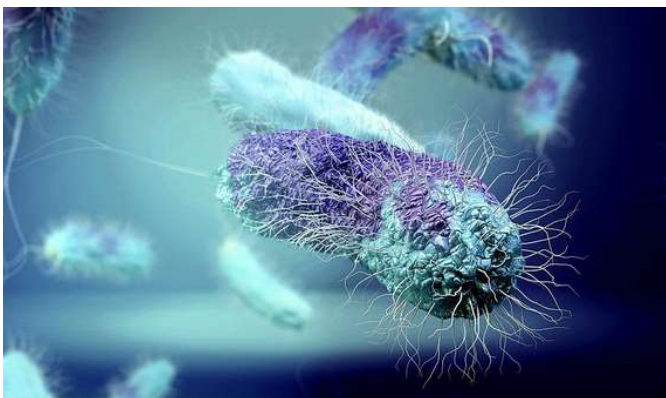


**Kondycjonowanie ścieków przed procesem ozonowania
jako bezpieczna metoda usuwania farmaceutyków
ze ścieków komunalnych i przemysłowych
na przykładzie projektu badawczego w Jaworznie**

dr inż. Robert Muszański



Farmaceutyki to związki, które w dzisiejszych czasach stały się niezbędne dla zdrowia ludzkiego - zarówno fizycznego, jak i psychicznego.
Są częścią większej grupy,
określanej ogólnie mianem **mikrozanieczyszczeń**.

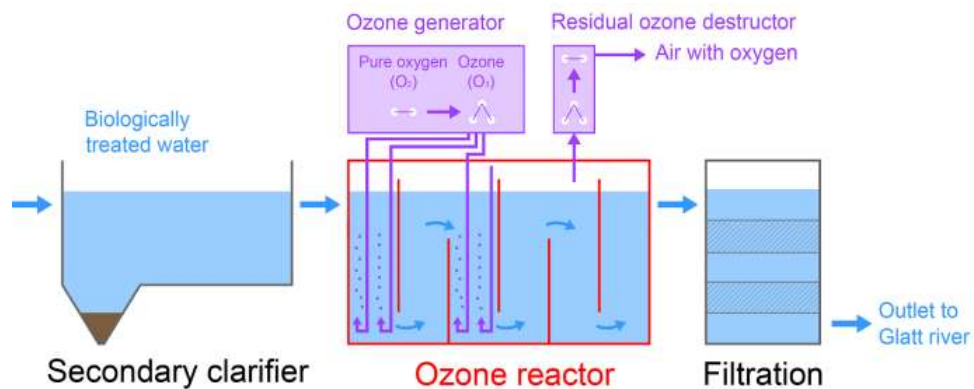


Najefektywniejszym i nieraz jedynym sposobem usunięcia
i zneutralizowania tych zanieczyszczeń z wody i ścieków
jest zastosowanie technologii **ozonowania**.

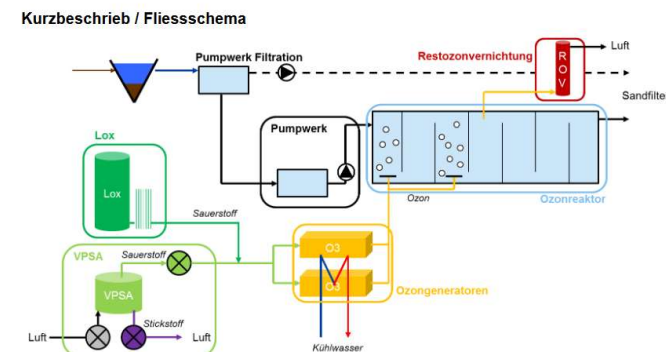


dr inż. Robert Muszański

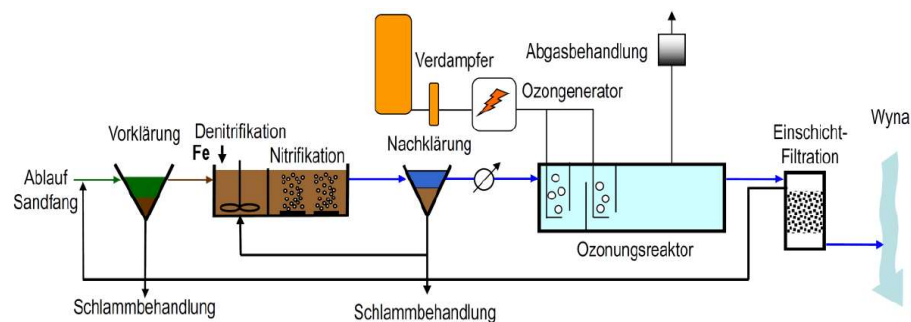
Technologia ozonowania do usuwania farmaceutyków 2017-2021



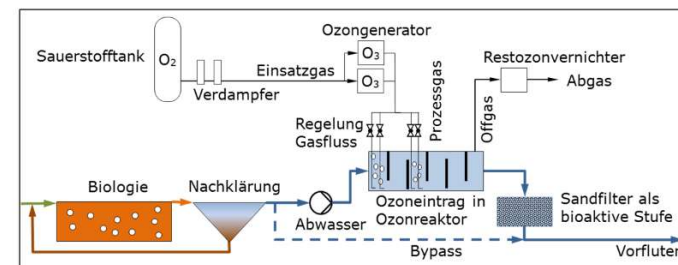
Schemat procesu ozonowania – Neugut



Schemat procesu ozonowania – Zurich



Schemat procesu ozonowania – Reinach



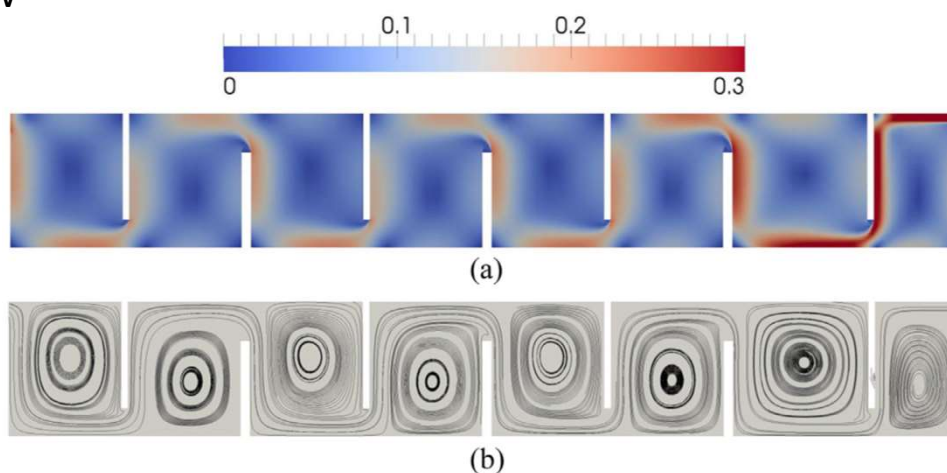
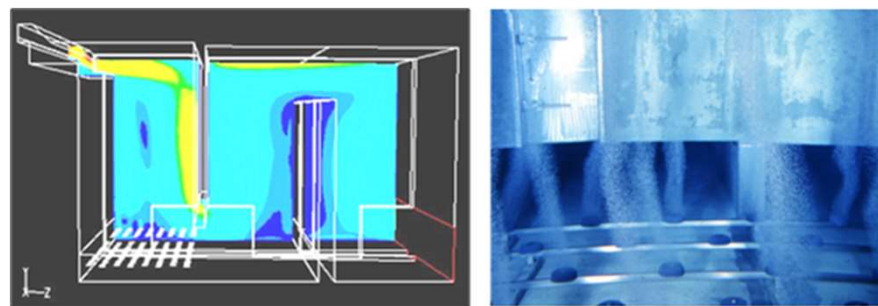
Schemat procesu ozonowania – Basserdorf



dr inż. Robert Muszański

Technologia w Szwajcarii, oprócz zalet, posiada także wady:

- ☐ Układ wprowadzania ozonu do ścieków zaprojektowany w latach 70. do wody
- ☐ Technologia nie oczyszcza ścieków przemysłowych
- ☐ Brak stałego czasu kontaktu przy okresach deszczowych i porze suchej - możliwość przeozonowania partii ścieków
- ☐ Trudności z mieszaniem ozonu ze ściekami ze względu na temperaturę ścieków
- ☐ Niska efektywność przy niskich stężeniach farmaceutyków



ZAŁOŻENIA TECHNOLOGICZNE

- Przygotowanie ścieków do procesu OZONOWANIA
- Znaczenie etapu prefiltracji dla stopnia redukcji farmaceutyków
- OWO a efektywność systemu
- Modyfikowalność układu technologicznego w zależności od wymagań
- Dawka ozonu a toksyczność ścieków po procesie
- Możliwość ozonowania ścieków z domieszką ścieków przemysłowych



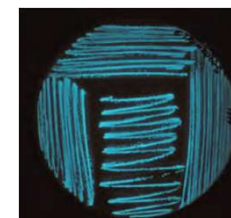
Selenastrum



Daphnia magna



Lemna minor



Vibrio fischeri

Zdjęcia: dr hab. inż. Ewa Felis, Politechnika Śląska, Materiały na Konferencję Ozon w Polsce



dr inż. Robert Muszański

Dawka ozonu a toksyczność ścieków po procesie

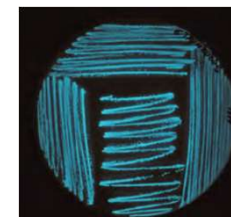
Test toksyczności próbek przeprowadzony został na roślinach naczyniowych *Lemna minor* zgodnie z normą OECD Guideline 221. Test oparty o obserwację zmian morfologicznych roślin prowadzono w temperaturze $25 \pm 1^\circ\text{C}$ przy stałej ekspozycji na światło o mocy 6000 lux.



Lemna minor

Klasyfikacja toksyczności próbek (Werle, Dudziak 2013)

Obserwowany efekt toksyczny E, %	Klasa toksyczności
< 25,00	Brak toksyczności
25,01 – 50,00	Niska toksyczność
50,01 – 75,00	Toksyczność
> 75,00	Wysoka toksyczność



Test Microtox oparty jest na wykorzystaniu bakterii luminescencyjnych *Vibrio fischeri*, których świecenie jest naturalnym efektem przebiegu ich procesów metabolicznych. Bakterie te występują w siedliskach wodnych, o znacznym zakresie zasolenia.

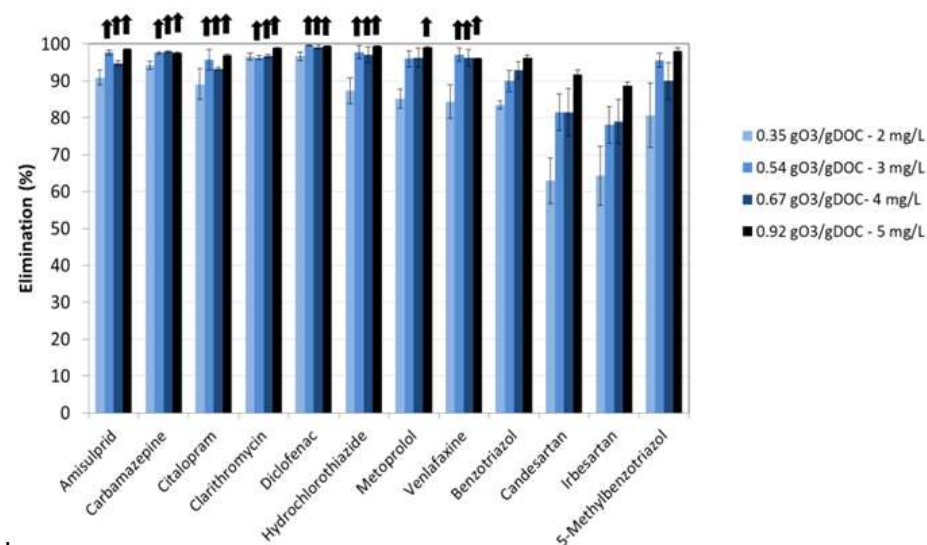
Vibrio fischeri



dr inż. Robert Muszański

Dawka ozonu a efektywność procesu

Państwo	Istniejące	W budowie
Szwajcaria	1. Neugut, Dübendorf 2. Oberwynental, Reinach 3. Zürich 4. Bassersdorf	1. Altenrhein 2. Kloten-Opfikon
Niemcy	1. Bad Sassendorf 2. Duisburg Vierlinden 3. Warburg	
Francja	1. St. Pourçain 2. Sophia Antipolis 3. Côte de Nacre 4. Amplepuis	



Badania prowadzone w Neugut nad wielkością stosowanej dawki ozonu wykazały, że ważnym parametrem do jej ustalenia jest stężenie RWO (Rozpuszczonego Węgla Organicznego) w ściekach. W celu usunięcia średnio 80% stężenia początkowego badanych farmaceutyków na oczyszczalni Neugut, wystarczająca jest dawka ozonu z zakresu 1,5 - 2,5 mg/l, co odpowiada 0,4 g ozonu na 1 g RWO. Jednakże, zaleca się stosowanie dawek z zakresu od 2,0 - 3,3 mg/l, co odpowiada 0,55 g ozonu na 1 g RWO, z uwagi na możliwe występowanie chwilowych zwiększonych wartości azotynów z zakresu od 0,2 - 0,3 mg/l (McArdell, 2018).



dr inż. Robert Muszański

Dawka ozonu a efektywność procesu

0,3 g O₃/g RWO Stacja Badawcza Jaworzno

6 g O₃/m³ Stacja Badawcza Jaworzno – Redukcja > 85 %

Dawka ozonu	Podsumowanie wyników	Dawka ozonu	Podsumowanie wyników
0,4 – 1,16 g O₃/g RWO	Przebadano 220 mikrozanieczyszczeń . Szybko reagujące związki były utlenione do poziomu poniżej wykrywalności przy 0,47 g O₃/g RWO . Aby utlenić związki wolniej reagujące do >85%, potrzebna była dawka 0,6 g O₃/g RWO . Filtracja na piasku była skuteczną barierą dla NDMA (N-nitrozodimetyloamina) Oczyszczalnia Wüeri – Regensdorf (Szwajcaria)	2,3 – 9 g O₃/m³	Zmierzono 70 farmaceutyków i innych mikrozanieczyszczeń na wlocie do oczyszczalni ścieków i na wylocie. Średnio wyeliminowano 50% w standardowym uzdatnianiu. Pozostałe związki usunięto średnio do około 70% przy dawce ozonu wynoszącej 5,7 g O₃/m³ . Lozanna (Szwajcaria)
0,21 – 1,24 g O₃/g RWO	Z 7 farmaceutyków , szybko reagujące substancje zostały wyeliminowane poniżej wykrywalności przy dawce 0,21 g O₃/g RWO . Wolniej reagujące substancje wymagały > 0,6 g O₃/g RWO . Modelowanie kinetyczne utleniania dało dokładne wyniki w laboratorium, ale modele w pełnej skali niezmiennie przeszacowywały utlenianie wolno reagujących substancji. Oczyszczalnia Wüeri – Regensdorf (Szwajcaria)	3 – 7 g O₃/m³	Łączne stężenie 24 farmaceutyków zmniejszyło się średnio o 78% na wszystkich dziesięciu oczyszczalniach z dawką ozonu wynoszącą 5 g O₃/m³ . Względna dawka ozonu (g O ₃ /g OWO) miała duży wpływ na eliminację farmaceutyków. Klagshamn /Öresundverket (Szwecja)

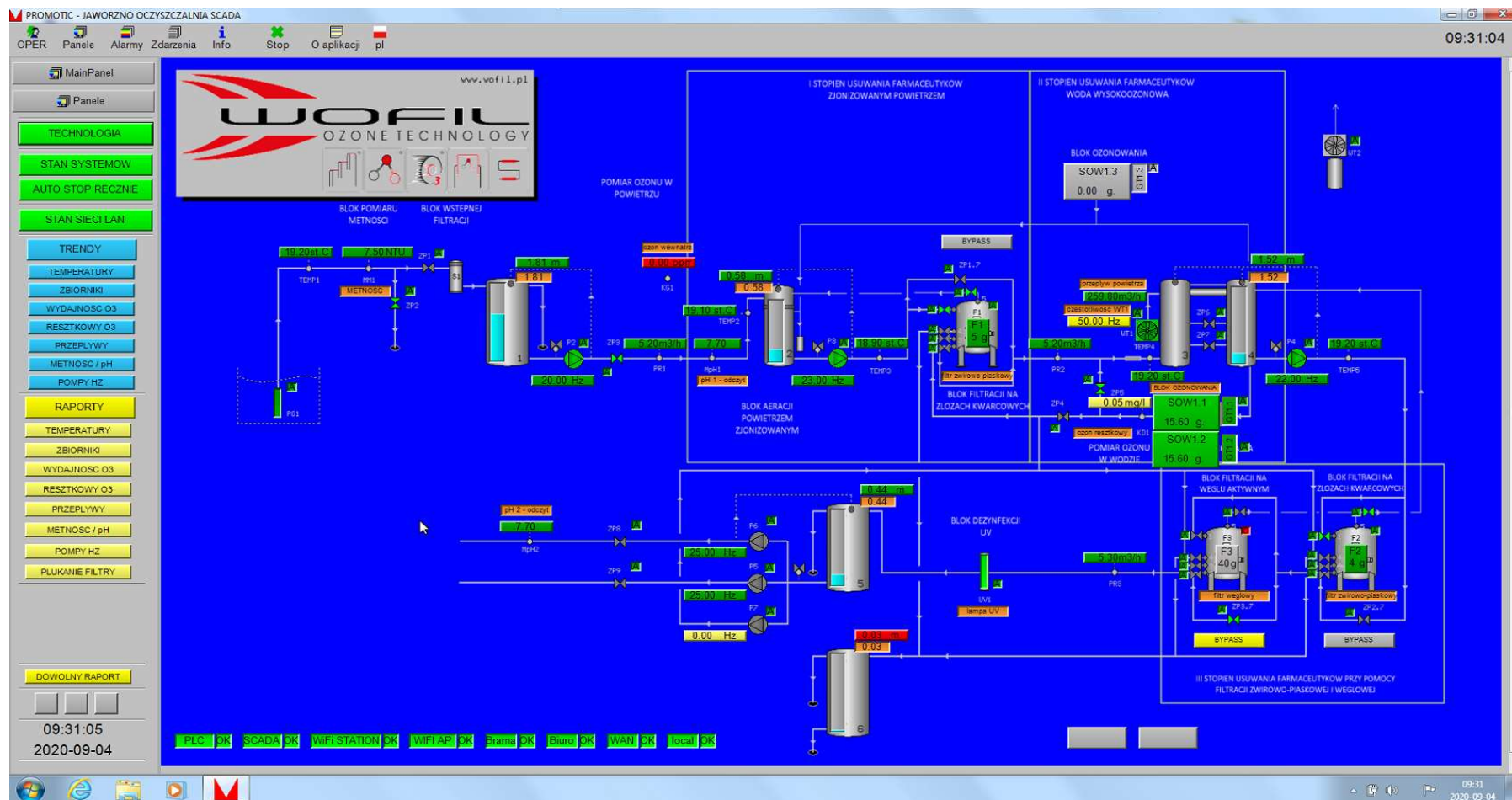
Parametry sumaryczne stosowane do oceny stopnia zanieczyszczenia środowiska		
Total Organic Carbon (Węgiel Ogólny Organiczny)	TOC (OWO)	Suma węgla zawartego w związkach organicznych
Dissolved Organic Carbon (Rozpuszczony Węgiel Organiczny)	DOC (RWO)	Suma węgla zawartego w związkach organicznych występujących w wodzie przesączonej przez sącze membranowy o wymiarach 0,45 µm



dr inż. Robert Muszański

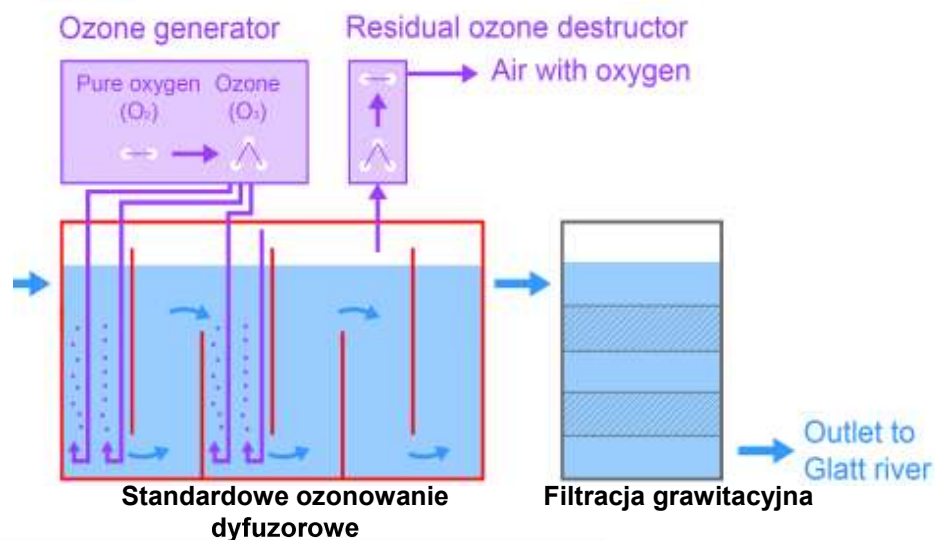


dr inż. Robert Muszański

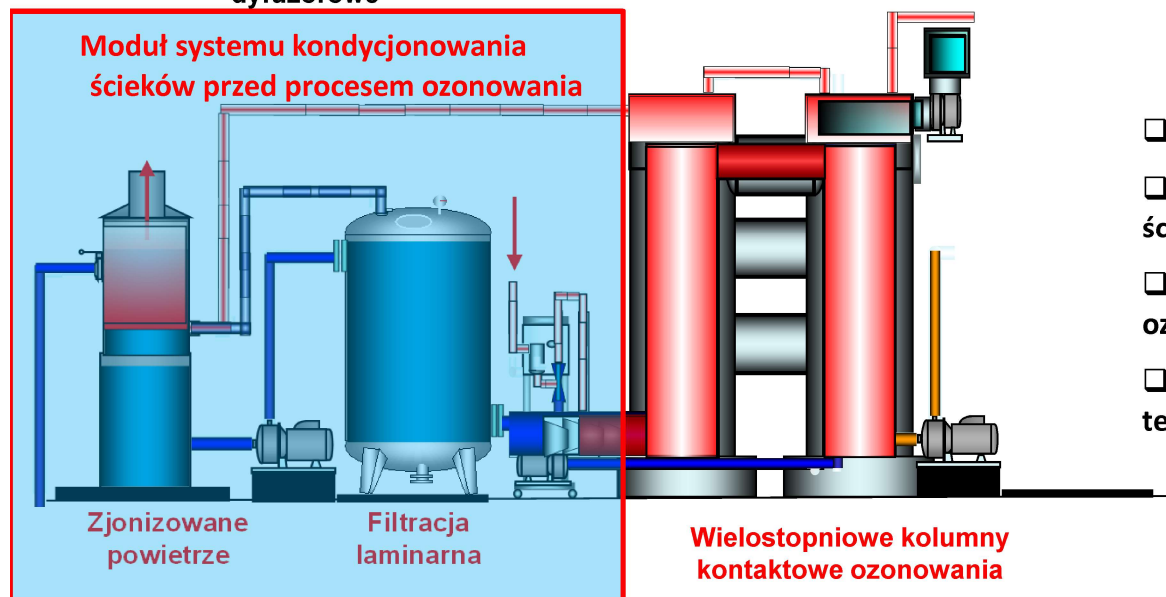


dr inż. Robert Muszański

PORÓWNANIE TECHNOLOGII



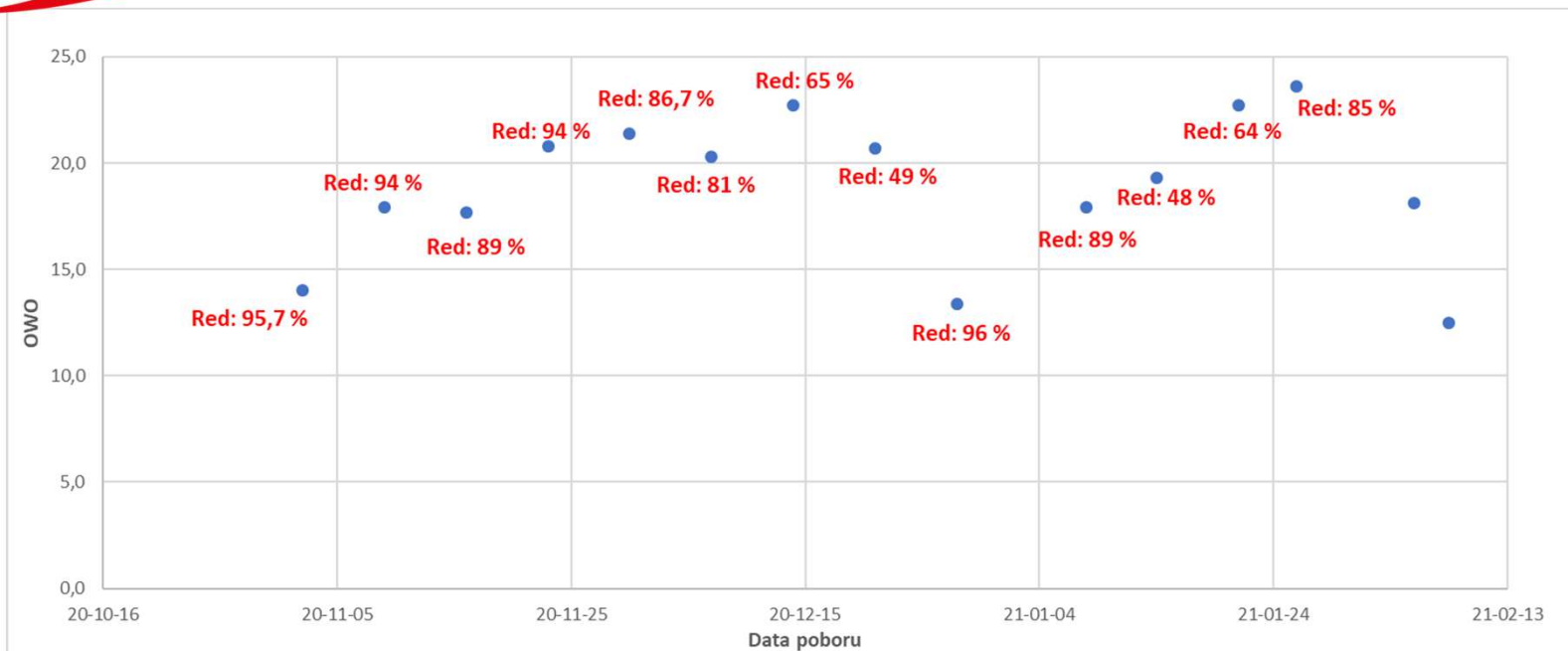
- ☐ Trudności z ozonowaniem ścieków przemysłowych
- ☐ Brak stałego czasu kontaktu przy okresach deszczowych i porze suchej - trudności z ograniczeniem toksyczności ścieków po procesie
- ☐ Niska efektywność usuwania farmaceutyków przy małych stężeniach ozonu
- ☐ Trudności z utrzymaniem efektywności procesu przy zmianach temperatury



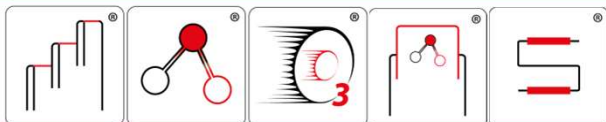
- ☐ Technologia oczyszcza również ścieki przemysłowe
- ☐ Stały czas kontaktu minimalizuje toksyczność ścieków po procesie
- ☐ Stała wysoka efektywność przy małych stężeniach ozonu
- ☐ Utrzymanie stałej efektywności przy zmiennej temperaturze



dr inż. Robert Muszański

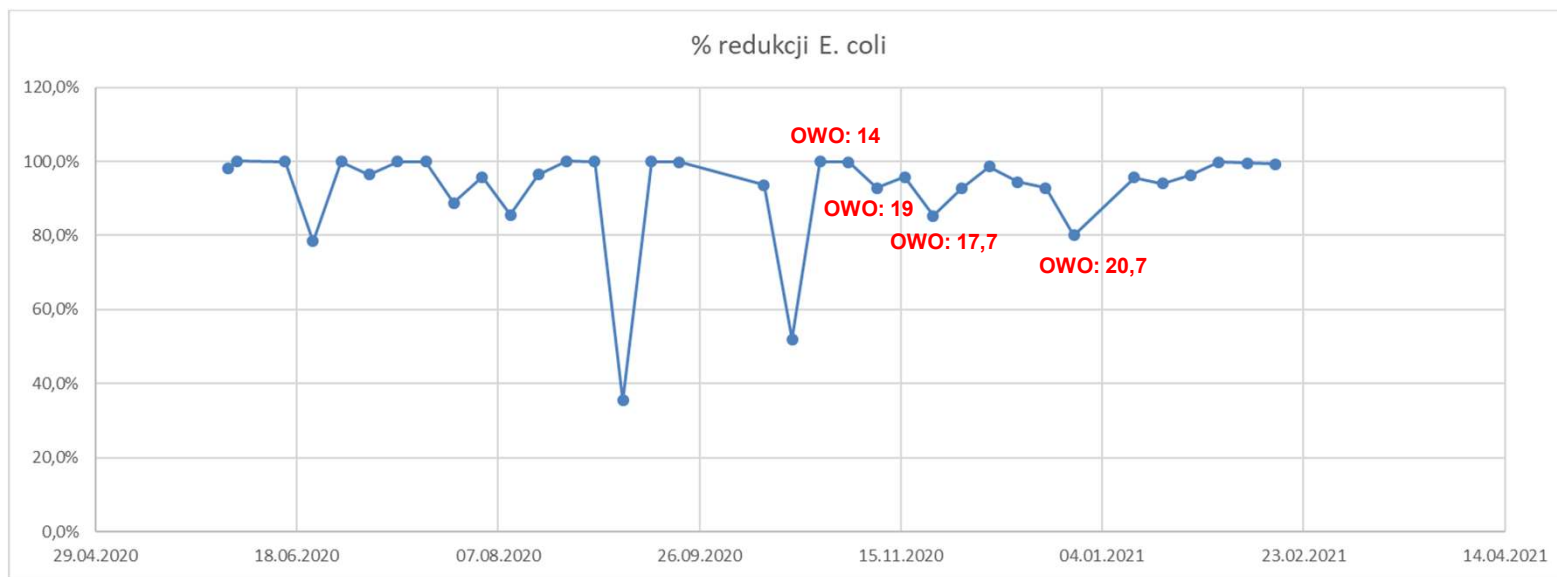


Data poboru	OWO na wejściu	Średnia redukcja farmaceutyków	ChZT
20-11-02	14,0	95,7%	35
20-11-09	17,9	94%	20
20-11-16	17,7	89%	51
20-11-23	20,8	94%	51
20-11-30	21,4	86,70%	59
20-12-07	20,3	81%	44
20-12-14	22,7	65%	66
20-12-21	20,7	49%	60
20-12-28	13,4	96%	27
21-01-08	17,9	89%	41
21-01-14	19,3	48%	98
21-01-21	22,7	64%	83
21-01-26	23,6	85%	60



dr inż. Robert Muszański

% redukcji bakterii E.coli po stacji badawczej



dr inż. Robert Muszański

Badania na ściekach w Polsce: Jaworzno – Warszawa Czajka

Założenia technologiczne

- ❑ Usprawnienie technologii - brak związków kancerogennych przy zmiennych przepływach, wpływ pory roku (**temperatura**), oczyszczania **ścieków przemysłowych oraz wody**

Założenia ekonomiczne

- ❑ Obniżenie kosztów wdrożenia technologii, dzięki zastosowaniu **technologii SPID – odgazowanej wody wysokoozonowanej**
- ❑ Dostępność technologii oraz prosta intuicyjna obsługa
- ❑ **Produkcja wody ze ścieków bez używania dodatkowych środków chemicznych**



dr inż. Robert Muszański

Koszt wdrożenia technologii na przykładzie Szwajcarii

Wykonanie 100 do 120 instalacji na oczyszczalniach ścieków w ciągu najbliższych 20 lat,
Oczyszczenie 50–60% ścieków szwajcarskich.

Koszt około 130 mln USD rocznie: wzrost kosztów oczyszczania ścieków o około 10-15%

75% kosztów inwestycji jest finansowane przez Fundusz Federalny: każdy mieszkaniec płaci opłatę w wysokości 9 USD rocznie przez następne 20 lat

Po modernizacji oczyszczalni ścieków: oczyszczalnia jest zwolniona z opłaty, ale pokrywa 25% kosztów inwestycji plus koszty operacyjne



Koszt wdrożenia technologii dla na przykładzie Szwajcarii - 345 000 m³/24h to około 70 ml \$

Koszt wdrożenia technologii w Polsce powinien być **30% mniejszy**, a przy zastosowaniu technologii SPID – **nawet 50 % mniejszy – niezbędne są badania**



dr inż. Robert Muszański



OBIEGI ZAMKNIĘTE W PRZEMYŚLE

- odpowiedzialna polityka ekologiczna
- ograniczenie emisji substancji chemicznych



ŚCIEKI

- bez mikrozanieczyszczeń
- pozbawione bakterii
- bezpieczne dla środowiska



WODA

- czysta i bezpieczna bez chloru
- wolna od farmaceutyków
- dla miast i obszarów wiejskich



PRZEMYSŁ SPOŻYWCZY

- eko produkcja
- żywność bez chemii



BASENY

- komfort użytkowania
- bez podrażnień i uczuleń
- bezpieczne dla dzieci i seniorów



SZPITALE, SZKOŁY, BUDYNKI UŻYTECZNOŚCI PUBLICZNEJ

- ochrona zdrowia
- bezpieczna woda prosto z kranu
- zapobieganie zakażeniom wewnątrzszpitalnym



SPID



POLSKA TECHNOLOGIA KOMPLEKSOWEJ OCHRONY ŚRODOWISKA



REMEDIACJA GRUNTÓW

- redukcja skażeń in-situ
- z myślą o przyszłości

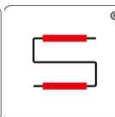
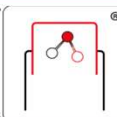
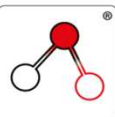


DEZYNFEKCJA PO SKAŻENIACH I POWODZIACH

- mobilny system do natychmiastowej reakcji
- skuteczna metoda usuwania zagrożeń



www.wofil.pl





Dziękuję za uwagę

dr inż. Robert Muszański

**Zapraszam na Konferencję Naukową „OZON W POLSCE”,
której IV edycja odbędzie się w grudniu 2021 roku w Krynicy - Zdroju**





Bibliografia

1. ARA Eich, Bassersdorf – Steckbrief, <https://micropoll.ch/Mediathek/ara-eich-bassersdorf-steckbrief/> (01.03.2021)
2. ARA Neugut, Dübendorf – Steckbrief, <https://micropoll.ch/Mediathek/ara-neugut-duebendorf-steckbrief/>, (01.03.2021)
3. ARA Reinach, Abwasserverband Oberwynental – Steckbrief, <https://micropoll.ch/Mediathek/ara-reinach-abwasserverband-oberwynental-steckbrief/>, (01.03.2021)
4. ARA Werdhölzli, Zürich – Steckbrief <https://micropoll.ch/Mediathek/ara-werdhoelzli-zuerich-steckbrief/>, (01.03.2021)
5. Ekblad M., Juarez R., Falås P. (i in.), *Influence of operational conditions and wastewater properties on the removal of organic micropollutants through ozonation*, „Journal of Environmental Management” 281 (2021), s. 1-9, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112205>
6. Hollender, J., Zimmermann, S. G., Koepke, (i in.), *Elimination of organic micro-pollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration*, „Environmental Science & Technology” 43 (20) 2009, s. 7862-7869.
7. Nilsson, F. 2015. Application of ozone in wastewater treatment – For mitigation of filamentous bulking sludge and reduction of pharmaceutical discharge. Media Tryck, Lund 2015. ISBN 978-91-7422-424-5.
8. Margot, J., Kienle, C., Magnet (i in.), *Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone of powdered activated carbon?*, „Science of the Total Environment” 2013 (461-462), s. 480-498. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.034
9. Zimmermann S. G., Wittenwiler M., Hollender J. (i in.), *Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: Micro-pollutant oxidation, by-product formation and disinfection*, „Water Research” 45 (2011) Nr 2, s. 605-617. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.080>

