

WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

KOMITET INŻYNIERII ŚRODOWISKA

MONOGRAFIE

Nr 168

**WYKORZYSTANIE KOROZJI ŻELAZA W OGRANICZANIU
EMISJI ZAPACHOWYCH**

Izabela Wysocka

Warszawa 2020

Recenzenci

dr hab. Henryk Wasąg
dr hab. inż. Izabela Sówka

Komitet Redakcyjny

prof. Anna Anielak
prof. Kazimierz Banasik
prof. Ryszard Błażejowski
prof. Michał Bodzek
dr hab. inż. Andrzej Bogdał
dr hab. inż. Klaudia Borowiak
prof. Tadeusz Chmielniak
dr hab. inż. Tomasz Ciesielczuk
dr hab. Lidia Dąbek
dr. hab. inż. Wojciech Dąbrowski
dr hab. inż. Magdalena Gajewska
dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz
prof. Krzysztof Józwiakowski
prof. Katarzyna Juda-Rezler
prof. Radosław Juszcak
dr hab. inż. Tomasz Kałuża

dr. hab. inż. Agnieszka Karczmarczyk
dr hab. inż. Piotr Koszelnik
dr hab. inż. Leszek Książek
prof. Hanna Obarska-Pempkowiak
prof. Krzysztof Pulikowski
prof. Czesława Rosik-Dulewska
dr hab. inż. Stanisław Rybicki
prof. Mariusz Sojka
prof. Kazimierz Szymański
dr hab. inż. Tomasz Tymiński
prof. Józefa Wiater
prof. Mirosław Wiatkowski
prof. Tomasz Winnicki
prof. Maria Włodarczyk-Makula
dr. hab. inż. Ewa Wojciechowska
prof. Irena Wojnowska-Baryła
dr hab. inż. Marta Gmurek - Członek AMU

© Komitet Inżynierii Środowiska PAN

Dofinansowano ze środków Środkowoeuropejskiego
Instytutu Badań nad Środowiskiem

Redaktor Naczelny

prof. Lucjan Pawłowski

ISBN 978-83-63714-67-3

SPIS TREŚCI

Spis treści.....	7
Wykaz symboli.....	9
1. Przedmowa.....	9
2. Obecny stan wiedzy, cel, teza i zakres pracy.....	9
2.1. Metody ograniczania emisji zapachowych.....	13
2.1.1. Metody prewencyjne	13
2.1.2. Metody dezodoryzacji gazów.....	14
2.2. Żelazo i korozja żelaza	32
2.2.1. Procesy anodowe	33
2.2.2. Procesy katodowe	36
2.2.3. Procesy przebiegające w roztworze	38
2.2.4. Udział mikroorganizmów w korozji żelaza	44
2.3. Cel i teza i zakres pracy	48
3. Metodyka	51
3.1. Scenariusze badań.....	51
3.2. I etap badań – metoda prewencyjna	54
3.2.1. Materiał badawczy	54
3.2.2. Stanowisko badawcze	55
3.2.3. Pobór i analiza prób	56
3.3. Etap II - dezodoryzacja gazów	63
3.3.1. Materiał Badawczy	63
3.3.2. Stanowiska badawcze	64
3.3.3. Pobór i analiza prób gazowych.....	70
4. Omówienie wyników.....	72
4.1. Ograniczenie uciążliwości zapachowej ścieków.....	72
4.2. Dezodoryzacja gazów	79

4.2.1. Dezodoryzacja gazów pochodzenia hodowlanego.....	79
4.2.2. Dezodoryzacja gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków.....	85
5. Dyskusja.....	95
5.1. Prewencyjne metody ograniczania uciążliwości zapachowej ścieków	96
5.2. Dezodoryzacja gazów	110
6. Podsumowanie	120
Piśmiennictwo	124
Tabele analizy statystycznej	144
Streszczenie	160
Abstract	164
Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk	167

WYKAZ SYMBOLI

- p_A - ciśnienie parcjalne adsorbentu, np. zanieczyszczenia odorotwórczego
- H_A - stała Henry'ego dla zanieczyszczenia odorotwórczego
- x_A - ułamek molowy zanieczyszczenia odorotwórczego w cieczy w stanie równowagi
- \dot{n} - strumień przenoszenia masy
- K_g - współczynnik przenikania masy
- A - powierzchnia wymiany masy
- $\Delta\pi$ - średnia siła napędowa procesu absorpcji
- a - adsorpcja rzeczywista - ilość pochłoniętego adsorbentu odniesiona do ilości adsorbentu
- K_H - stała równowagi adsorpcji - równanie izotermy Henry'ego
- a_m - wielkość adsorpcji odpowiadająca zapełnieniu monowarstwy
- K_L - stała równowagi adsorpcji - równanie izotermy Langmuira
- K_F - stała - równanie izotermy Freundlicha
- w - współczynnik empiryczny - parametr heterogeniczności
- K_{BET} - stała równowagi adsorpcji - równanie izotermy Brunauera, Emmetta i Tellera
- p_A^w - ciśnienie względne - stosunek ciśnienia parcjalne adsorbentu do ciśnienia pary nasyconej
- t - czas ochronny działania złoża
- d_s - gęstość usypowa sorbentu
- H - wysokość złoża
- a_d - aktywność dynamiczna - zazwyczaj przyjmująca wartość $0,7 \leq a \leq 0,95$
- $u_{\dot{s}r}$ - prędkość średnia przepływającego przez złożo gazu
- S_A - stężenie zanieczyszczenia w oczyszczanym gazie

S_{ITE} - odchylenie standardowe obliczone z logarytmów dziesiętnych indywidualnych ocen progu.

y_i - logarytm dziesiętny ze stężenia indywidualnej oceny progu

$\overline{y_{ITE}}$ - średnia wartość logarytmów dziesiętnych ze stężenia indywidualnych ocen progu

n - liczba ocen

Z_{ITE} - indywidualne oceny progu

$\overline{Z_{ITE}}$ - średnia geometryczna indywidualnych ocen progu

c_{od} - stężenie zapachowe

ΔZ - parametr przesiewania zespołu

1. PRZEDMOWA

Rozwojowi cywilizacji towarzyszy coraz większa degradacja środowiska naturalnego, jednocześnie człowiek coraz świadomiej korzysta z jego dóbr. Przyczynia się to do rozwoju metod i technologii stosowanych w procesach ochrony środowiska. Powstaje coraz więcej wysoce skomplikowanych i trudnych w eksploatacji metod i technologii. Powstały technologie pozwalające na uzyskanie bardzo niskich poziomów substancji traktowanych jako zanieczyszczenie i odprowadzanych do środowiska wraz ze ściekami czy gazami odlotowymi. Opracowano również metody pozwalające niwelować negatywne skutki działalności człowieka bezpośrednio w środowisku. Jednak w dalszym ciągu ekspansja ludzi zmusza do modernizacji już istniejących i poszukiwania nowych i jeszcze lepszych rozwiązań.

2. OBECNY STAN WIEDZY, CEL, TEZA I ZAKRES PRACY

Ochrona powietrza atmosferycznego przed zanieczyszczeniami jest niewątpliwie jednym z najważniejszych zagadnień w ochronie środowiska naturalnego, a rozpoznawanie i rozwiązywanie problemów uciążliwości zapachowej, której przyczyną są tytułowe związki złowonne, mieści się w jej zakresie. Ochrona powietrza, zgodnie z Ustawą Prawo Ochrony Środowiska (Dz. U. 2001 Nr 62 poz. 627), polega na zapewnieniu jak najlepszej jego jakości, w szczególności przez:

- utrzymanie poziomów substancji w powietrzu poniżej dopuszczalnych dla nich poziomów lub co najmniej na tych poziomach;
- zmniejszanie poziomów substancji w powietrzu co najmniej do dopuszczalnych, gdy nie są one dotrzymane;
- zmniejszanie i utrzymanie poziomów substancji w powietrzu poniżej poziomów docelowych albo poziomów celów długoterminowych lub co najmniej na tych poziomach.

Substancje, które przekraczają dopuszczalne poziomy (o których mowa wyżej), zwane są zanieczyszczeniami. Definicja zanieczyszczenia przedstawiona w Dyrektywie Parlamentu Europejskiego (Dz. Urz. WE 2008, L 152/1) oznacza każdą substancję znajdującą się w powietrzu, wywołującą prawdopodobieństwo

szkodliwego oddziaływania na środowisko i/lub zdrowie ludzkie. Z kolei, zgodnie z definicją zdrowia znajdującą się w preambule do konstytucji Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) (Dz. U. 1948, Nr 61 poz. 477 ze zm.), zdrowie oznacza brak chorób i ułomności, ale również stan zupełnej pomyślności fizycznej, umysłowej i społecznej. Ponieważ uciążliwość zapachową definiuje się jako stan subiektywnego dyskomfortu spowodowanego zapachem substancji wstępujących w powietrzu, narażenie na nie, zwłaszcza długotrwałe, może być powodem niepożądanych stanów, począwszy od niepokoju emocjonalnego do depresji włącznie (Nicell, 2009). Uciążliwość zapachowa jest wynikiem powtarzającego się w dłuższym przedziale czasu oddziaływania związków złowonnych na receptory ludzkiego narządu węchu, wywołującego irytację i łączenia ich z negatywnym wpływem na zdrowie (Ministerstwo Środowiska Departament Ochrony Powietrza i Klimatu, 2016). Zgodnie z przytoczonymi definicjami, zanieczyszczeniem powietrza będą więc również związki złowonne. A jednym z wielu problemów, którym w ramach szeroko pojętej ochrony środowiska należy się zająć, jest ograniczanie ich emisji do atmosfery.

Zagadnienia te są niewątpliwie domeną inżynierii środowiska, lecz mocno powiązane są z wieloma innymi dyscyplinami naukowymi (np. inżynierią chemiczną, naukami chemicznymi czy biologicznymi). Obecnie uciążliwość zapachowa stanowi znaczący problem dla społeczeństw w krajach średnio i wysokorozwiniętych, w tym w Unii Europejskiej (Jachnik, 2017). Ponieważ jakość powietrza i emisje zapachowe urastają w ostatnich latach do niezwykle istotnych problemów, a wciąż niewiele publikacji naukowych dedykowanych jest procesom ograniczania tych emisji do atmosfery, monografia ta poświęcona została właśnie tym zagadnieniom.

Jedną z najczęstszych przyczyn skarg ludności na jakość powietrza w Polsce, kierowanych do organów Inspekcji Ochrony Środowiska, jest właśnie uciążliwość zapachowa (Bujny i Maśliński, 2018). Związana jest ona z działalnością rolniczą (głównie hodowlą zwierząt, np. hodowlą trzody chlewnej), zakładami przetwórstwa spożywczego, przetwarzania odpadów czy oczyszczania ścieków (Jachnik, 2017; Ministerstwo Środowiska Departament Ochrony Powietrza i Klimatu, 2016). Z tego powodu, wybierając materiał badawczy w ramach pracy, skupiono uwagę na gazach pochodzących z hodowli trzody chlewnej i z oczyszczalni ścieków, jako tych rodzajów działalności, z których emisje

zapachowe stanowią największy odsetek skarg wnoszonych do Inspekcji Ochrony Środowiska.

Najwyższa Izba Kontroli podczas swoich działań w sprawie nadzoru nad funkcjonowaniem ferm zwierząt (KRR-4101-01-00/2014), stwierdza konieczność wprowadzenia ustawy, której celem jest przeciwdziałanie uciążliwości zapachowej. W Polsce pierwsze prace prowadzone w tym kierunku rozpoczęto w latach 90 ubiegłego wieku. Przyjęto wówczas Krajową Strategię Zmniejszania Zapachowych Uciążliwości. Nie przyniosła ona jednak większych rezultatów. Ponownie problemem zajęto się w 2008 r. Prowadzono konsultacje społeczne nad założeniami do stworzenia projektu ustawy o przeciwdziałaniu uciążliwości zapachowej. Ze względu na konieczność dostosowania polskiego prawa do prawa unijnego, prace nad ustawą uległy spowolnieniu. W 2011 r. przygotowano projekt ustawy o przeciwdziałaniu uciążliwości zapachowej i poddano go konsultacjom społecznym (Woźniak, 2014). Do dnia dzisiejszego prace nad dokumentem nie zostały ukończone. W roku 2016 na zlecenie Ministerstwa Środowiska powstały kolejne dwa dokumenty: „Kodeks przeciwdziałania uciążliwości zapachowej” (Ministerstwo Środowiska Departament Ochrony Powietrza i Klimatu, 2016) oraz „Lista substancji chemicznych, które są przyczyną uciążliwości zapachowej” (Zwoździak i in., 2016). Nie są to jednak dokumenty regulujące problem uciążliwości zapachowej w Polsce, a zagadnienia dotyczące substancji złoonych w dalszym ciągu nie do końca zostały legislacyjnie opracowane (Kośmider i in., 2002; Sówka i in., 2011; Woźniak, 2014; Wysocka i in., 2014). Również na poziomie prawa Unii Europejskiej brak jest jednolitego aktu prawnego, który w sposób kompleksowy regulowałby kwestie związane z uciążliwością zapachową (Bujny i Maśliński, 2018).

Pewnym środkiem chroniącym przed uciążliwością spowodowaną odorami są natomiast dokumenty referencyjne BAT (*Best Available Techniques* - Najlepsze Dostępne Techniki), a przed wszystkim konkluzje BAT, które determinują warunki pozwoleń zintegrowanych we wszystkich krajach Unii Europejskiej, a więc również w naszym kraju, zgodnie z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych (Dz. Urz. UE 2010, L 334/17; Sówka, 2019). I tak konkluzja BAT w odniesieniu do intensywnego chowu drobiu lub świń (Dz. Urz. UE 2017, L 43/231) wskazuje, iż należy zapewnić wdrożenie planu zarządzania zapachami obejmującego między innymi wprowadzanie środków w zakresie zapobiegania powstawania lub ograniczania zapachów. Konkluzja

ta przewiduje konieczności oczyszczania powietrza z gazów złoonych, wskazując na możliwość zastosowania filtrów biologicznych; płuczek biologicznych (ewentualnie biofiltrów ze zraszonym złożem) lub dwu/trzystopniowego systemu oczyszczania powietrza. Nie ogranicza jednak możliwości stosowania innych technik, jak czytamy w Uwagach Ogólnych: *Techniki wymienione i opisane w niniejszych konkluzjach dotyczących BAT nie mają ani nakazowego, ani wyczerpującego charakteru. Dopuszcza się stosowanie innych technik, o ile zapewniają co najmniej równoważny poziom ochrony środowiska* (Dz. Urz. UE 2017, L 43/231).

Niestety, na chwilę obecną, nie ma zbyt wielu badań naukowych prowadzonych w kierunku rozpoznawania i analizy procesów dezodoryzacji gazów złoonych. W związku z ogłoszonymi już konkluzjami BAT oraz zapowiedzią pojawiania się kolejnych dla innych branż a wraz z nimi uregulowań dotyczących konieczności ograniczania emisji zapachowych, należy spodziewać się rosnącego zapotrzebowania na nowe techniki ograniczania emisji zapachowych i na modernizację już istniejących. Naprzeciw temu wyzwaniu staje właśnie niniejsza monografia.

2.1. METODY OGRANICZANIA EMISJI ZAPACHOWYCH

Metody ograniczania emisji zapachowych można ogólnie podzielić na dwie grupy: metody polegające na zapobieganiu emisji, nazywane często prewencyjnymi oraz metody polegające na dezodoryzacji gazów odlotowych (Schlegelmilch i in., 2005; Wysocka i in., 2019).

2.1.1. METODY PREWENCYJNE

Celem metod prewencyjnych jest niedopuszczenie lub ograniczenie powstania zanieczyszczeń odorotwórczych. W przypadku już istniejących technologii konieczna staje się interwencja w istniejący proces technologiczny, a na etapie planowania obiektu wymagane jest uwzględnienie eliminacji emisji zapachowych w momencie wyboru technologii i urządzeń już podczas jego projektowania.

Metody ograniczające powstawanie zapachów w dużej mierze zależne są od rodzaju prowadzonej działalności. I tak np. podczas chowu i hodowli zwierząt ograniczanie emisji prowadzi się poprzez zastosowanie: odpowiedniej karmy; systemów oddzielania moczu i kału; systemów strącania elektrostatycznego w strumieniu powietrza wywiewanego czy zastosowanie odpowiednich systemów hodowli, np. klatkowo-baterijnego, ściółkowy, itp. (Gutarowska i in., 2014; Jugowar i Piotrkowski, 2012; Matusiak i in., 2016; Maurer i in., 2016; Winkel i in., 2015). A w przypadku procesów oczyszczania ścieków, efekt prewencji można osiągnąć poprzez:

- ograniczenie turbulencji zarówno w ściekach, jak i w powietrzu nad lustrem ścieków (Talaiekhosani i in., 2016; Zwoździak i in., 2016),
- minimalizację czasu przebywania ścieków i osadów w systemach zbierania i magazynowania; zoptymalizowanie rozkładu aerobowego (Jefferson i in., 2002; Jugowar i Piotrkowski, 2012; Ksibi, 2006; Nowak i in., 2005; Sówka i in., 2019; Wu i Masten, 2002; Zhang i in., 2008),
- utrzymywanie odpowiedniej temperatury ścieków (Talaiekhosani i in., 2016; Zwoździak i in., 2016),
- zastosowanie związków żelaza, które sprzyjają powstawaniu wolnych rodników hydroksylovych, zwiększają potencjał oksydacyjno-redukcyjny oraz powodują wytrącanie rozpuszczonych w ściekach

- związków siarki (Herrera - Melián i Méndez, 2018; Jefferson i in., 2002; Jugowar i Piotrkowski, 2012; Zhang i in., 2008),
- zastosowanie chemicznych środków zwiększających potencjał oksydacyjno-redukcyjny w ściekach (powyżej 50mV) poprzez np. napowietrzanie czy stosowanie środków utleniających, takich jak: ozon, tlen, chlor, nadtlenuk wodoru, nadmanganian potasu i azotany (Jugowar i Piotrkowski, 2012; Ksibi, 2006),
 - zastosowanie chemicznych środków stabilizujących odczyn ścieków (pH 8) (Jefferson i in., 2002; Wu i Masten, 2002),
 - zastosowanie bakteriocydów obniżających aktywność bakterii przyczyniających się do wzrostu intensywności powstawania substancji odorotwórczych (Jugowar i Piotrkowski, 2012),
 - zastosowanie stymulatorów wzrostu mikroorganizmów, które przyczyniają się do zahamowania procesów uwalniania odorów ze ścieków (Jugowar i Piotrkowski, 2012; Nowak i in., 2005).

Tego typu metody, zwłaszcza jeśli nie niosą za sobą zbyt wysokich kosztów inwestycyjnych czy eksploatacyjnych, są na rynku poszukiwane. Z tego względu nie mogło zabraknąć takiej propozycji w niniejszej monografii.

Zapobieganie emisjom zapachowym jest niekiedy trudne lub nawet niemożliwe do przeprowadzenia. Równoległe do rozwoju metod prewencyjnych konieczne staje się więc rozwijanie metod dezodoryzacji gazów już powstałych.

2.1.2. METODY DEZODORYZACJI GAZÓW

Do metod dezodoryzacji zalicza przede wszystkim: metody sorpcyjne (adsorpcję, absorpcję), biologiczne oczyszczanie gazów (będące połączeniem metod sorpcyjnych z procesami biologicznymi), utlenianie (termiczne, czyli spalanie i utlenianie nietermiczne) czy metody wykorzystujące interakcje węchowe (maskowanie lub neutralizacja zapachu).

Adsorpcja

Jak już wspomniano, dość chętnie stosowaną metodą dezodoryzacji są procesy oparte o adsorpcję. Adsorpcja to inaczej sorpcja powierzchniowa, czyli proces polegający na powierzchniowym wiązaniu cząsteczek adsorbentu (gazu lub

cieczy) przez adsorbent (ciało stałe). W przypadku dezodoryzacji związki złowne stanowią adsorbat i są zatrzymywane na powierzchni sorbentu (ciała stałego). W zależności od rodzaju zastosowanego adsorbentu i sorbowanej substancji można prowadzić adsorpcję:

- chemiczną - (adsorpcja aktywna, chemisorpcja), w której dominują wiązania typu chemicznego,
- fizyczną - w której dominują wiązania siłami międzycząsteczkowymi typu fizycznego (siłami Van der Waalsa).

W procesach adsorpcji najczęściej zastosowanie znajdują węgle aktywne, tlenki glinu, silikażele oraz zeolity (sita molekularne) (Bindra i in., 2015; Schlegelmilch i in., 2005). Wszystkie, poza zeolitami, charakteryzują się mocno rozwiniętą, nierównomierną powierzchnią. Wiążą się z tym pewne problemy. Zeolity posiadają w swojej strukturze liczne pory, które łatwo mogą zostać zablokowane przez zanieczyszczenia stałe, mogące występować w oczyszczanym gazie. Zmniejsza się w ten sposób powierzchnia kontaktu, a wraz z nią efektywność całego procesu. Centra aktywne sorbentu mogą zostać zablokowane również przez tzw. trucizny, czyli substancje gazowe wiążące się z sorbentem w sposób trwały (Szynkowska i in., 2009). Na przebieg i efektywność adsorpcji ma wpływ wiele czynników, w tym: zdolność adsorpcyjna sorbentu (zależy od typu, struktury porowatej i wielkości cząstek adsorbentu, od własności substancji pochłanianej i temperatury prowadzenia procesu), szybkość ustalania się równowagi adsorpcyjnej czy powierzchnia właściwa adsorbentu (powinna być bardzo duża nawet do 1000 m²/g).

Aby zapewnić efektywniejszy przebieg procesu adsorpcji, stosuje się specjalnie dobrane do danej grupy zanieczyszczeń, specyficzne adsorbenty (König i Werner, 2005). W celu poprawy zdolności adsorpcyjnych sorbentu, a często również jego selektywności, przeprowadza się proces jego impregnacji. Przykładem może być impregnacja węgla drzewnego kwasem ortofosforowym, poprawiająca efektywność usuwania amoniaku i trimetyloaminy (Oya i lu, 2002; Szynkowska i in., 2009). Wszystkie takie zabiegi znacznie podnoszą koszty sorbentów, jednak często są również niezbędne, aby osiągnąć zadawalający efekt dezodoryzacji. Dlatego w dalszym ciągu poszukuje się rozwiązań zwiększających efektywność dezodoryzacji. W trend ten wpisują się również badania opisane w ramach przedstawionej pracy.

Zjawiska adsorpcji najczęściej opisuje się w stanie równowagi adsorpcyjnej. Z powodu złożoności procesu adsorpcji, aby wyznaczyć parametry adsorpcji, do obliczeń inżynierskich najczęściej stosuje się różnego rodzaju zależności empiryczne lub półempiryczne. Zazwyczaj są to izotermy adsorpcji (zależność zaadsorbowanej ilości adsorbantu od ciśnienia parcjalego przy stałej wartości temperatury), izobary (zależność zaadsorbowanej ilości adsorbantu od temperatury przy stałej wartości ciśnienia parcjalego) lub izostery (zależność ciśnienia parcjalego od temperatury przy stałej ilości zaadsorbowanego adsorbantu). Najczęściej stosowaną charakterystyką jest izoterma adsorpcji. Do najprostszych należy liniowa izoterma Henry'ego przedstawiona w postaci równania (1).

$$a = K_H \cdot p_A \quad (1)$$

Gdzie:

a - adsorpcja rzeczywista (ilość pochłoniętej substancji (adsorbantu) odniesiona do ilości adsorbentu),

K_H - stała równowagi adsorpcji (równanie izotermy Henry'ego),

p_A - ciśnienie parcjale adsorbantu,

Do ważnych izoterm należy też izoterma Langmuira (równanie 2).

$$a = a_m \cdot \frac{K_L \cdot p_A}{1 + K_L \cdot p_A} \quad (2)$$

Gdzie:

a - adsorpcja rzeczywista (ilość pochłoniętej substancji (adsorbantu) odniesiona do ilości adsorbentu),

a_m - wielkość adsorpcji odpowiadająca wypełnieniu monowarstwy,

K_L - stała równowagi adsorpcji (równanie izotermy Langmuira),

p_A - ciśnienie parcjale adsorbantu.

Najczęściej stosowana jest w przypadku adsorpcji na powierzchni jednorodnej, gdy adsorpcja ma charakter adsorpcji monowarstwowej (na każdym z miejsc aktywnych sorbuje się tylko jedna cząsteczka adsorbantu) i zlokalizowanej (cząsteczki nie przemieszczają się po powierzchni adsorbentu). W założeniach cząsteczki adsorbantu są równoważne pod względem energii i brak jest oddziaływań między sąsiadującymi zaadsorbowanymi cząsteczkami (Abdullah i in., 2009).

W przypadku powierzchni adsorpcyjnych silnie niejednorodnych dobrze sprawdza się izoterma Freundlicha (równanie 3).

$$a = K_F \cdot p_A^{\frac{1}{w}} \quad (3)$$

Gdzie:

a - adsorpcja rzeczywista (ilość pochłoniętej substancji (adsorbentu) odniesiona do ilości adsorbentu),

K_F - stała (równanie izotermy Freundlicha),

p_A - ciśnienie parcjale adsorbentu,

w - współczynnik empiryczny (parametr heterogeniczności).

Izoterma ta uwzględnia również zmniejszenie się siły wiązania adsorbentu wraz ze wzrostem stopnia zajęcia centr aktywnych (Borowski i in., 2019; Khan i in., 2015). Do opisu adsorpcji wielowarstwowej gazów i par stosowana jest izoterma Brunauera, Emmetta i Tellera (BET) (równanie 4) (Bamdad i in., 2018).

$$a = a_m \cdot \frac{1}{1-x} \cdot \left(\frac{K_{BET} \frac{p_A^w}{1-p_A^w}}{1 + K_{BET} \frac{p_A^w}{1-p_A^w}} \right) \quad (4)$$

Gdzie:

a - adsorpcja rzeczywista (ilość pochłoniętej substancji (adsorbentu) odniesiona do ilości adsorbentu),

a_m - wielkość adsorpcji odpowiadająca zapełnieniu monowarstwy,

K_{BET} - stała równowagi adsorpcji (równanie izotermy Brunauera, Emmetta i Tellera),

p_A^w - ciśnienie względne (stosunek ciśnienia parcjalego adsorbentu do ciśnienia pary nasyconej).

Wyznaczając wartość adsorpcji rzeczywistej danego sorbentu możemy oszacować parametry pracy adsorberów nim wypełnionych, w tym czas ochronny działania złoża (równanie 5). Najczęściej jest to czas pracy adsorbentu, w którym zapewniona jest 95% efektywność adsorpcji.

$$t = \frac{d_s \cdot H \cdot a_d}{u_{sr} \cdot S_A} \quad (5)$$

Gdzie:

t - czas ochronny działania złoża,

d_s - gęstość usypowa sorbentu,

H - wysokość złoża,

a_d - aktywność dynamiczna (zazwyczaj przyjmująca wartość $0,7 \leq a \leq 0,95$),

u_{sr} - prędkość średnia przepływającego przez złożo gazu,

S_A - stężenie zanieczyszczenia w oczyszczanym gazie.

Po upływie tego czasu następuje tzw. przebicie (punkt wyczerpania pojemności złoża) – sorbent wyczerpuje swoją zdolność adsorpcyjną i należy go poddać procesowi regeneracji, recyklingowi lub w ostateczności utylizacji. W gazach złownonych najczęściej występuje jednak nie jeden (a nawet nie jedna grupa), a szereg różnorodnych związków chemicznych (Tab. 1).

Tab. 1. Przykładowy skład mieszaniny gazów złownonych nad powierzchnią ścieków komunalnych (Kośmider i in., 2002).

Substancja	Wzór chemiczny	Stężenie [ppm]	Próg wyczuwalności [ppm]	Stężenie zapachowe [ouE/m ³]
Siarkowodór	H ₂ S	$1,1 \cdot 10^{-3} \div 0,78$	0,018	0,09
Metanotiol	CH ₄ S	$1 \cdot 10^{-4} \div 0,55$	0,001	0,07
Etanotiol	C ₂ H ₆ S	$1,6 \cdot 10^{-5} \div 7,4 \cdot 10^{-2}$	0,0011	0,011
n-propanotiol	C ₃ H ₈ S	$7,5 \cdot 10^{-5} \div 1,6 \cdot 10^{-3}$	0,001	0,075
n-butanotiol	C ₄ H ₁₀ S	$8,2 \cdot 10^{-4} \div 6 \cdot 10^{-3}$	0,0014	0,68
sulfid dimetylowy	C ₂ H ₆ S	$1,5 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-2}$	0,0023	0,65
sulfid dietylowy	C ₂ H ₆ S	$2,5 \cdot 10^{-4} \div 6 \cdot 10^{-4}$	0,004	0,063
disulfid dietylowy	C ₄ H ₁₀ S ₂	$5,4 \cdot 10^{-5}$	0,00043	0,013
Amoniak	NH ₃	$1,9 \cdot 10^{-2} \div 5,5$	5,75	0,003
Metyloamina	CH ₅ N	3,3	0,02	13,2
Trimetyloamina	C ₃ H ₉ N	1,7	0,002	1810
Pirydyna	C ₅ H ₅ N	$1,3 \cdot 10^{-2} \div 0,82$	0,084	0,11
Indol	C ₈ H ₇ N	brak danych	0,000032	brak danych
Skatol	C ₉ H ₉ N	$7,5 \cdot 10^{-8} \div 1,9 \cdot 10^{-2}$	0,000565	10 ⁻⁴
etanoamid (acetamid)	C ₂ H ₅ NO	brak danych	60	brak danych
kwas butanowy (masłowy)	C ₄ H ₈ O ₂	$2,8 \cdot 10^{-4} \div 5,6 \cdot 10^{-4}$	0,004	0,07
kwas pentanowy (walerianowy)	C ₅ H ₁₀ O ₂	$6 \cdot 10^{-4}$	0,005	0,12
Fenol	C ₆ H ₆ O	$4,7 \cdot 10^{-2} \div 0,65$	0,109	0,71
p-krezol	C ₇ H ₈ O	$4,7 \cdot 10^{-4}$	0,0018	0,26

Dodatkowo, zastosowanie modelu izotermicznego nie pozwala na szacowanie wydajności procesu dezodoryzacji ze względu na brak powiązań tych modeli z progami wyczuwalności węchowej (Huang i in., 2019). Stąd konieczność przeprowadzania badań w skali laboratoryjnej, półtechnicznej

i technicznej, poprzedzających każdą nową instalację dezodoryzującą opartą o procesy adsorpcji. Obserwuje się niedostatek takich badań, a podjęte właśnie w ramach niniejszej monografii badania starają się uzupełniać tę lukę badawczą.

Rozwiązania konstrukcyjne adsorberów są bardzo zróżnicowane. Mogą pracować okresowo w systemie sorpcja - desorpcja (np. adsorber pionowy z nieruchomą warstwą wypełnienia) lub w sposób ciągły (np. adsorber półkowy z ruchomą warstwą adsorbentu). A proces adsorpcji nie jest procesem bezodpadowym. Konieczna jest utylizacja zużytego adsorbentu lub jego regeneracja. Proces regeneracji obejmuje przede wszystkim desorpcję, która wymaga zapewnienia odpowiednich warunków i znacznych ilości energii (Kochel i Czepirski, 2006).

Desorpcję można prowadzić na różne sposoby, np.:

- z użyciem gorącego powietrza, azotu czy pary wodnej. Efektem końcowym jest jednak ponowne rozcieńczenie, przeniesienie zanieczyszczeń złownych z jednego strumienia gazów do drugiego (Cartellieri i in., 2005; Chen i in., 2016a).
- z użyciem rozpuszczalników. Zanieczyszczenia przenoszone są do fazy ciekłej.
- z zastosowaniem desorpcji próżniowej. Wymaga niskiego ciśnienia, co z kolei wymusza stosowanie wysoko szczelnej aparatury.
- z użyciem desorpcji pod obniżonym ciśnieniem (Busca i Pistarino, 2003).
- z zastosowaniem regeneracji elektrotermicznej sorbentu. Ogrzewanie złoża adsorbentu prądem elektrycznym w niewielkim strumieniu gazu obojętnego (Downarowicz i Gabruoe, 2009; Petkovska i in., 2005; Snyder i Leesch, 2001; Subrenat i in., 2001).
- z zastosowaniem indukcji elektromagnetycznej. Temperaturę adsorbentu podczas regeneracji podnosi się za pomocą pola magnetycznego (Bathen i Schmidt-Traub, 1999).
- z zastosowaniem promieniowania mikrofalowego (Schlegelmilch i in., 2005).

Zastosowanie odpowiedniego sorbentu i prawidłowa kontrola procesu pozwalają na wysoką efektywność dezodoryzacji metodą adsorpcji. Ale jej wysoki

koszt i ograniczony czas pracy sorbentów znacznie ograniczają wykorzystanie adsorpcji lub zmuszają do łączenia jej z innymi procesami, np. procesami spalania czy biologicznej dezodoryzacji gazów (Schlegelmilch i in., 2005; Szyrkowska i in., 2009). W badaniach przedstawionych w ramach niniejszej pracy zaproponowano rozwiązanie mogące wydłużyć czas eksploatacji sorbentów, zmniejszając koszty procesu dezodoryzacji.

Absorpcja

Kolejną chętnie stosowaną metodą podczas dezodoryzacji gazów jest absorpcja. Absorpcja wykorzystuje zjawisko pochłaniania substancji gazowej zwanej absorbatem przez substancję ciekłą lub stałą zwaną absorbentem. Absorpcja to proces przebiegający w całej objętości absorbentu (Schlegelmilch i in., 2005). Dezodoryzacja gazów opierająca się na metodzie absorpcji wykorzystuje rozpuszczalność zanieczyszczeń odorotwórczych w cieczy absorpcyjnej. Transport masy zanieczyszczeń odorotwórczych (absorbentu) z oczyszczanego gazu do cieczy absorpcyjnej (absorbent) powoduje obniżenie jego uciążliwości zapachowej. Jest on uzależniony przede wszystkim od powierzchni kontaktu pomiędzy oczyszczanym gazem i cieczą absorpcyjną oraz od rozpuszczalności absorbentu w absorbencie. Proces rozpuszczania w stanie równowagi opisuje prawo Henry'ego (Schlegelmilch i in., 2005). Poniżej przedstawiono opisujące je równanie w postaci zależności ciśnienia cząstkowego (prężności) składnika gazowego nad roztworem do jego stężenia w roztworze (6).

$$p_A = H_A \cdot x_A \quad (6)$$

Gdzie:

p_A - ciśnienie parcjale zanieczyszczenia odorotwórczego w gazie w stanie równowagi,

H_A - stała Henry'ego dla zanieczyszczenia odorotwórczego,

x_A - stężenie (ułamek molowy) zanieczyszczenia odorotwórczego w cieczy w stanie równowagi.

Tab. 2. Wartość stałej Henry’ego (absorbat woda) i progów rozpoznania (identyfikacji) dla wybranych substancji złowonnych (Gębicki i in., 2016; Lu i in., 2015; Sander, 2015; Wysocka i in., 2019).

Substancja złowonna	Wartość stałej Henry’ego [kPa]	Próg rozpoznania (identyfikacji) [ppm]
Siarkowodór	55728,750	0,00041
Metanotiol	14185,500	0,00007
sulfid dimetylowy	11145,750	0,003
disiarczek węgla	101325,000	0,21
Amoniak	96,259	17
Metyloamina	60,795	4,7
Dimetyloamina	131,723	0,34
Propanon	182,385	42
aldehyd octowy	374,903	0,0015
Formaldehyd	1,824	0,8
kwasy octowy	1,013	0,48
kwasy butanowy	3,040	0,004
Akrylonitryl	618,083	1,6

Wartość liczbowa stałej Henry’ego zależna jest od temperatury procesu oraz od rodzaju rozpuszczalnika. Przykładowe wartości stałej przedstawia powyższa tabela (Tab. 2)

Nie tylko wartość stałej Henry’ego decyduje o przebiegu absorpcji. Proces absorpcji wymaga również analizy kinetyki transportu masy pomiędzy fazą gazową a ciekłą. Pozwala to określić czas kontaktu, zminimalizować rozmiar urządzenia czy koszt procesu.

Strumień przenoszenia masy (\dot{n}) określa równanie 7, w którym współczynnik przenikania masy (K_g) uzależniony jest od wielu czynników, między innymi od współczynników dyfuzji, lepkości, gęstości, a także od charakteru przepływu zarówno oczyszczanego gazu, jak i cieczy absorpcyjnej. Powierzchnia wymiany masy (A) zależna jest od rodzaju zastosowanego absorbera i jego gabarytów, a średnia siła napędowa procesu ($\Delta\pi$) uzależniona jest od różnicy stężeń pomiędzy stężeniem składnika w oczyszczanym gazie a stanem równowagowym (wynikającym z prawa Henriego określonego dla aktualnego stężenia składnika w cieczy absorpcyjnej).

$$\dot{n} = K_g \cdot A \cdot \Delta\pi \quad (7)$$

Nie bez znaczenia jest więc dobór zarówno odpowiedniej cieczy sorpcyjnej, jaki i konstrukcja adsorbera oraz jego parametry pracy, gdyż transport masy

uzależniony jest przede wszystkim od powierzchni kontaktu pomiędzy oczyszczanym gazem i absorbentem oraz od rozpuszczalności absorbentu w absorbencie (Freudenthal i in., 2005).

Proces absorpcji można prowadzić poprzez zwykłe rozpuszczanie zanieczyszczeń w wodzie (absorpcja fizyczna). Z reguły wydajność nie przekracza wówczas 85% (Szyrkowska i in., 2009). W procesach dezodoryzacji zastosowanie znalazła również tzw. absorpcja chemiczna (inaczej nazywana chemisorpcją). Porównując absorpcję fizyczną i chemiczną, najczęściej bardziej efektywna jest absorpcja chemiczna. Powoduje ona degradację absorbowanych związków, zwiększając w ten sposób siłę napędową przenoszenia masy (Boumrijel i in., 2016). Ciecz absorpcyjną „wzbogaca” się wówczas w związki chemiczne reagujące z absorbowanym gazem, dobierając je w zależności od rodzaju oczyszczanego gazu. Podczas prowadzenia procesów dezodoryzacji stosuje się np. ozon (O_3), nadtlenek wodoru (H_2O_2), chlor (Cl_2), chloran (I) sodu ($NaOCl$), ług sodowy ($NaOH$), ług potasowy (KOH), kwas siarkowy (VI) (H_2SO_4) czy nawet chlorowaną wodę morską (Boumrijel i in., 2016; Hahne i Vorlop, 2001; Schlegelmilch i in., 2005). Z uwagi na różnorodność związków odorotwórczych trudno przewidzieć efektywność procesu i wymagane są badania wstępne, poprzedzające wybór metody. Poszukuje się również kolejnych substancji wspomagających proces absorpcji. Naprzeciw tym oczekiwaniom wychodzą badania przedstawione w niniejszej monografii.

Po procesie absorpcji pozostaje zużyta ciecz absorpcyjna. Powinna ona być poddawana procesowi regeneracji lub utylizacji. Regenerację można prowadzić *in-situ*, np. poprzez zastosowanie ogniwa elektrochemicznego (Govindan i Moon, 2013). Jednym ze sposobów regeneracji jest też zastosowanie mikroorganizmów (np. biopłuczki). W przypadku chemisorpcji regeneracja obejmuje usuwanie produktów reakcji z absorbentu oraz uzupełnianie zużytych substancji chemicznych (Schlegelmilch i in., 2005). Wymaga to niejednokrotnie dodatkowych czynności obsługowych procesu i znacznie podraża koszty. Poszukuje się więc technologii tanich i prostych eksploatacyjnie, czemu naprzeciw wychodzą propozycje zamieszczone w niniejszej monografii.

Urządzeniami służącymi do przeprowadzania procesu absorpcji, w tym dezodoryzacji opartej o procesy absorpcji, są absorbery o bardzo

zróżnicowanej konstrukcji (Azizi i in., 2014; Kośmider i in., 2002; Schlegelmilch i in., 2005; Wysocka i in., 2019). Powszechnie stosuje się:

- absorbery natryskowe tzw. skrubery (wykorzystuje się wówczas, gdy główne opory przenikania masy występują po stronie gazu),
- absorbery z wypełnieniem (najczęściej znajdują zastosowanie, gdy opory przenikania masy po stronie obu faz są podobne),
- absorbery półkowe,
- absorbery barbotażowe (stosuje się, jeśli główne opory przenikania masy są po stronie cieczy).

Gazy poddawane procesowi dezodoryzacji często zawierają różnego rodzaju pyły i aerozole. Problem zapylenia pojawia się np. podczas oczyszczania gazów wentylacyjnych pochodzących z obiektów hodowli zwierząt. Jak donoszą Cai i in. (2006) znaczna część uciążliwości zapachowej tego typu gazów jest bezpośrednio związana z obecnością pyłów i aerozoli, odgrywających kluczową rolę w rozprzestrzenianiu się zanieczyszczeń odorotwórczych. Niewątpliwą zaletą dezodoryzacji gazów metodą absorpcji jest możliwość ich oczyszczania bez konieczności wstępnego odpylenia (Szykowska i in., 2009).

Dezodoryzacja metodą absorpcji, w porównaniu z adsorpcją, nie wymaga dużych nakładów inwestycyjnych ani eksploatacyjnych. Najczęściej jednak stanowi tylko jeden z etapów całego procesu oczyszczania gazów odlotowych. Wydajność absorpcji nawet na poziomie 80% - 98%, mimo iż wydaje się bardzo wysoka, nie gwarantuje rozwiązania problemu uciążliwości zapachowej. Dzieje się tak ze względu na bardzo niskie progi wyczuwalności węchowej wielu odorantów. Często osiągnięcie stężenia na poziomie kilku ppb jest niewystarczające. Zastosowanie procesów absorpcji wymaga więc dalszego doczyszczania gazów (Busca i Pistarino, 2003; Sówka i in., 2019). W pracy przedstawiono jedną z propozycji pozwalających na zwiększenie efektywności procesu absorpcji.

Biologiczne oczyszczanie gazów

Jeśli oczyszczane gazy zawierają komponenty biodegradowalne oraz nie zawierają substancji toksycznych dla mikroorganizmów, proces dezodoryzacji można prowadzić metodami biologicznymi. Choć jeżeli zastosuje się odpowiednie środki w celu uniknięcia nadmiernie wysokiego stężenia zanieczyszczeń

w bioreaktorze, również toksyczne dla mikroorganizmów substancje można zwalczać za pomocą metod biologicznego oczyszczania (Barbusinski i in., 2017).

Biologiczne oczyszczanie gazów jest następstwem dwóch procesów: sorpcji substancji złoonych obecnych w strumieniu gazów oraz ich rozkładu biologicznego. W pierwszej kolejności przebiega proces sorpcji, na skutek czego gaz zostaje pozbawiony substancji złoonych. Następnie przebiega proces rozkładu biologicznego zasorbowanych zanieczyszczeń - regeneracja sorbentu.

W zależności od sposobu prowadzenia procesu biologicznego oczyszczania gazów, mikroorganizmy mogą być zawieszane w sorbencie (bioskrubery) lub osadzone na powierzchni materiału stałego (biofiltry), bądź może zostać zastosowana kombinacja obu metod (biotracking).

Dezodoryzacja gazów z użyciem bioskruberów polega na transporcie masy zanieczyszczeń z fazy gazowej do cieczy absorpcyjnej zawierającej zawieszane mikroorganizmy (najczęściej jest to wodna zawiesina osadu czynnego). Zanieczyszczenia muszą więc choć w minimalnym stopniu być rozpuszczalne w sorbencie, który jest jednocześnie środowiskiem życia mikroorganizmów. Proces degradacji zanieczyszczeń następuje dzięki mikroorganizmom zawieszonym w cieczy absorpcyjnej. Na skutek degradacji zanieczyszczeń zwiększa się ich ilość w fazie ciekłej i aby zapewnić prawidłową pracę bioskruberów, należy systematycznie usuwać ich nadmiar (Schlegelmilch i in., 2005).

Równie często stosowaną metodą jest biofiltracja, proces usuwania zanieczyszczeń z wykorzystaniem mikroorganizmów zasiedlających wypełnienie filtra (stałe złożo – materiał porowaty) (Chen i in., 2016b). Mikroorganizmy, osiedlając się na powierzchni materiału porowatego, stanowiącego wypełnienie filtra, tworzą wówczas błonę biologiczną (Lebrero i in., 2013). Błona biologiczna sorbuje zanieczyszczenia ze strumienia gazu przepływającego przez wypełnienie filtra. Mikroorganizmy obecne w błonie biologicznej na skutek procesów biologicznych przyczyniają się do ich rozkładu na substancje bezwonne (najlepiej jeśli do CO₂ i H₂O) lub wbudowują je w swoją strukturę komórkową (Schlegelmilch i in., 2005). W przypadku stosowania biofiltrów w procesach oczyszczania gazów (również złoonych) bardzo ważne jest zapewnienie właściwych warunków rozwoju dla mikroorganizmów zasiedlających wypełnienie (Easter i in., 2005; Lebrero i in., 2013; Ralebitso-Senior i in., 2012). Jednym z istotniejszych parametrów jest wilgotność złoża. Powinna ona wynosić około 30%-60%.

Gazy poddawane oczyszczaniu biologicznemu muszą też charakteryzować się parametrami gwarantującymi aktywność biologiczną mikroorganizmów (np. temperatura, odczyn) (Chen i in., 2016b). Należy dbać, by temperatura oczyszczanych gazów nie powodowała wahań temperatury sorbentu. Dla większości mikroorganizmów optymalna jest wartość 30°C - 40°C (Kośmider i in., 2002; Ralebitso-Senior i in., 2012; Schlegelmilch i in., 2005).

Prawidłowy wzrost mikroorganizmów warunkowany jest również odpowiednią wartością pH sorbentu (Ralebitso-Senior i in., 2012). Optymalny odczyn, w zależności od rodzaju mikroorganizmów, wynosi 5-8 pH (Schlegelmilch i in., 2005; Wierzińska i Modzelewski, 2015). Prowadzenie biofiltracji gazów kwaśnych jest więc problematyczne, choć nie jest niemożliwe. Wymaga zasiedlenia sorbentu odpowiednimi mikroorganizmami i wcześniejszego wpracowania złoża (Ben Jaber i in., 2016). Kolejne ważne aspekty, to: dostępność pierwiastków biogennych i proporcje między nimi (C:N:P. = 100:5:1), brak trucizn (np. silnych utleniaczy, jonów metali ciężkich, cyjanków czy detergentów) oraz ograniczenie szkodliwego promieniowania UV (o długości fali mieszczącej się w zakresie 230-275 nm) (Kośmider i in., 2002; Ralebitso-Senior i in., 2012). Bardzo szkodliwe dla mikroorganizmów są też szybkie zmiany wszelkiego rodzaju parametrów. W przypadku, gdy zmiany wartości parametrów zachodzą powoli, mikroorganizmy mają szansę się zaadaptować. Należy więc zachować odpowiednie stabilne parametry strumienia gazu, jak i strumienia dozowanej fazy ciekłej.

Metody biologiczne są to metody pozwalające na zniszczenie struktury związku złozonego. Nie powodują więc przekazania zanieczyszczeń do innego medium. Koszty procesów biologicznego oczyszczania są bardzo często dużo niższe, niż alternatywnych procesów oczyszczania gazów złozonego, np. niż koszty adsorpcji na węglu aktywnym, absorpcji chemicznej czy spalania, jednak nie zawsze gwarantują zadawalający efekt dezodoryzacji (Ergas i Cárdenas-González, 2004). Takie rozwiązania metodyczne doskonale sprawdzają się gdy oczyszczane są gazy pochodzące z oczyszczalni ścieków czy obiektów hodowlanych (Alfonsín i in., 2015; Lucernoni i in., 2016; Zhou i in., 2016). Ze względu na małe koszty, procesy biologiczne należą do metod najchętniej stosowanych podczas usuwania zanieczyszczeń odorotwórczych, pomimo tego, iż ryzyko operacyjne jest jednym z największych (Estrada i in., 2012; Lebrero i in., 2010).

Utlenianie termiczne

Dezodoryzację można prowadzić również poprzez utlenianie związków złowonnych obecnych w oczyszczanym gazie. Utlenianie związków organicznych może odbywać się w temperaturze otoczenia (jednak ten proces zachodzi bardzo wolno i według innego mechanizmu), jak i w wysokiej temperaturze (gdy proces przebiega gwałtownie – spalanie). Spalanie (utlenianie termiczne) przebiega w strumieniu tlenu lub powietrza. I aby było możliwe przeprowadzenie procesu, układ musi osiągnąć odpowiedni poziom energetyczny, czyli przekroczyć energię aktywacji. Proces wymaga więc wysokich temperatur, a podczas jego przebiegu niszczone jest struktura związku, a tym samym niszczy się właściwości zapachowe odorantów. Wykorzystywane są trzy podstawowe techniki w zakresie prowadzenia tego procesu: bezpośrednie spalanie w płomieniu (gdy gazy zawierają dużą zawartość zanieczyszczeń palnych), spalanie katalityczne (pozwala znacznie obniżyć temperaturę spalania, kosztem użycia katalizatora) i spalanie termiczne (podtrzymywane, np. poprzez dodatek gazu ziemnego). Dezodoryzacja gazów metodą termicznego utleniania może być stosowana praktycznie do wszystkich rodzajów gazów i jeśli jest prowadzona prawidłowo, jest to bardzo skuteczna metoda (stężenie węgla organicznego po procesie poniżej 20 mg/m³). Jest to trudne do osiągnięcia w przypadku innych metod dezodoryzacji. Natomiast wadą procesów termicznego utleniania są często względy ekonomiczne (Schlegelmilch i in., 2005). Zawartość związków organicznych w gazach poddawanych dezodoryzacji nie przekracza często 1g/m³. Wymusza to konieczność dostarczania znacznych ilości energii. Dodatkowo, podczas takiej dezodoryzacji powstają często wtórne zanieczyszczenia powietrza, a najbardziej kłopotliwe są gazy zawierające związki posiadające w swojej strukturze pierwiastki inne niż wodór, węgiel i tlen. Mniejsze koszty energii oraz zwiększenie wydajności i ograniczenie powstawania zanieczyszczeń wtórnych próbuje się osiągnąć poprzez stosowanie procesów spalania katalitycznego (przebiegają w znacznie niższych temperaturach). Niestety, koszty katalizatorów nie są małe. Innym sposobem jest stosowanie procesów spalania z odzyskiem energii (rekuperacja) czy zatężanie oczyszczanych gazów przed procesem dezodoryzacji (np. adsorpcja na węglu aktywnym, desorpcja do mniejszego strumienia i dopiero spalanie).

Jednak rozpatrując procesy termiczne z uwzględnieniem zasad „zielonej chemii”, ochrony środowiska, a zwłaszcza zasad oszczędzania energii, wydają się one mało atrakcyjne dla użytkowników (Szynkowska i in., 2009).

Utlenianie nietermiczne

Nietermiczne procesy utleniania również znalazły zastosowanie w eliminacji związków złoonych. W tej grupie metod znajdują się procesy oparte o wykorzystanie silnych utleniaczy (procesy pogłębionego utleniania - AOP), w tym nadtlenu wodoru, ozonu, kompleksu katalitycznego Fe(III) – EDTA, podchlorynów czy chloru, jak również promieniowania UV; plazmy czy promieniowania mikrofalowego (Biard i in., 2011; Charron i in., 2004; Couvert i in., 2006; Fischer, 2004; Piché i Larachi, 2006; Piché i in., 2005; Steinberg i in., 2004; Vega i in., 2014; Wasag, 2012; Yet-Pole, 2004). Rozkład substancji odorotwórczych prowadzić można poprzez bezpośrednie utlenianie strumienia oczyszczanych gazów lub poprzez utlenianie substancji zaabsorbowanych na sorbencie, np. w skrubkach (Couvert i in., 2006; Vega i in., 2014).

Wykorzystanie promieniowania UV, tzw. foto-oksydacja, wiąże się z generowaniem rodników lub jonów zdolnych do utleniania związków złoonych, lecz z powodu wysokich nakładów na energię metoda ta nie należy do chętnie stosowanych (Schlegelmilch i in., 2005). Ale stosuje się ją np. w połączeniu z procesem pogłębionego utleniania (H_2O_2) w browarach (Jurgens i in., 2007). Innymi reakcjami wspomaganymi foto-katalitycznie są np.: reakcja Fentona (choć bywa stosowana również bez foto-katalizy), utlenianie za pomocą tlenku tytanu (TiO_2), tlenku cynku (ZnO), tlenku ceru (CeO_2), wolframu (WO_3) czy siarczku kadmu (CdS). Metodą fotokatalityczną utleniane są np.: siarczki dimetylu, fenole, chlorofenole czy alkohole (Anceno i Stuetz, 2016; Kwaśny i Balcerzak, 2014; Lu i in., 2012; Nishikawa i Takahara, 2001). W wielu ośrodkach naukowych trwają badania nad sposobami wytwarzania rodników hydroksylowych *in-situ* z zastosowaniem elektrod (utlenianie elektrochemiczne). Stosowane są np. elektrody β - PbO_2 do usuwania związków fenolowych i etanotolu (Cong i Wu, 2007; Ma i in., 2013).

Z kolei plazma znalazła zastosowanie między innymi w dezodoryzacji gazów, jeśli zanieczyszczenia występują w bardzo niewielkich ilościach (Andersen i in.,

2013; Stryczewska, 2009; Vandenbroucke i in., 2011). Gdy substancje złowne występują w strumieniu gazów odlotowych w dużych stężeniach, konieczne jest znaczne zwiększenie mocy urządzeń. Znacznie zwiększa to zużycie energii, a więc koszty procesu. Zasadniczą zaletą plazmy są małe gabaryty aparatury oraz niewielki spadek ciśnienia strumienia przepływającego gazu (Andersen i in., 2013). Znalazła ona zastosowanie do dezodoryzacji gazów pochodzących z produkcji karmy dla zwierząt, karmy dla ryb i fabryk tytoniu, przy stężeniach lotnych związków organicznych nieprzekraczających 100 mg C/m³ (Schlegelmilch i in., 2005).

Metody oparte o stosowanie domieszek zmieniających charakter zapachu

Osobną grupę stanowią metody oparte o stosowanie domieszek zmieniających charakter zapachu. Bazują one na efektach maskowania czy neutralizacji zapachu, zmieniając charakter zapachu lub jego intensywność (Andrijevaska i in., 2008; Mielcarek i in., 2009; Piecuch i in., 2011). Metody te oparte są o interakcje węchowe pomiędzy składnikami oczyszczanego gazu a stosowanymi domieszkami. Wykorzystuje się tutaj między innymi zjawisko:

- neutralizacji (kompensacji) zapachu, czyli zmniejszenie odczuwalności zapachu lub jego zanik spowodowany wzajemnym oddziaływaniem na siebie odorantów występujących w gazie i zastosowanych domieszek,
- maskowania, gdy blokuje się odczuwanie zapachu odoranta, a uwypukla zapach zastosowanej substancji maskującej.

Proces polega na wprowadzaniu do strumienia gazów (lub też do pomieszczenia, w którym występują odory) domieszek zmieniających charakter zapachu lub jego intensywność (Andrijevaska i in., 2008; Mielcarek i in., 2009; Piecuch i in., 2011). Na tej zasadzie działają różnego rodzaju odświeżacze powietrza montowane w instalacjach wentylacyjno-klimatyzacyjnych. Tzw. ściany mgły (bariery antyosmiczne) osłaniające obiekty emitujące uciążliwe zapachy, mogą także zawierać tego typu związki. Znalazły one zastosowanie w oczyszczalniach ścieków, na składowiskach odpadów czy w zakładach przetwórczych przemysłu spożywczego (Andrijevaska i in., 2008). Należy jednak pamiętać, iż dodatek substancji zamiast zniwelować czy ewentualnie zmniejszyć odczuwalność zapachu,

może również spowodować jego wzmocnienie (synergizm). Takie niebezpieczeństwo pojawia się szczególnie wtedy, gdy gaz złownony składa się z wielu (często nie do końca zidentyfikowanych) substancji złownonych.

Jako związki stanowiące domieszki zmieniające charakter zapachu stosuje się przede wszystkim olejki eteryczne otrzymane z surowców roślinnych, np. olejek eukaliptusowy, cytrusowy czy z jodły syberyjskiej. Niestety, skuteczność ich jest wystarczająca jedynie w przypadku składników charakteryzujących się niewielkimi wartościami liczbowymi stężenia zapachowego w oczyszczanym gazie. Olejki eteryczne nie są w stanie zablokować bodźców wywołanych przy wysokim stężeniu odorantów. (Kowalczyk i Piecuch, 2016; Kowalczyk i in., 2013; Piecuch i in., 2015).

Jest rzeczą oczywistą, że nie ma rozwiązania idealnego, a każda z metod ma swoje wady i zalety (Tab. 3).

Tab. 3. Porównanie wybranych metod dezodoryzacji gazów (Wysocka i Namieśnik, 2018b).

Rodzaj wykorzystywanego zjawiska	Metody dezodoryzacji	Wady	Zalety
sorpcja	absorpcja	<ul style="list-style-type: none"> - problem regeneracji lub utylizacji absorbentu - możliwe wtórne emisje których źródłem jest zużyty absorbent - w przypadku stosowania dodatkowych chemikaliów konieczność ich kontrolowanego uzupełniania - często bywa jedynie jednym z etapów oczyszczania gazów - duże koszty pompowania - korozja instalacji 	<ul style="list-style-type: none"> - niskie koszty inwestycyjne - niskie koszty eksploatacyjne - oczyszczanie gazów zawierających duże stężenia odorantów - możliwość odzysku zaadsorbowanych związków
sorpcja	adsorpcja	<ul style="list-style-type: none"> - problem regeneracji lub utylizacji adsorbentu - konieczność regeneracji złoża dużą ilością gazów (ponowne rozcieńczenie zanieczyszczeń) - możliwe wtórne emisje których źródłem jest zużyty adsorbent - często bywa jedynie jednym z etapów oczyszczania gazów 	<ul style="list-style-type: none"> - możliwość odzysku zaadsorbowanych związków

Rodzaj wykorzystywanego zjawiska	Metody dezodoryzacji	Wady	Zalety
sorpcja + rozkład mikrobiologiczny	biologiczne oczyszczanie gazów	<ul style="list-style-type: none"> - oczyszczone gazy muszą zawierać komponenty biodegradowalne - oczyszczone gazy nie mogą zawierać substancji toksycznych - oczyszczone gazy muszą charakteryzować się parametrami gwarantującymi aktywność biologiczną (pH, temperatura, obecność prekursorów kwasów itp.) - pojawia się problem z nadmierną ilością biomasy – zarastanie instalacji - w przypadku biofiltracji - duża powierzchnia instalacji - wymagana stabilność parametrów oczyszczanego gazu 	<ul style="list-style-type: none"> - niskie koszty eksploatacyjne - niskie koszty inwestycyjne - wysoka skuteczność przy dobrze dobranym materiale biologicznym - możliwość oczyszczania gazów o niewielkich stężeniach odorantów.
utlenianie	termiczne unieszkodliwianie	<ul style="list-style-type: none"> - wymagana duża zawartość zanieczyszczeń palnych - powstawanie zanieczyszczeń wtórnych - wysoki koszt eksploatacyjny ze względu na konieczność wzbogacania gazu lub dodatek katalizatora - niebezpieczeństwo korozji i depozytów na instalacji - wysoka energochłonność procesu 	<ul style="list-style-type: none"> - zapewnia wysoką efektywność dezodoryzacji - możliwość dezodoryzacji gazów o szerokiej gamie związków odorotwórczych - proces bezodpadowy - prosta budowa i obsługa instalacji
utlenianie	nietermiczne utlenianie	<ul style="list-style-type: none"> - praca z czynnikami silnie utleniającymi - często konieczność usuwania ozonu z oczyszczonych gazów (np. po procesach ozonowania czy procesach UV) - często wysoka energochłonność procesów (konieczność stosowania generatorów UV zużywających znaczne ilości energii) - możliwość oczyszczania jedynie związków podatnych na utlenianie (trudności sprawia np. usuwanie siarczku dimetylu) - niebezpieczeństwo korozji instalacji 	<ul style="list-style-type: none"> - niskie koszty inwestycyjne - proces bezodpadowy - często dodatkowo przebiega dezynfekcja oczyszczanych gazów - małe gabaryty aparatury oraz niewielki spadek ciśnienia przepływającego gazu (technologia plazmowa)
zastosowanie interakcji węchowych	wprowadzane domieszek zmieniających charakter zapachu	<ul style="list-style-type: none"> - można stosować jedynie w przypadku odorantów nietoksycznych - oczyszczone gazy muszą zawierać niewielkie stężenie odorantów - możliwość osłabienia reakcji obronnych osób narażonych na działanie środków - duża zależność od warunków meteorologicznych (np. temperatura siła i kierunek wiatru) 	<ul style="list-style-type: none"> - niskie koszty inwestycyjne - łatwa obsługa - natychmiastowy efekt

Spośród wymienionych metod dezodoryzacji, najbardziej rozpowszechnione są metody oparte o procesy sorpcyjne (absorpcja i adsorpcja), w tym również metody biologiczne. A ponieważ posiadają pewne wady, pojawia się konieczność

stosowania technik sprzężonych. Rozważania w niniejszej monografii wpisują się w ten trend, wychodząc naprzeciw zapotrzebowaniu rynku.

Należy również zwrócić uwagę na fakt, że spora liczba prac naukowych skupia uwagę na dużych scentralizowanych systemach dezodoryzacji. Zastosowanie takich wysoce specjalistycznych i często kosztownych (inwestycyjnie i eksploatacyjnie) technologii możliwe jest w dużych zakładach i aglomeracjach miejskich. Obserwuje się więc niedostatek prac naukowych dotyczących tanich i prostych technologii umożliwiających budowę niewielkich i najlepiej praktycznie bezobsługowych instalacji. Szczególny problem pojawia się w małych miejscowościach, na terenach rekreacyjnych czy w niewielkich zakładach produkcyjno-usługowych, gdzie trudno o wysoko wykwalifikowaną kadrę, a środki finansowe są znacznie uboższe. Poszukuje się więc technologii i metod pozwalających na osiągnięcie jak najniższych emisji przy minimalnych nakładach inwestycyjnych, kosztach eksploatacyjnych oraz przy jak najmniejszej liczbie osób wymaganych do obsługi takich obiektów. Naprzeciw temu wyzwaniu staje zaproponowane w niniejszej monografii wykorzystanie procesów korozyjnych żelaza w metodach opartych o procesy absorpcji i adsorpcji.

2.2. ŻELAZO I KOROZJA ŻELAZA

Żelazo jest pierwiastkiem grupy VIII układu okresowego, szeroko rozpowszechnionym na Ziemi. Zajmuje czwarte miejsce pod względem ilości, zaraz po takich pierwiastkach, jak tlen, krzem i glin. Stanowi około 5% składu skorupy ziemskiej.

Podstawowymi rudami tego pierwiastka są:

- hematyt - Fe_2O_3 ,
- magnetyt - Fe_3O_4 ,
- limonit - $\text{Fe}(\text{OH})_3$,
- syderyt - FeCO_3 ,
- piryt - FeS_2 .

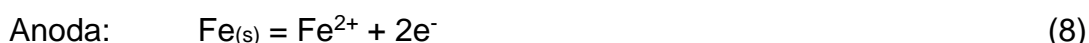
Otrzymywanie żelaza na skalę techniczną prowadzi się poprzez redukcję rud tlenkowych koksem (metoda hutnicza), chemicznie redukując tlenki żelaza wodorem i metodą elektrolityczną (Bielański, 2013). W zależności od składu można otrzymać stal, żeliwo lub staliwo. W wilgotnym powietrzu i w zetknięciu z roztworami elektrolitów żelazo łatwo ulega korozji. Korozji żelaza poświęconych jest jej wiele artykułów naukowych, ale niewiele z nich rozpatruje to zjawisko jako pozytywny proces. Większość prac naukowych skupia uwagę na rozpoznaniu tego procesu celem jego zahamowania. Zupełnie inaczej przedstawia to zjawisko niniejsza monografia. Korozja to niszczenie materiału pod wpływem chemicznego lub elektrochemicznego oddziaływania środowiska. Tak więc korozja może mieć charakter chemiczny lub elektrochemiczny. Jako trzeci rodzaj często osobo klasyfikuje się korozję mikrobiologiczną (Microbially Influenced Corrosion – MIC) (Baszkiewicz i Kamiński, 2006). Korozja indukowana mikrobiologicznie definiowana jest jako niszczenie metali stymulowane pośrednimi lub bezpośrednimi procesami metabolicznymi drobnoustrojów (Salek, 2009). Korozja chemiczna wywoływana jest najczęściej przez gazy i ciecze niebędące elektrolitami. Jej mechanizm, to typowa reakcja chemiczna pomiędzy metalem a czynnikiem korodującym. Nie jest to jednak powszechnie występujący typ korozji. Dużo częściej spotyka się korozję elektrochemiczną, przebiegającą pod wpływem działania na metal elektrolitów (Badowska i in., 1974).

Korozja elektrochemiczna najczęściej przebiega z udziałem środowiska wodnego, w którym rozpuszczone są np. kwasy, zasady czy sole. Korozja ta często

nazywana jest niepożądanym ogniwem galwanicznym (pasożytniczym). Jednak w przypadku rozważań dotyczących niniejszej pracy jest to jak najbardziej pożądane zjawisko. W pracy wykorzystano stal czarną ogólnego przeznaczenia, podatną na korozję. Podczas korozji przebiegają będą procesy anodowe, katodowe i procesy w roztworze elektrolitu. Zarówno przebiegające wyżej wymienione procesy, jak i produkty korozji, odpowiedzialne będą za ograniczanie emisji zapachowych, będących tematem niniejszej pracy.

2.2.1. PROCESY ANODOWE

Przebiegający podczas procesów anodowych mechanizm dozowania żelaza do roztworu, z udziałem ogniwa galwanicznego, wygląda następująco (Noubactep i Schoner, 2010; Wysocka, 2013; Wysocka i in., 2013):



W literaturze od dawna (Amaral i Müller, 1999; Wysocka, 2002) brak jest jednomyślności co do przebiegu poszczególnych etapów reakcji elektrochemicznego rozpuszczania żelaza w środowisku wodnym.

Z powodu silnego wpływu pH na kinetykę powyższej reakcji (równanie 8), taki bezpośredni jej przebieg został podważony. Wskutek dysocjacji zaadsorbowanych na powierzchni metalu cząsteczek wody, stężenie jonów OH^{-} w wodnym roztworze kwasu może być w warstwie przyelektrodowej znacznie wyższe niż w głębi roztworu. Zaproponowano więc następujący mechanizm anodowego rozpuszczania żelaza:

Atomy żelaza na zerowym stopniu utlenienia, reagując na powierzchni elektrody z jonami OH^{-} , tworzą powierzchniowe kompleksy katalityczne $\text{Fe}(\text{OH})_{(a)}$ (równanie 9):



Następnie kompleks działający katalitycznie reaguje z sąsiednim atomem żelaza na zerowym stopniu utlenienia oraz kolejnym jonem OH^{-} , tworząc kompleksowy kation żelaza (II) przechodzący do elektrolitu (równanie 10).

Katalizator, którym jest $\text{Fe(OH)}_{(a)}$, ulega regeneracji. Ta reakcja jest najwolniejsza i decyduje o szybkości przebiegu całego procesu.



Ostatnim etapem rozpuszczania żelaza jest reakcja (równanie 11):



Według kolejnej koncepcji kompleks katalityczny reaguje nieco inaczej (równania 12 ÷ 14):



Następna koncepcja zakłada, że w roztworach kwasów o małym stężeniu tworzy się katalizator $(\text{OH})_{(a)}$, podczas gdy większe stężenia powodują pokrycie powierzchni metalu zaadsorbowanymi jonami chlorkowymi i katalizator się nie tworzy. Uważa się również, że inne aniony elektrolitu bezpośrednio biorą udział w anodowej reakcji rozpuszczania żelaza. W pierwszej kolejności elektrochemicznie reaguje żelazo na zerowym stopniu utlenienia z cząsteczkami wody, tworząc na powierzchni kompleks $\text{Fe(OH)}_{(a)}$, po czym zachodzi reakcja tego kompleksu z anionami w roztworze (równania 15, 16):



lub



Kolejny etap polega na dysocjacji wytworzonej soli żelaza (II) (równania 17, 18):



lub



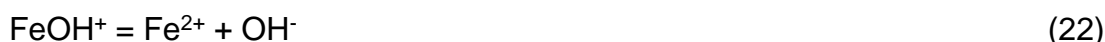
Najwolniej przebiega reakcja 15 lub 16, decydując o kinetyce całego procesu. Taki mechanizm tłumaczy zarówno zależność szybkości rozpuszczania, pH, jak i od aktywności innych niż OH^- anionów. Ponieważ po przeanalizowaniu wyników badań wpływu jonów siarczanowych na kinetykę anodowego rozpuszczania żelaza, powyższy proces przebiega z udziałem OH^- bez współudziału innych anionów, teorię tę zakwestionowano.

Amaral i inni (1999) w swojej pracy przedstawiają następujące teorie przebiegu reakcji anodowych. W pierwszej kolejności tworzy się na powierzchni metalu kompleks:

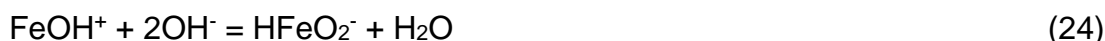
- w środowisku o kwaśnym lub neutralnym odczynie (równanie 19, 20)



W kwaśnym środowisku, gdy powstaje produkt rozpuszczalny (równanie 21, 22):



W lekko kwaśnym środowisku, gdy powstaje produkt rozpuszczalny, a następnie ulega strąceniu w roztworze (równanie 23 ÷ 25).

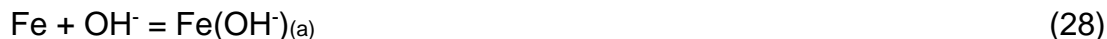


W silnie kwaśnym środowisku, gdy $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ulega rozpuszczeniu (równanie 26, 27).





- w środowisku alkalicznym (równanie 28, 29)



Gdy następuje pasywacja (wytrącanie $\text{Fe}(\text{OH})_2$) (równania 30 ÷ 32)

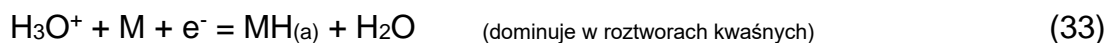


Przebieg procesów elektrochemicznych rozpuszczania żelaza w roztworach wodnych budzi wiele kontrowersji i nadal jest przedmiotem badań. Większość teorii dowodzi jednak, iż do roztworu przedostają się jony Fe^{2+} , a w przypadku badań przedstawionych w niniejszej pracy, mają one swój udział w ograniczaniu emisji złoonych.

2.2.2. PROCESY KATODOWE

Jeśli w roztworze wodnym powstanie ogniwo (równocześnie, gdy jony żelaza uwalniane będą z anody), przebiegać będą reakcje katodowe z wydzielaniem wodoru. Wydzielanie wodoru na katodzie przebiega w dwóch etapach. Adsorpcja atomu wodoru na powierzchni metalu - I etap (równanie 33, 34) oraz jego desorpcja - II etap (równania 35 ÷ 37) (Gajek, 2006).

Etap I (reakcja Volmera):



Etap II:





Reakcja rekombinacji dwóch zaadsorbowanych atomów wodoru (równanie 35), nazywana reakcją Tafela, jest tworzeniem cząsteczek wodoru na drodze chemicznej. Natomiast dwie pozostałe reakcje etap II (równania 36, 37), nazywane reakcją Heyrowsky'ego, przebiegają na drodze elektrochemicznej desorpcji.

Reakcje katodowego wydzielania wodoru atomowego mogą przebiegać więc różnymi ścieżkami (równania 33, 34). Jednak w praktyce, w zależności od pH roztworu tuż przy powierzchni elektrody, jedna z nich dominuje. I tak, jeśli $\text{pH} < 7$ dominująca jest reakcja z udziałem jonów hydroniowych (równanie 33). Jony hydroniowe pojawiają się w roztworze, np. w wyniku dysocjacji cząsteczek wody (równanie 38).



Powstający na katodzie wodór atomowy może łączyć się w cząsteczki (równania 35, 36). Gdy pęcherzyki wodoru gazowego urosną, osiągając wielkość pozwalającą na pokonanie napięcia powierzchniowego, odrywają się od elektrody. Natomiast, gdy odczyn roztworu jest powyżej $\text{pH} 7$ dominuje reakcja opisana równaniem nr 34. Wówczas tworząca się na powierzchni anody warstewka ochronna atomów wodoru hamuje dalsze procesy korozji (polaryzacja wodorowa). Różnica potencjałów pomiędzy elektrodami maleje, a z nią szybkość korozji. Aby zniszczyć powstającą warstewkę ochronną, należy zwiększyć różnicę potencjałów, np. poprzez przyłożenie prądu zewnętrznego. Wówczas reakcja desorpcji wodoru atomowego może przebiegać z udziałem cząsteczek wody (równanie 37).

Należy jednak pamiętać, iż właściwie w całym zakresie pH potencjał Fe/Fe^{2+} jest niższy niż potencjał elektrody wodorowej. Możliwe więc jest rozpuszczanie żelaza na anodzie z jednoczesnym wydzielaniem wodoru na katodzie w całym przedziale odczynu.

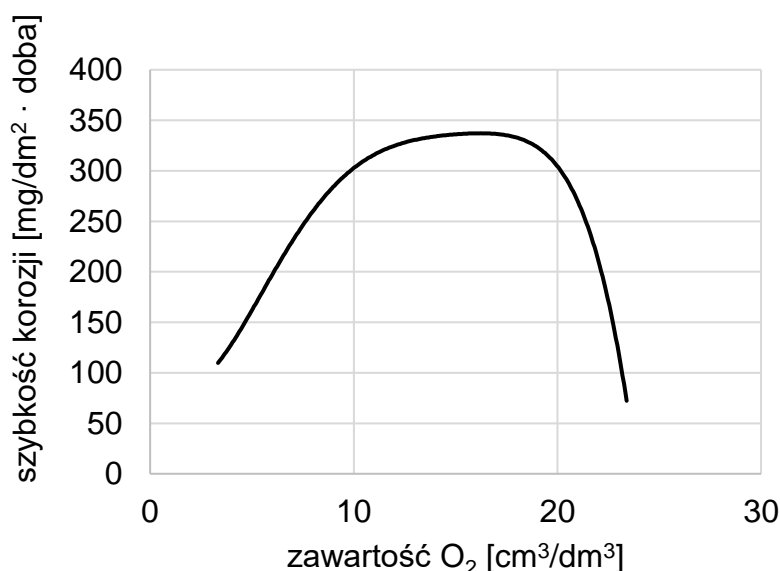
Powstający wodór atomowy, tworzący warstewkę hamującą przebieg dalszych procesów elektrochemicznych, może zostać związany przez tlen i inne związki chemiczne obecne w roztworze, jak również może zostać wykorzystany

przez mikroorganizmy (Wang i in., 2014). Taki proces nazywany jest depolaryzacją. Zapewnia ona dalszy przebieg wydzielania się wodoru na katodzie.

W przypadku, gdy roztwór wodny zawiera tlen, na katodzie może zachodzić również proces powstawania jonów wodorotlenowych. Dzieje się tak na skutek redukcji tlenu z udziałem elektronów dopływających do katody (równanie 39).



Korozyjność środowiska wodnego zmienia się w zależności od stężenia tlenu. Zbyt duża, bądź zbyt mała, zawartość tlenu wpływa na znaczne obniżenie szybkości korozji (Rys. 1).



Rys. 1. Szybkość korozji żelaza w zależności od stężenia tlenu w wodzie (pH 7) (Badowska i in., 1974)

Oprócz procesów przebiegających bezpośrednio na anodzie i katodzie, w roztworze elektrolitu, przebiegać będą reakcje chemiczne z udziałem nowo uwalnianych z elektrod substancji.

2.2.3. PROCESY PRZEBIEGAJĄCE W ROZTWORZE

Tuż przy elektrodach, jak i w głębi roztworu, obecne są cząsteczki wody, które ulegając samoistnej jonizacji, zwanej autodysocjacją, zgodnie z reakcją (równanie 38) tworzą kation - jon hydroniowy i anion - jon wodorotlenowy. Jony wodorotlenowe razem z jonami hydroniowymi są głównymi przenośnikami prądu w roztworach wodnych. Aniony OH^- wędrują do anody, łączą się z dwuwartościowymi jonami żelaza Fe^{2+} , tworząc trudno rozpuszczalny $\text{Fe}(\text{OH})_2$ wodorotlenek żelaza (II) (równanie 40) (Čekerevac i in., 2012).



Bezpośrednio przy powierzchni elektrody tworzy się warstewka, która składa się z uwodnionego tlenku żelaza (II) $\text{FeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (równanie 40). Powierzchnia ulegająca korozji jest zawsze alkaliczna, ponieważ pH nasyconego roztworu $\text{Fe}(\text{OH})_2$ wynosi ok. 9,5. Zauważyć należy, iż właśnie przy wysokiej wartości pH, na około elektrody z żelaza, łatwo powstaje nasycony roztwór, powodując osadzanie się na powierzchni elektrody warstwy nierozpuszczalnego wodorotlenku żelaza (II) lub uwodnionego tlenku żelaza (II), co może hamować dalsze procesy przebiegu korozji (pasywacja tlenkowa). Tego typu związki będą również przedostawały się do roztworu.

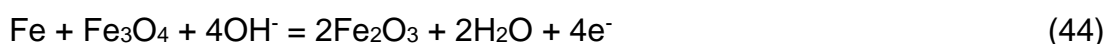
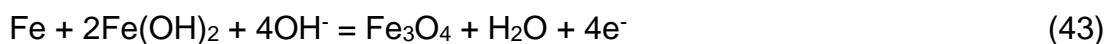
Jony żelaza (II) obecne w roztworze łatwo ulegają utlenieniu tlenem z powietrza, zgodnie z poniższą reakcją (równanie 41) (Zongo i in., 2009):



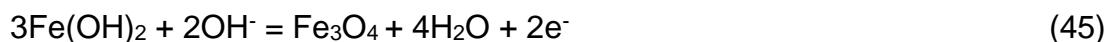
Żelazo na III stopniu utlenienia może pojawiać się w roztworze i w okolicach elektrod na drodze przebiegu różnorodnych reakcji (równania 42 ÷ 52) (Amaral i Müller, 1999):



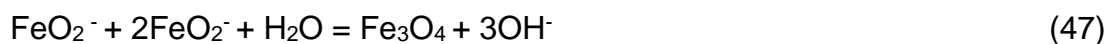
lub



lub



lub



lub



lub

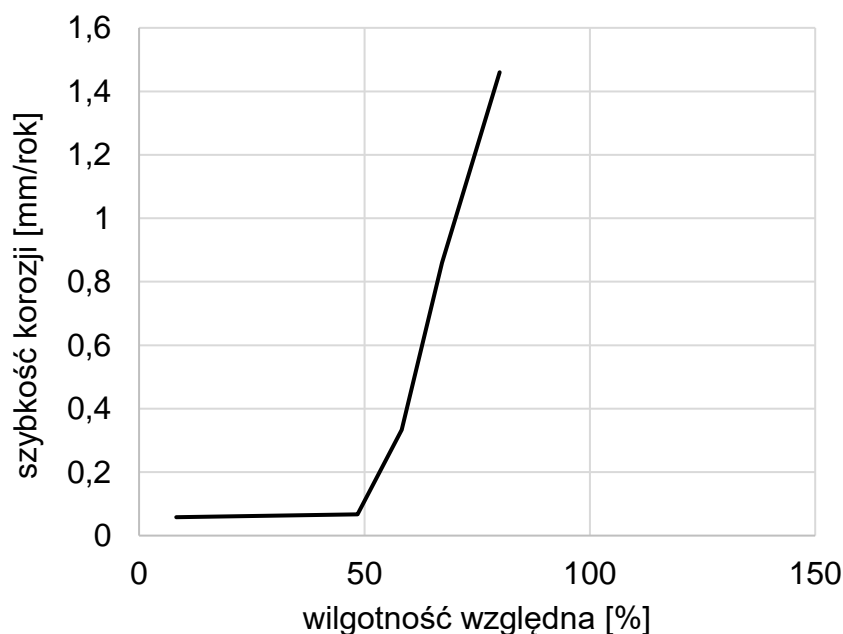


W roztworze wodnym i w okolicach anody, w zależności od składu roztworu, powstają więc różnorodne związki żelaza (Lv i in., 2019; Peng i in., 2010; Sancy i in., 2010; Sarin i in., 2004; Tang i in., 2006). Typowe produkty korozji żelaza w wodzie to:

- goethyt - α hydroksotlenek żelaza (III) (*goethite*) (α -FeOOH),
- lepidokrokityt - γ hydroksotlenek żelaza (III) (*lepidocrocite*) (γ -FeOOH),
- magnetyt - tlenek żelaza (II) diżelaza (III) (*magnetite*) ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ lub Fe_3O_4),
- hematyt - tlenek żelaza (III) (*hematite*) (Fe_2O_3),
- syderyt - węglan żelaza (II) (*siderite*) (FeCO_3),
- wodorotlenek żelaza (III) (*ferric hydroxide*) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$),
- wodorotlenek żelaza (II) (*ferrous hydroxide*) ($\text{Fe}(\text{OH})_2$)

Nie tylko żelazo zanurzone w elektrolicie, jakim są np. ścieki, podlegać będzie procesom korozyjnym. Przebieg korozji zaobserwować można również w środowisku gazowym. W powietrzu pod wpływem czynników atmosferycznych

obserwuje się zjawisko rdzewienia. Korozja atmosferyczna może przebiegać dzięki warstwom wilgoci osadzającym się np. na stali, które pełnią wówczas rolę elektrolitu. Jest to więc rodzaj korozji elektrolitycznej, opisanej już wcześniej, przebiegającej w środowisku wodnym zawierającym tlen. Produktami korozji staje się mieszanina uwodnionych tlenków żelaza o ogólnym wzorze $x\text{Fe}\cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Im wyższa wilgotność gazów, tym szybszy przebieg korozji (Rys. 2) (Badowska i in., 1974; Wang i in., 2012). Przy wilgotności względnej powyżej 70%, możliwa jest kondensacja wody na powierzchni metalu, która wraz z rozpuszczonymi w niej substancjami stanowić będzie elektrolit. Obecność warstewki elektrolitu warunkuje przebieg korozji elektrochemicznej. Np. w przypadku stali X70 korozja gwałtownie spada przy wilgotności względnej powietrza mniejszej niż 60%, a przy 40% w zasadzie nie postępuje (Rys. 2).

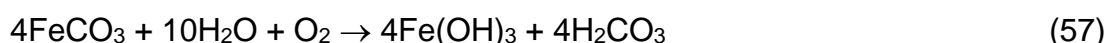
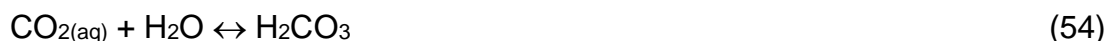


Rys. 2. Szybkość korozji stali X70 w zależności od wilgotności względnej powietrza (Wang i in., 2012).

Rozważając udział tlenu, jego zbyt wysokie lub zbyt niskie stężenie w elektrolicie będzie spowalniało proces korozji (Rys. 1), np. na skutek powstawania warstw pasywnych, co opisano już wcześniej.

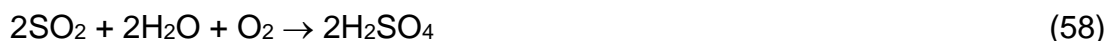
Jednak nie tylko obecność wilgoci i tlenu w gazie kontaktującym się z żelazem będą sprzyjały korozji. Połączenie np. CO_2 , SO_2 , Cl_2 , H_2S z wilgocią również zwiększa podatność żelaza na korozję (Badowska i in., 1974).

I tak dwutlenek węgla przyczynia się do procesów korozyjnych przy obecności wilgoci i tlenu na skutek powstawania wodorotlenku żelaza (III) (równania 53 ÷ 57).

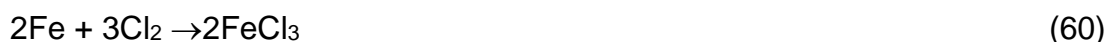


Gazowy dwutlenek węgla rozpuszcza się w wodzie (równanie 53), następnie reaguje z cząsteczką wody, tworząc kwas węglowy (IV) (równanie 54). Kwas węglowy reaguje z żelazem przy obecności tlenu i wilgoci, tworząc wodorotlenek żelaza (III) (równania 55 ÷ 57) (Badowska i in., 1974).

Dwutlenek siarki wchodzi w reakcję z wilgocią, tworząc kwas siarkowy (VI), który następnie reaguje z żelazem, tworząc siarczan (VI) żelaza (II) i przyczyniając się tym samym do przebiegu korozji żelaza (równania 58, 59) (Badowska i in., 1974).



Chlor natomiast reagując z żelazem, tworzy chlorek żelaza (II), który łatwo rozpuszcza się w zaadsorbowanej wilgoci z wytworzeniem wodorotlenku żelaza (III) i chlorowodoru, który odpowiedzialny jest za korozję (roztworzenie kolejnych cząsteczek żelaza) (równania 60, 61) (Badowska i in., 1974).



Siarkowodór natomiast przede wszystkim zwiększa elektrolityczną przewodność warstewki wilgoci, w ten sposób przyczyniając się do zwiększenia szybkości korozji (Badowska i in., 1974).

Jak już wspomniano, zarówno na anodzie, jak i na katodzie, mogą tworzyć się warstwy hamujące dalszy przebieg procesów korozyjnych. Warstwy te najogólniej można podzielić na warstwy powstające zgodnie z teorią tlenkową (tworzenie warstwy tlenków lub innych związków chemicznych na anodzie) bądź zgodnie z teorią adsorpcyjną (powstawanie zaadsorbowanej na katodzie warstwy atomów wodoru).

Warstwa adsorpcyjna powstająca w wyniku tzw. polaryzacji wodorowej powoduje szczelne „oblepienie” elektrody atomami wodoru, co spowalnia przepływ ładunków, a tym samym spowalnia przebieg procesów korozyjnych.

Warstwa tlenkowa natomiast powstaje na skutek odkładania się produktów korozji w okolicach anody. Jeśli jest zwarta i nie ulega niszczeniu przez środowisko, również będzie hamowała przebieg procesów korozyjnych.

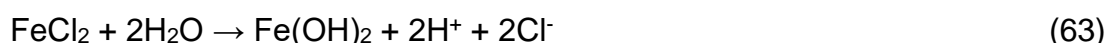
Wpływ różnych czynników na degradację, bądź powstawanie takich warstw, był badany w szerokim zakresie, przez naukowców (Čekerevac i in., 2012). Istotne znaczenie ma wartość odczynu środowiska poprzez wpływanie na rozpuszczalność substancji wchodzących w skład warstw pasywnych. Np. w wodach pozbawionych tlenu, podczas korozji na anodzie powstaje warstwa wodorotlenku żelaza II, którego rozpuszczalność w wodzie o pH 7 wynosi około $0,1 \text{ g Fe(OH)}_2/\text{dm}^3$. Wzrost pH do około 9 obniża rozpuszczalność do poziomu około $1 \cdot 10^{-4} \text{ g Fe(OH)}_2/\text{dm}^3$ (Siedlecka i Sobik-Szołtysek, 2017). Metal uważa się za odporny na korozję, jeżeli rozpuszczalność jego tlenków/wodorotlenków w danych warunkach nie przekracza $10^{-5} \text{ mola}/\text{dm}^3$, co odpowiada około $7,3 \cdot 10^{-4} \text{ g Fe(OH)}_2/\text{dm}^3$. Zachowanie żelaza w roztworze zależy nie tylko od wartości odczynu. Kolejnym istotnym czynnikiem jest zdolność utleniająca roztworu, a w szczególności stężenie tlenu. Przy pH środowiska w zakresie $9 \div 13$ wystarczą stosunkowo słabe utleniacze, by doprowadzić do powstania warstwy pasywnej. W pozostałym zakresie pH wymagane są już silne utleniacze.

Oddzielna analiza poszczególnych reakcji zachodzących w środowisku korozyjnym nie doprowadzi do zrozumienia zachodzących w nim procesów. Na powstawanie czy degradację warstw pasywnych ma wpływ wiele zązębiających się czynników. Przewidywanie korozyjnego zachowania metali w środowisku wodnym znacznie ułatwiają wykresy Pourbaix (Pourbaix, 1966; Pourbaix, 1978). Są to wykresy równowag elektrochemicznych przedstawionych w funkcji pH

i potencjału metalu. Zaletą wykresów jest możliwość określenia w stosunkowo prosty sposób zachowania metalu w danym środowisku, np. możliwość powstawania tlenków, wodorotlenków czy kompleksów przy danej wartości pH i przy wskazanym potencjale metalu. Można dzięki takim wykresom przewidzieć, czy w danych warunkach ma szansę uformować się np. zaporowa warstwa dyfuzyjna. Ale niestety nie pozwalają one na uzyskanie informacji, jak skuteczne będą te warstwy w obecności innych rozpuszczonych substancji, np. chlorków czy siarczanów.

Jony chlorkowe i siarczanowe niewątpliwie należą do czynników niszczących warstwy pasywne, zarówno te powstające zgodnie z teorią tlenkową, jak i adsorpcyjną. Jony chlorkowe utrudniają tworzenie się warstw pasywnych lub powodują ich osłabienie, niszcząc warstwy pasywne poprzez wnikanie np. w warstwę tlenków przez pory i defekty sieciowe. Siarczany ujawniają swoją korozyjność, głównie w obecności chlorków, działając podobnie jak jony chlorkowe, lecz z nieco większymi oporami.

Mechanizm działania chlorków polega na osadzaniu się ich na anodzie, reakcji z metalem i wytworzeniu soli. Powstająca sól z łatwością ulega hydrolizie, powodując wzrost stężenia chlorków i jonów wodorowych w okolicach korodującego metalu. Obecność chlorków i jonów wodorowych przyczynia się do rozpuszczenia większości komponentów stanowiących warstwę pasywną, przyspieszając tym samym proces korozji (równanie 62 i 63) (Świdarska-Bróż, 2012).



Inaczej działanie chlorków tłumaczy się w przypadku istnienia adsorpcyjnej warstwy pasywnej. Wówczas chlorki ulegają adsorpcji na powierzchni metali, stanowiąc konkurencję dla jonów pasywujących, a tym samym uniemożliwiają tworzenie adsorpcyjnej warstwy ochronnej. Tworzenie się jak i degradacja warstw pasywnych może przebiegać również z udziałem mikroorganizmów.

2.2.4. UDZIAŁ MIKROORGANIZMÓW W KOROZJI ŻELAZA

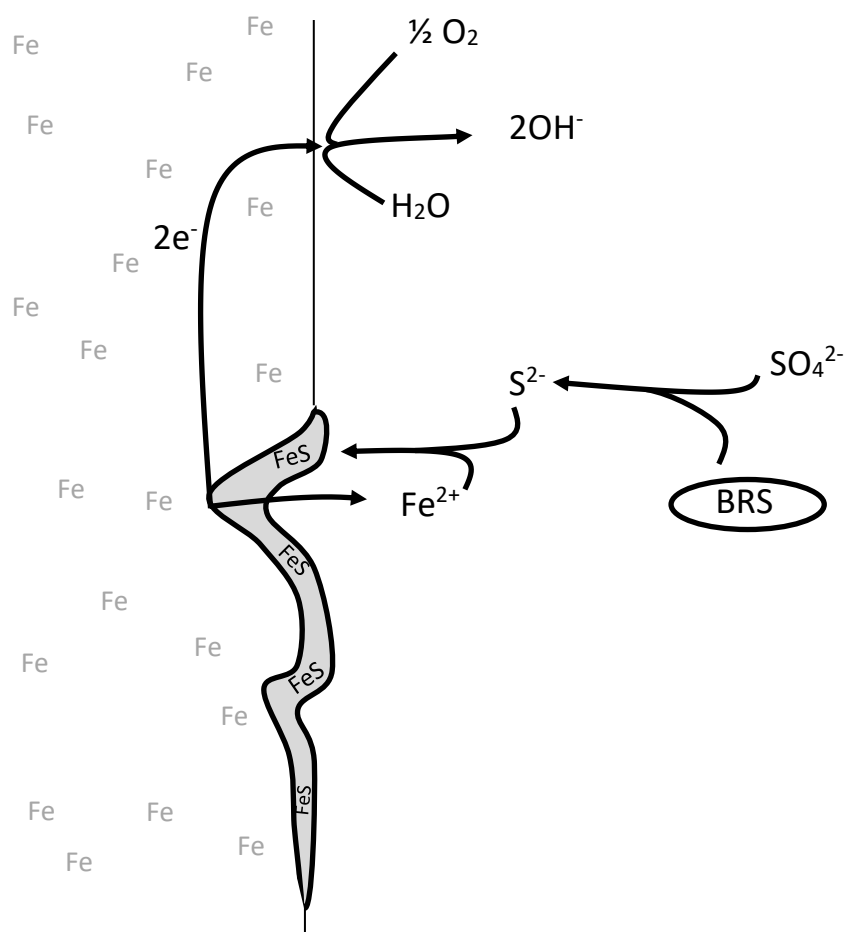
Z chemicznego punktu widzenia, elektrochemiczna korozja żelaza zostanie zahamowana, gdy ustali się równowaga jonów żelaza w roztworze i elektronów

na elektrodzie (korodującym metalu). Jednak, gdy w środowisku obecne są pewne rodzaje bakterii, równowaga ta ulega zachwianiu. W roztworze znajduje się więcej jonów żelaza niż wynikałoby to z ilości elektronów w metalu. Mikroorganizmy w większości przypadków przyczyniają się do przebiegu procesów korozji poprzez wytwarzanie metabolitów, bądź pobieranie substancji, które mają związek z przebiegiem tych procesów (Grabińska-Łoniewska, 2000).

Korozja mikrobiologiczna (MIC) może przebiegać z udziałem różnych grup bakterii. Główne z nich to (Nawrocki i Świetlik, 2011):

- bakterie redukujące siarczany (BRS) - np. z rodzaju *Desulfovibri*, - to grupa mikroorganizmów beztlenowych powodujących dysymilacyjną redukcję związków siarki, np. siarczanów (IV i VI), tiosiarczanów i siarki elementarnej do siarczanów (IV),
- bakterie redukujące metale (BRM) - np. z rodzaju *Pseudomonas* i *Shewanella* - rozpuszczają lub niszczą strukturę warstw pasywnych, które hamują proces korozji,
- bakterie deponujące metale (BDM) - np. z rodzajów *Siderocapsa*, *Gallionella*, *Leptothrix*, *Sphaerotilus*, *Crenothrix* i *Clonothrix* - dokonują biotransformacji tlenków, powiązane są z tworzeniem się tuberkuli i korozji wżerowej,
- bakterie produkujące śluz (BPS) - np. *Clostridium spp.*, *Flavobacterium spp.*, *Bacillus spp.*, *Desulfotomaculum spp.*

Szeroko badane przez naukowców i omówione w literaturze są np. procesy korozji na skutek działalności bakterii redukujących siarczany nieorganiczne do siarczków (Baszkiewicz i Kamiński, 2006; Beza, 2009; Dinh i in., 2004; Lv i in., 2019; Szczerba i Dzierzewicz, 2008; Venzlaff i in., 2013). Szacuje się, że bakterie redukujące siarczany powodują ubytek żelaza w korodującej stali o około $1,12 \div 8,30 \text{ mg/m}^2$ więcej niż w przypadku korozji bez ich udziału (korozja elektrochemiczna w środowisku wodnym wynosi około $0,25 \text{ mg/m}^2$). Schemat korozji z udziałem tych bakterii przedstawia Rys. 3 (Dinh i in., 2004; Szczerba i Dzierzewicz, 2008).



Rys. 3. Schemat korozji żelaza z udziałem bakterii redukujących siarczany (BRS) (Wang i in., 2012).

Oprócz bakterii również grzyby mikroskopowe (np. *Rhodotorula*, *Cryptococcus*, *Phaeococcus* i *Phialophora*) stanowią grupę mikroorganizmów biorących udział w procesie korozji metali, np. poprzez wytwarzanie agresywnych metabolitów, którymi są kwasy organiczne, takie jak: kwas octowy, kwas masłowy, kwas izomasłowy, kwas walerianowy, kwas cytrynowy i kwas izocytrynowy (Grabińska-Łoniewska, 2000). Kolejną grupą organizmów przyspieszających korozję są glony. Najczęściej wpływają na procesy korozyjne poprzez wytwarzanie agresywnych metabolitów. Korozyjność glonów obserwowana jest głównie w środowisku morskim oraz posiadającym dostęp do światła.

Korozja biologiczna ma szczególnie duże znaczenie w środowisku ścieków czy w biofiltrach, z uwagi na szeroką gamę mikroorganizmów żyjących w tych środowiskach.

Niezależnie od sposobu przebiegu korozji, powszechnie postrzegana jest jako zjawisko negatywne. W niniejszej pracy została natomiast wykorzystana i przedstawiona jako zjawisko pozytywne, przyczyniając się do ograniczania emisji zapachowych. Analiza mechanizmów jej przebiegu pozwala nakreślić potencjalne przyczyny dezodoryzacji gazów, przebiegające z udziałem korozji. W dalszej części pracy wskazano również szereg kierunków, które można wykorzystać do dalszych badań naukowych, będących już z pogranicza chemii i inżynierii.

2.3. CEL I TEZA I ZAKRES PRACY

Celem pracy jest:

Wykorzystania samorzutnych procesów korozji żelaza do ograniczania uciążliwości zapachowej.

Praca skupia uwagę na procesach ochrony powietrza przed substancjami złowonnymi z wykorzystaniem samorzutnie przebiegającej korozji żelaza. W ramach postawionego powyżej celu w monografii przedstawiono badania własne oraz analizę literatury naukowej, w których starano się udowodnić następującą tezę:

Żelazo, podlegając samorzutnym procesom korozyjnym, przyczynia się do przebiegu oraz intensyfikacji procesów odpowiedzialnych za degradację i neutralizację substancji złowonnych.

Jak już wspomniano, wzrastające zainteresowanie procesami dezodoryzacji gazów warunkuje konieczność poszukiwania nowych i doskonalenia istniejących już metod. Wcześniejsze badania nad systemami oczyszczania ścieków, wskazywały na pozytywny wpływ korodującego żelaza na ograniczenie uciążliwości zapachowej obiektów wchodzących w skład oczyszczalni ścieków. Stosowanie związków żelaza w procesach oczyszczania ścieków przyczynia się między innymi do usuwania związków siarki, które są potencjalnie substancjami odorotwórczymi (Wysocka, 2009b; Wysocka i Krzemieniewski, 2004), jak również do degradacji i usuwania innych obecnych w ściekach związków złowonnych (Jefferson i in., 2002).

Mając na uwadze cel monografii przedstawiono w niej analizę literatury w zakresie stosowania metod prewencyjnych podczas procesów oczyszczania ścieków, dezodoryzacji z wykorzystaniem procesów absorpcji, dezodoryzacji z wykorzystaniem procesów adsorpcji na węglu aktywnym i materiale pochodzenia organicznego. A analizując wcześniejsze doniesienia literaturowe dotyczące wpływu związków żelaza na obniżenie emisji zapachowych, łatwą dostępność i stosunkowo niskie koszty żelaza oraz łatwość i samorzutność przebiegu jego procesów korozyjnych, przedstawiono wyniki badań własnych, wskazujących na możliwe kierunki wykorzystania procesów korozyjnych w ograniczaniu tych emisji. Badania dotyczyły:

- *obniżenia emisji zapachowych ze ścieków będących w kontakcie z korodującymi elementami stalowymi.*

Przeprowadzono analizę wpływu procesów korozyjnych stali na możliwość ograniczenia emisji zapachowych ze ścieków wysoko- i niskoobciążonych ładunkiem zanieczyszczeń. Do badań wykorzystano ścieki preparowane na bazie mleka w proszku. Ścieki mleczarskie postrzegane są bowiem jako istotne źródło uciążliwości zapachowej. Przeanalizowano również zmiany wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego i zmiany pH zachodzące w ściekach podczas procesu.

- *dezodoryzacji gazów złwonnych metodą sorpcji na węglu aktywnym. Warstwę węgla wzbogacono warstwą korodujących elementów stalowych. Zadaniem dodatkowej warstwy wypełnienia było wydłużenie czasu ochronnego działania złoża. Efektywność takiej sprzężonej metody testowano z wykorzystaniem dwóch rodzajów gazów: gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków i gazów pochodzących z hodowli trzody chlewnej. Gazy emitowane z tych źródeł są najczęstszą przyczyną skarg ludności.*
- *dezodoryzacji gazów złwonnych metodą sorpcji na wypełnieniu organicznym (specjalnie dedykowanym do gazów pochodzących z hodowli zwierząt i oczyszczalni ścieków). Materiał organiczny wzbogacono warstwą korodującego wypełnienia stalowego, celem zwiększenia efektywności procesu dezodoryzacji. W tym wypadku również prowadzono badania z wykorzystaniem gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków i gazów pochodzących z hodowli trzody chlewnej.*
- *dezodoryzacji gazów złwonnych reaktorach w barbotażowych z wodą jako sorbentem. Do absorbera wprowadzono produkty korozji bądź korodujące wypełnienie stalowe. Badano efektywność dezodoryzacji gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków. Absorpcja jest jedną z zalecanych metod dezodoryzacji dla tego typu gazów.*

W dyskusji przedstawiono również koncepcje mechanizmów mogących wyjaśniać przyczyny uzyskanych wyników. Mogą one posłużyć jako kierunek

kolejnych badań naukowych, gdyż wymagają szerszego rozpoznania, nie tylko z zakresu inżynierii środowiska.

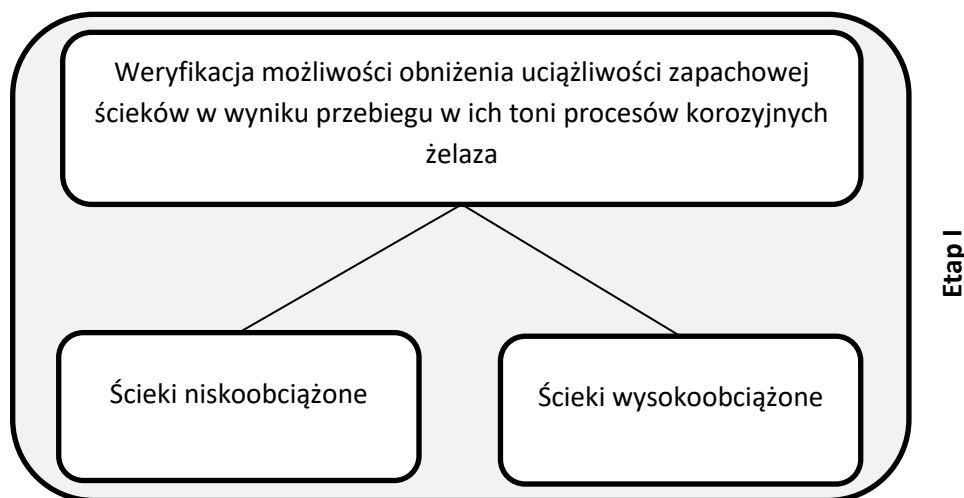
Na koniec rozdziału poświęconego metodom prewencyjnym, przedstawiono również propozycje wykorzystania korozji do ograniczania uciążliwości zapachowej podczas rekultywacji jezior, stanowiące zgłoszenia patentowe i wnioski o komercjalizację badań, które zgłoszono do Centrum Innowacji i Transferu Technologii UWM w Olsztynie.

W monografii wykazano, że korodujące żelazo może zostać wykorzystane do procesów oczyszczania gazów odlotowych z zanieczyszczeń odorotwórczych, jak również może zapobiegać powstawaniu tego typu zanieczyszczeń *in-situ*, a procesy korozyjne żelaza mają w tym wypadku pozytywny charakter.

3. METODYKA

3.1. SCENARIUSZE BADAŃ

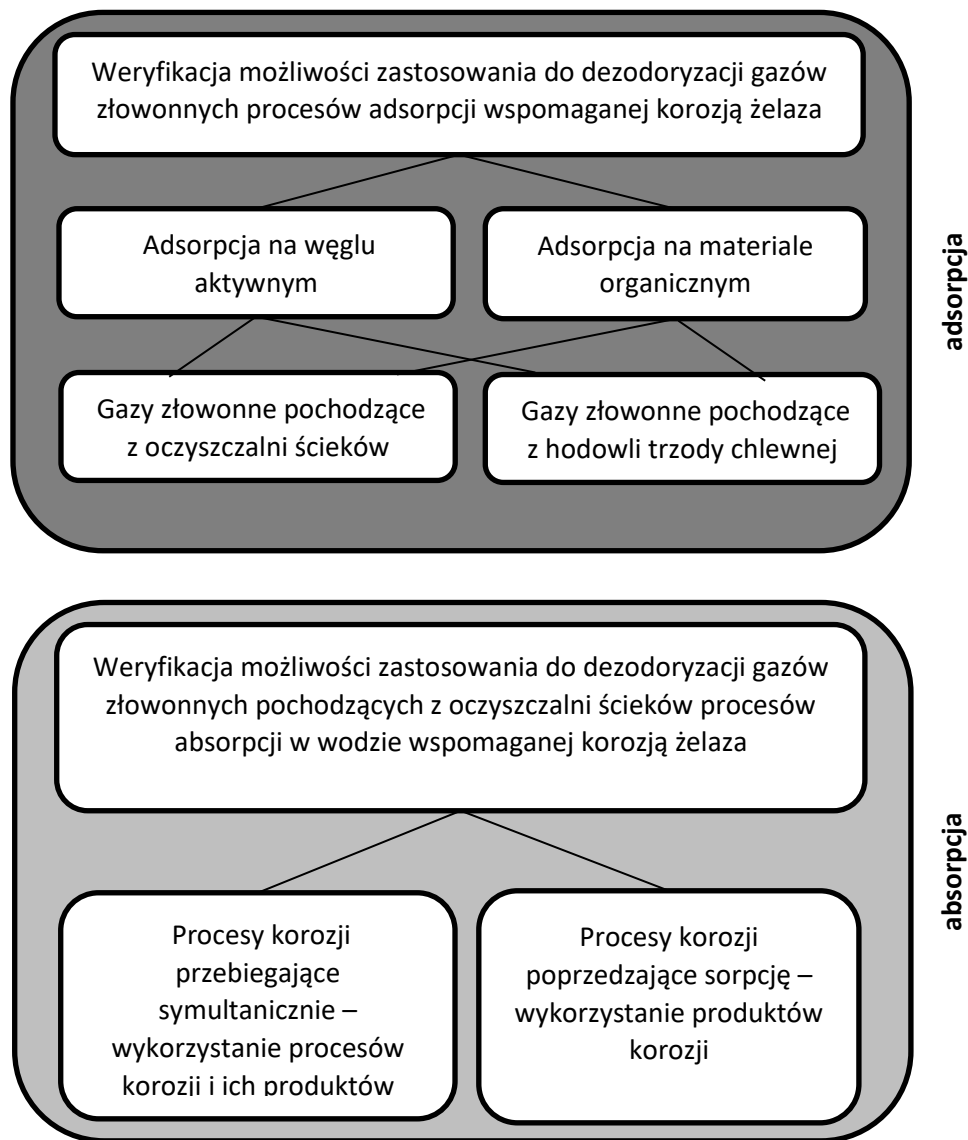
Ograniczenie emisji zapachowych powinno rozpoczynać się już u źródła, np. poprzez optymalizację parametrów prowadzenia procesów tak, by zapobiec lub znacznie ograniczyć możliwość ich powstawania. Pierwszy etap badań poświęcony więc został prewencji. Ponieważ obserwacje poczynione podczas badań nad ściekami wykazywały pozytywny wpływ związków żelaza na ograniczenie uciążliwości zapachowej oczyszczanych ścieków (Wysocka, 2009b; Wysocka i Krzemieniewski, 2004), przeprowadzono weryfikację tezy, iż wprowadzenie korodujących elementów stalowych do ścieków powoduje inhibicję procesów powstawania związków złoonych. Przeprowadzono badania z użyciem dwóch rodzajów ścieków: nisko- i wysoko- obciążonych zanieczyszczeniami (Rys. 4).



Rys. 4. Scenariusze badań – Etap I.

Drugi etap badań skierowany został na proces dezodoryzacji gazów już powstałych. Wybierając bazowe metody dezodoryzacji, kierowano się ich kosztami eksploatacyjnymi i inwestycyjnymi, skutecznością, dostępnością i łatwością eksploatacji, tak by możliwe było ich wykorzystanie również w niewielkich zakładach, nie zawsze dysponujących wysoko wykwalifikowaną kadrą pracowników. Najchętniej stosowanymi metodami dezodoryzacji gazów pochodzących zarówno z oczyszczalni ścieków, jak i hodowli zwierząt, są metody sorpcyjne (Sówka i in.,

2019). Należą do nich adsorpcja i absorpcja. Stąd etap II badań poświęcono właśnie adsorpcji i absorpcji, łącząc je z procesami korozji (Rys. 5).



Rys. 5. Scenariusze badań – Etap II.

W ramach etapu II podczas adsorpcji wykorzystano procesy korozyjne elementów stalowych zachodzące w wilgotnym gazie złownym. Bazowym sorbentem był węgiel aktywny oraz materiał organiczny jako najczęściej spotykane sorbenty podczas dezodoryzacji gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków i hodowli zwierząt. Węgiel aktywny jest adsorbentem wysoce skutecznym, ale niestety czas eksploatacji takiego wypełnienia jest znacznie krótszy niż materiału organicznego, co wiąże się z wysokimi kosztami eksploatacyjnymi.

Natomiast dezodoryzacja z wykorzystaniem materiału organicznego jest mniej efektywna niż węgla aktywnego. Wprowadzenie warstwy korodującego żelaza do adsorbera miało na celu wydłużenie czasu pracy adsorbera z węglem aktywnym, a w przypadku adsorbera wypełnionego materiałem organicznym miało za zadanie zwiększyć jego efektywność. Do badań własnych wybrano gazy pochodzące z sektorów najczęściej występujących w skargach ludności do Inspekcji Ochrony Środowiska na uciążliwość zapachową.

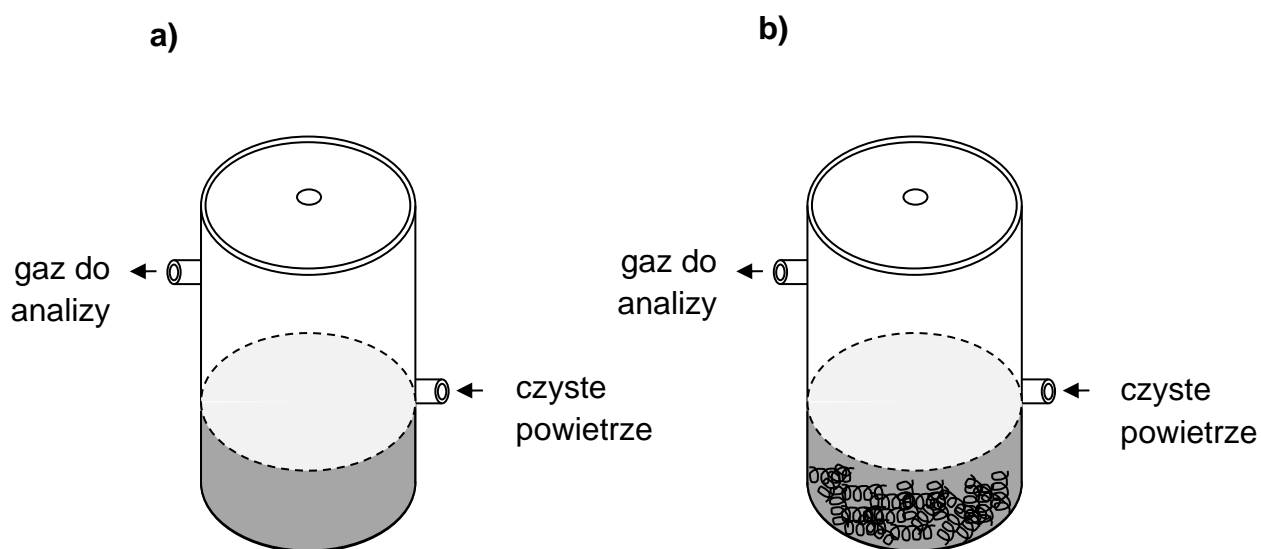
Natomiast absorpcję prowadzono w wodzie wodociągowej. Sorbent jest więc bardzo tani, ale efektywność takiego procesu bez zaproponowanej korozji żelaza jest bardzo niska. Podczas badań zweryfikowano, czy dezodoryzacja gazów wspomagana jest jedynie produktami korozji obecnymi w cieczy sorpcyjnej, czy na efektywność mają wpływ również zachodzące w absorbencie procesy korozji.

Zgodnie z zaproponowanymi scenariuszami, wyniki I etapu badań mogą zostać wykorzystane w technologiach prewencyjnych – ograniczania uciążliwości zapachowej ścieków, natomiast wyniki etapu II mogą stanowić bazę do przygotowania technologii dezodoryzacji gazów złowonnych już powstałych.

3.2. I ETAP BADAŃ – METODA PREWENCYJNA

3.2.1. MATERIAŁ BADAWCZY

Materiał badawczy stanowiły ścieki syntetyczne sporządzone na bazie pełnego mleka w proszku (kod 023) firmy OSM Czerniaków. Sporządzono dwa rodzaje ścieków: nisko- i wysoko- obciążone zanieczyszczeniami (Tab. 4). Otrzymane parametry ścieków zbliżone są do parametrów ścieków pochodzących z procesów produkcyjnych w mleczarniach, czyli w obiektach, w których dość istotnym problemem jest uciążliwość zapachowa (Grala i in., 2010; Liwarska-Bizukojć i Majerowska, 2014). W około 0,5 dm³ gorącej wody wodociągowej rozpuszczano odpowiednią ilość mleka w proszku i uzupełniano wodą wodociągową do objętości 20 dm³. W przypadku ścieków nisko- obciążonych było to 3 g, a w przypadku ścieków wysoko- obciążonych 300 g mleka w proszku. Tak sporządzone ścieki syntetyczne pozostawiano na 1 dzień w temp. 24 °C. Po tym czasie ścieki umieszczano w czterech beczkach o pojemności 30 litrów po 5 dm³ w każdej (Rys. 6).



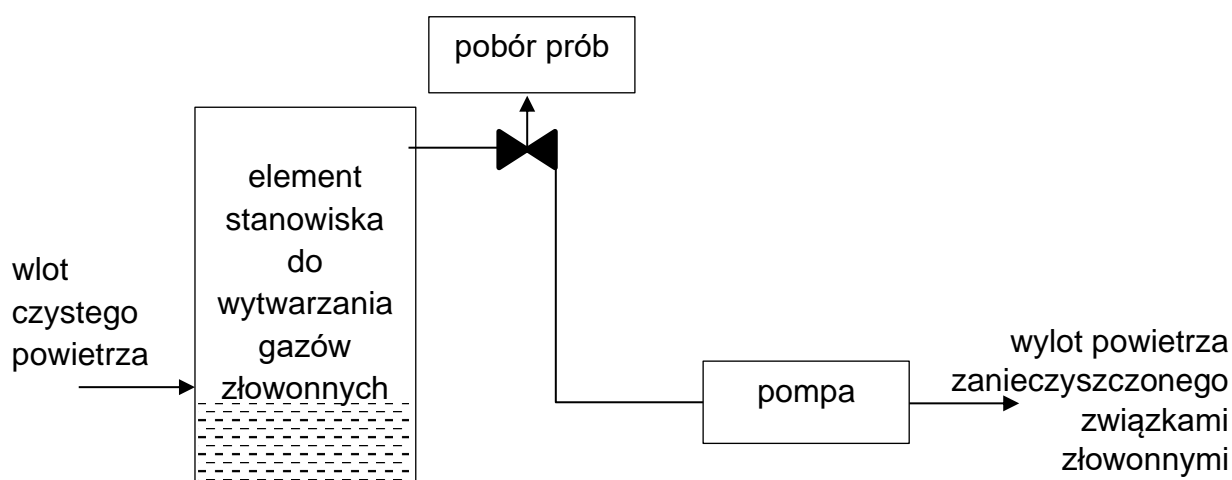
Rys. 6. Element stanowiska do wytwarzania gazów złoonych
a) bez dodatkowego wypełnienia, b) z korodującym wypełnieniem.

Tab. 4. Parametry ścieków surowych na bazie pełnego mleka w proszku.

Parametr	Ścieki niskoobciążone	Ścieki wysokoobciążone	Jednostka
masa użytego mleka	0,15	15	g/dm ³
ChZT	1081	14522	mg O ₂ /dm ³
azot ogólny	58	492	mg N/dm ³
fosfor ogólny	11	92	mg P/dm ³
Siarczki	0,2	17,9	mg S/dm ³
pH	6,9	7,6	

3.2.2. STANOWISKO BADAWCZE

Stanowisko badawcze składało się z czterech zamkniętych zbiorników (Rys. 6) o objętości 30 dm³ i powierzchni emisyjnej wynoszącej 6,38 dm². W każdym zbiorniku umieszczano 5 dm³ ścieków syntetycznych sporządzonych na bazie mleka w proszku. Zbiorniki podłączono do pomp perystaltycznych zapewniających cyrkulację powietrza, załączaną tuż przed poborem prób do analizy (przepływ równy przepływowi podczas poboru prób) (Rys. 7).



Rys. 7. Schemat stanowiska badawczego – Etap I.

Do trzech zbiorników wprowadzono wypełnienie stalowe o różnej powierzchni kontaktu (Tab. 5), którego zadaniem było niwelowanie emisji zapachowych. Rodzaj stali i powierzchnię wypełnienia dobrano w oparciu o obserwacje i wcześniejsze badania autorki, prowadzone nad ściekami (Wysocka, 2009a; Wysocka, 2009b; Wysocka, 2009c, 2013, 2017; Wysocka i Giza, 2011;

Wysocka i in., 2013; Wysocka i Kościelniak, 2011; Wysocka i Krzyemieniewski, 2008; Wysocka i Masalski, 2018; Wysocka i Sokolowska, 2016; Wysocka i Ładuch, 2012). Zastosowana stal łatwo ulegała korozji w środowisku ścieków. Ze zbiornika bez wypełnienia pobierano próby kontrolne.

Tab. 5. Parametry wypełnienia.

Nazwa wypełnienia	spirala 1,8 0	spirala 1,8 1	spirala 1,8 2
Rodzaj kształtki	spirala wykonana z drutu	spirala wykonana z drutu	spirala wykonana z drutu
Rodzaj drutu	drut wiązałkowy 1,8 mm ze stali czarnej GCA GT5 NA K (PN-80/M-80028)	drut wiązałkowy 1,8 mm ze stali czarnej GCA GT5 NA K (PN-80/M-80028)	drut wiązałkowy 1,8 mm ze stali czarnej GCA GT5 NA K (PN-80/M-80028)
Powierzchnia kontaktu [m ²]	0,005	0,015	0,025

3.2.3. POBÓR I ANALIZA PRÓB

Do badań pobierano próby gazowe i ciekłe.

W próbach gazowych określano stężenie zapachowe. Zrezygnowano z określania pełnego składu ilościowego i jakościowego ze względu na brak korelacji pomiędzy zapachem a budową odoranta oraz ze względu na możliwość pojawienia się interakcji (np. synergizm, neutralizacja czy maskowanie) pomiędzy poszczególnymi odorantami występującymi w rzeczywistych gazach złoonych. Oznaczanie stężenia zapachowego w próbach pobieranych podczas prowadzonych badań oparto na analizie olfaktometrycznej, wykonywano je zgodnie z obowiązującą w krajach Unii Europejskiej, w tym w Polsce, normą PN-EN 13725 (2007). Jest to metoda zalecana podczas charakterystyki źródeł emisji oraz weryfikacji skuteczności procesów dezodoryzacji (Bax i in., 2020; PN-EN 13725, 2007).

W próbach ciekłych oznaczano pH i potencjał oksydacyjno-redukcyjny.

Pobór prób gazowych

Gazy pobierano ze zbiorników z użyciem cylindrów gazowych z wentylatorem zasilanych akumulatorowo. Miejsce poboru usytuowano w górnej części beczki (Rys. 7). Tuż przed przystąpieniem do poboru prób załączano pompy perystaltyczne celem „przedmuchu” strumieniem czystego powietrza. Każdorazowo przepuszczano 150 dm³ powietrza. Następnie odłączano pompy perystaltyczne i podłączano próbnik do poboru prób. Pobór odbywał się z wykorzystaniem „zasady płuca” do worka tedlarowego o objętości 8,5 dm³ umieszczonego wewnątrz cylindra.

Zmniejszając ciśnienie pomiędzy ściankami cylindra a workiem, następował pobór badanego gazu do wnętrza worka. Maksymalne podciśnienie wynosiło $0,2 \cdot 10^5$ Pa. Nie stosowano rozcieńczania prób podczas poboru. Objętościowe natężenie przepływu podczas „przedmuchu” i poboru prób wynosiło $44,0 \text{ dm}^3/\text{h}$.

Bezpośrednio po pobraniu, prób kierowano do laboratorium olfaktometrycznego Katedry Inżynierii Środowiska, Wydziału Nauk o Środowisku, Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie celem oznaczenia stężenia zapachowego. Do analizy prób wykorzystano olfaktometr dynamiczny T-08.

Czas przebywania gazów w worku tedlarowym przed przystąpieniem do analizy olfaktometrycznej nie przekraczał 4 godziny. Analizę przeprowadzano metodą *ex-situ*, z wykorzystaniem olfaktometrii opóźnionej. Stężenie zapachowe wyznaczono z udziałem zespołu „włączonych oceniających”, metodą TAK/NIE z zastosowaniem olfaktometrii dynamicznej.

Wybór oceniających

Oceniający poddani zostali selekcji zgodnie z zaleceniami normy PN-EN 13725 (2007), z wykorzystaniem n-butanolu jako odoranta odniesienia. Dane zbierano w trzech sesjach co dwa dni. Od każdego członka zespołu zebrano 12 ocen indywidualnych progu gazu odniesienia. Członkiem zespołu zostawały osoby spełniające następujące kryteria:

- antylogarytm z odchylenia standardowego obliczonego z logarytmów (\log_{10}) indywidualnych ocen progu, wyrażonych za pomocą stężenia gazu odniesienia, musi być mniejszy niż 2,3 (równanie 64 i 65);

$$10^{S_{ITE}} \leq 2,3 \quad (64)$$

$$S_{ITE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_{ITE})^2}{(n-1)}} \quad (65)$$

Gdzie:

S_{ITE} – odchylenie standardowe obliczone z logarytmów dziesiętnych indywidualnych ocen progu.

y_i – logarytm dziesiętny ze stężenia indywidualnej oceny progu

\bar{y}_{ITE} – średnia wartość logarytmów dziesiętnych ze stężenia indywidualnych ocen progu

n – liczba ocen

- średnia geometryczna indywidualnych ocen progów, wyrażonych w jednostkach stężenia gazu odniesienia, musi mieścić się między 0,5-krotną a 2-krotną przyjętą wartością odniesienia dla materiału odniesienia. Dla n-butanolu ($123 \mu\text{g}/\text{m}^3$) od $62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ do $246 \mu\text{g}/\text{m}^3$, czyli od $0,020 \mu\text{mol}/\text{mol}$ do $0,080 \mu\text{mol}/\text{mol}$ (równanie 66).

$$0,020 \leq 10^{\overline{y_{ITE}}} \leq 0,080 \quad (66)$$

Poniżej przedstawiono przykład obliczeń wykonywanych przy selekcji zespołu (Tab. 6).

Tab. 6. Selekcja zespołu – przykład obliczeń – 59,8 ppm n-butanol.

Nr oceny	Rozcieńczenie	Stężenie [$\mu\text{mol}/\text{mol}$]	Logarytm dziesiętny ze stężenia [y_i]
1	8192	0,0073	-2,13668876
2	1024	0,0584	-2,1367
3	1024	0,0584	-1,2336
4	2048	0,0292	-1,2336
5	2048	0,0292	-1,5346
6	2048	0,0292	-1,5346
7	2048	0,0292	-1,5346
8	2048	0,0292	-1,5346
9	512	0,1168	-1,5346
10	2048	0,0292	-0,9326
11	2048	0,0292	-1,5346
12	4096	0,0146	-1,5346
n	12		
$\overline{y_{ITE}}$	-1,5095		
S_{ITE}	0,2999		
$10^{S_{ITE}}$	2,0	2,0 \leq 2,3	spełniony warunek
$10^{\overline{y_{ITE}}}$	0,031	0,020 \leq 0,031 \leq 0,080	spełniony warunek

Analiza prób gazowych

Badanie prowadzono z użyciem olfaktometru T-08. w Laboratorium Olfaktometrycznym, Katedry Inżynierii Środowiska, Wydziału Nauk o Środowisku Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie. Laboratorium spełnia wymogi normy PN-EN 13725 (2007). Umieszczone jest z dala od źródeł hałasu, jest osłonięte od bezpośredniego światła słonecznego oraz odpowiednio wentylowane powietrzem wolnym od zapachów. Podczas pomiarów temperatura wynosiła $20 \div 23 \text{ }^\circ\text{C}$. Stężenie dwutlenku węgla w laboratorium nie przekraczało 0,15% objętościowych.

Zgodnie z normą, badanie polegało na rozcieńczeniu prób powietrzem wolnym od zapachu i prezentacji prób o zmienionym stężeniu odorantów zespołowi „włączonych oceniających”. Zespół „włączonych oceniających” dobierano zgodnie z zaleceniami normy PN-EN 13725 (2007) na drodze selekcji. Oceniających proszono, aby oceniali prezentowany im gaz i stwierdzali, czy wyczuwalny jest zapach. Zespół reagował na pojawiające się zapachy wciśnięciem przycisku („Tak”). Jeśli oceniający nie wcisnął przycisku, oznaczało to brak wyczuwalnego zapachu w prezentowanym gazie („Nie”). Oceniający byli świadomi, że w niektórych przypadkach prezentowane były ślepe próby. Na podstawie uzyskanych danych wyznaczono indywidualne oceny progu (Z_{ITE}) dla każdego członka zespołu (równanie 67).

$$Z_{ITE} = \sqrt{\text{najwyższe rozcieńczenie "TAK"} \cdot \text{najniższe rozcieńczenie "NIE"}} \quad (67)$$

Kolejnym krokiem było wyznaczenie średniej geometrycznej z wszystkich indywidualnych ocen progu ($\overline{Z_{ITE}}$). Po wstecznym przesiewaniu, na podstawie średniej geometrycznej indywidualnych ocen progu, wyznaczano stężenie zapachowe (równanie 68).

$$c_{od}[ou_E/m^3] = \overline{Z_{ITE}} \cdot 1 \text{ ou}_E/m^3 \quad (68)$$

Zbiór wartości indywidualnych ocen progu (Z_{ITE}), uzyskanych w każdym pomiarze, był poddany wstecznemu przesiewaniu. Wsteczne przesiewanie przeprowadzane było na podstawie parametru ΔZ (równanie 69 i 70), czyli proporcji między indywidualną oceną progu (Z_{ITE}) i średnią geometryczną wszystkich indywidualnych ocen progu w pomiarze ($\overline{Z_{ITE}}$).

$$\text{Dla } Z_{ITE} \geq \overline{Z_{ITE}} \quad \Delta Z = \frac{Z_{ITE}}{\overline{Z_{ITE}}} \quad (69)$$

$$\text{Dla } Z_{ITE} < \overline{Z_{ITE}} \quad \Delta Z = -\frac{Z_{ITE}}{\overline{Z_{ITE}}} \quad (70)$$

Parametr ΔZ musiał mieścić się w przedziale $-5 \geq \Delta Z \geq 5$. Jeżeli jedna lub więcej indywidualnych ocen progu członków zespołu nie spełniały tego kryterium w czasie pomiaru, wyłączano z zespołu wszystkie indywidualne oceny progu

członka zespołu o największej wartości ΔZ . Następnie powtórnie obliczano $\overline{Z_{ITE}}$ i powtarzano procedurę wstecznego przesiewania. Z zespołu eliminowano również członków, których odpowiedź „Tak” na ślepe próby była równa lub przekraczała 20% „ślepych prób”. Minimalna wielkość zespołu w każdym pomiarze była wyższa lub równa czterem osobom (po uwzględnieniu wstecznego przesiewania), a wyznaczony próg zespołowy składał się z co najmniej 8 indywidualnych ocen progu (po wstecznym przesiewaniu) wyznaczonych na podstawie takiej samej liczby wartości indywidualnych ocen progu dla każdego z włączonych członków zespołu (Lucernoni i in., 2016; PN-EN 13725, 2007).

Poniżej przedstawiono przykład obliczeń dla jednego z pomiarów (Tab. 7). Pomiar wykonano z udziałem zespołu 4-osobowego (osoba A, B, C i D). Prezentowano cztery cykle.

Wszyscy członkowie zespołu spełniają kryterium – $5 \leq \Delta Z \leq 5$. Nikt z zespołu nie wskazał odpowiedzi „Tak” na ślepe próby. Wielkość zespołu w każdym pomiarze była równa czterem osobom (po uwzględnieniu wstecznego przesiewania), wyznaczony próg zespołowy składał się z więcej niż 8 indywidualnych ocen progu (po wstecznym przesiewaniu) i wyznaczono go na podstawie takiej samej liczby wartości indywidualnych ocen progu dla każdego z członków zespołu. Kryteria ważności pomiaru zostały spełnione. A skoro średnia geometryczna indywidualnych ocen progu wynosi 215, stężenie zapachowe w badanej próbce wynosi 215 ou_E/m³.

Tab. 7. Tabela wyników pomiaru olfaktometrycznego jednej próby.

Cykl rozcieńczenia	Wartość rozcieńczenia	Odpowiedzi członków zespołu oceniającego			
		A	B	C	D
1	1024				
	512				
	256	Tak	Tak		
	128	Tak	Tak	Tak	Tak
	ślepa próba				
	64	Tak	Tak	Tak	Tak
	Z_{ITE}	$\sqrt{512 \cdot 256} = 362$	$\sqrt{512 \cdot 256} = 362$	$\sqrt{256 \cdot 128} = 181$	$\sqrt{256 \cdot 128} = 181$
ΔZ	$\frac{362}{215} = 1,7$	$\frac{362}{215} = 1,7$	$-\frac{215}{181} = -1,2$	$-\frac{215}{181} = -1,2$	
2	ślepa próba				
	1024				
	512				
	256				
	128	Tak	Tak	Tak	Tak
	64	Tak	Tak	Tak	Tak
	Z_{ITE}	$\sqrt{256 \cdot 128} = 181$	$\sqrt{256 \cdot 128} = 181$	$\sqrt{256 \cdot 128} = 181$	$\sqrt{256 \cdot 128} = 181$
ΔZ	$-\frac{215}{181} = -1,2$	$-\frac{215}{181} = -1,2$	$-\frac{215}{181} = -1,2$	$-\frac{215}{181} = -1,2$	
3	1024				
	512				
	256	Tak			
	ślepa próba				
	128	Tak	Tak	Tak	Tak
	64	Tak	Tak	Tak	Tak
	Z_{ITE}	$\sqrt{512 \cdot 256} = 362$	$\sqrt{256 \cdot 128} = 181$	$\sqrt{256 \cdot 128} = 181$	$\sqrt{256 \cdot 128} = 181$
ΔZ	$\frac{362}{215} = 1,7$	$-\frac{215}{181} = -1,2$	$-\frac{215}{181} = -1,2$	$-\frac{215}{181} = -1,2$	
4	1024				
	512				
	256	Tak			
	ślepa próba				
	128	Tak	Tak	Tak	Tak
	64	Tak	Tak	Tak	Tak
	Z_{ITE}	$\sqrt{512 \cdot 256} = 362$	$\sqrt{256 \cdot 128} = 181$	$\sqrt{256 \cdot 128} = 181$	$\sqrt{256 \cdot 128} = 181$
ΔZ	$\frac{362}{215} = 1,7$	$-\frac{215}{181} = -1,2$	$-\frac{215}{181} = -1,2$	$-\frac{215}{181} = -1,2$	
$\overline{Z_{ITE}}$	$\sqrt[16]{362^4 \cdot 181^{12}} = 215$				
Cod	$215 \cdot 1 \text{ ouE/m}^3 = 215 \text{ ouE/m}^3$				

Pobór i analiza prób ciekłych

Próby ciekłe o objętości 250 cm³ pobierano do kolb miarowych. Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego oraz pH mierzono metodą elektrometryczną z wykorzystaniem urządzenia HQ440d multi firmy HACH i dedykowanych do danych pomiarów elektrod. Wartość ChZT oznaczano metodą spektrofotometryczną z wykorzystaniem urządzenia HACH DR/2000, w oparciu o gotowe metodyki

pomiarowe dostosowane do analiz ścieków oraz zestawy odczynników sugerowane przez producenta.

Analiza statystyczna wyników badań

Analizę statystyczną wyników badań przeprowadzono, wykorzystując pakiet statystyczny STATISTICA v13.3 firmy StatSoft Polska Sp. z o.o. Stężenia badanych parametrów scharakteryzowano za pomocą średniej arytmetycznej. Postawione hipotezy, służące ocenie różnic pomiędzy poszczególnymi składnikami, weryfikowano analizą wariancji. Najpierw zastosowano testy Shapiro - Wilka w celu określenia normalności rozkładu danych, następnie test Levene'a w celu sprawdzenia jednorodności wariancji. W przypadku stężenia zapachowego zastosowano obliczenia statystyczne w oparciu o rozkład logarymiczno-normalny (normalny rozkład wartości $\log_{10}Z_{ITE}$). Hipoteza zerowa zakładała brak różnic pomiędzy średnimi. W przypadku odrzucenia hipotezy zerowej różnicy między średnimi z poszczególnych grup określano z wykorzystaniem testów wielokrotnych porównań (post-hoc). Zastosowano test NIR. Przyjęto, iż istotne statystycznie są różnice, gdy $p < 0,05$ (Stanisz, 2006).

Wyniki analiz statystycznych zestawiono w tabelach zamieszczonych na końcu pracy. Zamieszczono jedynie najważniejsze zależności wynikające z celu i tezy pracy.

3.3. ETAP II - DEZODORYZACJA GAZÓW

3.3.1. MATERIAŁ BADAWCZY

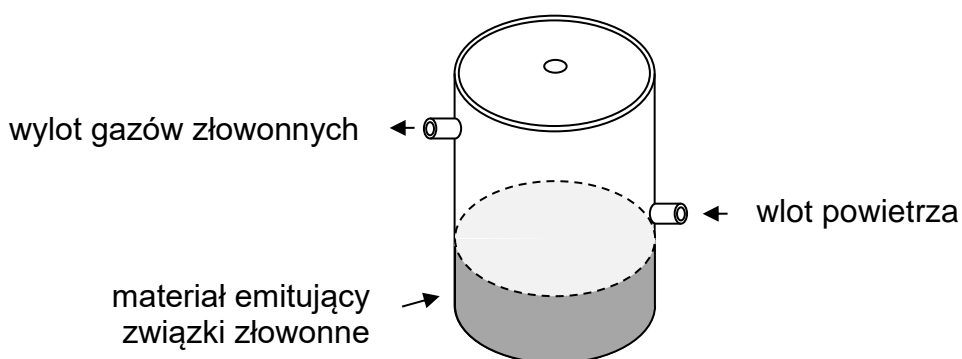
Materiałem badawczym były dwa rodzaje gazów zanieczyszczonych substancjami złowonnymi:

- Gazy zawierające związki złowne pochodzące z procesów hodowli trzody chlewnej o wilgotności względnej 64,5% ÷ 70,5%,
- Gazy zawierające związki złowne pochodzące z oczyszczalni ścieków o wilgotności względnej 69,9% ÷ 72,5%.

Jak już wspomiano, wybrano gazy związane z działalnością, która generuje największy odsetek skarg na uciążliwość zapachową zgłaszanych do Państwowej Inspekcji Ochrony Środowiska. Gazy zawierające związki złowne pochodzące z hodowli trzody chlewnej pobierano znad powierzchni gnojowicy umieszczonej w 30 litrowych beczkach wypełnionych w $\frac{1}{4}$ objętości.

Gazy zawierające związki złowne pochodzące z oczyszczalni ścieków przygotowywano analogicznie, w tym wypadku pobierano je znad powierzchni osadów ściekowych pochodzących z oczyszczalni ścieków komunalnych w Ostródzie.

Stanowisko do przygotowania i poboru gazów przedstawia poniższy schemat (Rys. 8).



Rys. 8. Element stanowiska badawczego do przygotowania gazów zawierających związki złowne pochodzące z procesów hodowlanych i z oczyszczalni ścieków.

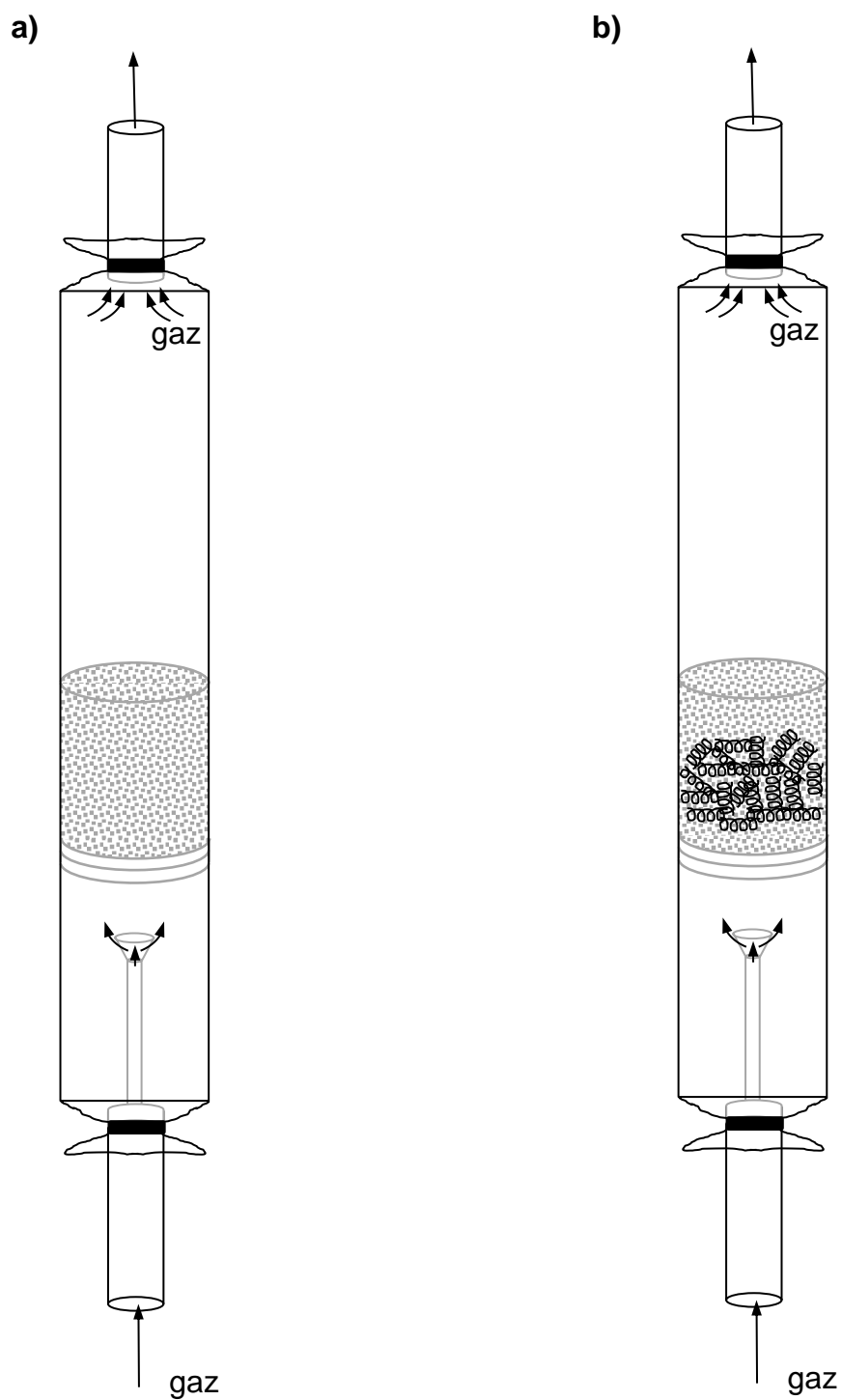
Aby ujednoczyć strumień pozyskiwanych gazów złoonych i uniknąć początkowo wyższego stężenia zapachowego w strumieniu, stanowiska do przygotowywania gazów kondycjonowano tuż przed rozpoczęciem badań. W tym celu beczkę „przedmuchiwno” strumieniem czystego powietrza. Przepuszczano 150 dm³ powietrza, co stanowiło 5-cio krotność pojemności stanowiska.

3.3.2. STANOWISKA BADAWCZE

Budowa adsorbera - wypełnienie stałe nieruchome

Zanieczyszczony gaz wprowadzano na stanowiska badawcze z użyciem pomp perystaltycznych. Dezodoryzację prowadzono w adsorberach z nieruchomym wypełnieniem stałym, spoczywającym na ruszcie (Rys. 9).

Średnica wewnętrzna adsorbera wynosiła 39 mm, wysokość złoża od 35 mm do 500 mm, a zastosowane przepływy objętościowe od 12,0 dm³/h do 36,0 dm³/h (Tab. 8 i Tab. 9) (prędkość przepływu odpowiednio 0,28 cm/s do 0,84 cm/s). Wybrano takie objętościowe natężenie przepływu kierując się informacjami zawartymi w Dokumentach Referencyjnych BAT (Brinkmann i in., 2016) jako występujące w procesach oczyszczania gazów odlotowych.



Rys. 9. Schemat adsorbera z wypełnieniem stałym a) materiał sorpcyjny bazowy, b) materiał sorpcyjny bazowy z korodującym wypełnieniem stalowym.

Tab. 8. Parametry pracy adsorberów z węglem aktywnym.

Nr adsorbera	Powierzchnia korodującej stali [m ²]	Objętościowe natężenie przepływu [dm ³ /h]	Prędkość przepływu [cm/s]	Wysokość złoża bazowego [mm]
1.	0,000	36,0	0,84	35
2.	0,045			
3.	0,057			
4.	0,068			
5.	0,000	12,0 ÷ 36,0	0,28 ÷ 0,84	96
6.	0,045	25,0	0,58	
7.	0,057			
8.	0,068			
9.	0,000	12,0 ÷ 36,0	0,28 ÷ 0,84	140
10.	0,000	12,0 ÷ 36,0	0,28 ÷ 0,84	187
11.	0,045	25,0	0,58	
12.	0,057			
13.	0,068			
14.	0,000	12,0 ÷ 36,0	0,28 ÷ 0,84	280
15.	0,000	12,0 ÷ 36,0	0,28 ÷ 0,84	375
16.	0,000	12,0 ÷ 36,0	0,28 ÷ 0,84	475
17.	0,045	25,0	0,58	
18.	0,057			
19.	0,068			

Tab. 9. Parametry pracy adsorberów z materiałem organicznym.

Nr adsorbera	Powierzchnia korodującej stali [m ²]	Objętościowe natężenie przepływu [dm ³ /h]	Prędkość przepływu [cm/s]	Wysokość złoża bazowego [mm]
20.	0,000	36,0	0,84	35
21.	0,045			
22.	0,057			
23.	0,068			
24.	0,000	20,0 ÷ 36,0	0,47 ÷ 0,84	100
25.	0,045	25,0	0,58	
26.	0,057			
27.	0,068			
28.	0,000	20,0 ÷ 36,0	0,47 ÷ 0,84	200
29.	0,045	25,0	0,58	
30.	0,057			
31.	0,068			
32.	0,000	20,0 ÷ 36,0	0,7 ÷ 0,84	500
33.	0,045	25,0	0,58	
34.	0,057			
35.	0,068			

Zastosowano dwa typy sorbentów: węgiel aktywny oraz materiał organiczny, jako najczęściej stosowany na rynku materiał do dezodoryzacji gazów pochodzących z hodowli czy z oczyszczalni ścieków. Materiał organiczny dostarczyła firma BioDrain Sp. z o.o. (nazwa handlowa - materiał biofiltracyjny

JIDT - BIO). Zastosowany węgiel aktywny to granulowany węgiel aktywny impregnowany KOH (BA KOH firmy Elbar - Katowice sp. z o.o.) (Tab. 10).

Tab. 10. Parametry węgla aktywnego impregnowanego KOH (BA KOH firmy Elbar - Katowice sp. z o.o.).

Parametr	Wartość
średnica granul	4 mm
powierzchnia BET	1000 m ² /g
CTC	> 60 %
wilgoć	<15 %
twardość, minimum	94 %
pH	> 10
zawartość KOH,	ok. 7 %
gęstość nasypowa	540 ± 30g/l

Natomiast materiał organiczny stanowi impregnowany materiał adsorpcyjny wyprodukowany na drodze syntezy z naturalnych minerałów ilastych. Dedykowany jest do procesów dezodoryzacji gazów opartych o procesy biofiltracji. Oprócz własności sorpcyjnych, przy zapewnieniu sprzyjających warunków, umożliwia rozwój materii biologicznej wspomagającej procesy dezodoryzacji (Tab. 11).

Tab. 11. Parametry filtracyjnego materiału organicznego (materiał biofiltracyjny JIDT - BIO firmy BioDrain Sp. z o.o.).

Parametr	Wartość
wygląd	ciemny granul, frakcja w zakresie 5 ÷ 25 mm
zapach	neutralny do lekko ziemisty - w zależności od składu
wartość pH	od 6 do 8
temperatura topnienia	>1,200°C
zapalność	niezapalny
samozapłon	nie ulega samozapłonowi
wygląd	ciemny granul, frakcja w zakresie 5 ÷ 25 mm
zapach	neutralny do lekko ziemisty - w zależności od składu

Do badań użyto dwa rodzaje adsorberów. Adsorbery z materiałem sorpcyjnym bazowym oraz adsorbery z materiałem sorpcyjnym bazowym wzbogaconym o warstwę korodującego wypełnienia stalowego (Rys. 9). Parametry korodującej stali przedstawiono poniżej (Tab. 12). Rodzaj i powierzchnię korodującej stali wybrano w oparciu o wcześniejsze badania autorki (Wysocka, 2009b; Wysocka, 2018), tak by procesy korozji w warunkach eksperymentu przebiegały bez zakłóceń.

Adsorbery z materiałem sorpcyjnym bazowym stanowiły stanowiska porównawcze. Aby określić wpływ korodującego wypełnienia stalowego na proces dezodoryzacji, gaz po dezodoryzacji na adsorberze tylko z materiałem sorpcyjnym bazowym traktowano jako próby kontrolne. Parametry pracy zastosowanych adsorberów przedstawiono w Tab. 8 i Tab. 9.

Tab. 12. Parametry korodującej stali - adsorbery.

Nazwa wypełnienia	spirala 1,8 4	spirala 1,8 5	spirala 1,8 6
Rodzaj kształtki	spirala wykonana z drutu	spirala wykonana z drutu	spirala wykonana z drutu
Rodzaj drutu	drut wiązałkowy 1,8 mm ze stali czarnej GCA GT5 NA K (PN-80/M-80028)	drut wiązałkowy 1,8 mm ze stali czarnej GCA GT5 NA K (PN-80/M-80028)	drut wiązałkowy 1,8 mm ze stali czarnej GCA GT5 NA K (PN-80/M-80028)
Powierzchnia kontaktu [m ²]	0,045	0,057	0,068

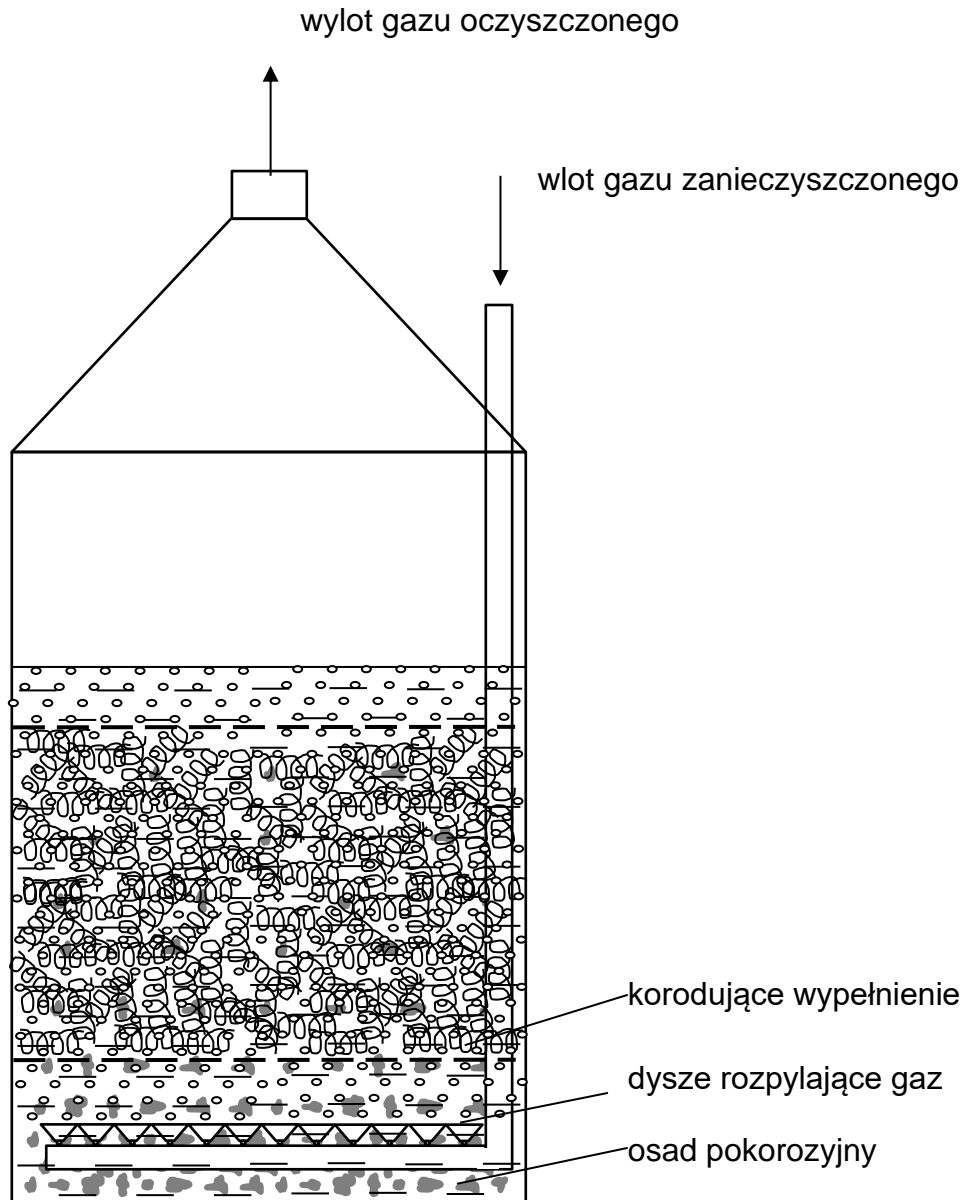
Budowa absorbera

Zanieczyszczony gaz wprowadzono na stanowiska badawcze z użyciem pomp perystaltycznych o objętościowym natężeniu przepływu 375,5 dm³/h (prędkość przepływu 1,47 cm/s). Wybrano takie objętościowe natężenie przepływu kierując się informacjami zawartymi w Dokumentach Referencyjnych BAT (Brinkmann i in., 2016) jako występujące w procesach oczyszczania gazów odlotowych.

Stanowiska zbudowane były z kolejno ustawionych absorberów o max. objętości 1 dm³. Stosowano trzy rodzaje absorberów różniących się materiałem sorpcyjnym:

1. Absorber z wodą wodociągową - stanowisko porównawcze,
2. Absorber z wodą wodociągową i zanurzonym w niej korodującym wypełnieniem stalowym wraz z osadem pokorozyjnym,
3. Absorber z wodą wodociągową i osadem pokorozyjnym.

Wszystkie stanowiska były identyczne. Były to szklane reaktory, w których umieszczano materiał sorpcyjny (Rys. 10). Zanieczyszczony gaz rozprowadzono drobnopęcherzykowo tuż przy dnie każdego z reaktorów. Oczyszczone gazy zbierano na górze reaktora.



Rys. 10. Schemat absorbera.

Wypełnienie stalowe wykonano ze stali czarnej (łatwo ulegającej korozji) w kształcie spirali (Tab. 13). Ze względu na bardzo wysoka skuteczność metody we wcześniejszych badaniach pilotażowych (Wysocka, 2015, 2018; Wysocka i Obremski, 2017), w przypadku absorpcji zastosowano dużo niższą powierzchnię korodującej stali, w przeliczeniu na objętościowe natężenie przepływu oczyszczanego gazu, niż w przypadku adsorpcji. Przed przystąpieniem do dezodoryzacji wypełnienie poddawano aktywacji polegającej na zanurzeniu w wodzie wodociągowej na okres 6 tygodni, celem rozwinięcia procesów

korozyjnych i powstania osadów pokorozyjnych. Do badań użyto całości - osadu i korodujących elementów stalowych zanurzonych w wodzie lub samego osadu zawieszonego w wodzie.

W przypadku konstruowania stanowiska badawczego z korodującym wypełnieniem stalowym do reaktora wprowadzano wodę z osadem i korodującą stalą, a następnie całość uzupełniano wodą wodociągową do objętości 800 cm³. W przypadku absorberów z wodą wodociągową i osadem - po 6 tygodniach usuwano elementy stalowe, a pozostałość (wodę z osadem pokorozyjnym), podobnie jak wyżej, uzupełniano wodą wodociągową do osiągnięcia 800 cm³.

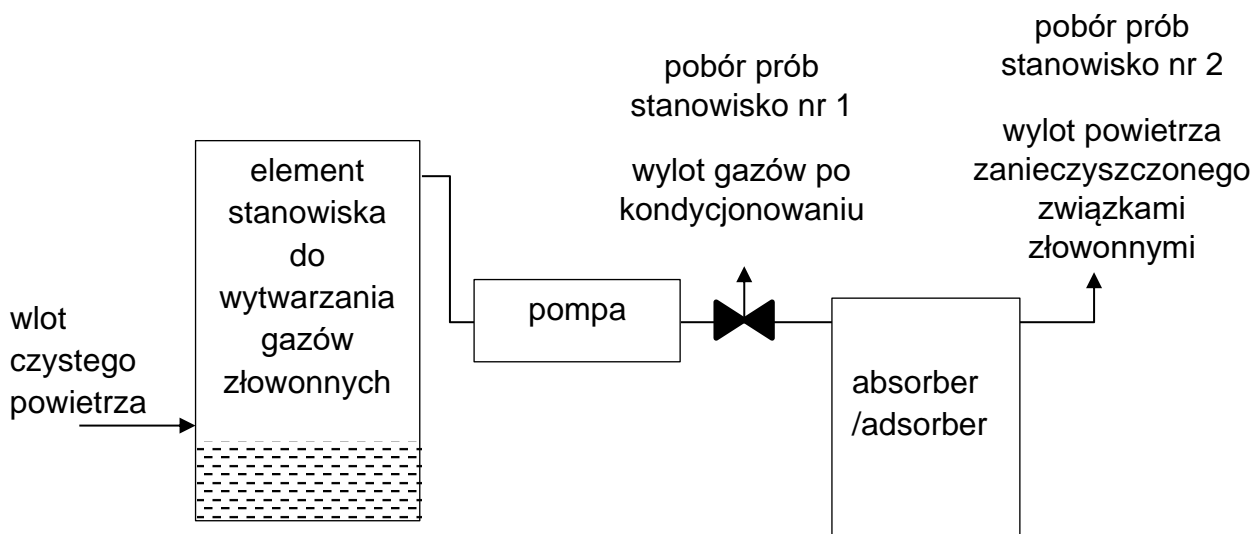
Tab. 13. Parametry korodującego wypełnienia stalowego - absorbery.

Nazwa wypełnienia	spirala 1,4 2
Rodzaj kształtki	spirala wykonana z drutu
Rodzaj drutu	drut wiązałkowy 1,4 mm ze stali czarnej GCA GT5 NA K (PN-80/M-80028)
Powierzchnia kontaktu [m ²]	0,027

3.3.3. POBÓR I ANALIZA PRÓB GAZOWYCH

Gazy nieoczyszczone pobierano do worków tedlarowych bezpośrednio ze stanowisk wytwarzających gazy, metodą bezpośredniego pompowania z użyciem pomp perystaltycznych, tuż przed wprowadzeniem na sorbent (punkt poboru nr 1 - Rys. 11), natomiast po procesie oczyszczania, zaraz po przejściu gazów przez adsorbery lub absorbery (punkt poboru nr 2 - Rys. 11). Wykorzystanie próbników działających zgodnie z „zasadą płuca” było w tym wypadku niemożliwe z powodu zastosowania niewielkich strumieni przepływającego gazu (objętościowe natężenie przepływu w próbniku było wyższe).

Pobierano całą objętość strumienia. Czas poboru wynosił od 10 min do 30 min, w zależności od zastosowanego objętościowego natężenia przepływu. Każdorazowo pobierano objętość 6 dm³ gazu.



Rys. 11. Schemat stanowiska badawczego – Etap II.

Po pobraniu próby przenoszono celem analizy do laboratorium olfaktometrycznego Katedry Inżynierii Środowiska, Wydziału Nauk o Środowisku, Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie. Podobnie jak w etapie I, w próbach gazowych określano stężenie zapachowe i zrezygnowano z określania pełnego składu ilościowego i jakościowego gazu, ze względu na brak możliwości jednoznacznej interpretacji doznań węchowych na podstawie analiz chemicznych. Procedura analityczna była identyczna jak w punkcie 3.2.3 (*Analiza prób gazowych*).

Analiza statystyczna wyników badań

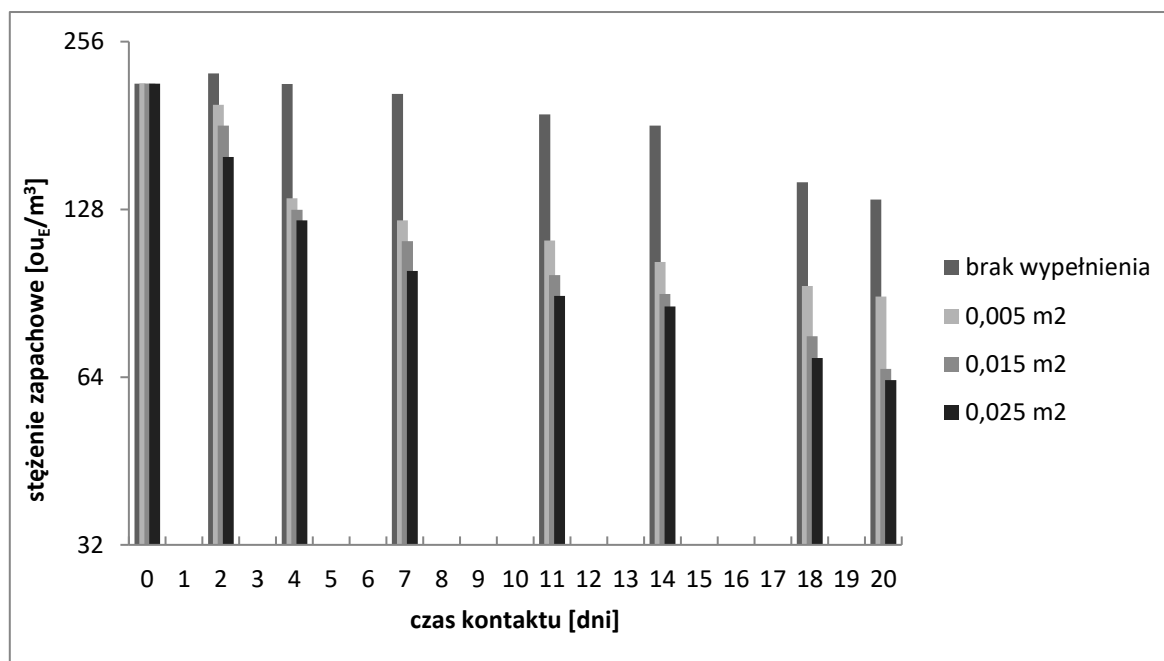
Analizę statystyczną wyników badań przeprowadzono, wykorzystując pakiet statystyczny STATISTICA v13.3 firmy StatSoft Polska Sp. z o.o. (Stanisz, 2006). Procedurę opisano w punkcie 3.2.3 (*Analiza statystyczna wyników badań*).

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW

4.1. OGRANICZENIE UCIAŹLIWOŚCI ZAPACHOWEJ ŚCIEKÓW

Jak już wspomniano, analizując procesy oczyszczania ścieków, zaobserwowano pozytywny wpływ procesów koagulacji solami żelaza na ograniczenie ich uciążliwości zapachowej (Wysocka, 2002; Wysocka i in., 2017; Wysocka i Masalski, 2018). Zaproponowano więc wykorzystanie procesów korozyjnych, zachodzących w wypełnieniu stalowym zanurzonym w roztworach uciążliwych zapachowo, w celu ograniczenia emisji zapachowych do powietrza. Do badań wykorzystano ścieki syntetyczne, sporządzone w oparciu o mleko w proszku krajowej produkcji. Skład ścieków nie odbiega od rzeczywistych ścieków mleczarskich (Tab. 4) (Graża i in., 2010; Struk-Sokołowska i in., 2016). Wykorzystano dwa rodzaje ścieków: ścieki nisko- (ChZT - 1081 mg O₂/dm³) i wysokoobciążone (ChZT - 14522 mg O₂/dm³).

Już podczas samego przetrzymywania ścieków (bez dodatku wypełnienia) stężenie zapachowe ulegało zmianie (Rys. 12). Początkowo rosło, osiągając tuż nad powierzchnią ścieków niskoobciążonych maksymalne 225 ou_E/m³ po drugim dniu przetrzymywania ścieków. Dalej, w miarę upływu czasu stopniowo malało, ale dopiero po 11 dniach zaobserwowano istotny statystycznie spadek stężenia zapachowego (Tab. 16). o 12% wartości początkowej. Po dwudziestu dniach trwania doświadczenia stężenie zapachowe osiągnęło wartość 133 ou_E/m³, co stanowiło 62% wartości początkowej (Rys. 12). W przypadku ścieków będących w kontakcie z korodującym wypełnieniem stalowym stężenie zapachowe gazów nad ich powierzchnią malało przez cały czas trwania doświadczenia (Rys. 12). Choć w obu przypadkach (w ściekach bez i z korodującym wypełnieniem stalowym), gdy porównywano wartości po upływie 2 do 4 kolejnych dni (zwłaszcza w przypadku ścieków kontaktujących się z korodującym wypełnieniem o powierzchni 0,005 m²) nie zawsze były to już różnice istotne statystycznie (Tab. 16). Przebieg procesów korozyjnych w toni ścieków oraz powstające w ich wyniku produkty przyczyniły się niewątpliwie do zmniejszenia stężenia zapachowego nad powierzchnią ścieków. Efektywność procesu ograniczania uciążliwości zapachowej ścieków zależy od ilości, ale również od szybkości, przebiegających reakcji i powstających produktów korozji, czyli istotny powinien być czas i powierzchnia kontaktu ścieków z wypełnieniem.



Rys. 12. Zmiany stężenia zapachowego powietrza nad lustrem ścieków niskoobciążonych sporządzonych na bazie mleka w proszku.

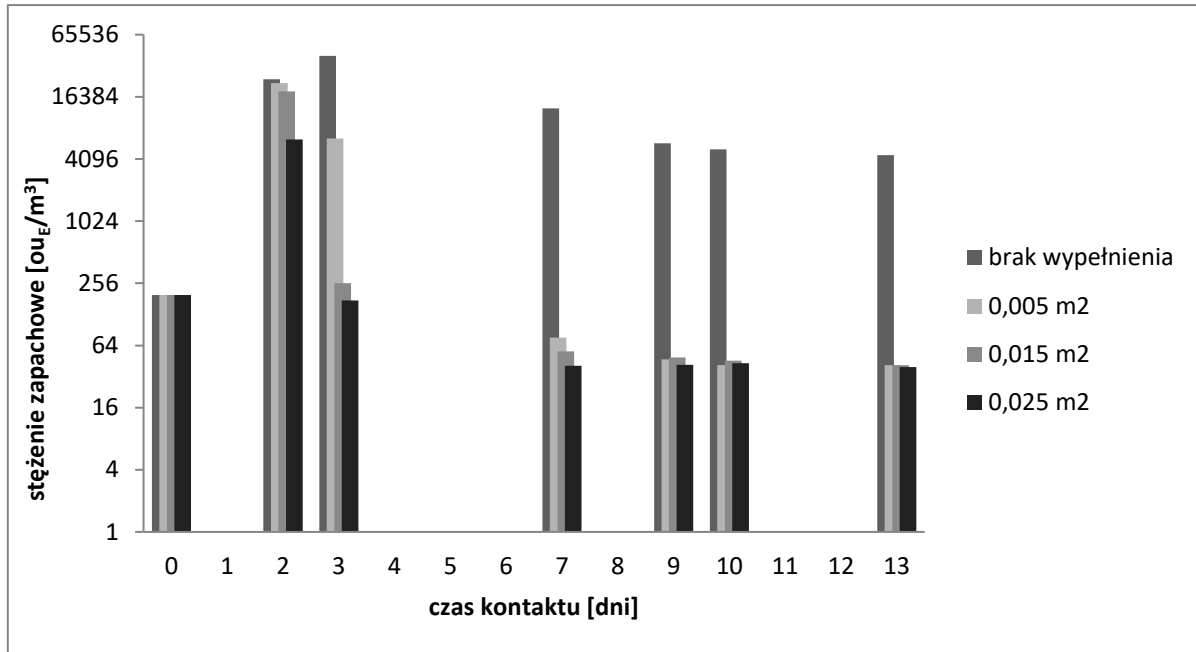
Badania wykazały, iż wartość stężenia zapachowego powietrza pobranego z nad ścieków, w których zanurzone było korodujące wypełnienie stalowe, malała także wraz z upływem czasu i zawsze była niższa w porównaniu z próbkami kontrolnymi. Nad ściekami będącymi w kontakcie z korodującym wypełnieniem stalowym o powierzchni 0,005 m², stężenie zapachowe było mniejsze średnio o 35% w porównaniu z próbą kontrolną. Gdy powierzchnia wynosiła 0,015 m², wartość stężenia zapachowego zmalała średnio o 43%, a w przypadku wypełnienia o powierzchni kontaktu 0,025 m² o 48% (Tab. 14), osiągając najniższy poziom rzędu 63 ouE/m³ (Rys. 12) w ostatnich dniach prowadzenia doświadczenia. Zaobserwowane zmiany były istotne statystycznie z prawdopodobieństwem popełnienia błędu niższym niż 0,005 każdorazowo, gdy porównywano ścieki z i bez kontaktu z korodującym wypełnieniem stalowym (Tab. 17). Natomiast różnice pomiędzy ściekami różniącymi się powierzchnią kontaktu z korodującym wypełnieniem, choć występowały (wraz z większą powierzchnią procentowy spadek stężenia zapachowego był wyższy (Tab. 14)), nie zawsze były istotne statystycznie (Tab. 17).

Tab. 14. Procentowe zmiany stężenia zapachowego spowodowane zastosowaniem korodującego wypełnienia stalowego w ściekach niskoobciążonych sporządzonych na bazie mleka.

Procentowe zmiany stężenia zapachowego w porównaniu ze ściekami pozbawionymi kontaktu z korodującym wypełnieniem stalowym.							
Powierzchnia wypełnienia [m ²]	Czas kontaktu ścieków z wypełnieniem z wypełnieniem [dni]						
	2	4	7	11	14	18	20
0,005	-12,1%	-37,7%	-40,7%	-40,6%	-43,1%	-34,9%	-33,0%
0,015	-19,4%	-40,6%	-45,6%	-48,5%	-50,1%	-47,1%	-50,3%
0,025	-29,2%	-43,1%	-51,9%	-52,8%	-52,6%	-51,7%	-52,5%

Nie zaobserwowano istotnych statystycznie różnic pomiędzy ściekami kontaktującymi się z wypełnieniem stalowym o powierzchni 0,005 m² i 0,025 m² w czwartej dobie i o powierzchni 0,005 m² i 0,015 m², od czwartej do jedenastej doby trwania doświadczenia (Tab. 17). W przypadku ścieków kontaktujących się z korodującym wypełnieniem stalowym o powierzchni 0,015 m² i 0,025 m² różnice pomiędzy średnimi wartościami stężenia zapachowego odnotowano jedynie w drugim dniu prowadzenia doświadczenia (Tab. 17). Zależność ograniczania stężenia zapachowego nad powierzchnią ścieków kontaktujących się z korodującym wypełnieniem stalowym od jego powierzchni i czasu kontaktu może stanowić ciekawy temat badawczy w dalszych rozważaniach związanych z tym tematem.

Dużo większe procentowe zmiany stężenia zapachowego zaobserwowano w przypadku ścieków wysokoobciążonych. Tutaj maksymalne stężenie zapachowe (40712 ouE/m³) odnotowano po trzeciej dobie przetrzymywania ścieków w temperaturze 24⁰C, bez dostępu świeżego powietrza i bez kontaktu z korodującym wypełnieniem stalowym. Uciążliwość zapachowa tych ścieków była więc znacząco wyższa (Rys. 13).



Rys. 13. Zmiany stężenia zapachowego powietrza nad lustrem ścieków wysokoobciążonych sporządzonych na bazie mleka.

Kolejne doby przetrzymywania ścieków bez kontaktu z wypełnieniem spowodowały (podobnie jak miało to miejsce w przypadku ścieków niskoobciążonych) spadek stężenia zapachowego. Najniższa odnotowana wartość w ściekach bez kontaktu z korodującym wypełnieniem stalowym (w ostatnim dniu prowadzenia badań) wynosiła 4468 ouE/m^3 (Rys. 13). Również w przypadku ścieków wysokoobciążonych, zastosowanie korodującego wypełnienia stalowego spowodowało znaczne zmniejszenie stężenia zapachowego. W pierwszych dwóch dniach eksperymentu zaobserwowano redukcję wartości stężenia zapachowego istotną statystycznie (Tab. 18) jedynie dla ścieków będących w kontakcie z korodującym wypełnieniem stalowym o powierzchni 0,015 m^2 i 0,025 m^2 (odpowiednio o 23% i 74%). Kolejne dni kontaktu ścieków z korodującym wypełnieniem stalowym zapewniały lepszą efektywność ograniczania emisji zapachowych i były istotne statystycznie (Tab. 18) w przypadku wszystkich zastosowanych wypełnień. Maksymalną redukcję stężenia zapachowego udało się osiągnąć po siódmej dobie kontaktu, przy zastosowaniu wypełnienia o powierzchni 0,015 m^2 i 0,025 m^2 – około 100%, a dla powierzchni 0,005 m^2 99%.

Tab. 15. Procentowe zmiany stężenia zapachowego spowodowane zastosowaniem korodującego wypełnienia stalowego w ściekach wysokoobciążonych sporządzonych na bazie mleka w proszku.

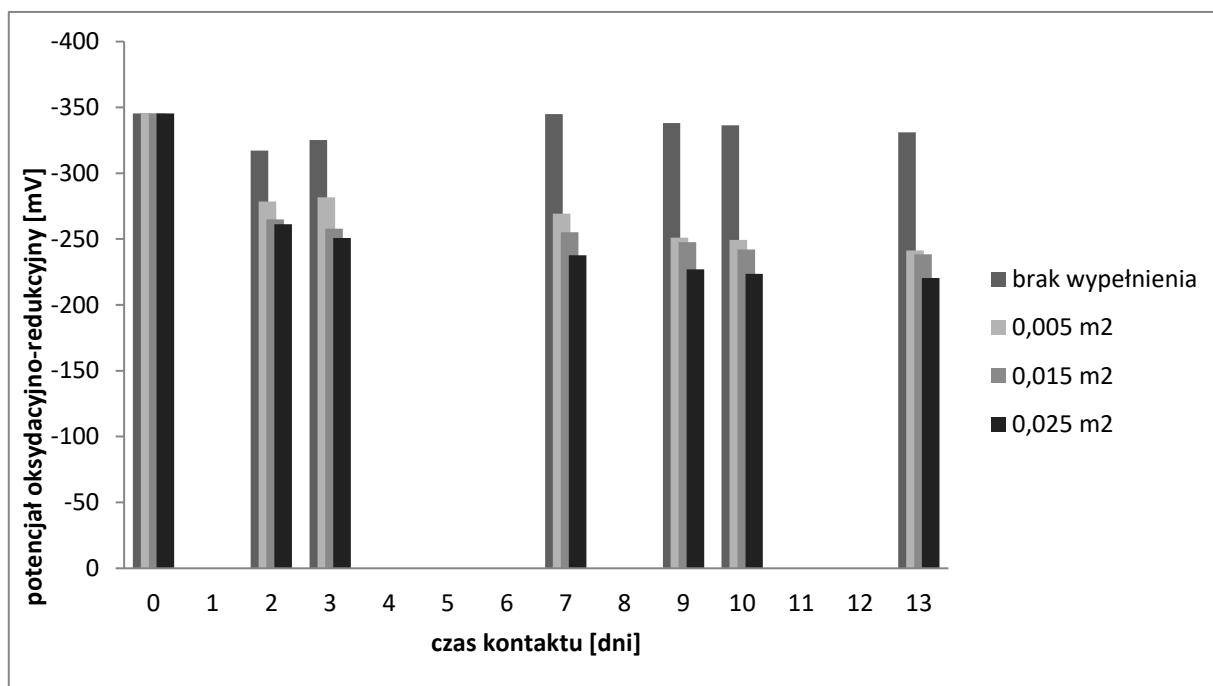
Procentowe zmiany stężenia zapachowego w porównaniu ze ściekami pozbawionymi kontaktu z korodującym wypełnieniem stalowym.						
Powierzchnia wypełnienia [m ²]	Czas kontaktu ścieków z wypełnieniem z wypełnieniem [dni]					
	2	3	7	9	10	13
0,005	-8,1%	-84,1%	-99,4%	-99,2%	-99,2%	-99,1%
0,015	-23,4%	-99,4%	-99,6%	-99,2%	-99,1%	-99,1%
0,025	-73,9%	-99,6%	-99,7%	-99,3%	-99,2%	-99,1%

Nad ściekami będącymi w kontakcie z korodującym wypełnieniem stalowym o powierzchni 0,005 m² redukcję wartości stężenia zapachowego, istotną statystycznie (Tab. 18), odnotowano dopiero w trzecim dniu kontaktu wypełnienia ze ściekami 84%. Maksymalnie uzyskano zmniejszenie stężenia zapachowego o 99% w siódmym dniu kontaktu. Gdy powierzchnia wynosiła 0,015 m², wartość stężenia zapachowego zmalała o 23%, w początkowej fazie doświadczenia (już w drugim dniu) do prawie 100% i była istotna statystycznie (Tab. 18). W przypadku wypełnienia o powierzchni kontaktu 0,025 m² zmiany były jeszcze większe i wahały się od 74% do prawie 100% (Tab. 15), osiągając najniższy poziom rzędu 40 ouE/m³ (Rys. 13). Zmiany te były istotne statystycznie z prawdopodobieństwem popełnienia błędu niższym niż 0,005 (Tab. 18).

W przypadku średniego stężenia zapachowego gazów pobranych z nad ścieków wysokoobciążonych, nie odnotowano istotnych statystycznie różnic pomiędzy gazami pochodzącymi z nad ścieków będących w kontakcie z wypełnieniem o powierzchni 0,005 m² i 0,015 m² od dziewiątego dnia trwania doświadczenia, pomiędzy gazami pochodzącymi z nad ścieków będących w kontakcie z wypełnieniem o powierzchni 0,005 m² i 0,025 m² od dziesiątego dnia. A pomiędzy wypełnieniami o powierzchni 0,015 m² i 0,025 m² istotne różnice zaobserwowano w początkowej fazie eksperymentu - do dziewiątego dnia jego przebiegu (Tab. 18). Wartość stężenia zapachowego nad lustrem ścieków malała wraz ze wzrostem czasu kontaktu i powierzchni korodującego wypełnienia podobnie jak w przypadku ścieków niskoobciążonych (Rys. 12, Rys. 13). Pomimo znacznej różnicy w początkowym stężeniu zapachowym w gazach z nad ścieków nisko- i wysokoobciążonych na końcowym etapie eksperymentu uzyskiwano stężenia zapachowe na podobnym poziomie. Ograniczanie uciążliwości

zapachowej wymaga więc doboru odpowiedniego czasu kontaktu i powierzchni korodującego wypełnienia, w zależności od rodzaju ścieków.

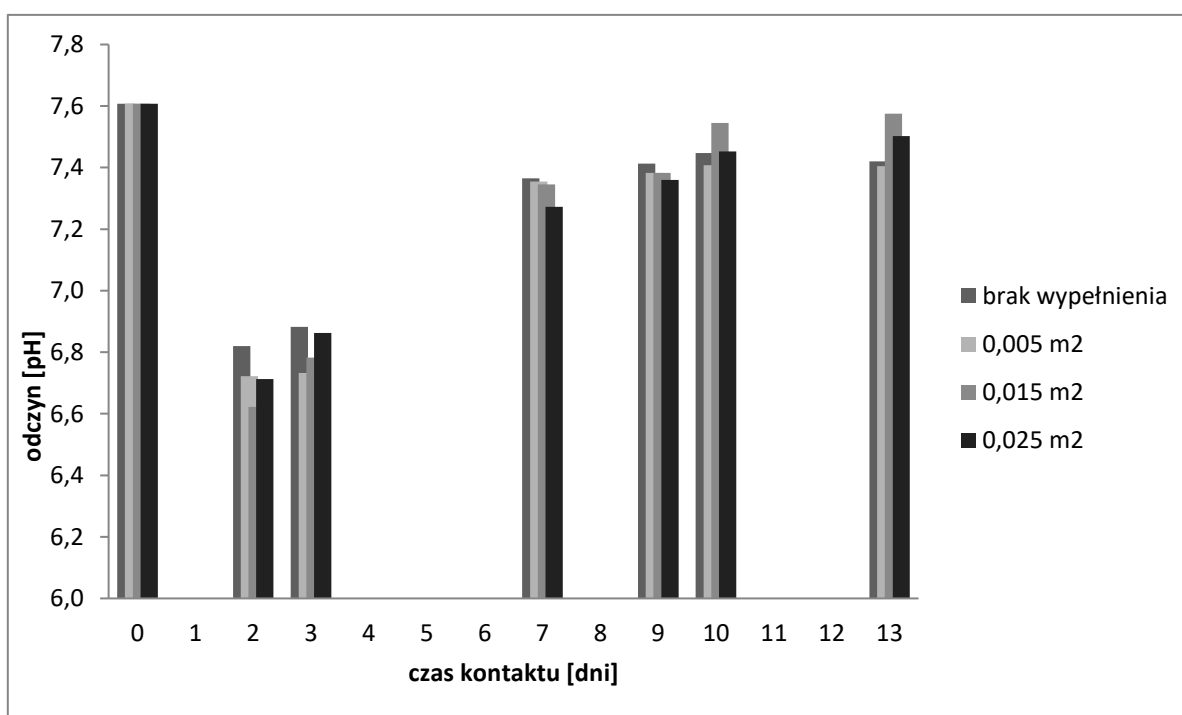
W przypadku ścieków wysokoobciążonych prowadzono również pomiary wartości odczynu i potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (Rys. 14, Rys. 15).



Rys. 14. Zmiany wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego ścieków wysokoobciążonych sporządzonych na bazie mleka w proszku.

Zaobserwowano, iż następował wzrost wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego wraz ze wzrostem powierzchni kontaktu korodujących elementów stalowych, jak również wraz z upływem czasu kontaktu (Rys. 14, Tab. 19). Zmiany istotne statystycznie obserwowano zawsze podczas porównywania efektów pomiędzy ściekami pozbawionymi kontaktu z wypełnieniem stalowym a ściekami, które kontaktowały się z takim wypełnieniem. W większości wypadków różnice były istotne statystycznie również podczas porównywania wartości potencjału pomiędzy ściekami kontaktującymi się z różną powierzchnią wypełnienia (Tab. 19). Najniższą wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego odnotowano na początku doświadczenia i wynosiła ona -345 mV (Rys. 14). Najwyższą wartość odnotowano w ostatni dzień prowadzenia doświadczenia dla ścieków będących w kontakcie

z korodującym wypełnieniem stalowym o powierzchni $0,025 \text{ m}^2$ (-220 mV) (Rys. 14). Kontakt ścieków z korodującym wypełnieniem stalowym powodował wzrost potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, choć nie udało się osiągnąć dodatniej wartości potencjału warunki sprzyjające powstawaniu odorów zostały zaburzone. Natomiast zmiany odczynu ścieków nie były już tak znaczące (Rys. 15). Różnice wartości pH pomiędzy poszczególnymi stanowiskami różniącymi się powierzchnią wypełnienia nie zawsze były istotne statystycznie (Tab. 20). pH ścieków, w zależności od czasu przetrzymywania, kształtowało się w zakresie $6,6 \div 7,6$, a różnica pomiędzy ściekami (brak wypełnienia; $0,005 \text{ m}^2$; $0,015 \text{ m}^2$; $0,025 \text{ m}^2$) w każdym kolejnym dniu nie przekraczała $0,2$.



Rys. 15. Zmiany odczynu ścieków wysokoobciążonych sporządzonych na bazie mleka w proszku.

Podczas trwania eksperymentu ścieki charakteryzowały się dość stabilnym pH, a dodatek korodującego wypełnienia stalowego w niewielkim zakresie zmieniał jego wartość.

Wykorzystując wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego i pH ścieków oraz dostępne w literaturze wykresy Pourbaix, można określić nie tylko korozyjność takiego środowiska (wykres Pourbaix (1966) dla żelaza) ale również formy

występowania innych pierwiastków np. związków siarki (wykresy Pourbaix (1966) dla siarki) charakteryzujących się często niskim progiem wyczuwalności węchowej. Wzrostowi wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (od -345 mV do -220 mV), przy stabilnym na poziomie 6,6 – 7,6 pH, sprzyjać powinno powstawanie siarczków i wodorosiarczków żelaza, a więc ograniczona zostanie emisja związków siarki do powietrza nad ściekami. Bliżej zagadnienie omówiono w dalszej części.

4.2. DEZODORYZACJA GAZÓW

Analizując zjawiska zachodzące podczas procesu roztwarzania metali spostrzeżono możliwość wykorzystania ich również w dezodoryzacji gazów odlotowych. Ponieważ dezodoryzacja z wykorzystaniem procesów adsorpcji należy do metod najchętniej stosowanych, badania rozpoczęto od adsorpcji. Przeanalizowano wpływ dwóch grup gazów. Gazy zawierające związki złowne pochodzenia hodowlanego oraz gazy zawierające związki złowne pochodzące z oczyszczalni ścieków. W przypadku gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków przeprowadzono dodatkowo badania z wykorzystaniem procesów absorpcji, jako metody, która w praktyce dość często stosowana jest do tego typu gazów. Obie metody sorpcyjne wzbogacono o procesy korozyjne.

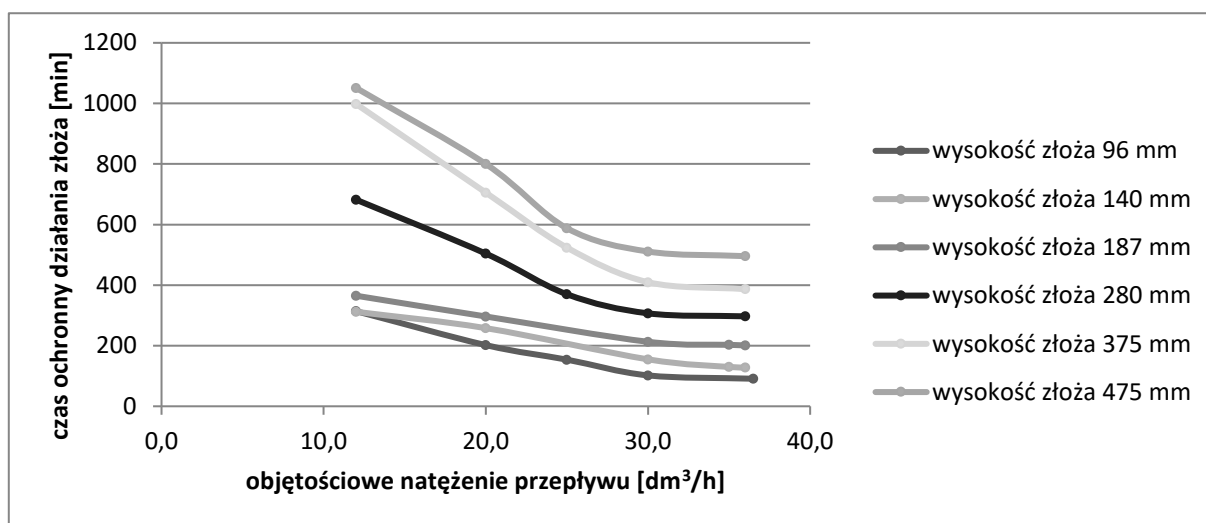
4.2.1. DEZODORYZACJA GAZÓW POCHODZENIA HODOWLANEGO

W przypadku gazów pochodzenia hodowlanego przeprowadzono badania, wykorzystując powszechnie stosowane procesy adsorpcji na złożu stałym. Metodę rozszerzono, wprowadzając do złoża sorpcyjnego warstwę korodującego wypełnienia stalowego.

Adsorbery

Do procesów dezodoryzacji przebiegających z wykorzystaniem adsorpcji zastosowano dwa rodzaje materiału sorpcyjnego: węgiel aktywny (Tab. 10) i materiał organiczny (Tab. 11). Gazy złowne pochodziły z hodowli trzody chlewnej. W pierwszym etapie zweryfikowano efektywność dezodoryzacji na węglu aktywnym. W tym celu badania prowadzono na adsorberach nr 5, 9, 10, 14, 15 i 16 (Tab. 8). Zastosowano różne wysokości złoża adsorpcyjnego (96 mm ÷ 475 mm)

i oczyszczano gazy przy różnych wartościach objętościowego natężenia przepływu ($12,0 \text{ dm}^3/\text{h} \div 36,0 \text{ dm}^3/\text{h}$). Za każdym razem efektywność dezodoryzacji zbliżała się do 100%. W gazach zebranych po przejściu przez adsorber (w początkowej fazie doświadczenia - przez okres od 91 do 1051 minut (Rys. 16), w zależności od zastosowanej wysokości złoża) „włazeni oceniający” nie odczuwali zapachu. Dlatego badania oparto o czas ochronny działania złoża - czas pracy adsorbera, w którym zapewniona jest 95% efektywność adsorpcji.



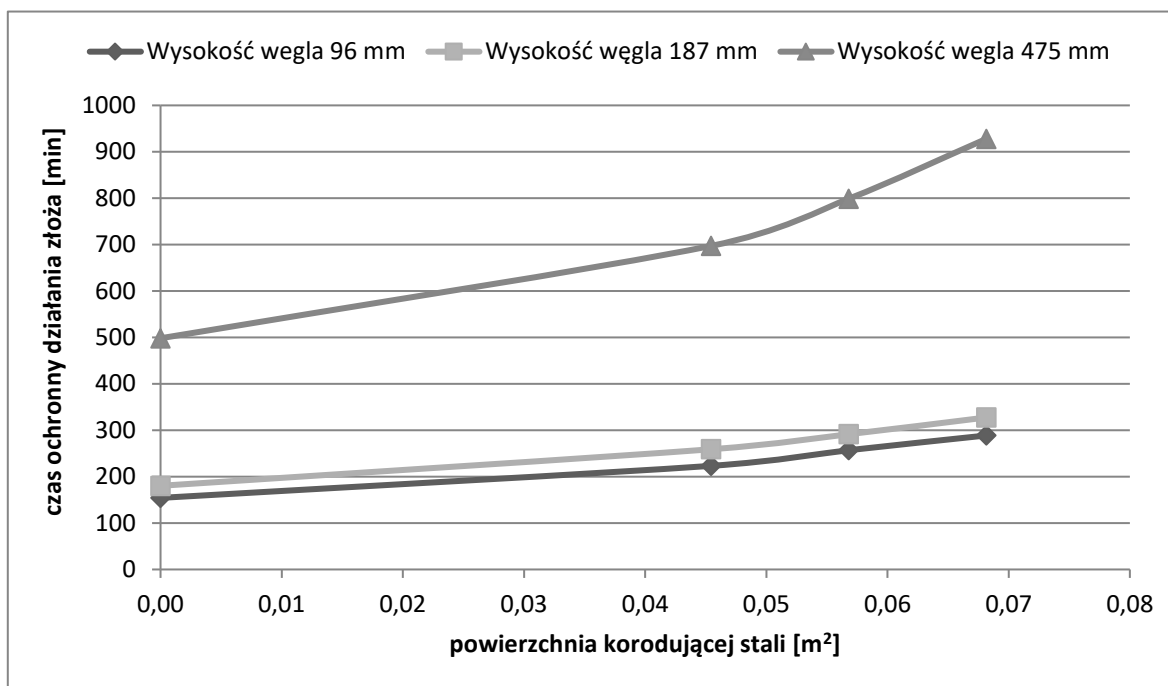
Rys. 16. Czas ochronny działania węgla aktywnego impregnowanego KOH podczas dezodoryzacji gazów złowonnych ($1625 \div 2543 \text{ ou}_E/\text{m}^3$) przy różnej wysokości złoża.

Tak jak się spodziewano, czas ochronny działania złoża zależny był od wysokości złoża (węgla aktywnego) w adsorberze. Odnotowano istotne statystycznie różnice pomiędzy wszystkimi zastosowanymi wysokościami złoża poza dezodoryzacją prowadzoną przy najniższym objętościowym natężeniu przepływu ($12,0 \text{ dm}^3/\text{h}$), gdzie nie zauważono istotnych różnic dla wypełnienia o wysokości 96 i 140 mm (Tab. 21).

Do dalszych badań wybrano objętościowe natężenie przepływu rzędu $25,0 \text{ dm}^3/\text{h}$. Zastosowano adsorbery nr 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 16, 17, 18, 19 (Tab. 8). Wybrano trzy wysokości złoża wynoszące 96 mm; 187 mm i 475 mm. Zapewniło to od 17 s do 82 s kontaktu oczyszczanego gazu z węglem aktywnym.

Celem dalszych badań była analiza wpływu dodatkowej warstwy wypełnienia. Zastosowano korodujące elementy stalowe o różnej powierzchni

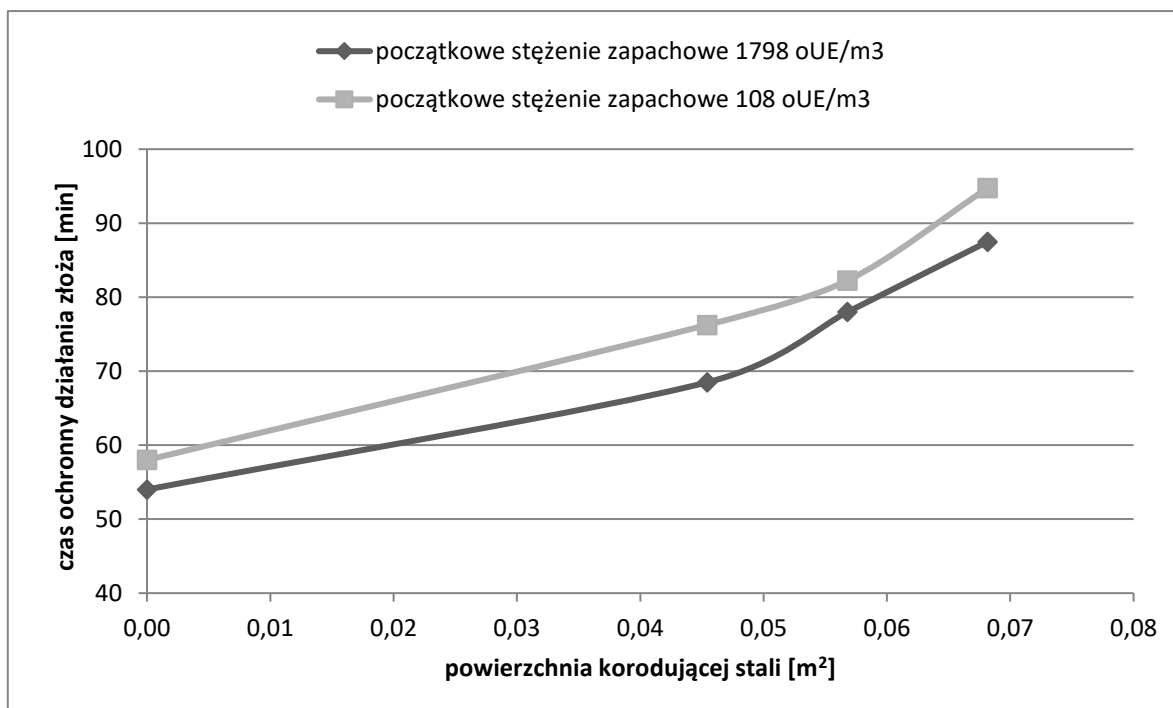
kontaktu. Wraz ze wzrostem powierzchni korodujących elementów stalowych, zwiększał się czas ochronny działania złoża (Rys. 17).



Rys. 17. Czas ochronny działania węgla aktywnego impregnowanego KOH wzbogaconego warstwą korodującej stali podczas dezodoryzacji gazów złowonnych o przepływie 25,0 dm³/h (1648 ÷ 2047 ou_E/m³) przy różnej wysokości węgla aktywnego.

Dodatek warstwy korodującej stali o niewielkiej powierzchni (od 0,15% do 1,05% powierzchni węgla) wynoszącej 0,045 m² - 0,068 m² pozwolił zwiększyć czas ochronny działania złoża w sposób istotny statystycznie (Tab. 22). Odnotowano wzrost czasu o 40% ÷ 88% w stosunku do czasu ochronnego działania złoża bez korodującej stali.

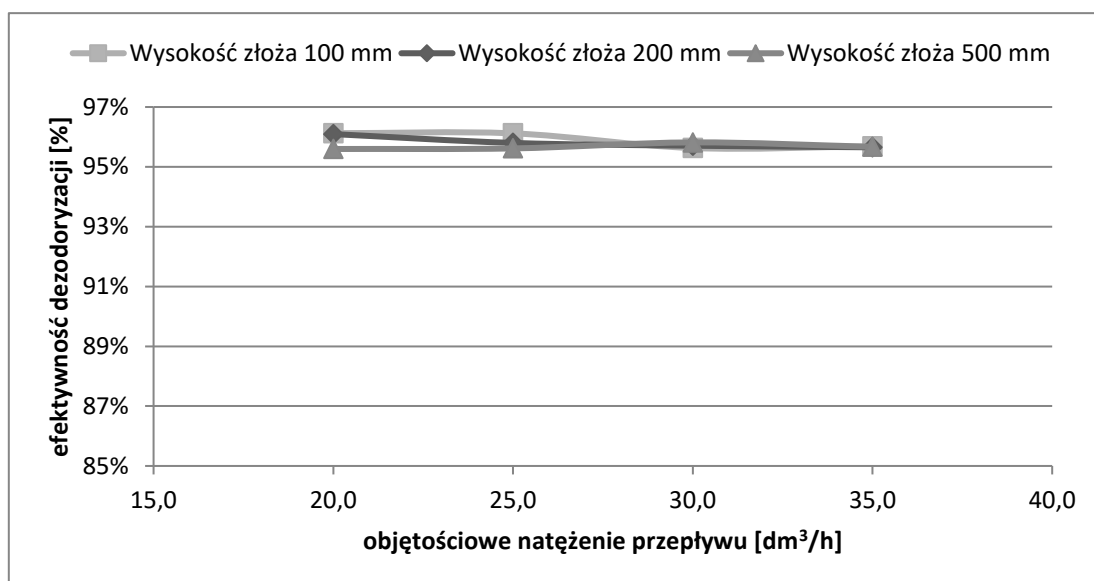
Aby zapewnić warunki zbliżone do zalecanych przez producenta węgla aktywnego badania powtórzono również przy wysokości węgla aktywnego wynoszącej 35 mm i objętościowego natężenia przepływu 36,0 dm³/h (adsorbery nr 1 ÷ 4 Tab. 8). Przeprowadzono badania przy użyciu gazów złowonnych o wysokim (1798 ou_E/dm³) i niskim (108 ou_E/dm³) stężeniu początkowym (Rys. 18).



Rys. 18. Czas ochronny działania węgla aktywnego impregnowanego KOH wysokości 35 mm wzbogaconego warstwą korodującej stali, podczas dezodoryzacji gazów złowonnych pochodzących z hodowli o przepływie $36,0 \text{ dm}^3/\text{h}$ ($108 \div 1798 \text{ ouE}/\text{m}^3$).

Pomimo znacznego wzrostu procentowego udziału stali w wypełnieniu czas ochronny działania złoża wydłużył się w tym wypadku jedynie o 28% (przy powierzchni korodującej stali wynoszącej $0,045 \text{ m}^2$ i początkowym stężeniu zapachowym $1798 \text{ ouE}/\text{dm}^3$) do 64% (przy powierzchni korodującej stali wynoszącej $0,068 \text{ m}^2$ i początkowym stężeniu zapachowym $108 \text{ ouE}/\text{dm}^3$). Wzrost czasu ochronnego działania złoża również był istotny statystycznie (Tab. 23).

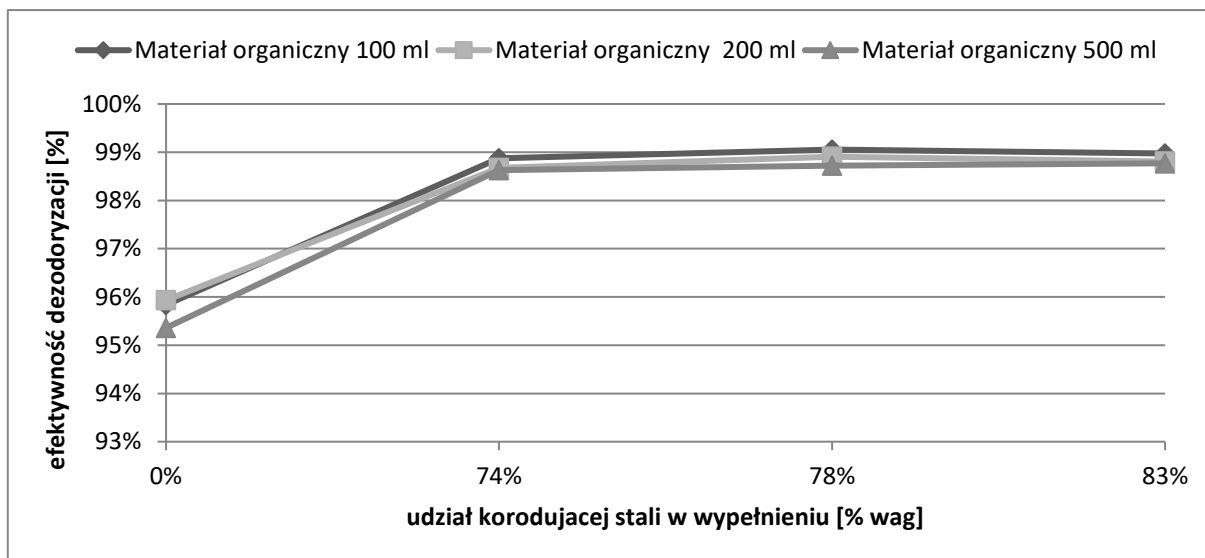
Podobnie jak w przypadku węgla aktywnego, prace z materiałem organicznym rozpoczęto od weryfikacji jego efektywności dezodoryzacji. Przeanalizowano efektywność dezodoryzacji gazów złowonnych pochodzących z hodowli dla trzech wysokości złoża: 100 mm, 200 mm, 500 mm. (adsorbery nr 24, 28; 32) (Tab. 9). Dezodoryzacji poddawano gazy o stężeniu $1975 \div 2445 \text{ ouE}/\text{dm}^3$. Średnio efektywność dezodoryzacji wynosiła 96% (Rys. 19).



Rys. 19. Efektywność dezodoryzacji gazów złownych (1975 ÷ 2445 ou_E/m³) z użyciem materiału organicznego przy różnej wysokości złoża.

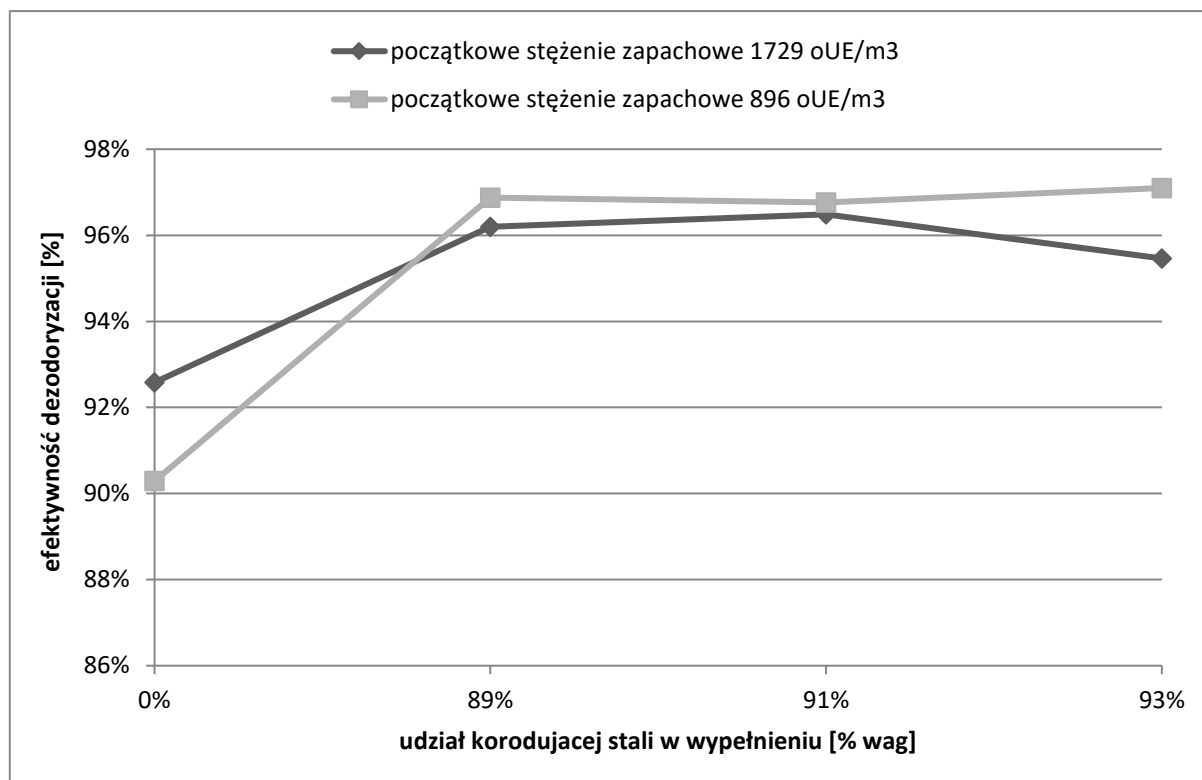
Analiza statystyczna wykazała brak różnic wynikających z wysokości zastosowanych złoży (Tab. 24). Do dalszych badań wybrano objętościowe natężenie przepływu rzędu 25,0 dm³/h. Zastosowano adsorbery nr 24 ÷ 35 (Tab. 9). Badania przeprowadzono na trzech wysokościach złoża (100 mm; 200 mm i 500 mm). Zapewniło to od 17 s do 86 s kontaktu oczyszczanego gazu z węglem aktywnym.

Celem tych badań była analiza wpływu dodatkowej warstwy wypełnienia. Zastosowano korodujące elementy stalowe o różnej powierzchni kontaktu. Istotne statystycznie różnice efektywności dezodoryzacji występują jedynie pomiędzy wypełnieniem bez korodującej stali a wypełnieniami z korodującą stalą i w jednostkowym przypadku pomiędzy wypełnieniem organicznym o wysokości 200 mm zawierającym stal o powierzchni kontaktu 0,045 m² i 0,057 m² (Rys. 20; Tab. 25). W pozostałych przypadkach dla zastosowanych powierzchni nie zaobserwowano wpływu wzrostu powierzchni korodującego wypełnienia na wzrost efektywności dezodoryzacji. W wyniku tego doświadczenia nasuwa się więc kolejny temat badawczy warty rozpatrzenia, choć zapewne wyniki poszukiwań minimalnej powierzchni dodatkowego wypełnienia (korodującej stali), zapewniającej oczekiwany efekt dezodoryzacji będą ściśle zależały od rodzaju gazu poddawanego dezodoryzacji. Niewątpliwie w przypadku zastosowanych gazów pochodzących z hodowli trzody chlewnej, wprowadzenie korodującego wypełnienia stalowego do adsorbera zwiększa efektywność procesu.



Rys. 20. Efektywność dezodoryzacji gazów o stężeniu zapachowym $1950 \div 2246 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ na złożu organicznym z warstwą korodującego wypełnienia stalowego po jednej godzinie prowadzenia procesu.

Efektywność dezodoryzacji wzrosła z 95% ÷ 96% (podczas dezodoryzacji na złożu bez korodującej stali) do 99%, gdy złożo adsorpcyjne wzbogacono warstwą korodującej stali (Rys. 20). Podobnie jak w przypadku badań dotyczących węgla aktywnego, badania przeprowadzono również przy wysokości materiału organicznego wynoszącego 35 mm i objętościowym natężeniu przepływu $36,0 \text{ dm}^3/\text{h}$ (adsorbery nr 20 ÷ 23 Tab. 9). Przeprowadzono badania przy użyciu gazów złowonnych o wysokim ($1729 \text{ ou}_E/\text{dm}^3$) i niskim ($896 \text{ ou}_E/\text{dm}^3$) początkowym stężeniu zapachowym. Również w tym przypadku nie zaobserwowano istotnych statystycznie różnic wynikających z zastosowania różnych powierzchni korodującej stali. Istotne statystycznie różnice w efektywności dezodoryzacji zaobserwowano jedynie przy porównaniu efektywności dla dezodoryzacji na samym materiale organicznym i na materiale organicznym wzbogaconym o warstwę korodującego wypełnienia stalowego (Tab. 26). Co wykazuje, iż korodujące wypełnienie stalowe spełnia swoje zadanie, przyczyniając się do zmniejszenia stężenia zapachowego w gazach opuszczających taki adsorber.



Rys. 21. Efektywność dezodoryzacji gazów złowonnych o przepływie 36,0 dm³/h (1729 i 896 ouE/m³) na złożu organicznym o wysokości 35 mm z warstwą korodującego wypełnienia stalowego, po jednej godzinie prowadzenia procesu.

Efektywność dezodoryzacji samego materiału organicznego wynosiła w przypadku początkowego stężenia zapachowego 1729 ouE/dm³ - 93%, a dla 896 ouE/dm³ - 90%. Zastosowanie dodatkowego wypełnienia stalowego spowodowało wzrost efektywności odpowiednio dla stężenia początkowego 1729 ouE/dm³ o 2 ÷ 3%, a w przypadku 896 ouE/dm³ o 7% (Rys. 21).

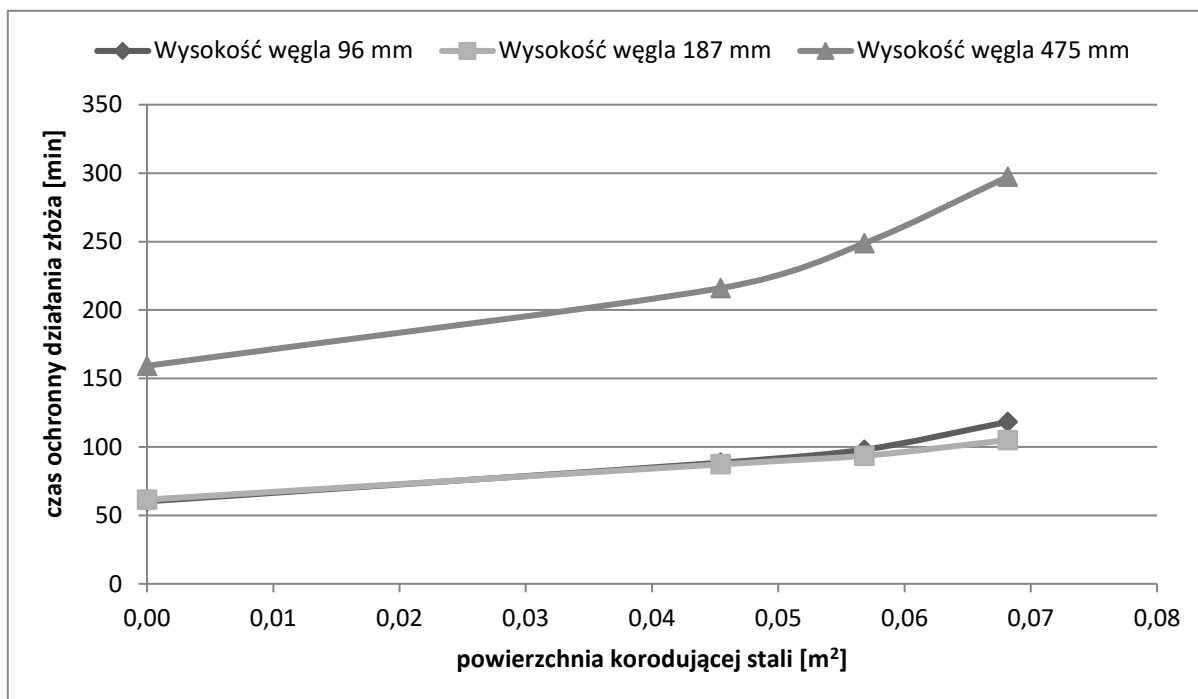
4.2.2. DEZODORYZACJA GAZÓW POCHODZĄCYCH Z OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW

Natomiast w procesach dezodoryzacji gazów pochodzących z obiektów gospodarki komunalnej często stosuje się zarówno adsorbery, jak i absorbery (czasami nazywane płuczkami). W ramach niniejszej pracy również te metody uzupełniono, wprowadzając do procesu oczyszczania gazów elementy korodującego wypełnienia stalowego.

Adsorbery

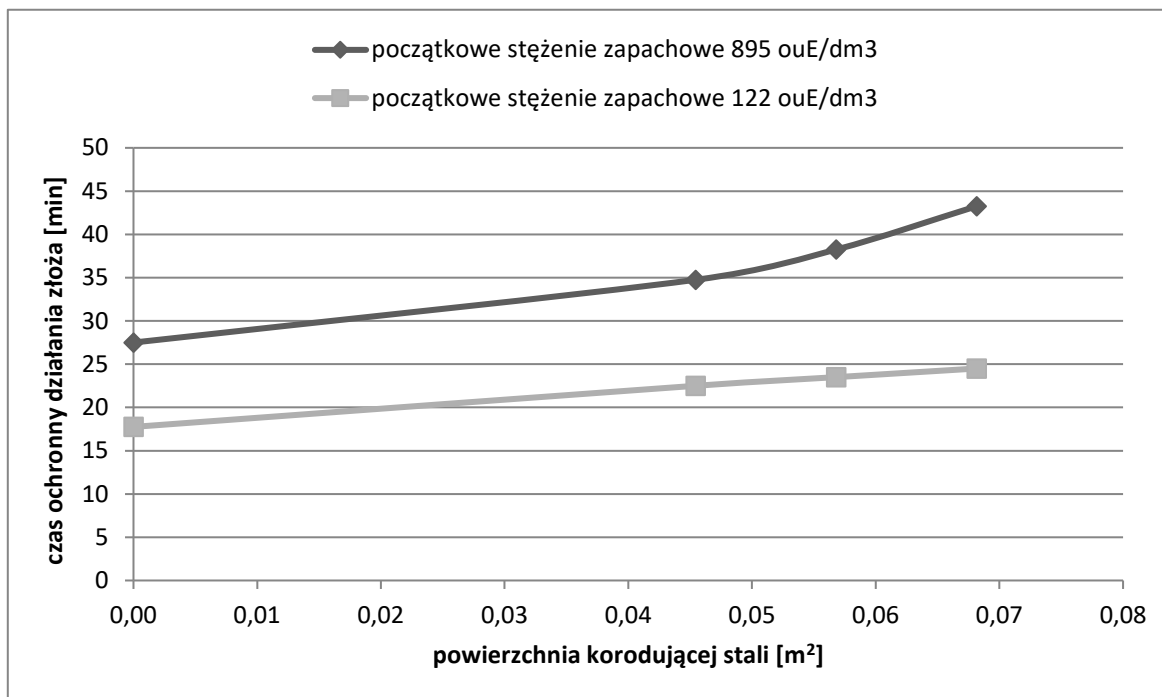
W pierwszej kolejności przeprowadzono dezodoryzację gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków z wykorzystaniem procesów adsorpcji na adsorberach z węglem aktywnym jako wypełnieniem bazowym (Rys. 9). Zastosowano adsorbery nr 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 16, 17, 18, 19 (Tab. 8). Do dezodoryzacji zastosowano węgiel aktywny impregnowany KOH (Tab. 10). Podobnie, jak w przypadku dezodoryzacji gazów pochodzących z hodowli materiał sorpcyjny wzbogacono warstwą korodującej stali (Tab. 12).

Na początku zastosowano węgiel aktywny o wysokości złoża 96 mm, 187 mm i 475 mm. Przy przepływie 25,0 dm³/h zapewniało to odpowiednio 17 s, 32 s i 82 s kontaktu gazu z węglem aktywnym. Analizę prowadzono dla wypełnienia bez warstwy korodującej stali (próby kontrolne) oraz z warstwą korodującego wypełnienia stalowego o powierzchni 0,045 m², 0,057 m², 0,068 m². Powierzchnia korodujących elementów stalowych stanowiła od 0,15% do 1,00% powierzchni zastosowanego węgla aktywnego. W początkowym okresie (60 min) efektywność dezodoryzacji wynosiła praktycznie 100% na wszystkich rodzajach wypełnień. Nieznaczne zwiększenie powierzchni właściwej wypełnienia (od 0,015% do 1,00%) na skutek wprowadzenia do adsorbera korodującej stali spowodowało, iż czas ochronny działania złoża kształtował się już na poziomie od 89 do 297 min (Rys. 22). W wyniku dezodoryzacji z dodatkową warstwą korodującego wypełnienia stalowego uzyskano wzrost czasu ochronnego działania złoża od 36% do 96%, w porównaniu z gazami oczyszczanymi na samym węglu aktywnym. Zaobserwowane różnice czasu ochronnego działania złoża pomiędzy wszystkimi zastosowanymi wypełnieniami były istotne statystycznie (Tab. 27).



Rys. 22. Czas ochronny działania węgla aktywnego impregnowanego KOH wzbogaconego warstwą korodującej stali, podczas dezodoryzacji gazów złowonnych o przepływie 25,0 dm³/h pochodzących z oczyszczalni ścieków (534 ÷ 980 ou_E/m³) przy różnej wysokości węgla aktywnego.

Podobnie jak w przypadku gazów hodowlanych, przeprowadzono również doświadczenie przy parametrach zalecanych przez producenta, gdy czas kontaktu gazów ze złożem wynosił ok. 4 s (adsorbery nr 1 ÷ 4 Tab. 8). Badania przeprowadzono przy użyciu gazów złowonnych o wysokim (895 ou_E/dm³) i niskim (122 ou_E/dm³) początkowym stężeniu zapachowym (Rys. 23).



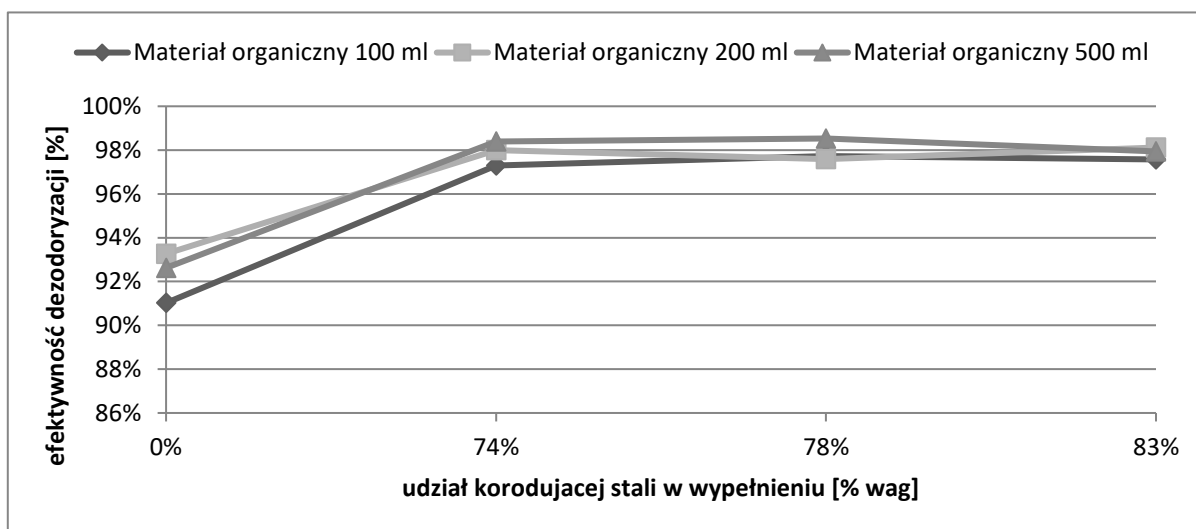
Rys. 23. Czas ochronny działania węgla aktywnego impregnowanego KOH o wysokości 35 mm wzbogaconego warstwą korodującej stali, podczas dezodoryzacji gazów złonowych o przepływie 36,0 dm³/h pochodzących z oczyszczalni ścieków (122 ÷ 895 ouE/m³) przy różnej wysokości węgla aktywnego.

Zależnie od początkowego stężenia zapachowego, czas ochronny działania złoża wydłużył się o 26% do 37% - przy wysokim początkowym stężeniu zapachowym (895 ouE/dm³) oraz o 27% ÷ 38% - przy niskim początkowym stężeniu zapachowym (122 ouE/dm³). W przypadku gazów o niskim stężeniu zapachowym, wzrost czasu ochronnego działania złoża był istotny statystycznie jedynie pomiędzy gazami oczyszczanymi na samym węglu aktywnym i na węglu aktywnym z korodującym wypełnieniem stalowym. Nie odnotowano istotnych statystycznie różnic, gdy zwiększano zawartość korodującego wypełnienia stalowego (od 1,97% do 2,92% powierzchni wypełnienia stalowego przypadającej na powierzchnię węgla aktywnego) (Tab. 28). W przypadku gazów o początkowym wysokim (895 ouE/dm³) stężeniu zapachowym nie odnotowano różnicy istotnej statystycznie jedynie pomiędzy czasem ochronnym działania złoża zawierającego 1,90% (0,045 m²) i 2,45% (0,057 m²) korodującej stali w wypełnieniu (Tab. 28).

Podobnie jak w przypadku gazów hodowlanych, przeprowadzono badania dezodoryzacji gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków na sorbencie organicznym dedykowanym do biofiltrów (JIDT - BIO firmy BioDrain Sp. z o. o. - Tab. 11). Procedura badawcza przebiegała analogicznie jak dla węgla aktywnego. Do badań zastosowano adsorbery nr 24 ÷ 35 (Tab. 9). W tym przypadku również materiał adsorpcyjny wzbogacono warstwą korodującej stali (Tab. 13). Przeanalizowano efektywność dezodoryzacji gazów złoonych o stężeniu zapachowym $789 \div 1116 \text{ ouE/dm}^3$ dla trzech wysokości złoża: 100 mm, 200 mm, 500 mm (adsorbery nr 24 ÷ 35) (Tab. 9). Czas kontaktu gazu z materiałem organicznym (przy przepływie $25,0 \text{ dm}^3/\text{h}$) wynosił od 17 s do 86 s (w zależności od wysokości złoża).

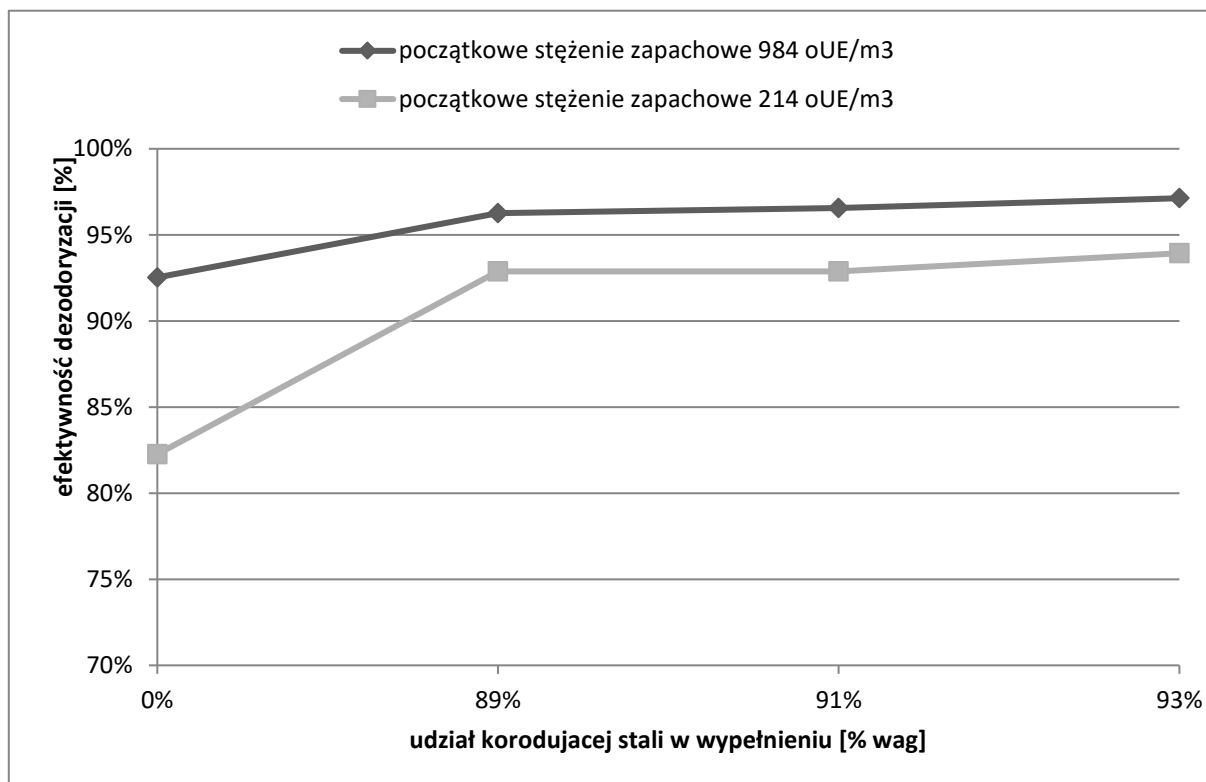
Średnio efektywność dezodoryzacji wahała się od 91% do 93% dla gazów oczyszczanych jedynie na materiale organicznym i od 97% do 98% - gdy dodatkowo zastosowano warstwę korodującego wypełnienia stalowego (Rys. 24).

Istotnie statystycznie różnice efektywności dezodoryzacji występują jedynie pomiędzy wypełnieniem bez korodującej stali a wypełnieniami z korodującą stalą. Nie zaobserwowano wpływu wzrostu powierzchni korodującego wypełnienia na zmiany efektywności dezodoryzacji (Tab. 29; Rys. 24).



Rys. 24. Efektywność dezodoryzacji gazów o stężeniu zapachowym $789 \div 1116 \text{ ouE/m}^3$ na złożu organicznym z warstwą korodującego wypełnienia stalowego po jednej godzinie prowadzenia procesu.

Badania przeprowadzono również przy wysokości materiału organicznego wynoszącego 35 mm i objętościowym natężeniu przepływu $36,0 \text{ dm}^3/\text{h}$ (adsorbery nr 20 ÷ 23 Tab. 9), przy użyciu gazów złoonych o wyższym ($984 \text{ ouE}/\text{dm}^3$) i niższym ($214 \text{ ouE}/\text{dm}^3$) początkowym stężeniu zapachowym.



Rys. 25. Efektywność dezodoryzacji gazów złoonych o przepływie $36,0 \text{ dm}^3/\text{h}$ (984 i $214 \text{ ouE}/\text{m}^3$) na złożu organicznym o wysokości 35 mm z warstwą korodującego wypełnienia stalowego, po jednej godzinie prowadzenia procesu.

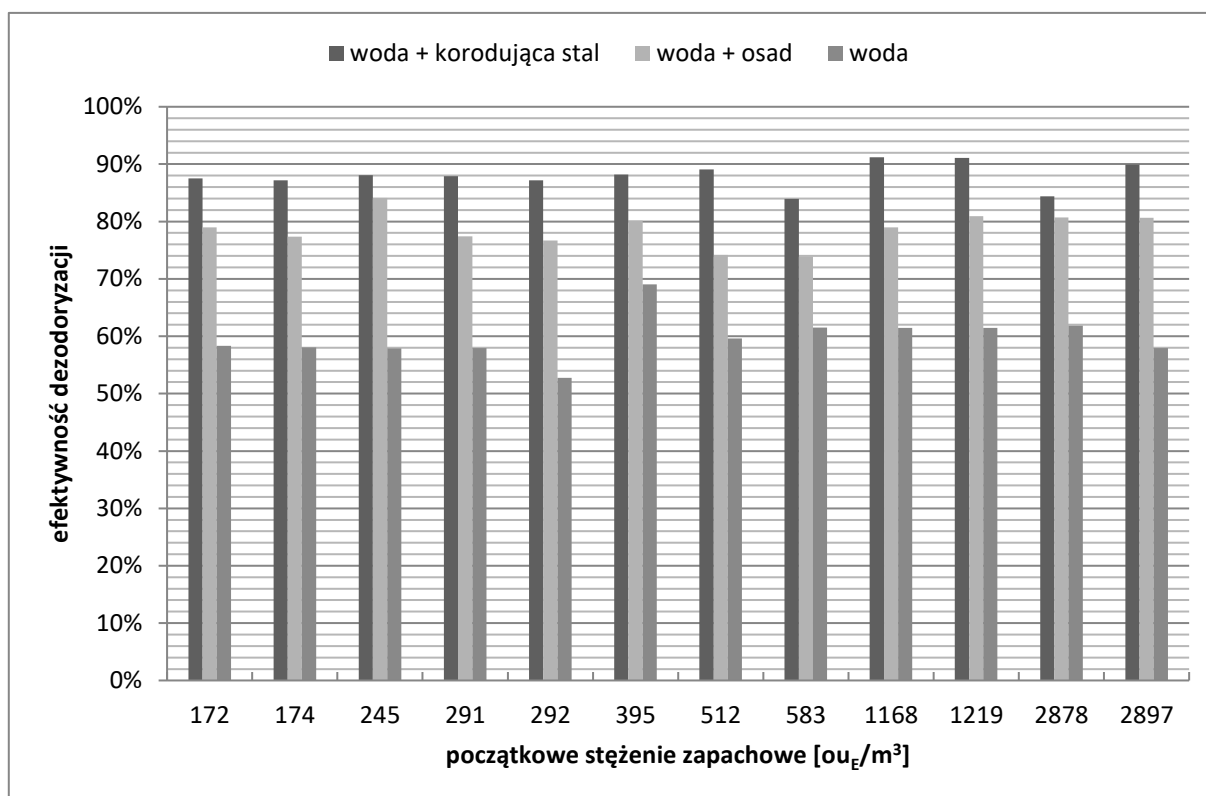
Również w tym przypadku nie zaobserwowano istotnych statystycznie różnic wynikających z zastosowania różnych powierzchni korodującej stali. Istotne statystycznie różnice w efektywności dezodoryzacji zaobserwowano jedynie przy porównaniu efektywności dla dezodoryzacji na samym materiale organicznym i na materiale organicznym wzbogaconym o warstwę korodującego wypełnienia stalowego (Tab. 30, Rys. 25). Efektywność dezodoryzacji dla stężenia początkowego $984 \text{ ouE}/\text{dm}^3$ na adsorberze bez dodatkowego wypełnienia stalowego wynosiła - 93%, a dla $214 \text{ ouE}/\text{dm}^3$ - 82%. Natomiast wprowadzenie do adsorbera dodatkowej warstwy wypełnienia stalowego spowodowało wzrost

efektywności odpowiednio dla stężenia początkowego 984 ou_E/dm³ do wartości 96% ÷ 97%, a dla 214 ou_E/dm³ do 93% ÷ 94% (Rys. 25).

Absorbery

W II etapie badań oprócz procesów adsorpcji przeprowadzono weryfikację możliwości zastosowania korozji w procesach absorpcji, podczas dezodoryzacji gazów złowonnych. Podczas badań, materiałem badawczym były gazy zawierające związki złowonne pochodzące z oczyszczalni ścieków. Proces dezodoryzacji prowadzono przy objętościowym natężeniu przepływu wynoszącym 375,5 dm³/h (prędkość przepływu 1,47 cm/s). Podczas badań zastosowano trzy rodzaje absorberów wodnych. Absorber zawierający jedynie wodę wodociągową (próba kontrolna), absorber zawierający wodę wodociągową z korodującym wypełnieniem stalowym oraz absorber zawierający wodę wodociągową z zawieszonym osadem pochodzącym z procesów korozji stali. Analizowano próby zawierające od 172 ou_E/m³ do 2897 ou_E/m³.

Oczyszczanie gazu w absorberach wodnych z korodującym wypełnieniem stalowym pozwoliło zmniejszyć stężenie zapachowe średnio o 88% (Rys. 26). Najniższe odnotowane stężenie wynosiło 22 ou_E/m³ (przy stężeniu początkowym 174 i 172 ou_E/m³), a najwyższe 450 ou_E/m³ (przy stężeniu początkowym 2878 ou_E/m³).

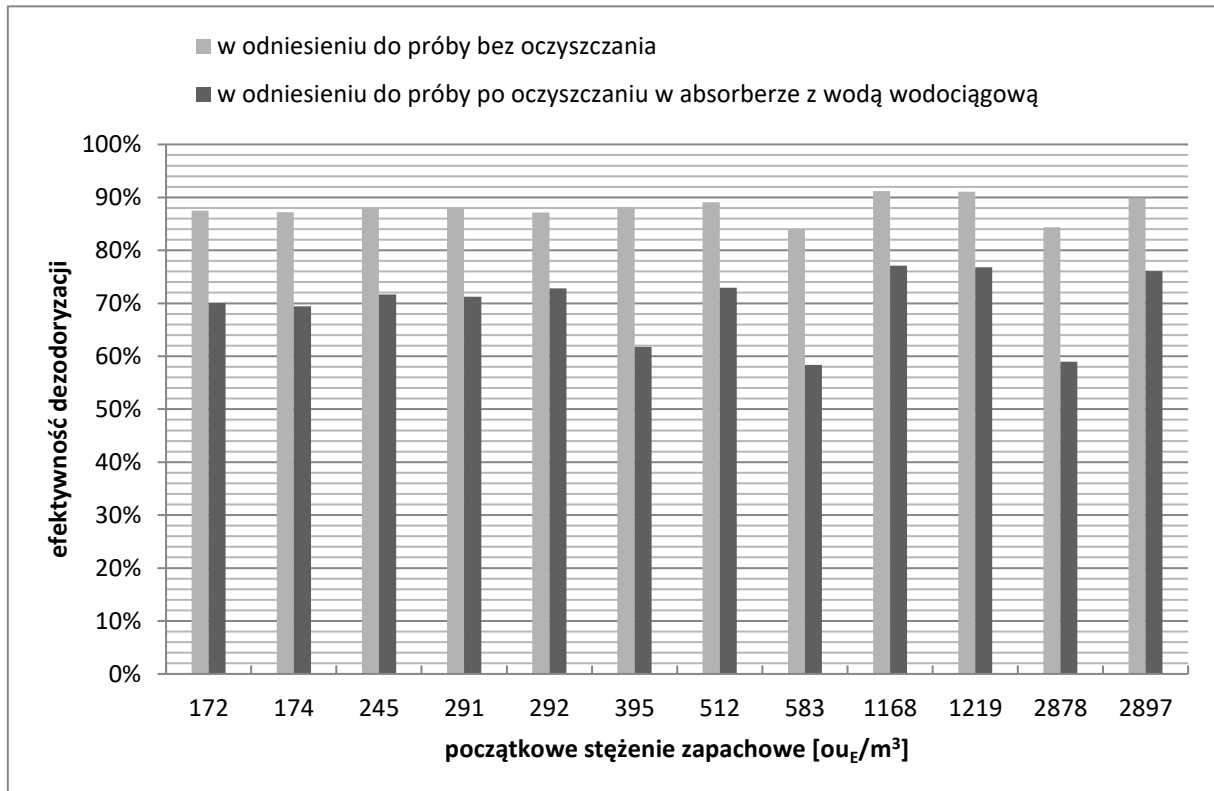


Rys. 26. Efektywność dezodoryzacji w trzech rodzajach absorberów wodnych.

Zastosowanie absorberów wodnych zawierających korodujące wypełnienie stalowe pozwoliło na osiągnięcie maksymalnie 91% redukcji stężenia zapachowego w analizowanych próbach (w porównaniu z gazami surowymi). Część substancji złoonych usuwana jest na skutek absorpcji w samej wodzie (Rys. 27, Rys. 26). Aby wyeliminować wpływ oddziaływania samej wody, porównano wyniki redukcji stężenia zapachowego z wynikami redukcji stężenia zapachowego w odniesieniu do absorberów zawierających samą wodę wodociągową (Rys. 27, Rys. 26). Redukcja stężenia w absorberach wodnych sięgała średnio jedynie do poziomu 60% wartości początkowej (gazy surowe). We wszystkich przypadkach odnotowano istotne statystyczne różnice ($p < 0,05$) pomiędzy stężeniami zapachowymi w próbach oczyszczanych w absorberach z samą wodą i z wodą zawierającą korodujące wypełnienie stalowe oraz pomiędzy próbami gazu surowego i gazu poddanego procesowi dezodoryzacji (Tab. 31).

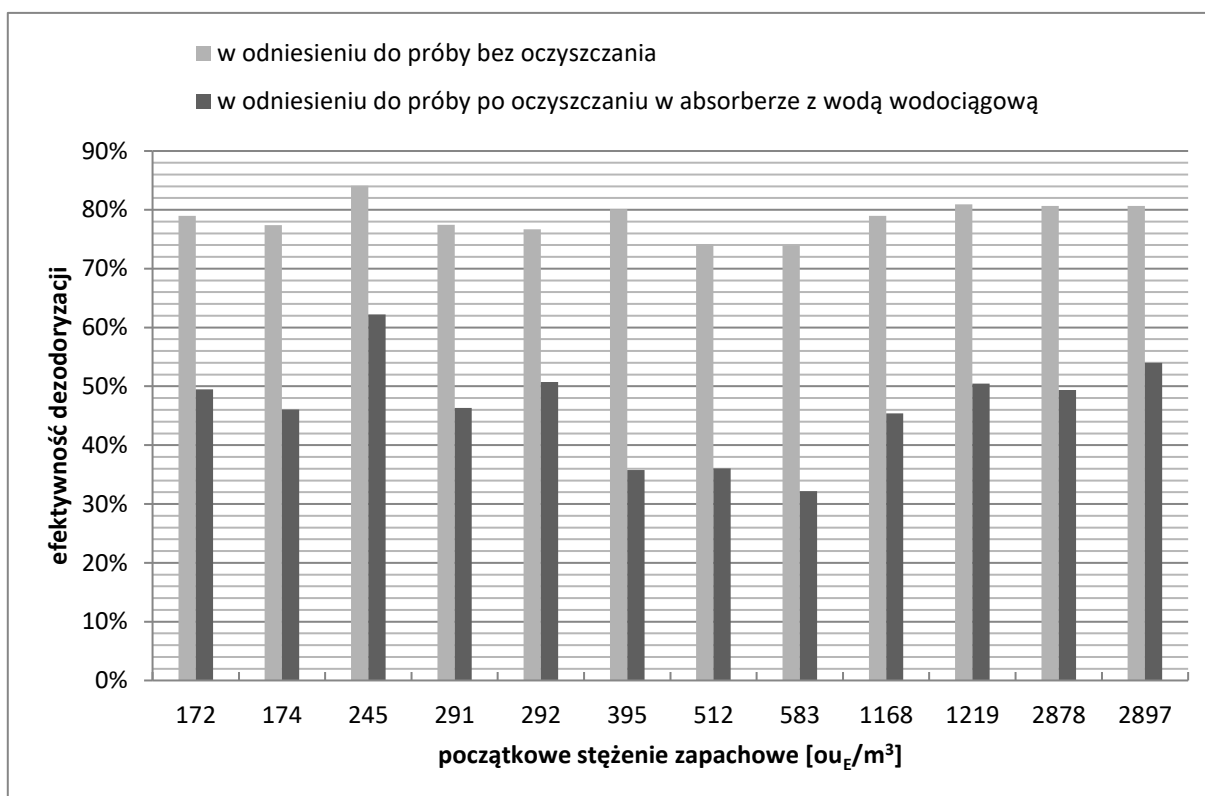
Średnio stężenie w absorberach z wodą i korodującym wypełnieniem było niższe o 70% wartości w odniesieniu do stężenia zapachowego w próbach

po oczyszczaniu w absorberach wodnych bez dodatkowego wypełnienia (tzw. próby kontrolne) (Rys. 27).



Rys. 27. Redukcja stężenia zapachowego po procesie oczyszczania gazów w absorberze wodnym zawierającym korodujące wypełnienie stalowe.

Użycie absorberów z osadem przyczyniało się do usunięcia średnio 79% stężenia substancji zapachowych (Rys. 26). Maksymalnie osiągnięto redukcję rzędu 84%, przy stężeniu początkowym wynoszącym 245 ou_e/m³. Przyjmując jako punkt wyjścia gazy po procesie oczyszczania w absorberze z samą wodą wodociągową (próby kontrolne), redukcja stężenia była wyższa o 47% (Rys. 28).



Rys. 28. Redukcja stężenia zapachowego po procesie oczyszczania gazów w absorberze wodnym zawierającym osad.

Chcąc określić wpływ przebiegu procesów korozyjnych na efektywność dezodoryzacji (eliminując wpływ absorpcji w wodzie i adsorpcji na produktach korozji), porównano osiągnięte efekty w gazach po oczyszczaniu w absorberach z korodującym wypełnieniem stalowym, z wynikami uzyskanymi podczas stosowania absorberów wodnych z osadem pochodzącym z procesów korozyjnych stali. W większości przypadków absorbery wodne z korodującym wypełnieniem stalowym (gdzie osad powstawał na bieżąco) wykazywały się lepszą efektywnością. W odniesieniu do gazów oczyszczanych w absorberach z samą wodą wodociągową (próba kontrolna), redukcja stężenia zapachowego wywołana podczas oczyszczania gazów w absorberze wodnym z korodującym wypełnieniem stalowym była średnio o 23% wyższa niż w absorberze z osadem (Rys. 27 i Rys. 28).

Omówione badania wskazują, iż zaproponowane rozwiązania z udziałem korozji żelaza, niewątpliwie mogą przyczynić się do ograniczenia emisji związków złoonych w różnych układach.

5. DYSKUSJA

Związki złownone, nazywane również odorami, stanowią istotny problem środowiskowy. Choć nie zawsze problem ten w pełni znajduje odzwierciedlenie w prawie polskim czy Unii Europejskiej (Zwoździak i in., 2016), jest jednak coraz częściej podejmowanym tematem nie tylko w środowisku naukowym (Ministerstwo Środowiska Departament Ochrony Powietrza i Klimatu, 2016). Emisje zapachowe z rozmaitych źródeł, z powodu coraz niższej tolerancji publicznej, stają się przyczyną skarg ludności i stwarzają konieczność coraz ściślejszego uregulowania tego zagadnienia (Alinezhad i in., 2019; Jiang i in., 2017; Lebrero i in., 2011). Wraz z nimi pojawia się istotny problem analityczny (Wysocka i Namieśnik, 2018a). Możliwe jest przeprowadzenie analiz gazów złownonych na dwa sposoby:

- standardowo - poprzez określenie pełnego składu chemicznego jakościowego i ilościowego badanego gazu,
- poprzez określenie wartości stężenia zapachowego.

Ze względu na brak jednoznacznych korelacji pomiędzy zapachem związków chemicznych i ich budową oraz brak możliwości bezpośredniego, ścisłego powiązania zapachu ze składem mieszaniny gazów, trudno na podstawie analizy chemicznej przewidzieć i określić doznania węchowce, jakie towarzyszyć będą takiej mieszaninie (Brancher i in., 2017; Pettarin i in., 2015). Ze względu na możliwe interakcje pomiędzy związkami złownymi (synergia, maskowanie, neutralizacja), zastosowanie metody opartej na analizie chemicznej (zarówno jakościowej, jak i ilościowej) nie gwarantuje uzyskania jednoznacznej odpowiedzi dotyczącej doznań węchowych (Huang i in., 2019; Wysocka i Namieśnik, 2018a). Dużo lepszą metodą analizy gazów pod kontem uciążliwości zapachowej wydaje się być metoda oparta na określaniu stężenia zapachowego. Wymaga jednak ścisłego stosowania procedur i dużej dyscypliny prowadzenia badań. W Polsce i w innych krajach Unii Europejskiej przygotowano i wprowadzono unormowania dotyczące pomiarów olfaktometrycznych - Norma PN-EN 13725 (PN-EN 13725, 2007). Norma przedstawia sposób oznaczania stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej i zaleca się jej stosowanie do pomiaru stężenia zapachowego i emisji zapachowych. Dlatego badania prowadzone w ramach niniejszej pracy, opierają się o pomiary emisji z wykorzystaniem tej normy (PN-EN 13725, 2007). Wykonanie badań w oparciu o analizę chemiczną byłoby bardzo skomplikowane, drogie,

a przede wszystkim bardzo trudne i mało przydatne w interpretacji uciążliwości zapachowej. Analiza chemiczna może nakreślić kierunki postępowania, w celu eliminacji konkretnych związków złoonych z badanego materiału, ale nie gwarantuje skuteczności dezodoryzacji. Ostatecznie skuteczność dezodoryzacji konkretnych metod potwierdzić mogą badania oparte na olfaktometrii. Niniejsza praca skupia więc uwagę na analizie opartej o metody olfaktometryczne.

Ponieważ gazy złoone powstające np. na skutek działalności człowieka są mieszaniną różnych związków złoonych, a dodatkowo występują w różnych stężeniach i często ulegają zmianom, trudno również znaleźć uniwersalną metodę ograniczenia ich uciążliwości. Istnieją dwie drogi umożliwiające ograniczenie samej emisji zapachowej: zastosowanie metod prewencyjnych, bądź dezodoryzacja powstałych gazów złoonych (Wysocka i in., 2019).

5.1. PREWENCYJNE METODY OGRANICZANIA UCIAŻLIWOŚCI ZAPACHOWEJ ŚCIEKÓW

Z punktu widzenia ochrony środowiska najkorzystniej jest nie dopuścić do powstawania zanieczyszczeń, a więc stosować metody prewencyjne. W niektórych przypadkach ich stosowanie jest stosunkowo proste, w innych łatwiej zastosować metody dezodoryzacji już powstałych gazów złoonych.

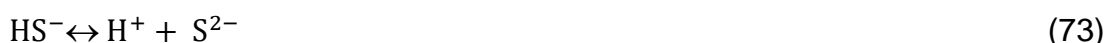
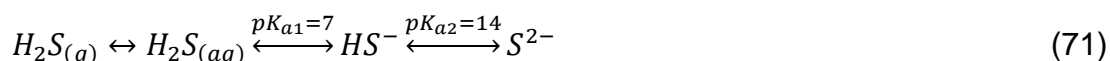
Jednym z istotnych źródeł emisji zapachowych jest gospodarka ściekowa (Ren i in., 2019). Procesy zachodzące podczas magazynowania, transportu i oczyszczania ścieków, przyczyniają się do powstawania substancji odorotwórczych. Źródłami emisji mogą być np. punkty zlewne wozów asenizacyjnych, kolektor główny, kraty i sita, stacja separacji zawiesiny pływającej i tłuszczu, otwarte baseny fermentacyjne, poletka ociekowe, laguny, pomieszczenia obróbki osadów ściekowych i inne (Alfonsín i in., 2015; Alinezhad i in., 2019; Brudniak i in., 2014; Jiang i in., 2017; Lebrero i in., 2014; Lewkowska i in., 2016; Zhou i in., 2016; Zwoździak i in., 2016). Czynnikiem sprawczym są procesy beztlenowego rozkładu substancji organicznych zawartych w ściekach (Alinezhad i in., 2019; Ren i in., 2019; Stuetz, 2005). Podczas procesów biodegradacji emitowane są gazy. Powstają gazy bezwonne, np. ditlenek węgla, metan czy azot cząsteczkowy. Ale towarzyszą im również odoranty, takie jak np.: amoniak,

siarkowodór, tiole, sulfidy, alkohole, aldehydy, ketony, kwasy tłuszczowe, związki organiczne zawierające azot (np.: indol, aminy alifatyczne czy aromatyczne) (Tab. 1) (Agus i in., 2012; Alinezhad i in., 2019; Kośmider i in., 2002; Ren i in., 2019; Schauburger i in., 2011; Takuwa i in., 2009; Talaiekhosani i in., 2016; Zwoździak i in., 2016).

Stosowanie metod prewencyjnych w dużej mierze zależy od źródła substancji odorotwórczych. I tak około 45% związków odpowiedzialnych za odczucia węchowe pochodzące z kanalizacji ściekowej i z oczyszczalni ścieków to związki zawierające siarkę (Tab. 1), a siarkowodór wymieniany jest jako główny składnik odpowiedzialny za odczucia węchowe i z tego względu najszerszej jest opisany w literaturze (Alfonsín i in., 2015; Alinezhad i in., 2019; Nisola i in., 2009).

Przemiany siarki w roztworach wodnych obejmują takie procesy jak powstawanie siarczków, przejścia związków siarki z fazy ciekłej do fazy gazowej, chemiczne i biologiczne utlenianie związków siarki, jak również reakcje związków zawierających jony siarczkowe z żelazem czy innymi metalami (Lahav i in., 2004; Zhang i in., 2008). Siarka najczęściej występuje w formie jonu siarczanowego w stężeniach od 10 do 400 mg/dm³ (Paing i in., 2000), a w warunkach beztlenowych przechodzi w siarczki na skutek działalności bakterii redukujących siarczany powszechnie występujących np. w sieci kanalizacyjnej (Parande i in., 2006). Aktywność tych bakterii wzrasta, gdy ścieki są słabo napowietrzone, o słabym przepływie i dość wysokiej temperaturze (Hvitved-Jacobsen i in., 2000).

Forma wstępowania związków siarki zależy też od odczynu środowiska (Ren i in., 2019). I tak przy pH 7 w warunkach redukcyjnych siarka nieorganiczna występuje w dwóch postaciach: w postaci siarkowodoru (H₂S) i wodorosiarczków (HS⁻) (Yang i in., 2005), natomiast wzrost pH skutkuje przejściem w wodorosiarczki (HS⁻), a powyżej pH 14 w siarczki (S²⁻) (równania 71 ÷ 75) (Ren i in., 2019).



$$K_{a1} = \frac{c_{H^+} \cdot c_{HS^-}}{c_{H_2S_{(aq)}}} \quad (74)$$

$$K_{a2} = \frac{c_{H^+} \cdot c_{S^{2-}}}{c_{HS^-}} \quad (75)$$

Spośród powyższych związków siarki, jedynie siarkowodór może przedostać się z toni ścieków do fazy gazowej i odwrotnie (Pol i in., 1998), i stanowić uciążliwość zapachową (równanie 71). W dużej mierze decydują o tym temperatura, pH, występowanie turbulencji przepływu ścieków czy przewietrzanie sieci (Pol i in., 1998; Ren i in., 2019; Yongsiri i in., 2004; Yongsiri i in., 2005). Siarkowodór jest więc jednym z istotniejszych związków odorotwórczych występujących w ściekach (Talaiekhosani i in., 2016). Do tej pory udało się zidentyfikować szereg reakcji biochemicznych, opisujących działalność różnego rodzaju mikroorganizmów, które prowadzą do powstawania siarkowodoru (Chestnutt i in., 2007). Należą do nich (Talaiekhosani i in., 2016) np.:

- reakcja (76), w której mikroorganizmy przekształcają jon siarczanowy (konieczna jest obecność węgla organicznego i wody) w siarkowodór wytwarzając przy tym jon wodorowęglanowy,



- reakcja (77), w której mikroorganizmy w silnie kwaśnym środowisku przekształcają jon siarczanowy w siarkowodór,



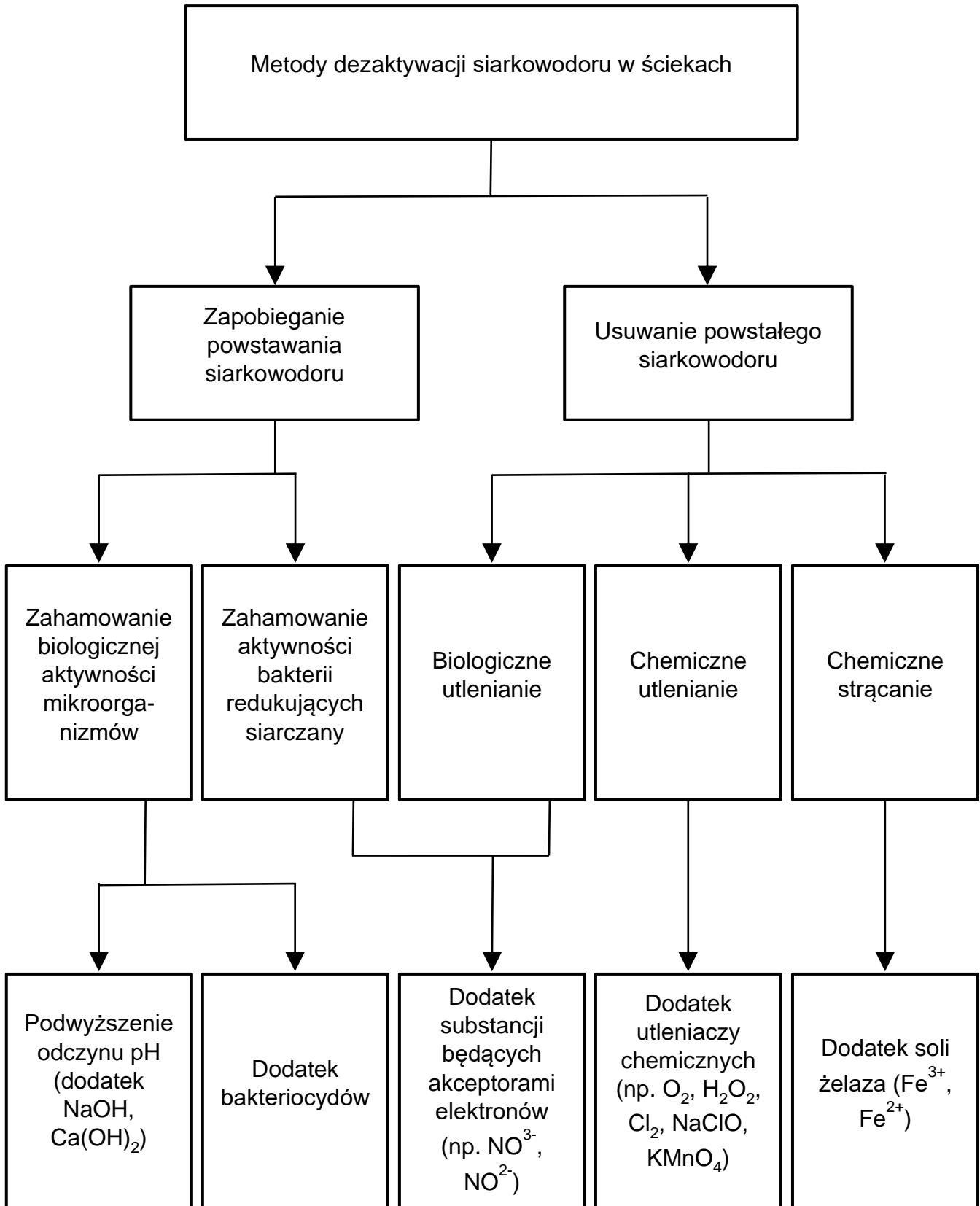
- reakcja (78), w której elementarna siarka przekształcana jest przez mikroorganizmy w siarkowodór,



Proces powstawania siarkowodoru w ściekach jest dość skomplikowany i zależy od bardzo wielu czynników, w tym od: ilości ścieków, powierzchni kontaktu ścieków z atmosferą, ilości i jakości mikroorganizmów czy ilości i jakości zawiesin obecnych w ściekach (Lens i Kuenen, 2001; Talaiekhosani i in., 2016). Jest to dodatkowo związek niebezpieczny, przy stężeniach $60 \div 70 \text{ mg/m}^3$ działa drażniąco na oczy, kilkugodzinny kontakt z gazem zawierającym siarkowodór o stężeniu $140 \div 210 \text{ mg/m}^3$ powoduje już zatrucie, a przebywanie w stężeniu powyżej 700 mg/m^3 grozi ciężkim zatruciem, a nawet śmiercią. Po osiągnięciu

stężenia powyżej 100 mg/m³ przestaje się odczuwać jego zapach (Stetkiewicz, 2011), co stanowi duże niebezpieczeństwo dla osób przebywających w takim środowisku. Koncentracja siarkowodoru nad powierzchnią ścieków prawie zawsze przekracza próg wyczuwalności węchowej, a często również najniższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh = 14 mg/m³) (Dz. U. 2018 poz. 1286; Jiang i in., 2017; Stetkiewicz, 2011). Ograniczanie poziomu tego związku w ściekach, (choć nie gwarantuje uniknięcia problemu uciążliwości zapachowej, z powodu potencjalnej obecności innych związków odorotwórczych (Brancher i in., 2017)), może być prowadzone różnymi sposobami (Zhang i in., 2008).

Jedną z metod ograniczenia powstawania siarkowodoru w ściekach (Rys. 29) jest dodatek jonów żelaza (Herrera - Melián i Méndez, 2018). Żelazo było i jest powszechnie wykorzystywane w procesach oczyszczania ścieków. Metody bazujące na tym pierwiastku są jednak bardzo różnorodne. Najbardziej rozpowszechnione są procesy koagulacji i strącania solami zawierającymi żelazo. Tutaj najczęściej stosuje się sole żelaza trójwartościowego, ale również dwuwartościowego w połączeniu z jonami chlorkowymi bądź siarczanowymi. Związki żelaza, w procesie oczyszczania ścieków, są przede wszystkim powszechnie stosowane w celu usunięcia fosforu (Wysocka, 2002; Wysocka i in., 2017; Wysocka i Masalski, 2018). Właśnie podczas tego typu zabiegów zaobserwowano ograniczenie uciążliwości zapachowej ścieków, co stało się inspiracją do dalszych badań naukowych (Wysocka i Krzemieniewski, 2004; Wysocka i Obremski, 2017).



Rys. 29. Metody dezaktywacji siarkowodoru w ściekach (Zhang i in., 2008).

Badania przedstawione w niniejszej pracy potwierdzają powyższe przypuszczenia (rozdział 4.1). W badaniach posłużono się ściekami syntetycznymi na bazie mleka w proszku. W ściekach umieszczono korodujące wypełnienie stalowe. W warunkach beztlenowych w wyniku korozji żelaza przebiegającej na stalowej anodzie (równanie 8), do ścieków przedostawały się jony żelaza dwuwartościowego.

Zachodzące procesy elektrochemiczne oraz dostarczanie jonów żelaza z anody na skutek samorzutnych procesów korozyjnych przyczyniły się do obniżenia stężenia zapachowego badanych ścieków. W przypadku ścieków niskoobciążonych (maksymalne stężenie początkowe $225 \text{ ou}_E/\text{m}^3$) sporządzonych na bazie mleka w proszku, efektywność ograniczenia uciążliwości zapachowej kształtowała się w granicach $12\% \div 53\%$ (Tab. 14), w zależności od czasu przetrzymywania ścieków w kontakcie z korodującą stalą i jej powierzchni. W przypadku ścieków wysokoobciążonych (maksymalne stężenie początkowe $40712 \text{ ou}_E/\text{m}^3$) skuteczność zbliżała się prawie do 100% (Tab. 15) wartości odnotowanej dla ścieków pozbawionych takiego kontaktu. Uciążliwość zapachowa ścieków malała wraz ze wzrostem powierzchni korodującej stali i czasem kontaktu. Najniższe stężenia zapachowe wynosiły odpowiednio $63 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ dla ścieków niskoobciążonych i $40 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ w przypadku ścieków wysokoobciążonych.

Mechanizm dezodoryzacji mógł być związany między innymi z reakcją przebiegającą pomiędzy jonami żelaza i siarczkami (równanie 79). Tym samym jony żelaza ograniczyły możliwość powstawania i uwalniania się siarkowodoru (Herrera - Melián i Méndez, 2018).



Niska rozpuszczalność powstającego siarczku żelaza (II) ($0,0062 \text{ g}/\text{dm}^3$ w temperaturze 18°C) sugeruje, że ta metoda powinna być bardzo skuteczna. Ponowne rozpuszczenie się siarczku żelaza (II) do roztworu wydaje się mało prawdopodobne (Herrera - Melián i Méndez, 2018).

Przy średnich i niskich stężeniach siarki i obecności w ściekach żelaza większość pierwiastka zdeponowana będzie w postaci nierozpuszczalnych soli (Nielsen i in., 2005). Badania przeprowadzone przez Radę Miejską w Brisbane (Kienow i in., 1989) wykazały, że przy stężeniu około $0,12 \text{ mg S}/\text{dm}^3$ w ściekach,

nie stwierdza się obecności rozpuszczonych siarczków. Blokowanie siarczków przez sole metali odgrywa więc kluczową rolę w redukcji siarkowodoru ze ścieków. Ze względu na przyjęty zakres pracy, nie prowadzono analizy chemicznej ścieków. Choć nie badano zawartości siarki, wysoce prawdopodobnie jest, że również ten mechanizm mógł wpłynąć na efekt ograniczenia uciążliwości zapachowej, zwłaszcza że wcześniej prowadzone przez autorkę badania (Wysocka, 2002) na ściekach syntetycznych wskazywały na obniżenie się stężenia siarczków podczas kontaktu z wypełnieniem stalowym (nawet powyżej 90% wartości początkowej). Oczywiście zmniejszenie stężenia związków siarki w ściekach niekoniecznie musi bezpośrednio przełożyć się na obniżenie uciążliwości zapachowej ścieków. Należy pamiętać, iż poza związkami siarki za doznania węchowe odpowiada również szereg innych związków obecnych w ściekach (Tab. 1) (Jiang i in., 2017).

Innym parametrem ścieków istotnie wpływającym na ilość uwalnianego siarkowodoru i innych związków złoonych jest potencjał oksydacyjno-redukcyjny. W ściekach często panują warunki anaerobowe, gdzie potencjał oksydacyjno-redukcyjny dochodzi do -500mV , sprzyja to inicjowaniu procesów prowadzących do wydzielania odorów (Nowak i in., 2005). W takich warunkach, w wyniku rozkładu organicznych związków węgla, powstaje tzw. gaz gnilny (CH_4 i CO_2), a także z łatwością (ze względu na dostępność wodoru) tworzą się siarkowodór i kwasy organiczne, związki odpowiedzialne za uciążliwość zapachową. Proces zostaje znacząco zahamowany, gdy potencjał sięga 50 mV (Nowak i in., 2005). Zwiększenie potencjału może zostać osiągnięte poprzez napowietrzanie bądź dodatek środków utleniających. Reakcje utleniania mogą być katalizowane przez sole żelaza. Zastosowanie żelaza pozwala osiągnąć potencjał oksydacyjno-redukcyjny rzędu 80 mV (Sercombe, 1995). Zwiększenie wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego znacznie obniża uciążliwość zapachową (Hobson i Yang, 2000). W takich warunkach np. siarkowodór natychmiast zostaje utleniony biologicznie lub chemicznie (Zhang i in., 2008). Badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy na ściekach wysokoobciążonych, sporządzonych na bazie mleka w proszku, również wskazują na taką tendencję. Najwyższymi wartościami potencjału oksydacyjno-redukcyjnego ścieków (rzędu -220mV) towarzyszyła niższa uciążliwość zapachowa (40 ouE/m^3) (Rys. 13; Rys. 14). Zaobserwowano również, że obecność korodującego wypełnienia stalowego w ściekach sprzyja wzrostowi

potencjału oksydacyjno-redukcyjnego. Potencjał oksydacyjno-redukcyjny wzrasta wraz ze wzrostem powierzchni kontaktu ścieków i korodującego wypełnienia stalowego (Rys. 14).

Nielsen i in. (2005) zauważyli, iż na stężenie siarkowodoru ma wpływ wartość pH. Jego obserwacje wskazywały, iż wyższe pH powoduje dezaktywację bakterii redukujących siarczany. Analizując wykres Pourbaix (1966) dla siarki przy poziomie pH 9, zawartość siarkowodoru jest niewielka. W roztworze występują głównie jony HS^- (Talaiekhosani i in., 2016). Siarkowódór nie uwalnia się więc do powietrza. Z wykresu Pourbaix można odczytać, iż również podczas prowadzonych badań (czyli w granicach pH $6,6 \div 7,6$ i $-345 \div -220$ mV) w roztworze występować będą głównie jony HS^- . A jednoczesna obecność jonów żelaza pochodzących z procesów korozyjnych może prowadzić do powstawania słabo rozpuszczalnego siarczku żelaza i ograniczać ilość powstających związków złowonnych, zgodnie z przebiegiem równania 79.

W badanych ściekach sporządzonych na bazie mleka w proszku zmiany pH spowodowane obecnością korodującego wypełnienia stalowego były niewielkie, maksymalne różnice wynosiły 0,2 (Rys. 15). Wartość pH oscylowała w okolicach $7,6 \div 6,6$. W tych warunkach w ściekach mógł więc być obecny zarówno siarkowódór, jaki i wodorosiarczki. Natomiast tuż przy powierzchni wypełnienia wartość odczynu jest znacznie wyższa. Procesy korozyjne zanurzonego w ściekach stopu żelaza powodują, iż bezpośrednio przy jego powierzchni tworzy się warstewka uwodnionego tlenku lub wodorotlenku żelaza II. pH nasyconego roztworu $\text{Fe}(\text{OH})_2$ wynosi ok. 9,5. W okolicach anody obserwuje się więc wzrost odczynu środowiska, czego konsekwencją może być obniżenie koncentracji siarkowodoru, a tym samym spadek uciążliwości zapachowej. Wcześniej prowadzone przez autorkę badania oczyszczania ścieków metodą roztwarzania metali (Wysocka, 2009c; Wysocka i in., 2017; Wysocka i in., 2013; Wysocka i Masalski, 2018; Wysocka i Ładuch, 2012), które bazowały na procesach korozyjnych stali zanurzonej w ściekach, potwierdzają wzrost wartości odczynu ścieków, co stanowi kolejny pozytywny czynnik procesu ograniczania uciążliwości zapachowej.

Nie tylko związki siarki obecne w ściekach mleczarskich będą odpowiedzialne za ich uciążliwość zapachową. Substancje odorotwórcze powstają również z innych związków chemicznych obecnych w ściekach, w wyniku przemian

zachodzących podczas rozkładu biologicznego takich ścieków. Zawartość w ściekach mleczarskich takich składników, jak: laktoza, białka czy tłuszcze, w głównej mierze decyduje o ładunku zanieczyszczeń ścieków. Ich wzajemny stosunek oraz odczyn ścieków, temperatura czy potencjał oksydacyjno-redukcyjny będą wpływały na biologiczny rozkład takiego materiału. Np. w warunkach redukcyjnych, białka rozkładają się głównie do amoniaku i aminokwasów, laktoza do kwasu propionowego, etanolu oraz octanów, tłuszcze do glicerolu i kwasów tłuszczowych (Grala i in., 2010). Większość tych związków ma dość niskie progi wyczuwalności węchowej, stąd podczas procesów magazynowania czy oczyszczania ścieków mleczarskich pojawia się problem związany z uciążliwością zapachową. Podobnie podczas badań prowadzonych w ramach niniejszej pracy, w początkowym okresie przetrzymywania ścieków obserwuje się wzrost uciążliwości zapachowej (Rys. 12, Rys. 13). Poziom uciążliwości zapachowej zależny jest więc od wielu czynników, w tym od obciążenia ścieków ładunkiem zanieczyszczeń, odczynu czy wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, co wykazały również badania prowadzone nad dwoma rodzajami syntetycznych ścieków mleczarskich.

W literaturze istnieją doniesienia wskazujące na pozytywny wpływ jonów żelaza na efektywność usuwania związków węgla określanych wskaźnikami ChZT i BZT₅ w ściekach (Buzzini i in., 2007; Irdemez i in., 2006; Wysocka, 2017; Wysocka i Krzemieniewski, 2004). Większość zidentyfikowanych związków złownych w ściekach to związki węgla (Tab. 1). Redukcja wartości parametrów takich jak ChZT i BZT₅ w ściekach będzie więc wpływała również na redukcję stężeń związków wpływających na uciążliwość zapachową ścieków. Wcześniejsze badania autorki wskazywały, że zastosowanie korodującego wypełnienia stalowego przyczyniło się nawet do 68% redukcji wartości wskaźnika ChZT i 58% BZT₅ (Wysocka i Krzemieniewski, 2004). Redukcja uciążliwości zapachowej ścieków będących w kontakcie z korodującym wypełnieniem stalowym związana będzie więc także z obecnością w ściekach jonów żelaza.

Jony żelaza i przemiany elektrochemiczne przebiegające w ściekach, na skutek zachodzących procesów korozyjnych, wpływają również na przemiany azotu (Huang i in., 2003; Li i in., 2009; Suzuki i in., 2012; Wysocka i Krzemieniewski, 2004). A również związki azotu mogą powodować uciążliwość zapachową ścieków (Tab. 1). Amoniak należy np. do jednego z trzech związków chemicznych (oprócz

siarkowodoru i bezwonnego metanu) uwalnianych do powietrza na terenach oczyszczalni ścieków w największych ilościach. Zwykle występuje w stężeniach od $0,39 \text{ mg/m}^3$ do $0,56 \text{ mg/m}^3$, zwłaszcza w obszarach mechanicznego i biologicznego oczyszczania ścieków (Lewkowska i in., 2016). Należy się więc liczyć z możliwością wpływu mechanizmów związanych z przemianami azotu na uciążliwość zapachową.

Procesy korozji oraz towarzyszące im reakcje w roztworze mogą przebiegać wielotorowo i w różnych kierunkach. Analiza wpływu korozji na przemiany choćby tylko głównych składników ścieków jest bardzo pracochłonna i skomplikowana. Dodatkowo, nie gwarantuje możliwości wyciągnięcia prawidłowych i rzetelnych wniosków na temat uciążliwości zapachowej. Możliwe jest, że usunięcie ze ścieków np. siarkowodoru czy amoniaku nie zagwarantuje ich neutralności zapachowej. Dopiero przeprowadzenie badań olfaktometrycznych, gdzie detektorem jest ludzki nos, może zweryfikować skuteczność metod. Stąd w pracy skupiono się na analizie olfaktometrycznej, wskazując jedynie możliwe kierunki dalszych badań w oparciu o analizę chemiczną.

Natomiast przeprowadzone w ramach pracy badania olfaktometryczne wskazują, iż korodujące elementy stalowe obecne w ściekach mogą znacznie ograniczyć uciążliwość zapachową niezależnie od stężenia początkowego substancji zapachowych. W zastosowanych warunkach osiągnięto poziom uciążliwości zapachowej w granicach $63 \div 89 \text{ ouE/m}^3$ w ściekach niskoobciążonych, gdzie maksymalne stężenie zapachowe wynosiło 225 ouE/m^3 i $40 \div 41 \text{ ouE/m}^3$ w ściekach wysokoobciążonych, gdzie odnotowane maksymalne stężenie zapachowe wynosiło 40712 ouE/m^3 . Zapewnienie ściekom kontaktu z korodującym wypełnieniem stalowym wydaje się interesującym, prostym i niedrogim w zastosowaniu rozwiązaniem, zapewniającym znaczne obniżenie ich uciążliwości zapachowej. Choć mechanizm przebiegającego procesu jest niezwykle złożony, przeprowadzone badania wskazują na wysoką jego skuteczność.

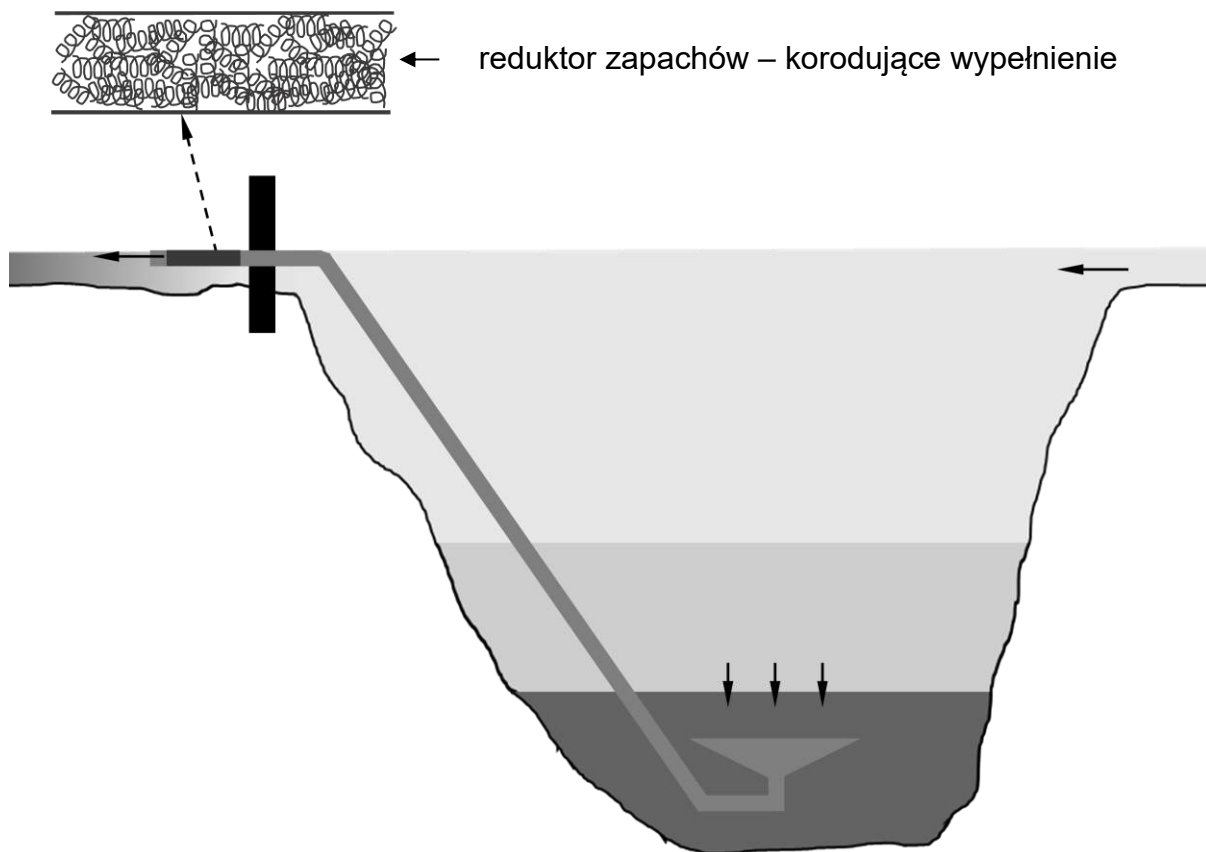
State of art

Przeprowadzona już analiza procesów korozyjnych pod kontem wykorzystania w procesach dezaktywacji związków odorotwórczych pozwoliła autorce na stworzenie pierwszych koncepcji innowacji urządzeń wykorzystywanych

podczas prowadzenia np. rekultywacji jezior, gdzie jednym z problemów jest towarzysząca im uciążliwość zapachowa.

Wzrost zanieczyszczenia zbiorników wodnych, zwłaszcza jezior, stwarza konieczność podejmowania działań zmierzających do hamowania i odwracania tego procesu, czyli do ich rekultywacji (Cooke, 2005; Dunalska, 2019; Tandyrak i in., 2016). Jedną z metod rekultywacji jest selektywne odprowadzanie wód hypolimnionu tzw. eksperyment kortowski, (Dunalska, 2019; Wysocka i in., 2014). Na przestrzeni lat ta metoda rekultywacji rozpowszechniła się i aktualnie około 40 europejskich i 8 amerykańskich zbiorników jest rekultywowanych w ten sposób (Nurnberg, 2007). Warunkiem jej stosowania jest przepływowy charakter jeziora i dodatni bilans wód. Zasada działania opisana jest szczegółowo w wielu pracach (Dunalska, 2019; Mientki i in., 2004; Wiśniewski, 2007). Odpływające wody hypolimnionu wprowadzane są do cieką (np. rzeki), zmieniając okresowo warunki hydrochemiczne i biologiczne (Elloumi i in., 2008). Dodatkowym, ubocznym efektem, dotąd zwykle pomijanym w rozważaniach nad rekultywacją jezior, jest wyczuwany organoleptycznie, charakterystyczny i nieprzyjemny zapach (Tandyrak i in., 2016). Ponieważ rekultywacja dotyczy zwykle jezior miejskich (Cooke, 2005), ten uwalniający się nieprzyjemny zapach może być uciążliwy dla mieszkańców i osób korzystających z jeziora w celach rekreacyjnych. Jest on niewątpliwie symptomem negatywnego wpływu zanieczyszczeń zarówno na środowisko naturalne, jak i na otoczenie człowieka (Kośmider i in., 2002). Poszukuje się więc metod ograniczających to zjawisko.

Aby ograniczyć uciążliwość zapachową wód hypolimnionu, przed wyprowadzeniem ich na powierzchnię, powinny być poddane procesowi usunięcia zanieczyszczeń, które stanowić mogą uciążliwość zapachową. Jedną z propozycji jest zastosowanie reduktora zapachów z korodującym wypełnieniem stalowym, umieszczonym w przekroju rurociągu odprowadzającego wody hypolimnionu do rzeki (Rys. 30).

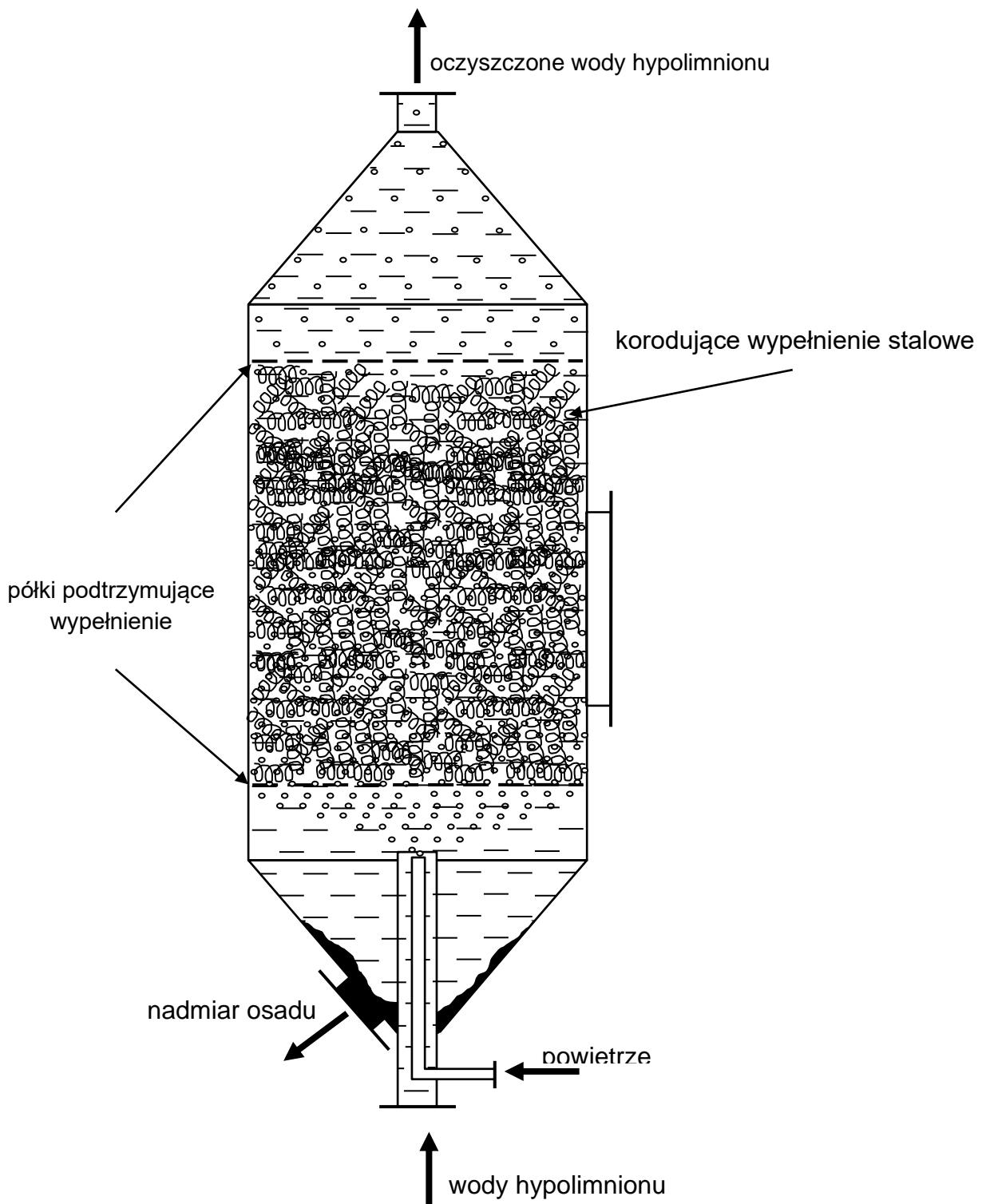


Rys. 30. Schemat zasady działania eksperymentu kortowskiego z propozycją umiejscowienia reduktora zapachów.

Nieco inną propozycją jest wynalazek zgłoszony do Centrum Innowacji i Transferu Technologii UWM w Olsztynie z dnia 2018-04-19 - „Reduktor uciążliwości zapachowej procesów rekultywacji jezior wykorzystujących wody hypolimnionu” (Rys. 31) np. podczas rekultywacji z zastosowaniem aeratora strumieniowego dennego (Dunalska, 2019). Po wydobyciu wód z warstw hypolimnionu należy skierować je na proponowany reduktor uciążliwości zapachowej. Wody hypolimnionu przepływają przez zbiornik, w korpusie którego, pomiędzy dwoma półkami, umieszczone jest wypełnienie stalowe podlegające samorzutnym procesom korozyjnym. Istota wynalazku polega na wykorzystaniu procesów korozyjnych wypełnienia stalowego. Procesy te zachodzą samorzutnie na skutek kontaktu z oczyszczanymi wodami hypolimnionu i ewentualnie powietrza. Procesy korozyjne zachodzące w tym wypełnieniu mogą być również wspomagane mikroorganizmami zasiedlającymi zarówno wypełnienie, jak i oczyszczane wody.

Urządzenie powinno zapewnić usuwanie bądź neutralizację dużego spektrum zanieczyszczeń stanowiących źródło uciążliwości zapachowej wydobywanych wód hypolimnionu, więc wody opuszczające urządzenie będą w dużej mierze ich pozbawione. Przebiegająca samorzutnie korozja wypełnienia stalowego powinna zapewnić zmianę form występowania tych związków, neutralizując jednocześnie ich możliwość powodowania uciążliwości zapachowej.

Zastosowanie proponowanych wyżej rozwiązań, podobnie jak w każdej innej metodzie dezodoryzacji, wymaga przeprowadzenia dokładnych badań z uwzględnieniem warunków, w jakich będą pracować takie urządzenia. Jednak przeprowadzone badania wskazują, że zaproponowane rozwiązania wydają się być dość atrakcyjne ze względu na prostotę i niewielkie koszty.



Rys. 31. Schemat reduktora uciążliwości zapachowej procesów rekultywacji jezior wykorzystujących wody hypolimnionu.

5.2. DEZODORYZACJA GAZÓW

W przypadku, gdy nie ma możliwości zastosowania metod prewencyjnych bądź ich stosowanie nie zapewnia zadawalającego efektu, podejmuje się próby dezodoryzacji gazów już powstałych. Tutaj dość istotną kwestią jest hermetyzacja procesów emitujących substancje złozone lub pełna kontrola rozprzestrzeniania się gazów, tak by możliwe było skierowanie powstających substancji odorotwórczych do instalacji dezodoryzacji.

Adsorpcja

Jedną z powszechnie stosowanych metod dezodoryzacji jest adsorpcja (Ministerstwo Środowiska Departament Ochrony Powietrza i Klimatu, 2016; Wysocka i in., 2019; Wysocka i Namieśnik, 2018b). Uznawana jest ona za jedną z najskuteczniejszych i najkorzystniejszych metod, z powodu możliwości osiągnięcia wysokich wydajności nawet przy niskich poziomach stężeń oczyszczanych gazów (Dong i in., 2012). Należy zwrócić uwagę, że stężenia związków złozonych obecnych w oczyszczanym gazie są bardzo niewielkie, rzędu ppm, ppb, a nawet ppt (Jiang i in., 2017; Lewkowska i in., 2016). Ale nawet bardzo niewielkie stężenia poszczególnych związków mogą skutkować silnymi doznaniem węchowymi. Stąd możliwość osiągnięcia wysokiej wydajności przy niskich stężeniach początkowych oczyszczanych gazów jest bardzo pożądana.

Najczęściej jako adsorbenty stosowane są węgle aktywne, tlenki glinu, silikażele oraz zeolity (Bindra i in., 2015; Schlegelmilch i in., 2005; Vega i in., 2015). Węgle aktywne z powodzeniem wykorzystuje się do dezodoryzacji gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków (Estrada i in., 2011; Jana i Sarkar, 2018; Kobyłka, 2016; Kraakman i in., 2014) czy procesów hodowlanych (Estrada i in., 2012). Chętnie stosowane są układy oparte o adsorbent z stałym złożem węgla aktywnego lub impregnowanego węgla aktywnego (Kumar i in., 2019). Stanowią one zarówno samodzielne jednostki dezodoryzujące, jak i wstępne lub końcowe (doczyszczanie) elementy systemu. Efektywność dezodoryzacji zależy od wielu czynników, w tym od rodzaju oczyszczanego gazu i warunków prowadzenia procesu. Doniesienia naukowe (Wysocka i in., 2019) wskazują, że na impregnowanym węglu aktywnym efektywność dezodoryzacji zwykle przekracza 90%, w tym 98% ÷ 99% usuwany jest siarkowodór, 60% ÷ 70% amoniak,

50% ÷ 85% siarczki i w ponad 95% lotne związki organiczne. Najtrudniej na węglu aktywnym usunąć związki siarki. W szczególności nie jest to adsorbent zalecany do usuwania disiarczku dimetylu ($C_2H_6S_2$), disiarczku dietylu ($C_4H_{10}S_2$) i trisiarczku dimetylu ($C_2H_6S_3$) (Huang i in., 2019). Jednak węgiel aktywny może być z powodzeniem stosowany do usuwania większości związków zapachowych, zwłaszcza tych charakteryzujących się wysokim współczynnikiem podziału pomiędzy oktanołem a wodą i wysoką refrakcją molową (Huang i in., 2019).

W niniejszej pracy przedstawiono analizę efektywności dezodoryzacji gazów z wykorzystaniem impregnowanego (KOH) węgla aktywnego. Analizowano gazy pochodzące z hodowli i oczyszczalni ścieków jako te, które są przyczyną największej liczby skarg ludności na uciążliwość zapachową. Zawierają one w swoim składzie siarkowodór, amoniak, indol, skatol, kwas octowy, butanowy czy pentanowy (Sarbak, 2014). Zastosowany impregnowany węgiel aktywny jest dedykowany do tego typu gazów. Badania wskazują, iż w początkowym okresie możliwe jest osiągnięcie praktycznie 100% efektywności dezodoryzacji (Rys. 16; Rys. 22). Niestety, jak w przypadku każdego procesu adsorpcji, po przesunięciu się frontu adsorpcji do ostatniej warstwy sorbentu w gazach opuszczających wypełnienie pojawi się stężenie przekraczające próg wyczuwalności węchowej. Czas ochronny działania złoża, czyli czas, w którym proces dezodoryzacji przebiega z wydajnością wyższą niż 95%, jest zależny od wielu czynników, w tym w dużej mierze od składu gazu kierowanego na adsorber i warunków prowadzenia procesu.

W przypadku zastosowanego węgla aktywnego o wysokości 96 ÷ 475 mm, dla gazów pochodzących z hodowli trzody chlewnej, przy prędkości przepływu od 0,28 cm/s do 0,84 cm/s, czas ochronny działania złoża wynosił od 1051 min (przy najniższej prędkości i najwyższej zastosowanej wysokości złoża) do 91 min (dla najwyższej prędkości przepływu gazu i najniższej wysokości złoża) (Rys. 16), co odpowiadało pojemności sorpcyjnej od 2,2 do 1,6 ouE/g. W literaturze brak jest danych dotyczących pojemności sorpcyjnej materiałów w odniesieniu do jednostek zapachowych. Doniesienia naukowe (Bamdad i in., 2018; Elsayed i in., 2009; Guo i in., 2007) bazują jedynie na pojemności sorpcyjnej poszczególnych związków złowonnych. I tak np. w zależności od rodzaju zastosowanego węgla aktywnego pojemność sorpcyjna dla H_2S może sięgać 46 ÷ 215,4 mg/g (Bamdad i in., 2018; Elsayed i in., 2009; Guo i in., 2007). Nie można jednak na podstawie tych informacji

wnioskować o skuteczności materiału złoża w dezodoryzacji gazów wieloskładnikowych (składających się z kilku różnych związków złownych). Nie jest możliwe również bezpośrednio oszacowanie zdolności adsorpcyjnej złoża na podstawie prognoz modelu izotermicznego ze względu na brak powiązania z profilem zapachowym poszczególnych składników oczyszczanego gazu. Huang i inni (2019) wykazali, iż wydajność adsorpcji dla 14 wybranych związków złownych nie może być szacowana w oparciu o modele Langmuira i Freundlicha. Z tego względu, w przypadku mieszaniny gazów złownych obecnie najlepszą metodą charakterystyki złoża wydaje się być metoda doświadczalna i doświadczalne szacowanie czasu ochronnego działania złoża. Powinna być ona przeprowadzona w oparciu o rzeczywiste gazy złowne, czym kierowano się w niniejszej pracy.

Proces dezodoryzacji z wykorzystaniem węgla aktywnego nie jest procesem bezodpadowym. Podczas stosowania tej metody pojawiają się dodatkowe koszty wymagające nakładów związanych z regeneracją, a również z utylizacją złóż sorpcyjnych (Dz. U. 2013 poz. 21). Eksploatatorom zależy więc na tym, by czas ochronny działania takiego złoża był jak najdłuższy. Bywa, że gazy zanim zostaną skierowane na adsorber, poddawane są innym dodatkowym procesom. Spory problem stanowi wilgotność gazów. Gdy przekracza 70%, węgiel aktywny drastycznie zmniejsza swoje zdolności sorpcyjne (Kwaśny i Balcerzak, 2014; Nowak i in., 2005). Jest to spowodowane powstawaniem wiązań wodorowych pomiędzy wodą a grupami tlenowymi węgla aktywnego (Nam i in., 2018), należącymi do ugrupowań funkcyjnych modyfikowanego węgla aktywnego o największym znaczeniu spośród wszystkich grup funkcyjnych (Nowicki i Pietrzak, 2012). Aby zwiększyć czas ochronny działania złoża, można zastosować modyfikacje całego procesu. Gazy zawilgocone poddaje się wówczas wstępnemu suszeniu.

W ramach niniejszej pracy przeanalizowano wpływ wprowadzania do adsorbera dodatkowej warstwy zawierającej korodujące wypełnienie stalowe (punkt 4.2.1 i 0). Wypełnienie znajdowało się w dolnej części adsorbera, tak by w pierwszej kolejności gaz kontaktował się z korodującą stalą. Zaobserwowano wzrost czasu ochronnego działania złoża, zarówno w przypadku oczyszczania gazów pochodzących z hodowli (Rys. 16; Rys. 17), gdzie odnotowano 28% ÷ 88% wzrost czasu ochronnego działania złoża, jak i w przypadku gazów z oczyszczalni

ścieków (Rys. 22; Rys. 23), gdzie wzrost wynosił 26% ÷ 96%. Należy przy tym zaznaczyć, iż powierzchnia adsorpcji zwiększyła się nieznacznie (dodatek powierzchni korodującego wypełnienia stalowego) o 0,15% do 1,00%. Za zaobserwowane efekty odpowiadają więc w dużej mierze procesy zachodzące w dodatkowym wypełnieniu stalowym.

Jak wynika z analizy procesów korozyjnych zachodzących w środowisku gazowym, wilgotność zawarta w gazie zostaje wykorzystana do stworzenia warstwy elektrolitu na powierzchni korodującej stali. W zależności od rodzaju korodującej stali, gwałtowny wzrost szybkości korozji obserwuje się przy 60 ÷ 75% wilgotności względnej gazów, a przy wilgotności względnej rzędu 40% praktycznie nie obserwuje się postępu korozji (Możaryn i in., 2016; Surowska, 2002; Wang i in., 2014). Podczas badań wilgotność względna gazów wahała się w granicach 64,5% ÷ 72,5%, był to więc zakres charakteryzujący się dużą agresywnością korozyjną. Podczas reakcji część cząsteczek wody zaadsorbowanej na powierzchni stali zostaje wbudowana w powstające produkty korozji (mieszanina uwodnionych tlenków żelaza), dzięki temu kierowany do dalszej dezodoryzacji gaz zawiera nieco mniej wilgoci, co zwiększa pojemność sorpcyjną węgla aktywnego. Dodatkowym aspektem mogą być reakcje przebiegające pomiędzy składnikami oczyszczanego gazu a korodującym wypełnieniem stalowym. W literaturze można znaleźć doniesienia na temat wpływu dwutlenku węgla czy chloru na przebieg korozji. Ich obecność zwiększa podatność stali na korozję, a powstawanie wodorotlenku żelaza (III) - reakcje 53 ÷ 57, 60 i 61 potencjalnie prowadzi do zmniejszania wilgotności oczyszczanego gazu. Natomiast zawartość tlenków siarki prowadzi do powstawania siarczanu żelaza (II), jak również w wyniku dalszych przemian powstawanie wodorotlenków żelaza (równania 58, 59).

Poza zmniejszaniem wilgotności gazów wpływającym na wzrost pojemności sorpcyjnej węgla, efekt dezodoryzacji może zostać zwiększony poprzez rozpad substancji odorotwórczych do prostszych związków, pozbawionych zapachu, np. H_2S może zostać zredukowany do siarki elementarnej. Redukcja H_2S przebiega po adsorpcji cząsteczki na węglu aktywnym (Adib i in., 2000; Bagreev i Badosz, 2001; Bamdad i in., 2018), ale proces może zachodzić również z udziałem tlenków metali (M_xO_y) obecnych w wypełnieniu (równanie 80) (Bamdad i in., 2018; Cheah i in., 2009; Polychronopoulou i in., 2005).



Zastosowanie w doświadczeniu korodującego wypełnienia stalowego, będącego przedmiotem niniejszej pracy, zapewnia źródło tlenków żelaza, które mogą przyczyniać się do np. redukcji H_2S i zmniejszania uciążliwości zapachowej.

W powstającej warstewce wilgoci dochodzić może do podobnych procesów prowadzących do dezaktywacji związków złowonnych, tak jak w przypadku zastosowania żelaza w metodach prewencyjnych opisanych we wcześniejszym podrozdziale (5.1). Związki złowonne zawarte w oczyszczanym gazie mogą być absorbowane do warstewki wilgoci i podlegać podobnym przemianom.

Na wilgotnych powierzchniach metalicznych, wraz z obszarami anodowymi (równanie 8), mogą tworzyć się obszary katodowe, czyli centra o różnych wartościach nadpotencjałów redukcji jonów wodorowych (równania 33 ÷ 37). Proces ten zachodzi, gdy występuje nadmiar elektronów w korodującym metalu. Nadmiar elektronów pojawia się na skutek anodowego roztwarzania żelaza (równanie 8). Naruszona zostaje równowaga chemiczna i obserwuje się przepływ elektronów pomiędzy anodą i katodą, roztwarzanie żelaza oraz powstawanie np. gazowego lub zaadsorbowanego na powierzchni stali wodoru. Podczas przebiegu korozji powstaje więc łatwy do wykorzystania, np. przez mikroorganizmy, wodór. Działalność mikroorganizmów oraz dostępność wodoru i elektronów może być przyczyną przemian związków odorotwórczych (zarówno zasorbowanych na powierzchni stali, jak i w warstwie wilgoci). Doniesienia literaturowe (Brillas i in., 2004; Feleke i Sakakibara, 2002; Wu i Zhou, 2001; Zhou i in., 2009; Zhou i in., 2004) dotyczące oczyszczania ścieków wskazują na zwiększenie efektywności rozkładu zanieczyszczeń, gdy w środowisku obecne jest źródło łatwo dostępnego wodoru i elektronów. O możliwości zasiedlania mikroorganizmów na węglu aktywnym i ich pozytywnym wpływie na proces dezodoryzacji donoszą również inni autorzy prac naukowych (Duan i in., 2006). Do dalszych warstw w adsorberze (które stanowi węgiel aktywny) dociera więc gaz częściowo już oczyszczony, co może wpływać na dłuższy czas ochronny działania węgla aktywnego.

Oprócz węgla aktywnego, do procesów dezodoryzacji często stosuje się materiały pochodzenia organicznego, np. różnego rodzaju gleby, torf, kompost

czy zrębki drzewne (Barbusinski i in., 2017). W przypadku tych materiałów proces dezodoryzacji oparty jest nie tyle o adsorpcję, co o szeroko pojętą biofiltrację (Duan i in., 2006). Biofiltracja jest najstarszą metodą biologiczną stosowaną w procesach dezodoryzacji, rozwijana już od lat 70 (Barbusinski i in., 2017). Opiera się ona na połączeniu procesów fizycznych i biologicznych zachodzących w urządzeniach zwanych biofiltrami. Pierwszy etap dezodoryzacji to procesy adsorpcji na powierzchni wypełnienia i absorpcji w warstwie biofilmu (warstwa wilgoci z mikroorganizmami zasiedlającymi wypełnienie). Kolejny krok to biodegradacja zasorbowanych zanieczyszczeń (w wyniku czynności metabolicznych mikroorganizmów) (Datta i Allen, 2005).

Biofiltracja jest jedną z najbardziej ekonomicznie opłacalnych technologii dezodoryzacji gazów (Alinezhad i in., 2019; Barbusinski i in., 2017; Datta i Allen, 2005; Dhamodharan i in., 2019; Lebrero i in., 2013). Chętnie stosowana jest w przypadku konieczności oczyszczania dużych ilości gazów o niskim stężeniu zanieczyszczeń. Wymogiem jest biodegradowalność substancji stanowiących zanieczyszczenia. Najskuteczniej usuwane są związki posiadające niewielkie cząsteczki z prostymi strukturami wiązań, dobrze rozpuszczalnych w biofilmie (Datta i Allen, 2005).

Biofiltracja jednak nie zapewnia 100% redukcji stężenia zapachowego, co może być kłopotliwe, zwłaszcza jeśli gazy emitowane są w niezbyt dużej odległości od skupisk ludności. Z pomocą biofiltracji możliwe jest osiągnięcie około 90% redukcji stężenia zapachowego (Dhamodharan i in., 2019). Aby osiągnąć wysoki stopień dezodoryzacji, technologia ta wymaga jednak dużej dyscypliny prowadzenia procesu. Zastosowany w ramach niniejszej pracy materiał organiczny przygotowany na bazie naturalnych materiałów ilastych i dedykowany do procesów dezodoryzacji opartych o biofiltry, zapewniał od 90% do 96% redukcji stężenia zapachowego w gazach pochodzących z hodowli (Rys. 19, Rys. 20, Rys. 21) i od 82% do 93% redukcji stężenia zapachowego w gazach złownonych pochodzących z oczyszczalni ścieków (Rys. 24; Rys. 25). Mimo tak wysokiego stopnia redukcji stężenia zapachowego, w gazach opuszczających adsorber zawsze przekraczało ono próg wyczuwalności węchowej. Przy dużych strumieniach oczyszczanych gazów oraz przy bliskim sąsiedztwie terenów, na których przebywają ludzie, może się okazać, iż dezodoryzacja na tego typu złożu jest niewystarczająca. Z tego względu bywa, iż przedsiębiorcy rezygnują z taniej i mniej

uciążliwej środowiskowo metody (Barbusinski i in., 2017) na rzecz innych (droższych i często produkujących znaczne ilości odpadów wtórnych) metod, np. adsorpcji na węglu aktywnym. Aby zwiększyć stopień dezodoryzacji prowadzonej z wykorzystaniem materiału organicznego, w ramach niniejszej pracy, zaproponowano wprowadzenie dodatkowej warstwy wypełnienia w postaci korodującej stali (punkt 4.2).

Procesy korozyjne przebiegające w warstwie wypełnienia poprzedzającego wypełnienie organiczne powodują modyfikację oczyszczanego gazu. Nieskomplikowane i niskocząsteczkowe związki zapachowe łatwiej ulegają dezodoryzacji na biofiltrach. Wprowadzenie procesów korozyjnych może mieć wpływ na wzrost efektywności tej metody jako źródło łatwo dostępnego wodoru i elektronów. W takich warunkach procesy fizykochemiczne i mikroorganizmy zasiedlające warstwę wypełnienia stalowego będą sprzyjały rozkładowi większych cząsteczek do prostszych form, które następnie chętniej będą wykorzystywane przez mikroorganizmy zasiedlające warstwę materiału organicznego.

Przeprowadzone badania potwierdzają wzrost efektywności takiego układu. Zarówno w przypadku dezodoryzacji gazów pochodzących z hodowli, jak i gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków, efektywność dezodoryzacji wzrosła. W przypadku gazów hodowlanych efektywność dezodoryzacji po wprowadzeniu warstwy korodującego wypełnienia wzrastała w sposób istotny statystycznie (Tab. 25; Tab. 26) o 2% ÷ 7% (Rys. 20; Rys. 21), a w przypadku gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków nawet o 3% ÷ 12% (Rys. 24, Rys. 25, Tab. 29, Tab. 30). W większości przypadków badania nie wykazały istotnego statystycznie wpływu wielkości powierzchni zastosowanego korodującego wypełnienia stalowego (Tab. 25, Tab. 26, Tab. 29, Tab. 30) na osiągniętą efektywność. Nie znaczy to jednak, że powierzchnia korodującego wypełnienia nie będzie miała wpływu na dezodoryzację. Nie zastosowano w doświadczeniach odpowiedniej powierzchni stali lub różnice pomiędzy wielkością zastosowanych powierzchni były zbyt małe, by wykazać istotne statystycznie różnice. W tym względzie wymagane są dodatkowe badania.

Należy również zaznaczyć, iż procentowy wzrost wysokości wypełnienia w przypadku dołożenia korodującej stali do warstwy materiału organicznego był dość wysoki (od 23% gdy zastosowano 500 mm wypełnienia organicznego, do nawet 85% - przy 35 mm wysokości materiału organicznego).

Jednak porównując wzrost efektywności dezodoryzacji przy wzroście wysokości złoża organicznego nie odnotowywano istotnych statystycznie różnic w dezodoryzacji (Rys. 19, Tab. 24). Można więc wnioskować, iż wzrost wysokości złoża nie jest wiodącą przyczyną poprawy procesu dezodoryzacji.

Przeprowadzone badania wskazują na kolejny kierunek zgłębiania tematu, ale już teraz można zauważyć, że również w tym przypadku zastosowanie dodatkowej warstwy korodującego wypełnienia stalowego może znacznie poprawić efektywność dezodoryzacji.

Absorpcja

Łatwą w projektowaniu i eksploatacji metodą dezodoryzacji gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków jest również absorpcja (Ren i in., 2019; Wysocka i in., 2019; Wysocka i Namieśnik, 2018b). Proces polega na przeniesieniu zanieczyszczeń z fazy gazowej do fazy ciekłej. Fazą ciekłą najczęściej jest woda bądź jej roztwory. Metoda absorpcyjna należy do prostych i szeroko rozpoznanych metod sorpcyjnych. Jej zaletą jest krótki czas retencji, możliwość oczyszczania gazów o wysokim stężeniu zanieczyszczeń, możliwość oczyszczania gazów zapylnych, niska wrażliwość na zmiany natężenia przepływu gazów, itp. (Alinezhad i in., 2019; Moussavi i in., 2008; Vega i in., 2014). Absorpcja może być prowadzona w różnego rodzaju absorberach, np. z przepływem przeciwaprądowym, współprądowym, krzyżowym czy w reaktorach barbotażowych (Ren i in., 2019; Wysocka i Boguszewicz, 2019). Reaktory barbotażowe szczególnie zalecane są do oczyszczania gazów, w których największy opór przenoszenia masy leży po stronie cieczy, tzn. gdy zanieczyszczenia są dość trudno rozpuszczalne w absorbencie (Wysocka i Namieśnik, 2018b). Powszechnie stosuje się absorbery z absorbentem w postaci wodnych roztworów, np. wodne roztwory utleniające z kwasem siarkowym, chlorem, nadtlenkiem wodoru, nadmanganianem potasu i podchlorynem sodu oraz redukujące z wodorotlenkiem sodu, wodorosiarczyn sodu, siarczyn sodu i tiosiarczanem sodu (Alinezhad i in., 2019; Bandyopadhyaya i Biswasa, 2006; Chen i in., 2014; Gao i in., 2001; Ren i in., 2019). Niestety, stosowanie środków chemicznych niesie za sobą wzrost kosztów eksploatacyjnych i problemy z zagospodarowaniem odpadów. Jest to najbardziej ekonomicznie obciążający element procesu (Alinezhad i in., 2019). Często jako

alternatywę proponuje się oczyszczanie biologiczne z wykorzystaniem bioskruberów. Zgodnie z badaniami przeprowadzonymi przez Alinezhad i innych (2019), ekonomicznie jest to metoda prawie 1.6 razy tańsza w eksploatacji. Niestety, wiąże się z koniecznością stosowania prawie siedmiokrotnie niższych przepływów oczyszczanego gazu (Alinezhad i in., 2019).

Aby obniżyć koszty eksploatacyjne absorberów (a w szczególności koszty substancji chemicznych) zaproponowano wykorzystanie procesów korozyjnych. W ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania nad dezodoryzacją gazów systemem barbotażowym, wzbogacając urządzenie o warstwę korodującej stali (Rys. 10). Badania prowadzono na gazach pochodzących z oczyszczalni ścieków o stężeniu zapachowym od 172 ouE/m³ do 2897 ouE/m³. Wyniki badań wskazują, iż w tym przypadku procesy korozyjne przyczyniły się do wzrostu efektywności dezodoryzacji średnio o 70% (Rys. 27). Przebieg procesów elektrochemicznych w roztworze absorpcyjnym sprzyja więc usuwaniu związków złownych. Dezodoryzacja w tym przypadku jest jednak procesem złożonym. Stosowanie absorberów wodnych z korodującym wypełnieniem stalowym powoduje, że efekt końcowy uzależniony jest od absorpcji gazu złownego w wodzie, adsorpcji na powierzchni powstającego osadu, jak również od udziału substancji złownych w procesach elektrochemicznych przebiegających w toni roztworu wodnego.

Badania pokazały, iż obecność osadu pokorozyjnego w cieczy absorpcyjnej odpowiada za około 47% wzrost efektywności dezodoryzacji w odniesieniu do dezodoryzacji przeprowadzonej z samą wodą jako absorbentem (Rys. 28). Co sugeruje, że procesy elektrochemiczne zachodzące na wypełnieniu stalowym odpowiadają za około 23% wzrost efektywności dezodoryzacji. Czas kontaktu gazów złownych z absorbentem był taki sam dla wszystkich stężeń. Przy czym efektywność dezodoryzacji nie różniła się w sposób znaczący dla gazów o wysokiej i niskiej uciążliwości zapachowej. Natomiast efekt końcowy zależny był już od stężenia początkowego. Jak pokazują badania innych autorów (Alinezhad i in., 2019), efektywność i końcowe stężenie w gazach opuszczających absorber jest silnie zależne od czasu kontaktu gazu z sorbentem. Wysoce prawdopodobnie jest, iż poprzez np. wydłużenie czasu kontaktu, również w tym przypadku nastąpi zwiększenie efektywności procesu i uzyskanie niższych stężeń końcowych.

Procesy korozyjne zachodzące w toni roztworów wodnych będą jeszcze szybciej przebiegały, jeśli do ich udziału przyczynią się mikroorganizmy. Wydaje się

więc celowe prowadzenie dalszych badań w bioskrubierach. Do podstawowych zarzutów tych metod dezodoryzacji zalicza się niższą ich efektywność niż absorberów opartych tylko o procesy fizykochemiczne (Alinezhad i in., 2019). Zastosowanie warstwy korodującej stali nie powinno zakłócić procesów biologicznych bioskrubiera, powinno nawet zwiększyć ilość mikroorganizmów przyczyniających się do zmniejszania uciążliwości zapachowej oczyszczanych gazów (Dinh i in., 2004; Nawrocki i in., 2010; Nawrocki i Świetlik, 2011; Sarin i in., 2004; Wang i in., 2014; Świetlik i in., 2012). Jest to kolejny możliwy kierunek dalszych badań związany z podjętą w niniejszej pracy tematyką.

6. PODSUMOWANIE

„Inżynieria środowiska” jest częścią dyscypliny „Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka”, łączącą szereg zagadnień należących np. do nauk inżynieryjno-technicznych, ścisłych czy przyrodniczych. W rozważaniach naukowych tej części dyscypliny można znaleźć prace poruszające zagadnienia techniczne, chemiczne, fizyczne czy biologiczne. Pojawiają się również rozważania naukowe związane z procesami korozji. Najczęściej korozja rozpatrywana jest jako zjawisko negatywne, bywa nazywana niepożądanym ogniwem galwanicznym czy nawet pasożytniczym. Jednak w przypadku niniejszej pracy jest to zjawisko pożądane. Praca pokazuje możliwość wykorzystania zjawisk korozyjnych w ograniczaniu uciążliwości zapachowej gazów. Istnieją dwie drogi postępowania: zastosowanie metod prewencyjnych (ograniczenie emisji ze źródeł) bądź dezodoryzacja powstały już gazów.

Z punktu widzenia ochrony środowiska najkorzystniej jest nie dopuścić do powstawania uciążliwych zanieczyszczeń odorotwórczych. W ramach niniejszej pracy wykazano pozytywny wpływ korozji na ograniczenie uciążliwości zapachowej ścieków. Zaproponowano ograniczenie uciążliwości zapachowej ścieków poprzez wprowadzenie do ścieków korodujących elementów zawierających żelazo na zerowym stopniu utlenienia. Zarówno przebiegające procesy korozyjne na powierzchni tworzących się elektrod, obecność jonów żelaza i przebiegające w następstwie korozji reakcje, przyczyniły się do znacznego ograniczenia uciążliwości zapachowej gazów pobranych znad powierzchni ścieków. W przypadku ścieków niskoobciążonych (o maksymalnym stężeniu zapachowym gazów pobranych znad powierzchni - $225 \text{ ou}_E/\text{dm}^3$) odnotowano o 12% do 53% niższe stężenia zapachowe gdy w ściekach znajdowały się korodujące elementy stalowe. W przypadku ścieków wysokoobciążonych (maksymalne stężenie początkowe w gazach pobranych znad powierzchni - $40712 \text{ ou}_E/\text{dm}^3$) skuteczność zbliżyła się prawie do 100%. Najniższe odnotowane podczas badań stężenia zapachowe wynosiły odpowiednio $63 \text{ ou}_E/\text{dm}^3$ - w przypadku ścieków niskoobciążonych i $40 \text{ ou}_E/\text{dm}^3$ - w przypadku ścieków wysokoobciążonych.

Parametrem istotnie wpływającym na uciążliwość zapachową ścieków jest potencjał oksydacyjno-redukcyjny. Inicjowaniu procesów prowadzących do wydzielania odorów sprzyjają warunki anaerobowe. Gdy potencjał sięga

-500 mV, w wyniku rozkładu materii organicznej i łatwej dostępności wodoru powstaje np. siarkowodór i kwasy organiczne, czyli związki mogące odpowiadać za uciążliwość zapachową. Zwiększenie potencjału oksydacyjno-redukcyjnego obniża uciążliwość zapachową. Badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy wskazywały, iż kontakt ścieków z korodującym wypełnieniem podwyższał wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego. Im dłuższy czas przetrzymywania ścieków w kontakcie z wypełnieniem i im większa powierzchnia kontaktu, tym wyższą wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego odnotowywano. Najwyższą wartość (-220 mV) odnotowano w ostatni dzień trwania doświadczenia (13 dzień) i przy największej powierzchni kontaktu ścieków wysokoobciążonych z korodującym wypełnieniem (0,025m²). Choć nie przekroczono poziomu 50 mV, przy którym znacząco zahamowane zostają procesy rozkładu materii, efekt ograniczenia uciążliwości zapachowej wynosił wówczas prawie 100% wartości odnotowanej w próbach kontrolnych (czyli bez kontaktu z korodującym wypełnieniem). Podczas badań pH ścieków oscyloowało w granicach 6,6 ÷ 7,6. Analizując wykresy Pourbaix, np. dla siarki (jeden z pierwiastków którego związki wykazują uciążliwość zapachową), można zauważyć, iż wspomniany zakres potencjału oksydacyjno-redukcyjnego i pH jest charakterystyczny dla sytuacji, w której w roztworze wodnym dominującą formą siarki są jony HS⁻. Jednoczesna obecność w roztworze jonów żelaza może skutkować eliminacją siarki z roztworu (wytrącanie siarczku żelaza II), a więc może ograniczyć możliwość powstawania związków złoonych, których struktura chemiczna zawiera siarkę.

W pracy przedstawiono również koncepcje wykorzystania korozji do ograniczenia uciążliwości zapachowej pojawiającej się podczas procesów rekultywacji jezior. Przedstawiono propozycję reduktora uciążliwości zapachowej, wykorzystującego samorzutne procesy korozyjne podczas rekultywacji jezior metodą selektywnego odprowadzania wód hypolimnionu (tzw. „Eksperyment Kortowski”) i metodą wykorzystującą aerator strumieniowy denny.

W przypadku braku możliwości zastosowania metod prewencyjnych, konieczna staje się dezodoryzacja powstających gazów złoonych. Jedną z powszechnie stosowanych metod dezodoryzacji jest adsorpcja. W ramach pracy przeprowadzono analizę efektywności dezodoryzacji gazów z wykorzystaniem impregnowanego KOH węgla aktywnego (BA KOH - firmy Elbar - Katowice sp. z o.o.) i materiału organicznego (JIDT firmy BioDrain sp. z o.o.). Wykorzystanie

węgla aktywnego gwarantowało 100% efektywności dezodoryzacji. Zastosowanie jako dodatkowej warstwy wypełnienia korodującej stali zwiększyło natomiast czas ochronny działania adsorbera. W zależności od rodzaju oczyszczanych gazów, wysokości węgla aktywnego i powierzchni korodującej stali czas ochronny działania adsorbera wzrósł o 28% ÷ 88% - w przypadku gazów pochodzących z hodowli trzody chlewnej i 26% ÷ 96% - w przypadku gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków.

Nieco mniej efektywny okazał się materiał organiczny. Zapewniał on od 90% do 96 % redukcji stężenia zapachowego w oczyszczanych gazach pochodzących z hodowli trzody chlewnej i od 82% do 93% redukcji stężenia zapachowego w gazach złownych pochodzących z oczyszczalni ścieków. Wprowadzenie do adsorbera warstwy korodującego wypełnienia stalowego nieznacznie podwyższyło efektywność dezodoryzacji o 2% ÷ 7% dla gazów pochodzących z hodowli trzody chlewnej i 3% ÷ 12% dla gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków. Połączenie materiału organicznego z warstwą korodującej stali wymaga jednak dalszych badań. Być może większy wpływ korodującej stali na proces dezodoryzacji będzie miało zasiedlenie materiału organicznego mikroorganizmami. Jak pokazuje literatura, korozja sprzyja rozwojowi specyficznych grup mikroorganizmów zdolnych do rozkładu nawet bardzo skomplikowanych związków chemicznych. Mechanizmy te są szeroko badane przez naukowców i choć brak jednomyślności co do ich przebiegu, w końcowym efekcie dochodzi do wbudowywania pierwiastków pochodzących z tych cząsteczek w strukturę mikroorganizmów bądź rozkładu ich do prostszych form nie stanowiących już uciążliwości zapachowej.

Inną powszechnie stosowaną metodą dezodoryzacji jest absorpcja. Proces polega na przeniesieniu zanieczyszczeń odorotwórczych do fazy ciekłej, którą najczęściej jest woda lub roztwory wodne różnych substancji chemicznych. Choć stosowanie środków chemicznych zwiększa znacząco efektywność procesu, niesie za sobą również znaczący wzrost kosztów eksploatacyjnych. Aby zwiększyć efektywność absorpcji w wodzie, zaproponowano, zamiast dozowania środków chemicznych, wykorzystanie procesów korozyjnych. W ramach niniejszej pracy przeanalizowano efektywność procesów absorpcji w absorberach barbotażowych. W absorberach wodnych z korodującym wypełnieniem stalowym efekt końcowy uzależniony był od absorpcji gazu złownego w wodzie, adsorpcji na powierzchni

powstającego osadu, jak również od udziału substancji złowonnych w procesach elektrochemicznych przebiegających w toni roztworu wodnego. Zastosowano trzy rodzaje cieczy sorpcyjnych: samą wodę wodociągową (próby kontrolne), wodę wodociągową z zanurzonym w niej korodującym wypełnieniem stalowym i wodę wodociągową z osadem pokorozyjnym (przed przystąpieniem do procesu dezodoryzacji usunięto z absorbera elementy korodującej stali). Badania przeprowadzono z wykorzystaniem gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków (stężenie zapachowe od 172 ouE/dm³ do 2897 ouE/dm³). Obecność samego osadu pokorozyjnego odpowiadała za około 47 % wzrost efektywności dezodoryzacji w odniesieniu do dezodoryzacji z użyciem samej wody wodociągowej. Natomiast obecność w absorberze korodującej stali podczas przeprowadzania procesu dezodoryzacji powodowała wzrost efektywności o kolejne 23%.

Zastosowanie dodatkowego wypełnienia w postaci korodującej stali powinno więc zmniejszyć ekonomiczne koszty procesu. W zależności od warunków prowadzenia dezodoryzacji, jakości i ilości oczyszczanych gazów, efektywność dezodoryzacji będzie różna. Badania wskazują jednak, iż jest to proces, który każdorazowo w sposób istotny statystycznie poprawia efektywność dezodoryzacji gazów pochodzących z hodowli czy oczyszczalni ścieków.

Gazy złowonne pojawiające się w środowisku człowieka są najczęściej mieszaniną różnych związków złowonnych i występujących w różnych stężeniach. Interakcje (np. synergia, maskowanie, neutralizacja) pomiędzy pozostałymi w mieszaninie związkami (występującymi nawet w bardzo niewielkich stężeniach) będą decydowały o ostatecznym doznaniu węchowym mieszaniny. Z tego względu trudno jest znaleźć uniwersalną metodę ograniczenia ich uciążliwości. Zastosowanie proponowanych rozwiązań, podobnie jak w każdej innej metodzie dezodoryzacji, wymaga przeprowadzenia dokładnych badań z uwzględnieniem warunków, w jakich będą pracować takie urządzenia. Ale przeprowadzone w ramach niniejszej pracy badania wskazują, iż zaproponowane rozwiązania są dość atrakcyjne ze względu choćby na prostotę i niewielkie koszty.

PIŚMIENNICTWO

1. Abdullah, M.A., Chiang, L., Nadeem, M., 2009. Comparative evaluation of adsorption kinetics and isotherms of a natural product removal by Amberlite polymeric adsorbents. *Chemical Engineering Journal* 146, 370-376.
2. Adib, F., Bagreev, A., Bandosz, T.J., 2000. Analysis of the relationship between H₂S removal capacity and surface properties of unimpregnated activated carbons. *Environmental Science and Technology* 34, 686-692.
3. Agus, E., Zhang, L., Sedlak, D., 2012. A framework for identifying characteristic odor compounds in municipal wastewater effluent. *Water Research* 46, 5970-5980.
4. Alfonsín, C., Lebrero, R., Estrada, J.M., Muñoz, R., Kraakman, N.J.R., Feijoo, G., Moreira, M.T., 2015. Selection of odour removal technologies in wastewater treatment plants: A guideline based on Life Cycle Assessment. *Journal of Environmental Management* 149, 77-84.
5. Alinezhad, E., Haghghi, M., Rahmani, F., Keshizadeh, H., Abdi, M., Naddafi, K., 2019. Technical and economic investigation of chemical scrubber and bio-filtration in removal of H₂S and NH₃ from wastewater treatment plant. *Journal of Environmental Management* 241, 32-43.
6. Amaral, S.T., Müller, I.L., 1999. Electrochemical behaviour of iron in NaOH 0.01 mol/L solutions containing variable amounts of silicate. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 10, 214-221.
7. Anceno, A.J., Stuetz, R.M., 2016. Photocatalytic odor abatement by platinized TiO₂ under optically transmitted LED–UV light. *Applied Catalysis B: Environmental* 181, 661-671.
8. Andersen, K., Beukes, J., Feilberg, A., 2013. Non-thermal plasma for odour reduction from pig houses - A pilot scale investigation. *Chemical Engineering Journal* 223, 638-646.
9. Andriyevska, L., Juraszka, B., Kowalczyk, A., Piecuch, T., Pol, K., Zimoch, A., 2008. Neutralisation of noxious odours by spraying solutions created on the base of extracts from citrus fruits, ginger and carnation. *Rocznik Ochrona Środowiska* 10, 707-723.
10. Azizi, M., Biard, P., Couvert, A., Ben Amor, M., 2014. Simulation of hydrogen sulphide absorption in alkaline solution using a packed column. *Environmental Technology* 35, 3105-3115.
11. Badowska, H., Danilecki, W., Maciej, M., 1974. *Ochrona budowli przed korozją*. Arkady, Warszawa.

12. Bagreev, A., Bandosz, T.J., 2001. H₂S adsorption/oxidation on unmodified activated carbons: Importance of prehumidification. *Carbon* 39, 2303-2311.
13. Bamdad, H., Hawboldt, K., MacQuarrie, S., 2018. A review on common adsorbents for acid gases removal: Focus on biochar. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 81, 1705-1720.
14. Bandyopadhyaya, A., Biswasa, M.N., 2006. Prediction of the removal efficiency of a novel two-stage hybrid scrubber for flue gas desulfurization. *Chemical Engineering and Technology* 29, 130-145.
15. Barbusinski, K., Kalembe, K., Kasperczyk, D., Urbaniec, K., Kozik, V., 2017. Biological methods for odor treatment - A review. *Journal of Cleaner Production* 152, 223-241.
16. Baszkiewicz, J., Kamiński, M., 2006. *Korozja materiałów*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
17. Bathen, D., Schmidt-Traub, H., 1999. Electrothermal regeneration of adsorbents – an overview on the state of research and development (Elektrothermische Regeneration von Adsorbentien – Ein Überblick über den Stand von Forschung und Entwicklung). *Chemie Ingenieur Technik* 71 (12), 1359–1363.
18. Bax, C., Sironi, S., Capelli, L., 2020. How Can Odors Be Measured? An Overview of Methods and Their Applications. *Atmosphere* 11, 92.
19. Ben Jaber, M., Couvert, A., Amrane, A., Rouxel, F., Le Cloirec, P., Dumont, E., 2016. Biofiltration of high concentration of H₂S in waste air under extreme acidic conditions. *New Biotechnology* 33, 136-143.
20. Beza, W., 2009. Microbiological corrosion of constructional materials in the fuel environment. *Wydział Inżynierii Materiałowej*.
21. Biard, P., Couvert, A., Renner, C., Lévassieur, J., 2011. Intensification of volatile organic compounds mass transfer in a compact scrubber using the O₃/H₂O₂ advanced oxidation process: Kinetic study and hydroxyl radical tracking. *Chemosphere* 85, 1122-1129.
22. Bielański, A., 2013. *Podstawy chemii nieorganicznej*. Warszawa Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
23. Bindra, N., Dubey, B., Dutta, A., 2015. Technological and life cycle assessment of organics processing odour control technologies. *Science of the Total Environment* 527, 401-412.

24. Borowski, G., Kujawska, J., Wasąg, H., 2019. Application of zeolites in removal of hazardous metal ions from drilling mud wastewater. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 55, 1467-1474.
25. Boumnijel, I., Ben Amor, H., Chekir, H., Hajji, N., 2016. Hydrogen sulphide removal from the effluents of a phosphoric acid production unit by absorption into chlorinated seawater under alkaline conditions. *Comptes Rendus Chimie* 19, 517-524.
26. Brancher, M., Griffiths, K.D., Franco, D., de Melo Lisboa, H., 2017. A review of odour impact criteria in selected countries around the world. *Chemosphere* 168, 1531-1570.
27. Brillas, E., Boye, B., Sirés, I., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M.a., Arias, C., Cabot, P.-L.s., Comninellis, C., 2004. Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* 49, 4487-4496.
28. Brinkmann, T., Santonja, G.G., Yükseler, H., Roudier, S., Sancho, L.D., 2016. Best Available Techniques (BAT) reference document for common waste water and waste gas treatment/management systems in the chemical sector - Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control). EUR 28112 EN.
29. Brudniak, A., Dębowski, M., Zieliński, M., Niedźwiedzka, K., 2014. Identyfikacja i analiza przyczyn uciążliwości odorowej obiektów gospodarki ściekowej (OGŚ) miasta Olsztyna. *Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska. Collect* 4, 109-119.
30. Bujny, J., Maśliński, M., 2018. Zwalczenie uciążliwości zapachowych w świetle aktualnie obowiązujących przepisów prawnych. *Finanse Komunalne*, 23-40.
31. Busca, G., Pistarino, C., 2003. Technologies for the abatement of sulphide compounds from gaseous streams: a comparative overview. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 16, 363-371.
32. Buzzini, A., Patrizzi, L., Motheo, A., Pires, E., 2007. Preliminary evaluation of the electrochemical and chemical coagulation processes in the post-treatment of effluent from an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Journal of Environmental Management* 85, 847-857.
33. Cai, L., Koziel, J., Lo, Y., Hoff, S., 2006. Characterization of volatile organic compounds and odorants associated with swine barn particulate matter using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry. *Journal of Chromatography A* 1102, 60-72.
34. Cartellieri, A., Thiesen, P., Niemeyer, B., 2005. Development of a basic procedure to design sorption processes. *Waste Management* 25, 985-993.

35. Čekerevac, M., Simičić, M., Bujanović, L.N., Popović, N., 2012. The influence of silicate and sulphate anions on the anodic corrosion and the transpassivity of iron and silicon-rich steel in concentrated KOH solution. *Corrosion Science* 64, 204-212.
36. Charron, I., Feliens, C., Couvert, A., Laplanche, A., Patria, L., Requieme, B., 2004. Use of hydrogen peroxide in scrubbing towers for odor removal in wastewater treatment plants. *Water Science and Technology* 50, 267-274.
37. Cheah, S., Carpenter, D.L., Magrini-Bair, K.A., 2009. Review of mid- to high-temperature sulfur sorbents for desulfurization of biomass- and coal-derived syngas. *Energy and Fuels* 23, 5291-5307.
38. Chen, W.H., Lin, Y.C., Lin, J.H., Yang, P.M., Jhang, S.R., 2014. Treating odorous and nitrogenous compounds from waste composting by acidic chlorination followed by alkaline sulfurization. *Environmental Engineering Science* 31, 583-592.
39. Chen, X., Liang, Z., An, T., Li, G., 2016a. Comparative elimination of dimethyl disulfide by maifanite and ceramic-packed biotrickling filters and their response to microbial community. *Bioresource Technology* 202, 76-83.
40. Chen, Y., Wang, X., He, S., Zhu, S., Shen, S., 2016b. The performance of a two-layer biotrickling filter filled with new mixed packing materials for the removal of H₂S from air. *Journal of Environmental Management* 165, 11-16.
41. Chestnutt, T.E., Bach, M.T., Mazyck, D.W., 2007. Improvement of thermal reactivation of activated carbon for the removal of 2-methylisoborneol. *Water Research* 41, 79-86.
42. Cong, Y., Wu, Z., 2007. Electrocatalytic generation of radical intermediates over lead dioxide electrode doped with fluoride. *Journal of Physical Chemistry C* 111, 3442-3446.
43. Cooke, G.D., 2005. Restoration and management of lakes and reservoirs, 3rd ed. Taylor and Francis/CRC Press, Boca Raton, FL.
44. Couvert, A., Charron, I., Laplanche, A., Renner, C., Patria, L., Requieme, B., 2006. Treatment of odorous sulphur compounds by chemical scrubbing with hydrogen peroxide - Application to a laboratory plant. *Chemical Engineering Science* 61, 7240-7248.
45. Datta, I., Allen, D.G., 2005. Biofilter Technology, in: Shareefdeen, Z., Singh, A. (Eds.), *Biotechnology for odor and air pollution control*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 125-145.

46. Dhamodharan, K., Varma, V.S., Veluchamy, C., Pugazhendhi, A., Rajendran, K., 2019. Emission of volatile organic compounds from composting: A review on assessment, treatment and perspectives. *Science of the Total Environment* 695.
47. Dinh, H.T., Kuever, J., Mußmann, M., Hassel, A.W., Stratmann, M., Widdel, F., 2004. Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms. *Nature* 427, 829.
48. Dong, Y., Täffner, T., Fernández, J.F., Niemeyer, B., 2012. Off-gas-treatment by application of selective adsorbents. *Procedia Engineering* 42, 1260-1269.
49. Downarowicz, D., Gabruoe, E., 2009. Odzyskiwanie alkoholi alifatycznych podczas desorpcji elektrochemicznej. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 48 (5), 26-27.
50. Duan, H., Koe, L.C.C., Yan, R., Chen, X., 2006. Biological treatment of H₂S using pellet activated carbon as a carrier of microorganisms in a biofilter. *Water Research* 40, 2629-2636.
51. Dunalska, J.A., 2019. Rekultywacja jezior - teoria i praktyka. Komitet Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Warszawa.
52. Dz. U. 1948, Nr 61 poz. 477 ze zm. Konstytucja Światowej Organizacji Zdrowia, Porozumienie zawarte przez Rządy reprezentowane na Międzynarodowej Konferencji Zdrowia i Protokół dotyczący Międzynarodowego Urzędu Higieny Publicznej, podpisane w Nowym Jorku dnia 22 lipca 1946 r.
53. Dz. U. 2001 Nr 62 poz. 627. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. - Prawo ochrony środowiska.
54. Dz. U. 2013 poz. 21. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach.
55. Dz. U. 2018 poz. 1286. Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy.
56. Dz. Urz. UE 2010, L 334/17. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola).
57. Dz. Urz. UE 2017, L 43/231. Decyzja wykonawcza komisji (UE) 2017/302 z dnia 15 lutego 2017 r. ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) w odniesieniu do intensywnego chowu drobiu lub świń zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE.

58. Dz. Urz. WE 2008, L 152/1. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystszej powietrza dla Europy.
59. Easter, C., Quigley, C., Burrowes, P., Witherspoon, J., Apgar, D., 2005. Odor and air emissions control using biotechnology for both collection and wastewater treatment systems. *Chemical Engineering Journal* 113, 93-104.
60. Elloumi, J., Guermazi, W., Ayadi, H., Bouaïn, A., Aleya, L., 2008. Detection of water and sediments pollution of an arid saltern (Sfax, Tunisia) by coupling the distribution of microorganisms with hydrocarbons. *Water, Air and Soil Pollution* 187, 157-171.
61. Elsayed, Y., Seredych, M., Dallas, A., Bandosz, T.J., 2009. Desulfurization of air at high and low H₂S concentrations. *Chemical Engineering Journal* 155, 594-602.
62. Ergas, S.J., Cárdenas-González, B., 2004. Biofiltration: Past, present and future directions. *BioCycle* 6, 35-39.
63. Estrada, J.M., Kraakman, N.J.R., Lebrero, R., Muñoz, R., 2012. A sensitivity analysis of process design parameters, commodity prices and robustness on the economics of odour abatement technologies. *Biotechnology Advances* 30, 1354-1363.
64. Estrada, J.M., Kraakman, N.J.R.B., Munoz, R., Lebrero, R., 2011. A comparative analysis of odour treatment technologies in wastewater treatment plants. *Environmental Science and Technology* 45, 1100-1106.
65. Feleke, Z., Sakakibara, Y., 2002. A bio-electrochemical reactor coupled with adsorber for the removal of nitrate and inhibitory pesticide. *Water Research* 36, 3092-3102.
66. Fischer, K., 2004. Methods of odour reduction in German, Darmsta'dter Seminar Abfalltechnik. Schriftenreihe WAR (157). Geruch. Messung – Wirkung – Minderung., Darmstadt, Germany, pp. 65–76.
67. Freudenthal, K., Otterpohl, R., Behrendt, J., 2005. Absorption of odorous substances using selective gas–liquid separation processes. *Waste Management* 25 (9), 117–126.
68. Gajek, A., 2006. Katodowa modyfikacja powierzchni żelaza i jej wpływ na wydzielanie i wnikanie wodoru. Polska Akademia Nauk Instytut Chemii Fizycznej.
69. Gao, L., Keener, T.C., Zhuang, L., Siddiqui, K.F., 2001. A technical and economic comparison of biofiltration and wet chemical oxidation

- (scrubbing) for odor control at wastewater treatment plants. *Environmental Engineering and Policy* 2, 203-212.
70. Gębicki, J., Byliński, H., Namieśnik, J., 2016. Measurement techniques for assessing the olfactory impact of municipal sewage treatment plants. *Environmental Monitoring and Assessment* 188.
 71. Govindan, M., Moon, I.S., 2013. A single catalyst of aqueous CoIII for deodorization of mixture odor gases: A development and reaction pathway study at electro-scrubbing process. *Journal of Hazardous Materials* 260, 1064-1072.
 72. Grabińska-Łoniewska, A., 2000. Biologiczne przemiany żelaza i manganu w środowisku oraz w urządzeniach wodociągowych i ciepłowniczych. *Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych*.
 73. Grała, A., Zieliński, M., Dudek, M., Dębowski, M., 2010. Efektywność oczyszczania ścieków mleczarskich w reaktorze beztlenowym o przepływie pionowym. *Inżynieria Ekologiczna* 22, 97-105.
 74. Guo, J., Luo, Y., Lua, A.C., Chi, R., Chen, Y., Bao, X., Xiang, S., 2007. Adsorption of hydrogen sulphide (H_2S) by activated carbons derived from oil-palm shell. *Carbon* 45, 330-336.
 75. Gutarowska, B., Matusiak, K., Borowski, S., Rajkowska, A., Brycki, B., 2014. Removal of odorous compounds from poultry manure by microorganisms on perlite - bentonite carrier. *Journal of Environmental Management* 141, 70-76.
 76. Hahne, J., Vorlop, K., 2001. Treatment of waste gas from piggeries with nitrogen recovery. *Landbauforschung Volkenrode* 51, 121-130.
 77. Herrera - Melián, J., Méndez, J., 2018. Recent advances in water management: Saving, treatment and reuse. MDPI - Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
 78. Hobson, J., Yang, G., 2000. The ability of selected chemicals for suppressing odour development in rising mains. *Water Science and Technology* 41, 165-173.
 79. Huang, X., Lu, Q., Hao, H., Wei, Q., Shi, B., Yu, J., Wang, C., Wang, Y., 2019. Evaluation of the treatability of various odor compounds by powdered activated carbon. *Water Research* 156, 414-424.
 80. Huang, Y.H., Zhang, T.C., Shea, P.J., Comfort, S.D., 2003. Effects of oxide coating and selected cations on nitrate reduction by iron metal. *Journal of Environmental Quality* 32, 1306-1315.

81. Hvitved-Jacobsen, T., Vollertsen, J., Tanaka, N., 2000. An integrated aerobic/anaerobic approach for prediction of sulfide formation in sewers. *Water Science and Technology* 41, 107-115.
82. Irdemez, S., Demircioglu, N., Yildiz, Y., 2006. The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 137, 1231-1235.
83. Jachnik, E., 2017. Prawne aspekty ochrony zapachowej jakości powietrza. *Przegląd Prawa Rolnego*, 149-163.
84. Jana, S., Sarkar, U., 2018. Alkaline functionalization of granular activated carbon for the removal of Volatile Organo Sulphur Compounds (VOSCs) generated in Sewage Treatment Plants. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 3510-3519.
85. Jefferson, B., Hurst, A., Stuetz, R., Parsons, S., 2002. A comparison of chemical methods for the control of odours in wastewater. *Process Safety and Environmental Protection* 80, 93-99.
86. Jiang, G., Melder, D., Keller, J., Yuan, Z., 2017. Odor emissions from domestic wastewater: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 47, 1581-1611.
87. Jugowar, L.J., Piotrkowski, M., 2012. Comparison of odour emission from different systems of keeping poultry. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering* 57 (3), 182-185.
88. Jurgens, M., Jacob, F., Ekici, P., Friess, A., Parlar, H., 2007. Determination of direct photolysis rate constants and OH radical reactivity of representative odour compounds in brewery broth using a continuous flow-stirred photoreactor. *Atmospheric Environment* 41, 4571-4584.
89. Khan, T.A., Khan, E.A., Shahjahan, 2015. Removal of basic dyes from aqueous solution by adsorption onto binary iron-manganese oxide coated kaolinite: Non-linear isotherm and kinetics modeling. *Applied Clay Science* 107, 70-77.
90. Kienow, K.K., Amy, G.L., Bryant, C., Glasgow, D., Hoffman, H., Keller, J., Knopf, W., Lanyon, R., Oleszkiewicz, J.A., Pomeroy, R.D., 1989. *Sulfide in wastewater collection and treatment systems*, New York.
91. Kobyłka, A., 2016. Application of adsorption on activated carbon in various technological systems in sewage plants. *Technical Issues* 4, 27-34.
92. Kochel, M., Czepirski, L., 2006. Electrothermal regeneration of active carbon (Elektrotermiczna regeneracja węgla aktywnego), *Węgiel Aktywny w Ochronie Środowiska i Przemysle*. Politechnika Częstochowska.

93. König, W.A., Werner, F., 2005. Cyclodextrins as selective adsorbents. *Waste Management* 25, 9.
94. Kośmider, J., Mazur-Chrzanowska, B., Wyszyński, B., 2002. *Odory*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
95. Kowalczyk, A., Piecuch, T., 2016. Sludge dewatering in a decanter centrifuge aided by cationic flocculant Praestol 855BS and essential oil of waste orange peels. *Archives of Environmental Protection* 42, 3-18.
96. Kowalczyk, A., Piecuch, T., Andriyevska, L., 2013. The use of pine essential oil for masking the odors emitted in the process of mechanical dewatering of municipal sewage sludge. *Rocznik Ochrona Środowiska* 15, 807-822.
97. Kraakman, N.J.R., Estrada, J.M., Lebrero, R., Cesca, J., Muñoz, R., 2014. Evaluating odour control technologies using reliability and sustainability criteria – a case study for water treatment plants. *Water Science and Technology* 69, 1426-1433.
98. KRR-4101-01-00/2014. Nadzór nad funkcjonowaniem ferm zwierząt, Informacja o wynikach kontroli Najwyższej Izby Kontroli.
99. Ksibi, M., 2006. Chemical oxidation with hydrogen peroxide for domestic wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 119, 161-165.
100. Kumar, V., Kumar, S., Kim, K.H., Tsang, D.C.W., Lee, S.S., 2019. Metal organic frameworks as potent treatment media for odorants and volatiles in air. *Environmental Research* 168, 336-356.
101. Kwaśny, J., Balcerzak, W., 2014. Characteristics of selected indirect methods of reducing the emission of odors. *Archives of Waste Management and Environmental Protection* 16, 125-133.
102. Lahav, O., Lu, Y., Shavit, U., Loewenthal Richard, E., 2004. Modeling hydrogen sulfide emission rates in gravity sewage collection systems. *Journal of Environmental Engineering* 130, 1382-1389.
103. Lebrero, R., Bouchy, L., Stuetz, R., Munoz, R., 2011. Odor assessment and management in wastewater treatment plants: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 41, 915-950.
104. Lebrero, R., Gondim, A.C., Pérez, R., García-Encina, P.A., Muñoz, R., 2014. Comparative assessment of a biofilter, a biotrickling filter and a hollow fiber membrane bioreactor for odor treatment in wastewater treatment plants. *Water Research* 49, 339-350.

105. Lebrero, R., Rangel, M., Munoz, R., 2013. Characterization and biofiltration of a real odorous emission from wastewater treatment plant sludge. *Journal of Environmental Management* 116, 50-57.
106. Lebrero, R., Rodríguez, E., Martín, M., García-Encina, P.A., Muñoz, R., 2010. H₂S and VOCs abatement robustness in biofilters and air diffusion bioreactors: A comparative study. *Water Research* 44, 3905-3914.
107. Lens, P.N.L., Kuenen, J.G., 2001. The biological sulfur cycle: Novel opportunities for environmental biotechnology. *Water Science and Technology* 44, 57-66.
108. Lewkowska, P., Cieślik, B., Dymerski, T., Konieczka, P., Namieśnik, J., 2016. Characteristics of odors emitted from municipal wastewater treatment plant and methods for their identification and deodorization techniques. *Environmental Research* 151, 573-586.
109. Li, M., Feng, C., Zhang, Z., Lei, X., Chen, R., Yang, Y., Sugiura, N., 2009. Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical method. *Journal of Hazardous Materials* 171, 724-730.
110. Liwarska-Bizukojć, E., Majerowska, A., 2014. Oczyszczanie ścieków mleczarskich w bioreaktorach typu SBR na przykładzie PHU „Zarębski” w Ksawerowie. *Technologia Wody*, 34-37.
111. Lu, N., Yu, H., Su, Y., Wu, Y., 2012. Water absorption and photocatalytic activity of TiO₂ in a scrubber system for odor control at varying pH. *Separation and Purification Technology* 90, 196-203.
112. Lu, W., Duan, Z., Li, D., Jimenez, L., Liu, Y., Guo, H., Wang, H., 2015. Characterization of odor emission on the working face of landfill and establishing of odorous compounds index. *Waste Management* 42, 74-81.
113. Lucernoni, F., Tapparo, F., Capelli, L., Sironi, S., 2016. Evaluation of an odour emission factor (OEF) to estimate odour emissions from landfill surfaces. *Atmospheric Environment* 144, 87-99.
114. Lv, M., Du, M., Li, X., Yue, Y., Chen, X., 2019. Mechanism of microbiologically influenced corrosion of X65 steel in seawater containing sulfate-reducing bacteria and iron-oxidizing bacteria. *Journal of Materials Research and Technology* 8, 4066-4078.
115. Ma, X., Wu, Z., Zhou, M., Ding, J., 2013. Electrochemical scission of C–S bond in ethanethiol on a modified β-PbO₂ anode in aqueous solution. *Separation and Purification Technology* 109, 72-76.
116. Matusiak, K., Oleksy, M., Borowski, S., Nowak, A., Korczyński, M., Dobrzański, Z., Gutarowska, B., 2016. The use of *Yucca schidigera* and

- microbial preparation for poultry manure deodorization and hygienization. *Journal of Environmental Management* 170, 50-59.
117. Maurer, D.L., Koziel, J.A., Harmon, J.D., Hoff, S.J., Rieck-Hinz, A.M., Andersen, D.S., 2016. Summary of performance data for technologies to control gaseous, odor, and particulate emissions from livestock operations: Air management practices assessment tool (AMPAT). *Data in Brief* 7, 1413-1429.
 118. Mielcarek, W., Prociow, K., Warycha, J., Kacprzyk, R., Rutkowski, J., Czapka, T., Gryglewicz, S., Subocz, J., 2009. Construction and performance of a plasma reactor for odor neutralization. *Przemysł Chemiczny* 88, 516-519.
 119. Mientki, C., Wiśniewski, G., Zimny-Kozłowska, J., 2004. The effects of the Rudnickie Wielkie Lake protection and restoration in the years 1980-2003 (Efekty ochrony i rekultywacji jeziora Rudnickiego Wielkiego w Grudziądzu w latach 1980-2003.), *Ochrona i Rekultywacja Jezior*. PZITS, Toruń, pp. 169-178.
 120. Ministerstwo Środowiska Departament Ochrony Powietrza i Klimatu, 2016. Kodeks przeciwdziałania uciążliwości zapachowej.
 121. Moussavi, G., Naddafi, K., Mesdaghinia, A., Mohseni, M., 2008. Effectiveness of hydrogen peroxide in H₂S removal by a packed high specific surface area bed scrubber. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 22, 9-14.
 122. Możaryn, T., Wójtowicz, M., Strąg, A., 2016. Korozja i zabezpieczanie konstrukcji stalowych. Cz. 1. Korozja stali. *Przegląd Budowlany* 87.
 123. Nam, H., Wang, S., Jeong, H.-R., 2018. TMA and H₂S gas removals using metal loaded on rice husk activated carbon for indoor air purification. *Fuel* 213, 186-194.
 124. Nawrocki, J., Raczyk-Stanisławiak, U., Świetlik, J., Olejnik, A., Sroka, M.J., 2010. Corrosion in a distribution system: Steady water and its composition. *Water research* 44, 1863-1872.
 125. Nawrocki, J., Świetlik, J., 2011. Analiza zjawiska korozji w sieciach wodociągowych. *Ochrona Środowiska* 33, 27-40.
 126. Nicell, J.A., 2009. Assessment and regulation of odour impacts. *Atmospheric Environment* 43, 196-206.
 127. Nielsen, A.H., Hvitved-Jacobsen, T., Vollertsen, J., 2005. Kinetics and stoichiometry of sulfide oxidation by sewer biofilms. *Water Research* 39, 4119-4125.

128. Nishikawa, H., Takahara, Y., 2001. Adsorption and photocatalytic decomposition of odor compounds containing sulfur using TiO₂/SiO₂ bead. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 172, 247-251.
129. Nisola, G.M., Cho, E., Orata, J.D., Redillas, M.C.F.R., Farnazo, D.M.C., Tuuguu, E., Chung, W.J., 2009. NH₃ gas absorption and bio-oxidation in a single bioscrubber system. *Process Biochemistry* 44, 161-167.
130. Noubactep, C., Schoner, A., 2010. Metallic iron for environmental remediation: Learning from electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* 175, 1075-1080.
131. Nowak, J., Matusiak, P., Maciejewska-Nowak, K., 2005. Dezodoryzacja w gospodarce komunalnej. *EkoTechnika* 4 (36), 33-38.
132. Nowicki, P., Pietrzak, R., 2012. Węgłe aktywne wzbogacone w azot - otrzymywanie, własności i potencjalne zastosowanie. *Nauka dla Gospodarki. Adsorbenty i Katalizatory. Wybrane Technologie a Środowisko*. 2, 129-143.
133. Nurnberg, G., 2007. Lake responses to long-term hypolimnetic withdrawal treatments. *Lake and Reservoir Management* 23, 388-409.
134. Oya, A., Lu, W., 2002. Deodorization performance of charcoal particles loaded with orthophosphoric acid against ammonia and trimethylamine. *Carbon* 40, 1391-1399.
135. Paing, J., Picot, B., Sambuco, J.P., Rambaud, A., 2000. Sludge accumulation and methanogenic activity in an anaerobic lagoon. *Water Science and Technology* 42, 247-255.
136. Parande, A.K., Ramsamy, P.L., Ethirajan, S., Rao, C.R.K., Palanisamy, N., 2006. Deterioration of reinforced concrete in sewer environments. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Municipal Engineer* 159, 11-20.
137. Peng, C., Korshin, G., Valentine, R., Hill, A., Friedman, M., Reiber, S., 2010. Characterization of elemental and structural composition of corrosion scales and deposits formed in drinking water distribution systems. *Water Research* 44, 4570-4580.
138. Petkovska, M., Antov, D., Sullivan, P., 2005. Electrothermal desorption in an annular-radial flow - ACFC adsorber - Mathematical modeling. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* 11, 585-590.
139. Pettarin, N., Campolo, M., Soldati, A., 2015. Urban air pollution by odor sources: Short time prediction. *Atmospheric Environment* 122, 74-82.

140. Piché, S., Larachi, F., 2006. Dynamics of pH on the oxidation of HS⁻ with iron (III) chelates in anoxic conditions. *Chemical Engineering Science* 61, 7673-7683.
141. Piché, S., Ribeiro, N., Bacaoui, A., 2005. Assessment of a redox alkaline/iron-chelate absorption process for the removal of dilute hydrogen sulfide in air emissions. *Chemical Engineering Science* 60, 6452-6461.
142. Piecuch, T., Kowalczyk, A., Dabrowski, T., Dabrowski, J., Andriyevska, L., 2015. Reduction of odorous noxiousness of sewage treatment plant in Tychowo. *Rocznik Ochrona Środowiska* 17, 646-663.
143. Piecuch, T., Kowalczyk, A., Kups, D., Gomolka, D., 2011. Method of neutralization of odours arising during mechanical dewatering of municipal sewage sludge. *Rocznik Ochrona Środowiska* 13, 747-768.
144. PN-EN 13725, 2007. Jakość powietrza. Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej.
145. Pol, L., Lens, P., Stams, A., Lettinga, G., 1998. Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. *Biodegradation* 9, 213-224.
146. Polychronopoulou, K., Cabello Galisteo, F., López Granados, M., Fierro, J.L.G., Bakas, T., Efstathiou, A.M., 2005. Novel Fe–Mn–Zn–Ti–O mixed-metal oxides for the low-temperature removal of H₂S from gas streams in the presence of H₂, CO₂, and H₂O. *Journal of Catalysis* 236, 205-220.
147. Pourbaix, M., 1966. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. National Association of Corrosion Engineers.
148. Pourbaix, M., 1978. Wykłady z korozji elektrochemicznej. Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
149. processes, Krakow, Poland.
150. Ralebitso-Senior, T., Senior, E., Di Felice, R., Jarvis, K., 2012. Waste gas biofiltration: Advances and limitations of current approaches in microbiology. *Environmental Science & Technology* 46, 8542-8573.
151. Ren, B., Zhao, Y., Lyczko, N., Nzihou, A., 2019. Current status and outlook of odor removal technologies in wastewater treatment plant. *Waste and Biomass Valorization* 10, 1443-1458.
152. Salek, A., 2009. Biokorozja w przemysłowych systemach wodnych. Cz. 1. Warunki powstawania korozji. *Przemysł fermentacyjny i owocowo-warzywny* 10, 24.
153. Sancy, M., Gourbeyre, Y., Sutter, E.M.M., Tribollet, B., 2010. Mechanism of corrosion of cast iron covered by aged corrosion products: Application

- of electrochemical impedance spectrometry. *Corrosion Science* 52, 1222-1227.
154. Sander, R., 2015. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 4399-4981.
 155. Sarbak, Z., 2014. Bezpieczeństwo odorowe środowiska. *Przegląd Naukowo-Metodyczny. Edukacja dla Bezpieczeństwa*. 7, 151-171.
 156. Sarin, P., Snoeyink, V., Lytle, D., Kriven, W., 2004. Iron corrosion scales: Model for scale growth, iron release, and colored water formation. *Journal of Environmental Engineering-Asce* 130, 364-373.
 157. Schauburger, G., Piringer, M., Knauder, W., Petz, E., 2011. Odour emissions from a waste treatment plant using an inverse dispersion technique. *Atmospheric Environment* 45, 1639-1647.
 158. Schlegelmilch, M., Streese, J., Stegmann, R., 2005. Odour management and treatment technologies: An overview. *Waste Management* 25, 928-939.
 159. Sercombe, D.C.W., 1995. The control of septicity and odors in sewerage systems and at sewage-treatment works operated by anglian-water-services-limited. *Water Science and Technology* 31, 283-292.
 160. Siedlecka, E., Sobik-Szołtysek, J., 2017. Precipitation of iron compounds from a solution after Zn-Pb post flotation tailings leaching. *Engineering and Protection of Environment* 20, 263-276.
 161. Snyder, J., Leesch, J., 2001. Methyl bromide recovery on activated carbon with repeated adsorption and electrothermal regeneration. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40, 2925-2933.
 162. Sówka, I., 2019. Przeciwdziałanie uciążliwościom zapachowym – europejskie rozwiązania. *Wodociągi-Kanalizacja* 3 (181), 8-11.
 163. Sówka, I., Grzelka, A., Miller, U., 2019. Przeciwdziałanie uciążliwościom zapachowym – europejskie rozwiązania. *Wodociągi-Kanalizacja* 3 (181), 8-11.
 164. Sówka, I., Nych, A., Zwozdzia, J., 2011. Application of German solutions in odour annoyance evaluation in Poland. *Rocznik Ochrona Środowiska* 13, 1275-1288.
 165. Stanis, A., 2006. *Przystępny kurs statystyki: z zastosowaniem STATISTICA PL na przykładach z medycyny. Statystyki podstawowe. StatSoft.*

166. Steinberg, I., Bockreis, A., Jager, J., 2004. Odour abatement using biofilters and a complementary non-thermal oxidation step. VDI-Berichte.
167. Stetkiewicz, J., 2011. Siarkowódór. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 4, 97–117.
168. Struk-Sokołowska, J., Wołejko, E., Puchalik, M., Wydro, U., 2016. Zmiany składu ścieków mleczarskich na wybranym przykładzie. VIII Konferencja Naukowa Eko-Dok "Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska", 223-235.
169. Stryczewska, H.D., 2009. Technologie plazmowe w energetyce i inżynierii środowiska. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin.
170. Stuetz, R., 2005. Odours in wastewater treatment measurement, modelling and control. Water Intelligence Online 4.
171. Subrenat, A., Baleo, J., Le Cloirec, P., Blanc, P., 2001. Electrical behaviour of activated carbon cloth heated by the joule effect: desorption application. Carbon 39, 707-716.
172. Surowska, B., 2002. Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją. Wydawnictwo PL.
173. Suzuki, T., Moribe, M., Oyama, Y., Niinae, M., 2012. Mechanism of nitrate reduction by zero-valent iron: Equilibrium and kinetics studies. Chemical Engineering Journal 183, 271-277.
174. Świdarska-Bróż, M., 2012. Skutki obecności biofilmu w systemach dystrybucji wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Ochrona Środowiska 34, 9-14.
175. Świetlik, J., Raczyk-Stanisławiak, U., Piszora, P., Nawrocki, J., 2012. Corrosion in drinking water pipes: The importance of green rusts. Water Research 46, 1-10.
176. Szczerba, J., Dzierzewicz, Z., 2008. Implikacje kliniczne związane z obecnością bakterii redukujących siarczany [BRS] w organizmie człowieka i zwierząt oraz ich wpływ na środowisko naturalne. Postępy Mikrobiologii 2, 97-110.
177. Szyrkowska, M.I., Wojciechowska, E., Węglińska, A., Paryjczak, T., 2009. Odorous emission. An environmental protection issue (Odory. Aktualny problem w ochronie środowiska). Przemysł Chemiczny 88/6, 712-720.
178. Takuwa, Y., Matsumoto, T., Oshita, K., Takaoka, M., Morisawa, S., Takeda, N., 2009. Characterization of trace constituents in landfill gas and

- a comparison of sites in Asia. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 11, 305-311.
179. Talaiekhosani, A., Bagheri, M., Goli, A., Talaei Khoozani, M.R., 2016. An overview of principles of odor production, emission, and control methods in wastewater collection and treatment systems. *Journal of Environmental Management* 170, 186-206.
 180. Tandyrak, R., Golas, I., Parszuto, K., Bowszys, M., Szymanski, D., Harnisz, M., Brudniak, A., Wysocka, I., 2016. The effect of lake restoration by the hypolimnetic withdrawal method on the intensity of ambient odour. *Journal of Limnology* 75, 531-544.
 181. Tang, Z., Hong, S., Xiao, W., Taylor, J., 2006. Characteristics of iron corrosion scales established under blending of ground, surface, and saline waters and their impacts on iron release in the pipe distribution system. *Corrosion Science* 48, 322-342.
 182. Vandebroucke, A., Morent, R., De Geyter, N., Leys, C., 2011. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement. *Journal of Hazardous Materials* 195, 30-54.
 183. Vega, E., Martin, M., Gonzalez-Olmos, R., 2014. Integration of advanced oxidation processes at mild conditions in wet scrubbers for odourous sulphur compounds treatment. *Chemosphere* 109, 113-119.
 184. Vega, E., Sánchez-Polo, M., Gonzalez-Olmos, R., Martin, M.J., 2015. Adsorption of odorous sulfur compounds onto activated carbons modified by gamma irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science* 457, 78-85.
 185. Venzlaff, H., Enning, D., Srinivasan, J., Mayrhofer, K.J.J., Hassel, A.W., Widdel, F., Stratmann, M., 2013. Accelerated cathodic reaction in microbial corrosion of iron due to direct electron uptake by sulfate-reducing bacteria. *Corrosion Science* 66, 88-96.
 186. Wang, H., Hu, C., Zhang, L., Li, X., Zhang, Y., Yang, M., 2014. Effects of microbial redox cycling of iron on cast iron pipe corrosion in drinking water distribution systems. *Water Research* 65, 362-370.
 187. Wang, Z., Xiang, Y., Li, Z., Ni, W., Yang, X., 2012. The upper limit of moisture content for supercritical CO₂ pipeline transport. *The Journal of Supercritical Fluids* 67, 14-21.
 188. Wasag, H., 2012. Fibrous ion exchanger as a carrier of the Fe-EDTA catalyst for H₂S emission control. *Chemical Engineering Transactions* 30, 283-288.
 189. Wierzbińska, M., Modzelewski, W.E., 2015. The use of biofilters for deodorisation of the noxious gases. *Ecological Engineering* 41, 125-132.

190. Winkel, A., Mosquera, J., Aarnink, A., Koerkamp, P., Ogink, N., 2015. Evaluation of a dry filter and an electrostatic precipitator for exhaust air cleaning at commercial non-cage laying hen houses. *Biosystems Engineering* 129, 212-225.
191. Wiśniewski, G., 2007. Permanence of the effects of the Lake Kortowskie restoration, started in 1956, in: Kubiak J., Bajkiewicz-Grabowska E., (eds.) *Anthropogenic and natural transformations of lakes*. Polish Limnological Society 1, 126-128.
192. Woźniak, L., 2014. Regulacje prawne dotyczące przeciwdziałania ciężkościom zapachowym (odorum) w wybranych krajach Unii Europejskiej. Kancelaria Senatu, Biuro Analiz i Dokumentacji. *Opinie i Ekspertyzy*, 1-20.
193. Wu, J.J., Masten, S.J., 2002. Oxidation kinetics of phenolic and indolic compounds by ozone: Applications to synthetic and real swine manure slurry. *Water Research* 36, 1513-1526.
194. Wu, Z., Zhou, M., 2001. Partial degradation of phenol by advanced electrochemical oxidation process. *Environmental Science and Technology* 35, 2698-2703.
195. Wysocka, I., 2002. Dezaktywacja fosforu w ściekach metodą roztwarzania metali, Wydział Ochrony Środowiska i Rybactwa. Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie.
196. Wysocka, I., 2009a. Applying corrosion processes for phosphorus compound removal in sewages, in: o.o., L.K.s.z. (Ed.), 2nd IWA Specialized Conference, *Nutrient management in wastewater treatment*
197. Wysocka, I., 2009b. The problem of secondary contamination of sewage with iron compounds during the process of sewage treatment with the method of metal dissolution. *Polish Journal of Environmental Studies, Series of Monographs* 4, 81-84.
198. Wysocka, I., 2009c. The value of pH reaction, salinity, alkaline and acidity of sewage during the process of phosphorus compound removal using the metal dissolution method in comparison with other physical and chemical methods. *Polish Journal of Environmental Studies* 18 (3A), 463-468.
199. Wysocka, I., 2013. A comparative study of metals solubilization and electrocoagulation methods' effectiveness in orthophosphate removal from synthetic wastewater. *Polish Journal of Environmental Studies* 22, 945-949.
200. Wysocka, I., 2015. Bubble gas cleaning reactor, has tank mounted between shelves in steel subject for corrosion processes, and springs

- made of steel wire. UNIV WARMINSKO MAZURSKI W OLSZTYNIE (UYWA-Non-standard).
201. Wysocka, I., 2017. Wastewater parameters after the process of phosphorus compounds removal by the metal dissolution method in comparison with precipitation and electrocoagulation methods. Environmental Protection and Natural Resources; The Journal of Institute of Environmental Protection-National Research Institute. 28, 8-13.
 202. Wysocka, I., 2018. Dobór wypełnienia w procesie dezodoryzacji na filtrach z korodującym wypełnieniem stalowym, Raport końcowy z realizacji projektu pozakonkursowego pn. „Wsparcie zarządzania badaniami naukowymi i komercjalizacją wyników prac B + R w jednostkach badań i przedsiębiorstwach” w ramach Programu Operacyjnego Inteligentnego Rozwoju 2014-2020.
 203. Wysocka, I., Boguszewicz, A., 2019. Effectiveness of removal of odorous compounds from a poultry farm in a water scrubber with sand filling. Journal of Ecological Engineering 20, 141-145.
 204. Wysocka, I., Brudniak, A., Kowalczyk, J., 2014. Odor nuisance related to lake kortowskie restoration by the hypolimnetic withdrawal. Ochrona Środowiska 36, 29-32.
 205. Wysocka, I., Bubble gas cleaning reactor, has tank mounted between shelves in steel subject for corrosion processes, and springs made of steel wire. Univ Warminsko Mazurski W Olsztynie (Zurs-C).
 206. Wysocka, I., Filipkowska, U., Józwiak, T., 2017. Application of spontaneous oxidation processes of zero-valent iron and electrocoagulation for Reactive Black 5 removal. Fibres and Textiles in Eastern Europe 25, 121-128.
 207. Wysocka, I., Gębicki, J., Namieśnik, J., 2019. Technologies for deodorization of malodorous gases. Environmental Science and Pollution Research International.
 208. Wysocka, I., Giza, M.N., 2011. Comparison of the results of orthophosphates removal from sewage using electrocoagulation method and metal digestion method. Rocznik Ochrona Środowiska 13, 1915-1925.
 209. Wysocka, I., Kisielewska, M., Rynkiewicz, M.R., Konopka, S., 2013. Orthophosphates removal from synthetic neutral and alkaline wastewater using the electrocoagulation and the metal dissolution methods. Rocznik Ochrona Środowiska 15, 2725-2737.
 210. Wysocka, I., Kościelniak, T., 2011. The influence of aeration for phosphorus removal from wastewater using method of solubilize metals. Inżynieria Ekologiczna 24, 154-163.

211. Wysocka, I., Krzemieniewski, M., 2004. Effect of phosphorus removal with the method of metal solubilisation on the quality of treated wastewater. *Ochrona Środowiska* 26 (4), 31-36.
212. Wysocka, I., Krzemieniewski, M., 2008. The influence of the metal dissolution process on the final effect of phosphorus compounds removal from treated sewage. *Polish Journal of Environmental Studies* 17 (3A), 596-600.
213. Wysocka, I., Ładuch, W., 2012. Orthophosphates removal from synthetic sewage with low pH using the electrocoagulation and the metal digestion method. *Rocznik Ochrona Środowiska* 14, 790-799.
214. Wysocka, I., Masalski, W., 2018. A comparison between the electrocoagulation and the metal dissolution method in the process of phosphorus compounds removal from brewery wastewater. *Environmental Progress and Sustainable Energy* 37, 975-979.
215. Wysocka, I., Namieśnik, J., 2018a. Odory w powietrzu – problemy analityczne. *Analityka: Nauka i Praktyka* 2, 32-36.
216. Wysocka, I., Namieśnik, J., 2018b. Technologie dezodoryzacji gazów złowonnych. *Analityka: Nauka i Praktyka* 4, 42-48.
217. Wysocka, I., Obremski, B.M., 2017. Zastosowanie procesów korozyjnych w absorpcyjnej metodzie oczyszczania gazów złowonnych pochodzących z osadów ściekowych. *Forum Eksploatatora* 5/2017 (92), 50-52.
218. Wysocka, I., Sokolowska, J., 2016. Comparison of two precipitation methods for the orthophosphate removal from wastewater. *Desalination and Water Treatment* 57, 19171-19180.
219. Yang, W., Vollertsen, J., Hvitved-Jacobsen, T., 2005. Anoxic sulfide oxidation in wastewater of sewer networks. *Water Science and Technology* 52, 191-199.
220. Yet-Pole, I., 2004. Construction of a low-pressure microwave plasma reactor and its application in the treatment of volatile organic compounds. *Environmental Science and Technology* 38, 3785-3791.
221. Yongsiri, C., Vollertsen, J., Hvitved-Jacobsen, T., 2004. Hydrogen sulfide emission in sewer networks: A two-phase modeling approach to the sulfur cycle. *Water Science and Technology* 50, 161-168.
222. Yongsiri, C., Vollertsen, J., Hvitved-Jacobsen, T., 2005. Influence of wastewater constituents on hydrogen sulfide emission in sewer networks. *Journal of Environmental Engineering* 131, 1676-1683.

223. Zhang, L., De Schryver, P., De Gusseme, B., De Muynck, W., Boon, N., Verstraete, W., 2008. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: A review. *Water Research* 42, 1-12.
224. Zhou, M., Wang, W., Chi, M., 2009. Enhancement on the simultaneous removal of nitrate and organic pollutants from groundwater by a three-dimensional bio-electrochemical reactor. *Bioresource Technology* 100, 4662-4668.
225. Zhou, M., Wu, Z., Ma, X., Cong, Y., Ye, Q., Wang, D., 2004. A novel fluidized electrochemical reactor for organic pollutant abatement. *Separation and Purification Technology* 34, 81-88.
226. Zhou, Y., Hallis, S.A., Vitko, T., Suffet, I.H., 2016. Identification, quantification and treatment of fecal odors released into the air at two wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Management* 180, 257-263.
227. Zongo, I., Leclerc, J., Maiga, H., Wethe, J., Lopicque, F., 2009. Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes. *Separation and Purification Technology* 66, 159-166.
228. Zwoździak, J., Dziewa, M., Szałata, Ł., Kwiecińska, K., Cuske, M., Piechocka, A., Bartosik, M., 2016. Lista substancji i związków chemicznych, które są przyczyną uciążliwości zapachowej. Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.

TABELE ANALIZY STATYSTYCZNEJ

Tab. 16. Test NIR - czas kontaktu. Wartość p dla średnich stężeń zapachowych w gazach pobranych z nad powierzchni ścieków niskoobciążonych, sporządzonych na bazie mleka w proszku.

Powierzchnia kontaktu [m ²]	Ścieki syntetyczne niskoobciążone na bazie mleka w proszku.								
	Czas kontaktu	0 dni	2 dni	4 dni	7 dni	11 dni	14 dni	18 dni	20 dni
brak wypełnienia	0 dni		0,368918	0,995767	0,372972	0,010122	0,001074	0,000000	0,000000
	2 dni	0,368918		0,371681	0,080691	0,001100	0,000106	0,000000	0,000000
	4 dni	0,995767	0,371681		0,370203	0,009997	0,001059	0,000000	0,000000
	7 dni	0,372972	0,080691	0,370203		0,071756	0,009721	0,000000	0,000000
	11 dni	0,010122	0,001100	0,009997	0,071756		0,364029	0,000004	0,000000
	14 dni	0,001074	0,000106	0,001059	0,009721	0,364029		0,000040	0,000001
	18 dni	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000004	0,000040		0,130206
	20 dni	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000001	0,130206	
0,005	0 dni		0,120608	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
	2 dni	0,120608		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
	4 dni	0,000000	0,000000		0,105449	0,003185	0,000053	0,000001	0,000000
	7 dni	0,000000	0,000000	0,105449		0,123867	0,003673	0,000033	0,000004
	11 dni	0,000000	0,000000	0,003185	0,123867		0,117495	0,001879	0,000236
	14 dni	0,000000	0,000000	0,000053	0,003673	0,117495		0,073979	0,012686
	18 dni	0,000000	0,000000	0,000001	0,000033	0,001879	0,073979		0,417207
	20 dni	0,000000	0,000000	0,000000	0,000004	0,000236	0,012686	0,417207	
0,015	0 dni		0,002281	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
	2 dni	0,002281		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
	4 dni	0,000000	0,000000		0,016934	0,000014	0,000000	0,000000	0,000000
	7 dni	0,000000	0,000000	0,016934		0,008648	0,000213	0,000000	0,000000
	11 dni	0,000000	0,000000	0,000014	0,008648		0,147239	0,000041	0,000000
	14 dni	0,000000	0,000000	0,000000	0,000213	0,147239		0,001789	0,000002
	18 dni	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000041	0,001789		0,013855
	20 dni	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000002	0,013855	
0,025	0 dni		0,000075	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
	2 dni	0,000075		0,000344	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
	4 dni	0,000000	0,000344		0,002764	0,000045	0,000008	0,000000	0,000000
	7 dni	0,000000	0,000000	0,002764		0,116283	0,029384	0,000008	0,000000
	11 dni	0,000000	0,000000	0,000045	0,116283		0,498593	0,000497	0,000011
	14 dni	0,000000	0,000000	0,000008	0,029384	0,498593		0,002760	0,000061
	18 dni	0,000000	0,000000	0,000000	0,000008	0,000497	0,002760		0,143389
	20 dni	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000011	0,000061	0,143389	

Tab. 17. Test NIR - powierzchnia kontaktu. Wartość p dla średnich stężeń zapachowych w gazach pobranych znad powierzchni ścieków niskoobciążonych, sporządzonych na bazie mleka w proszku.

Czas kontaktu [dni]	Ścieki syntetyczne niskoobciążone na bazie mleka w proszku.				
2	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,001203	0,000014	0,000000
	0,005 m ²	0,001203		0,015489	0,000013
	0,015 m ²	0,000014	0,015489		0,001132
	0,025 m ²	0,000000	0,000013	0,001132	
4	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,005 m ²	0,000000		0,321448	0,060836
	0,015 m ²	0,000000	0,321448		0,321322
	0,025 m ²	0,000000	0,060836	0,321322	
7	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,005 m ²	0,000000		0,109506	0,000989
	0,015 m ²	0,000000	0,109506		0,023416
	0,025 m ²	0,000000	0,000989	0,023416	
11	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,000008	0,000001	0,000000
	0,005 m ²	0,000008		0,063843	0,006787
	0,015 m ²	0,000001	0,063843		0,245188
	0,025 m ²	0,000000	0,006787	0,245188	
14	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,005 m ²	0,000000		0,035445	0,005946
	0,015 m ²	0,000000	0,035445		0,353402
	0,025 m ²	0,000000	0,005946	0,353402	
18	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,000003	0,000000	0,000000
	0,005 m ²	0,000003		0,001746	0,000101
	0,015 m ²	0,000000	0,001746		0,117947
	0,025 m ²	0,000000	0,000101	0,117947	
20	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,000076	0,000000	0,000000
	0,005 m ²	0,000076		0,000927	0,000267
	0,015 m ²	0,000000	0,000927		0,480382
	0,025 m ²	0,000000	0,000267	0,480382	

Tab. 18. Test NIR - powierzchnia kontaktu. Wartość p dla średnich stężeń zapachowych w gazach pobranych z nad powierzchni ścieków wyskoobciążonych, sporządzonych na bazie mleka w proszku.

Czas kontaktu [dni]	Ścieki syntetyczne wyskoobciążone na bazie mleka w proszku.				
2	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,131988	0,000284	0,000000
	0,005 m ²	0,131988		0,004935	0,000000
	0,015 m ²	0,000284	0,004935		0,000000
	0,025 m ²	0,000000	0,000000	0,000000	
3	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,005 m ²	0,000000		0,000000	0,000000
	0,015 m ²	0,000000	0,000000		0,000041
	0,025 m ²	0,000000	0,000000	0,000041	
7	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,005 m ²	0,000000		0,000109	0,000000
	0,015 m ²	0,000000	0,000109		0,000081
	0,025 m ²	0,000000	0,000000	0,000081	
9	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,005 m ²	0,000000		0,395534	0,030060
	0,015 m ²	0,000000	0,395534		0,005880
	0,025 m ²	0,000000	0,030060	0,005880	
10	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,005 m ²	0,000000		0,064953	0,382362
	0,015 m ²	0,000000	0,064953		0,282697
	0,025 m ²	0,000000	0,382362	0,282697	
13	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,005 m ²	0,000000		1,000000	0,503197
	0,015 m ²	0,000000	1,000000		0,503197
	0,025 m ²	0,000000	0,503197	0,503197	

Tab. 19. Test NIR - powierzchnia kontaktu. Wartość p dla średnich wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego w ściekach wysokoobciążonych sporządzonych na bazie mleka w proszku.

Czas kontaktu [dni]	Ścieki syntetyczne wysokoobciążone na bazie mleka w proszku.				
2	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,005 m ²	0,000000		0,001042	0,000138
	0,015 m ²	0,000000	0,001042		0,253790
	0,025 m ²	0,000000	0,000138	0,253790	
3	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,005 m ²	0,000000		0,000018	0,000001
	0,015 m ²	0,000000	0,000018		0,063076
	0,025 m ²	0,000000	0,000001	0,063076	
7	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,005 m ²	0,000000		0,015444	0,000041
	0,015 m ²	0,000000	0,015444		0,004799
	0,025 m ²	0,000000	0,000041	0,004799	
9	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,005 m ²	0,000000		0,278705	0,000005
	0,015 m ²	0,000000	0,278705		0,000023
	0,025 m ²	0,000000	0,000005	0,000023	
10	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,005 m ²	0,000000		0,012102	0,000000
	0,015 m ²	0,000000	0,012102		0,000007
	0,025 m ²	0,000000	0,000000	0,000007	
13	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,005 m ²	0,000000		0,203111	0,000001
	0,015 m ²	0,000000	0,203111		0,000003
	0,025 m ²	0,000000	0,000001	0,000003	

Tab. 20. Test NIR - powierzchnia kontaktu. Wartość p dla średnich wartości odczynu w ściekach wysokoobciążonych sporządzonych na bazie mleka w proszku.

Czas kontaktu [dni]	Ścieki syntetyczne wysokoobciążone na bazie mleka w proszku.				
2	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,001194	0,000002	0,000560
	0,005 m ²	0,001194		0,000986	0,672985
	0,015 m ²	0,000002	0,000986		0,002136
	0,025 m ²	0,000560	0,672985	0,002136	
3	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,000023	0,000788	0,390587
	0,005 m ²	0,000023		0,045873	0,000086
	0,015 m ²	0,000788	0,045873		0,003903
	0,025 m ²	0,390587	0,000086	0,003903	
7	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,669964	0,399409	0,001636
	0,005 m ²	0,669964		0,669964	0,003618
	0,015 m ²	0,399409	0,669964		0,008110
	0,025 m ²	0,001636	0,003618	0,008110	
9	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,104998	0,104998	0,009742
	0,005 m ²	0,104998		1,000000	0,213046
	0,015 m ²	0,104998	1,000000		0,213046
	0,025 m ²	0,009742	0,213046	0,213046	
10	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,001570	0,000000	0,620661
	0,005 m ²	0,001570		0,000000	0,000641
	0,015 m ²	0,000000	0,000000		0,000001
	0,025 m ²	0,620661	0,000641	0,000001	
13	Powierzchnia kontaktu	brak wypełnienia	0,005 m ²	0,015 m ²	0,025 m ²
	brak wypełnienia		0,149346	0,000000	0,000002
	0,005 m ²	0,149346		0,000000	0,000000
	0,015 m ²	0,000000	0,000000		0,000008
	0,025 m ²	0,000002	0,000000	0,000008	

Tab. 21. Test NIR - dla wysokość złoża. Wartość p dla średnich czasów ochronnych złoża, podczas oczyszczania gazów pochodzących z hodowli o stężeniu zapachowym $1625 \div 2543 \text{ ou}_E/\text{m}^3$

Objętościowe natężenie przepływu [dm ³ /h]	Gazy pochodzące z hodowli o stężeniu zapachowym $1625 \div 2543 \text{ ou}_E/\text{m}^3$.						
36,0	Wysokość złoża [mm]	96	140	187	280	375	475
	96		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
	140	0,000000		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
	187	0,000000	0,000000		0,000000	0,000000	0,000000
	280	0,000000	0,000000	0,000000		0,000000	0,000000
	375	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000		0,000000
	475	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	
30,0	Wysokość złoża [mm]	96	140	187	280	375	475
	96		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
	140	0,000000		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
	187	0,000000	0,000000		0,000000	0,000000	0,000000
	280	0,000000	0,000000	0,000000		0,000000	0,000000
	375	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000		0,000000
	475	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	
25,0	Wysokość złoża [mm]	96	140	187	280	375	475
	96		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
	140	0,000000		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
	187	0,000000	0,000000		0,000000	0,000000	0,000000
	280	0,000000	0,000000	0,000000		0,000000	0,000000
	375	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000		0,000000
	475	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	
12,0	Wysokość złoża [mm]	96	140	187	280	375	475
	96		0,518498	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
	140	0,518498		0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
	187	0,000000	0,000000		0,000000	0,000000	0,000000
	280	0,000000	0,000000	0,000000		0,000000	0,000000
	375	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000		0,000000
	475	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	

Tab. 22. Test NIR - dla różnych powierzchni dodatkowego korodującego wypełnienia stalowego. Wartość p dla średnich czasów ochronnych złoża, podczas oczyszczania gazów pochodzących z hodowli o stężeniu zapachowym $1862 \div 1963 \text{ ouE/m}^3$.

Wysokość węgla aktywnego [mm]	Dezodoryzacja gazów pochodzących z hodowli o stężeniu zapachowym $1862 \div 1963 \text{ [ouE/m}^3]$				
96	Powierzchnia korodującego wypełnienia stalowego [m ²]	brak wypełnienia	0,045	0,057	0,068
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,045	0,000000		0,000031	0,000000
	0,057	0,000000	0,000031		0,000056
	0,068	0,000000	0,000000	0,000056	
187	Powierzchnia korodującego wypełnienia stalowego [m ²]	brak wypełnienia	0,045	0,057	0,068
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,045	0,000000		0,000168	0,000000
	0,057	0,000000	0,000168		0,000067
	0,068	0,000000	0,000000	0,000067	
475	Powierzchnia korodującego wypełnienia stalowego [m ²]	brak wypełnienia	0,045	0,057	0,068
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,045	0,000000		0,000000	0,000000
	0,057	0,000000	0,000000		0,000000
	0,068	0,000000	0,000000	0,000000	

Tab. 23. Test NIR - dla różnych powierzchni dodatkowego korodującego wypełnienia stalowego. Wartość p dla średnich czasów ochronnych złoża, podczas oczyszczania gazów pochodzących z hodowli o stężeniu zapachowym 108 i 1798 ou_E/m³.

Stężenie zapachowe gazów [ou _E /m ³]	Dezodoryzacja gazów na wypełnieniu o wysokości 35 mm węgla aktywnego.				
108	Powierzchnia korodującego wypełnienia stalowego [m ²]	brak wypełnienia	0,045	0,057	0,068
	brak wypełnienia		0,000007	0,000000	0,000000
	0,045	0,000007		0,029791	0,000006
	0,057	0,000000	0,029791		0,000247
	0,068	0,000000	0,000006	0,000247	
1798	Powierzchnia korodującego wypełnienia stalowego [m ²]	brak wypełnienia	0,045	0,057	0,068
	brak wypełnienia		0,000023	0,000000	0,000000
	0,045	0,000023		0,000930	0,000002
	0,057	0,000000	0,000930		0,000930
	0,068	0,000000	0,000002	0,000930	

Tab. 24. Analiza wariancji - wysokość złoża (materiał organiczny).
Oczyszczanie gazów pochodzących z hodowli o stężeniu zapachowym $1975 \div 2445 \text{ ou}_E/\text{m}^3$.

Objętościowe natężenie przepływu [dm ³ /h]	Gazy pochodzące z hodowli o stężeniu zapachowym $1975 \div 2445 \text{ ou}_E/\text{m}^3$.							
	SS Efekt	df Efekt	MS Efekt	SS Błąd	df Błąd	MS Błąd	F	p
36,0	0,000005	2	0,000002	0,000704	9	0,000078	0,029844	0,970693
30,0	0,000010	2	0,000005	0,001569	9	0,000174	0,029152	0,971360
25,0	0,000054	2	0,000027	0,000368	9	0,000041	0,656047	0,542039
20,0	0,000113	2	0,000056	0,000604	9	0,000067	0,840244	0,462841

Tab. 25. Test NIR - dla różnych powierzchni dodatkowego korodującego wypełnienia stalowego. Wartość p dla średnich efektywności dezodoryzacji gazów pochodzących z hodowli o stężeniu zapachowym $1950 \div 2246 \text{ ouE/m}^3$.

Wysokość organicznego materiału sorpcyjnego [mm]	Dezodoryzacja gazów pochodzących z hodowli o stężeniu zapachowym $1950 \div 2246 \text{ [ouE/m}^3]$				
100	Powierzchnia korodującego wypełnienia stalowego [m ²]	brak wypełnienia	0,045	0,057	0,068
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,045	0,000000		0,337256	0,680241
	0,057	0,000000	0,337256		0,574469
	0,068	0,000000	0,680241	0,574469	
200	Powierzchnia korodującego wypełnienia stalowego [m ²]	brak wypełnienia	0,045	0,057	0,068
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,045	0,000000		0,013040	0,151726
	0,057	0,000000	0,013040		0,192517
	0,068	0,000000	0,151726	0,192517	
500	Powierzchnia korodującego wypełnienia stalowego [m ²]	brak wypełnienia	0,045	0,057	0,068
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,045	0,000000		0,194550	0,065715
	0,057	0,000000	0,194550		0,527402
	0,068	0,000000	0,065715	0,527402	

Tab. 26. Test NIR - dla różnych powierzchni dodatkowego korodującego wypełnienia stalowego. Wartość p dla średnich efektywności dezodoryzacji gazów pochodzących z hodowli o stężeniu zapachowym 896 i 1729 ouE/m³.

Stężenie zapachowe gazów [ouE/m ³]	Dezodoryzacja gazów na wypełnieniu o wysokości 35 mm materiału organicznego.				
896	Powierzchnia korodującego wypełnienia stalowego [m ²]	brak wypełnienia	0,045	0,057	0,068
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,045	0,000000		0,887570	0,685328
	0,057	0,000000	0,887570		0,586041
	0,068	0,000000	0,685328	0,586041	
1729	Powierzchnia korodującego wypełnienia stalowego [m ²]	brak wypełnienia	0,045	0,057	0,068
	brak wypełnienia		0,002848	0,001350	0,010478
	0,045	0,002848		0,686424	0,493879
	0,057	0,001350	0,686424		0,284916
	0,068	0,010478	0,493879	0,284916	

Tab. 27. Test NIR - dla różnych powierzchni dodatkowego korodującego wypełnienia stalowego. Wartość p dla średnich czasów ochronnych złoża, podczas oczyszczania gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków o stężeniu zapachowym $534 \div 980 \text{ ouE/m}^3$.

Wysokość węgla aktywnego [mm]	Dezodoryzacja gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków o stężeniu zapachowym $534 \div 980 \text{ [ouE/m}^3]$				
	Powierzchnia korodującego wypełnienia stalowego [m ²]	brak wypełnienia	0,045	0,057	0,068
96	Powierzchnia korodującego wypełnienia stalowego [m ²]	brak wypełnienia	0,045	0,057	0,068
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,045	0,000000		0,000278	0,000000
	0,057	0,000000	0,000278		0,000000
	0,068	0,000000	0,000000	0,000000	
187	Powierzchnia korodującego wypełnienia stalowego [m ²]	brak wypełnienia	0,045	0,057	0,068
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,045	0,000000		0,020122	0,000006
	0,057	0,000000	0,020122		0,000350
	0,068	0,000000	0,000006	0,000350	
475	Powierzchnia korodującego wypełnienia stalowego [m ²]	brak wypełnienia	0,045	0,057	0,068
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,045	0,000000		0,000000	0,000000
	0,057	0,000000	0,000000		0,000000
	0,068	0,000000	0,000000	0,000000	

Tab. 28. Test NIR - dla różnych powierzchni dodatkowego korodującego wypełnienia stalowego. Wartość p dla średnich czasów ochronnych złoża, podczas oczyszczania gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków o stężeniu zapachowym 122 i 895 ouE/m³.

Stężenie zapachowe gazów [ouE/m ³]	Dezodoryzacja gazów na wypełnieniu o wysokości 35 mm węgla aktywnego.				
122	Powierzchnia korodującego wypełnienia stalowego [m ²]	brak wypełnienia	0,045	0,057	0,068
	brak wypełnienia		0,002588	0,000627	0,000165
	0,045	0,002588		0,440742	0,136765
	0,057	0,000627	0,440742		0,440742
	0,068	0,000165	0,136765	0,440742	
895	Powierzchnia korodującego wypełnienia stalowego [m ²]	brak wypełnienia	0,045	0,057	0,068
	brak wypełnienia		0,002723	0,000121	0,000003
	0,045	0,002723		0,094587	0,000854
	0,057	0,000121	0,094587		0,023536
	0,068	0,000003	0,000854	0,023536	

Tab. 29. Test NIR - dla różnych powierzchni dodatkowego korodującego wypełnienia stalowego. Wartość p dla średnich efektywności dezodoryzacji gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków o stężeniu zapachowym $789 \div 1116 \text{ ouE/m}^3$.

Wysokość organicznego materiału sorpcyjnego [mm]	Dezodoryzacja gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków o stężeniu zapachowym $789 \div 1116 \text{ [ouE/m}^3]$				
100	Powierzchnia korodującego wypełnienia stalowego [m ²]	brak wypełnienia	0,045	0,057	0,068
	brak wypełnienia		0,000026	0,000013	0,000017
	0,045	0,000026		0,661015	0,787328
	0,057	0,000013	0,661015		0,864991
	0,068	0,000017	0,787328	0,864991	
200	Powierzchnia korodującego wypełnienia stalowego [m ²]	brak wypełnienia	0,045	0,057	0,068
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,045	0,000000		0,315590	0,795628
	0,057	0,000000	0,315590		0,214012
	0,068	0,000000	0,795628	0,214012	
500	Powierzchnia korodującego wypełnienia stalowego [m ²]	brak wypełnienia	0,045	0,057	0,068
	brak wypełnienia		0,000000	0,000000	0,000000
	0,045	0,000000		0,778687	0,212829
	0,057	0,000000	0,778687		0,134867
	0,068	0,000000	0,212829	0,134867	

Tab. 30. Test NIR - dla różnych powierzchni dodatkowego korodującego wypełnienia stalowego. Wartość p dla średnich efektywności dezodoryzacji gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków o stężeniu zapachowym 214 i 984 ou_E/m³.

Stężenie zapachowe gazów [ou _E /m ³]	Dezodoryzacja gazów na wypełnieniu o wysokości 35 mm materiału organicznego.				
214	Powierzchnia korodującego wypełnienia stalowego [m ²]	brak wypełnienia	0,045	0,057	0,068
	brak wypełnienia		0,000037	0,000032	0,000014
	0,045	0,000037		0,922303	0,505250
	0,057	0,000032	0,922303		0,567940
	0,068	0,000014	0,505250	0,567940	
984	Powierzchnia korodującego wypełnienia stalowego [m ²]	brak wypełnienia	0,045	0,057	0,068
	brak wypełnienia		0,000007	0,000003	0,000001
	0,045	0,000007		0,556804	0,090852
	0,057	0,000003	0,556804		0,240798
	0,068	0,000001	0,090852	0,240798	

Tab. 31. Test NIR - rodzaj absorbera. Wartość p dla średnich stężeń zapachowych w gazach pobranych po dezodoryzacji w absorberach.

Stężenie zapachowe w gazach surowych [ouE/m ³]	Gazy zawierające związki złownone pochodzące z kanalizacji miejskiej.				
	Rodzaj absorbera	korodująca stal + woda	osad + woda	woda	Surowe
172	korodująca stal + woda		0,000003	0,000000	0,000000
	osad + woda	0,000003		0,000000	0,000000
	woda	0,000000	0,000000		0,000000
	surowe	0,000000	0,000000	0,000000	
173	korodująca stal + woda		0,000000	0,000000	0,000000
	osad + woda	0,000000		0,000000	0,000000
	woda	0,000000	0,000000		0,000000
	surowe	0,000000	0,000000	0,000000	
245	korodująca stal + woda		0,000905	0,000000	0,000000
	osad + woda	0,000905		0,000000	0,000000
	woda	0,000000	0,000000		0,000000
	surowe	0,000000	0,000000	0,000000	
291	korodująca stal + woda		0,000001	0,000000	0,000000
	osad + woda	0,000001		0,000000	0,000001
	woda	0,000000	0,000000		0,000000
	surowe	0,000000	0,000001	0,000000	
292	korodująca stal + woda		0,000001	0,000000	0,000000
	osad + woda	0,000001		0,000000	0,000000
	woda	0,000000	0,000000		0,000000
	surowe	0,000000	0,000000	0,000000	
395	korodująca stal + woda		0,000011	0,000000	0,000000
	osad + woda	0,000011		0,000000	0,000060
	woda	0,000000	0,000000		0,000000
	surowe	0,000000	0,000060	0,000000	
512	korodująca stal + woda		0,000000	0,000000	0,000000
	osad + woda	0,000000		0,000000	0,000008
	woda	0,000000	0,000000		0,000000
	surowe	0,000000	0,000008	0,000000	
583	korodująca stal + woda		0,000001	0,000000	0,000000
	osad + woda	0,000001		0,000000	0,000012
	woda	0,000000	0,000000		0,000000
	surowe	0,000000	0,000012	0,000000	
1167	korodująca stal + woda		0,000000	0,000000	0,000000
	osad + woda	0,000000		0,000000	0,000000
	woda	0,000000	0,000000		0,000000
	surowe	0,000000	0,000000	0,000000	
1219	korodująca stal + woda		0,000000	0,000000	0,000000
	osad + woda	0,000000		0,000000	0,000000
	woda	0,000000	0,000000		0,000000
	surowe	0,000000	0,000000	0,000000	
2877	korodująca stal + woda		0,022236	0,000000	0,000000
	osad + woda	0,022236		0,000000	0,000002
	woda	0,000000	0,000000		0,000000
	surowe	0,000000	0,000002	0,000000	
2897	korodująca stal + woda		0,000000	0,000000	0,000000
	osad + woda	0,000000		0,000000	0,000000
	woda	0,000000	0,000000		0,000000
	surowe	0,000000	0,000000	0,000000	

STRESZCZENIE

Korozja żelaza należy do powszechnie występujących zjawisk, a mechanizm jej przebiegu zależy od wielu czynników. Najczęściej spotyka się korozję elektrochemiczną, przebiegającą pod wpływem oddziaływania na żelazo elektrolitów (w tym szczególnie często są to roztwory wodne). Korozja elektrochemiczna bywa nazywana niepożądanym ogniwem galwanicznym czy nawet pasożytniczym. Jednak w przypadku niniejszej pracy jest to zjawisko pożądane. W pracy potwierdzono pozytywny wpływ procesów korozyjnych w prewencyjnych metodach ograniczania uciążliwości zapachowej ścieków. Przedstawiono też przykłady zastosowania samorzutnie przebiegającej korozji żelaza w procesach dezodoryzacji gazów pochodzących z hodowli trzody chlewnej i z oczyszczalni ścieków. Korozja może zostać włączona do procesów adsorpcji i absorpcji, jak również do procesów biologicznych opartych na biofiltracji czy bioskruberach. W pracy przedstawiono badania procesów dezodoryzacji gazów opartej na adsorpcji i absorpcji. Ukazano również propozycje wykorzystania korozji w ograniczaniu uciążliwości zapachowej występującej podczas rekultywacji jezior.

Gazy złowne pojawiające się w środowisku człowieka są najczęściej mieszaniną różnych związków złownych i występujących w różnych stężeniach. Interakcje (np. synergia, maskowanie, neutralizacja) pomiędzy pozostającymi w mieszaninie związkami (występującymi nawet w bardzo niewielkich stężeniach) będą decydowały o ostatecznym doznaniu węchowym mieszaniny. Z tego względu trudno jest znaleźć uniwersalną metodę ograniczenia ich uciążliwości. Istnieją dwie drogi postępowania: zastosowanie metod prewencyjnych (ograniczenie emisji ze źródeł) bądź dezodoryzacja powstały już gazów.

Z punktu widzenia ochrony środowiska najkorzystniej jest nie dopuścić do powstawania uciążliwych zanieczyszczeń odorotwórczych. W literaturze są doniesienia wskazujące na pozytywny wpływ związków żelaza na ograniczenie uciążliwości zapachowej ścieków. W ramach niniejszej pracy zaproponowano ograniczenie uciążliwości zapachowej ścieków poprzez wprowadzenie do ścieków elementów zawierających żelazo na zerowym stopniu utlenienia. W takich warunkach żelazo uległo korozji, powodując przedostawanie się do toni ścieków jonów żelaza. Zarówno przebiegające procesy korozyjne na powierzchni tworzących się elektrod, obecność jonów żelaza i przebiegające w następstwie

korozji reakcje, przyczyniły się do znacznego ograniczenia ich uciążliwości zapachowej. W przypadku ścieków niskoobciążonych (o maksymalnym stężeniu zapachowym 225 ou_E/dm³) odnotowano o 12% do 53% niższe stężenia zapachowe, gdy w ściekach znajdowały się korodujące elementy stalowe. W przypadku ścieków wysokoobciążonych (maksymalne początkowe stężenie zapachowe 40712 ou_E/dm³) skuteczność zbliżała się prawie do 100%. Najniższe odnotowane podczas badań stężenia zapachowe wynosiły odpowiednio 63 ou_E/dm³ - w przypadku ścieków niskoobciążonych i 40 ou_E/dm³ - w przypadku ścieków wysokoobciążonych.

Parametrem istotnie wpływającym na uciążliwość zapachową ścieków jest potencjał oksydacyjno-redukcyjny. Inicjowaniu procesów prowadzących do wydzielania odorów sprzyjają warunki anaerobowe. Gdy potencjał sięga -500 mV, w wyniku rozkładu materii organicznej i łatwej dostępności wodoru, powstaje np. siarkowodór i kwasy organiczne, czyli związki mogące odpowiadać za uciążliwość zapachową. Zwiększenie potencjału oksydacyjno-redukcyjnego obniża uciążliwość zapachową. Badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy wskazywały, iż kontakt ścieków z korodującym wypełnieniem podwyższał wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego. Im dłuższy czas przetrzymywania ścieków w kontakcie z wypełnieniem i im większa powierzchnia kontaktu, tym wyższą wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego odnotowywano. Najwyższą wartość (-220 mV) stwierdzono w ostatni dzień trwania doświadczenia (13 dzień) i przy największej powierzchni kontaktu ścieków wysokoobciążonych z korodującym wypełnieniem (0,025m²). Choć nie przekroczono poziomu 50 mV, przy którym znacząco zahamowane zostają procesy rozkładu materii, efekt ograniczenia uciążliwości zapachowej wynosił wówczas prawie 100% wartości odnotowanej w próbie kontrolnej (czyli bez kontaktu z korodującym wypełnieniem). Podczas badań pH ścieków oscyloowało w granicach 6,6 ÷ 7,6.

W pracy przedstawiono również koncepcje wykorzystania korozji do ograniczenia uciążliwości zapachowej pojawiającej się podczas procesów rekultywacji jezior. Przedstawiono propozycję reduktora uciążliwości zapachowej, wykorzystującego samorzutne procesy korozyjne podczas rekultywacji jezior metodą selektywnego odprowadzania wód hypolimnionu (tzw. Eksperyment Kortowski¹⁾) i metodą wykorzystującą aerator strumieniowy denny.

W przypadku braku możliwości zastosowania metod prewencyjnych, konieczna staje się dezodoryzacja powstających gazów złowonnych. Jedną z powszechnie stosowanych metod dezodoryzacji jest adsorpcja. W ramach pracy przeprowadzono analizę efektywności dezodoryzacji gazów z wykorzystaniem impregnowanego KOH węgla aktywnego (BA KOH - firmy Elbar - Katowice sp. z o.o.) i materiału organicznego (JIDT firmy BioDrain sp. z o.o.). Wykorzystanie węgla aktywnego gwarantowało 100% efektywność dezodoryzacji. Zastosowanie jako dodatkowej warstwy wypełnienia korodującej stali zwiększyło natomiast czas ochronny działania adsorbera. W zależności od rodzaju oczyszczanych gazów, wysokości węgla aktywnego i powierzchni korodującej stali, czas ochronny działania adsorbera wzrósł o 28% ÷ 88% - w przypadku gazów pochodzących z hodowli trzody chlewnej i 26% ÷ 96% - w przypadku gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków.

Nieco mniej efektywny okazał się materiał organiczny. Zapewniał on od 90% do 96 % redukcji stężenia zapachowego w oczyszczanych gazach pochodzących z hodowli trzody chlewnej i od 82% do 93% redukcji stężenia zapachowego w gazach złowonnych pochodzących z oczyszczalni ścieków. Wprowadzenie do adsorbera warstwy korodującego wypełnienia stalowego nieznacznie podwyższyło efektywności dezodoryzacji o 2% ÷ 7% dla gazów pochodzących z hodowli trzody chlewnej i 3% ÷ 12% dla gazów pochodzących z oczyszczalni ścieków.

Inną powszechnie stosowaną metodą dezodoryzacji jest absorpcja. Proces polega na przeniesieniu zanieczyszczeń odorotwórczych do fazy ciekłej, którą najczęściej jest woda lub roztwory wodne różnych substancji chemicznych. Choć stosowanie środków chemicznych zwiększa znacząco efektywność procesu, niesie za sobą również znaczący wzrost kosztów eksploatacyjnych. Aby zwiększyć efektywność absorpcji w wodzie, zaproponowano, zamiast dozowania środków chemicznych, wykorzystanie procesów korozyjnych. W ramach niniejszej pracy przeanalizowano efektywność procesów absorpcji w absorberach barbotażowych. Zastosowano trzy rodzaje cieczy sorpcyjnych: samą wodę wodociągową (próby kontrolne), wodę wodociągową z zanurzonym w niej korodującym wypełnieniem stalowym i wodę wodociągową z osadem pokorozyjnym (przed przystąpieniem do procesu dezodoryzacji usunięto z absorbera elementy korodującej stali). Badania przeprowadzono z wykorzystaniem gazów pochodzących z oczyszczalni

ścieków (stężenie zapachowe od 172 ou_E/dm³ do 2897 ou_E/dm³). Obecność samego osadu pokorozijnego odpowiadała za około 47 % wzrost efektywności dezodoryzacji w odniesieniu do dezodoryzacji z użyciem samej wody wodociągowej. Natomiast obecność w absorberze korodującej stali podczas przeprowadzania procesu dezodoryzacji powodowała wzrost efektywności o kolejne 23%.

ABSTRACT

Iron corrosion is a common phenomenon and the mechanism of its course depends on many factors. The most common is the electrochemical corrosion, which occurs under the influence of electrolytes on the iron (quite often these electrolytes are aqueous solutions) and is sometimes called an undesirable galvanic or even parasitic cell. However, it may be deemed a desirable phenomenon in the case of this work, which confirmed the positive impact of corrosion processes in preventive methods employed to reduce the odour nuisance of sewage. In addition, the work provides examples of the use of spontaneous corrosion of iron in the processes of deodorising gases from pig farms and sewage treatment plants. Corrosion could also be included in adsorption and absorption processes, as well as in biological processes based on biofiltration or bioscrubbers. This work presents results of a research on gas deodorisation processes based on adsorption and absorption. Proposals for the use of corrosion in reducing the odour nuisance arising during lake reclamation were presented as well.

Malodorous gases appearing in the human environment are most often a mixture of various odorous compounds occurring in different concentrations. Interactions (e.g. synergy, masking, or neutralization of odours) between the remaining compounds in the mixture (even in very low concentrations) will determine the final olfactory experience of the mixture. For this reason, it is difficult to find a universal method to reduce their nuisance. There are two ways of proceeding: the use of preventive methods (reduction of emissions from sources), or deodorisation of already formed gases.

From the environmental protection perspective, it is best to prevent the formation of arduous odour-forming pollutants. There are some reports in literature which indicate a positive effect of iron compounds on reducing the odour nuisance of sewage. As part of this work, it was proposed to reduce the odour nuisance of wastewater by introducing elements containing iron with zero oxidation to the wastewater. Under these conditions, iron has corroded, causing iron ions to enter the wastewater. The corrosion processes occurring on the surface of the forming electrodes, the presence of iron ions, and the reactions following corrosion, they all have significantly reduced their odour nuisance. In the case of wastewater with a low odour nuisance (with a maximum odour concentration of

225 ou_E / dm³), odour concentration was by 12 to 53% lower when corrosive steel elements were present in the sewage. In the case of wastewater with a high odour nuisance (maximum initial concentration of 40712 ou_E / dm³), the effectiveness was close to 100%. The lowest odour concentrations recorded during the experiment were 63 ou_E / dm³ for the sewage with a low odour nuisance and 40 ou_E / dm³ for the sewage with a high odour nuisance.

The reduction / oxidation potential (redox potential) is a parameter significantly affecting the odour nuisance of sewage. Anaerobic conditions facilitate the initiation of processes leading to the release of odours. When the potential reaches -500 mV, the decomposition of the organic matter and the easy availability of hydrogen result in the formation of, e.g., hydrogen sulphide and organic acids which could be responsible for odour nuisance. Increasing the redox potential allows reducing odour nuisance. Research carried out as part of this work indicated that the contact of wastewater with the corrosive filling increased the redox potential value. The longer was the time that the wastewater was kept in contact with the filling and the larger was the contact surface, the higher the redox potential value was recorded. The highest value (-220 mV) was recorded on the last day of the experiment (day 13) with the largest contact surface of sewage (high odour nuisance) and with corrosive filling (0.025m²). Although the value of 50 mV was not exceeded (at which the processes of matter decomposition are significantly inhibited), the effectiveness of odour nuisance reduction approximated 100% of the value recorded during the control test (i.e. without contact with the corrosive filling). During tests, the pH value of wastewater fluctuated between 6.6 and 7.6.

This work presents also concepts of employing corrosion to reduce the odour nuisance that appears during lake reclamation processes. A proposal was presented for an odour nuisance reducer based on the spontaneous corrosion processes occurring during lake reclamation with the method of selective drainage of hypolimnion (so-called "Kortowski experiment") and the method involving a bottom stream aerator.

If preventive methods cannot be applied, deodorisation of odorous gases becomes necessary. It can be accomplished by, e.g. adsorption being one of the commonly employed deodorisation methods. The effectiveness of gas deodorisation using KOH impregnated activated carbon (BA KOH - Elbar - Katowice sp. Z o.o.) and organic material (JIDT from BioDrain sp. z o.o.) was determined

as part of this work. The use of activated carbon ensured 100% deodorisation effectiveness. Applying the corrosive steel filling as an additional layer increased the protective time of the adsorber. Depending on the type of gases treated, the amount of activated carbon and the corrosive surface of steel, the protective time of adsorber operation increased by 28% ÷ 88% in the case of gases from pig farms and by 26% ÷ 96% in the case of gases from sewage treatment plants.

Organic material turned out to be slightly less effective. It provided a 90% to 96% reduction in odour concentration in purified gases from pig farms and from 82% to 93% reduction in odour concentration in these from a sewage treatment plant. The introduction of the corrosive steel filling layer into the adsorber slightly increased the deodorisation effectiveness: by 2% -7% for gases from pig farming and by 3% -12% for gases from sewage treatment plants.

Absorption is another commonly applied method of deodorisation. The process involves the transfer of odour-forming impurities to the liquid phase, which most often includes water or aqueous solutions of various chemicals. Although the use of chemicals significantly increases process effectiveness, it also entails a significant increase in operating costs. The corrosive processes, instead of dosing chemicals, were proposed to increase the effectiveness of absorption in water. As part of this work, absorption effectiveness in bubble absorbers was analysed with three types of sorption liquids: tap water alone (control samples), tap water with a corrosive steel filling immersed in it, and tap water with post-corrosive sediment (elements of corrosive steel were removed from the absorber before the deodorisation process). Analyses were carried out with gases from sewage treatment plants (odour concentration from 172 ou_E / dm³ to 2897 ou_E / dm³). The presence of post-corrosion sludge alone was responsible for a 47% increase in deodorisation effectiveness compared to the deodorisation with tap water used alone. However, the presence of corrosive steel in the absorber during the deodorisation process increased process effectiveness by another 23%.

MONOGRAFIE KOMITETU INŻYNIERII ŚRODOWISKA POLSKIEJ AKADEMII NAUK

- NR 1 MIKROORGANIZMY W KSZTAŁTOWANIU JAKOŚCI I UZDATNIANIU WÓD
PODZIEMNYCH
KRYSZYNA OLAŃCZUK-NEYMAN
GDAŃSK 2001
- NR 2 METODY OCENY I PODNOSZENIA NIEZAWODNOŚCI DZIAŁANIA KOMUNALNYCH
SYSTEMÓW ZAOPATRZENIA W WODĘ
ARTUR WIECZYSTY
KRAKÓW 2001
- NR 3 UTYLIZACJA ZUŻYTYCH JONITÓW DO REKULTYWACJI ZDEGRADOWANYCH
UTWORÓW PIASZCZYSTYCH – BADANIA MODELOWE
MARIOLA CHOMCZYŃSKA
LUBLIN 2001
- NR 4 POJEZIERZE ŁĘCZYŃSKO-WŁODAWSKIE PRZEKSZTAŁCENIE STRUKTURY
EKOLOGICZNEJ KRAJOBRAZU I UWARUNKOWANIA ZAGOSPODAROWANIA
PRZESTRZENNEGO
TADEUSZ J. CHMIELEWSKI
LUBLIN 2001
- NR 5 DEGRADACJA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH ZAWARTYCH W ODCIEKACH Z
WYSYPISK
JOANNA SURMACZ-GÓRSKA
LUBLIN 2001
- NR 6 NR 6 POLICHLOROWANE DIBENZO(P)DIOKSYNY I DIBENZOFURANY –
WŁAŚCIWOŚCI I ODDZIAŁYWANIE NA ŚRODOWISKO
ZDZISŁAW KOZAK, MARZENNA R. DUDZIŃSKA
LUBLIN 2001
- NR 7 PESTYCYDY W ŚRODOWISKU I ICH OZNACZENIE METODĄ CHROMATOGRAFII
GAZOWEJ
KRYSZYNA POMORSKA
LUBLIN 2001
- NR 8 ENERGETYCZNE ASPEKTY WYTWARZANIA OZONU DLA POTRZEB INŻYNIERII
ŚRODOWISKA
JANUSZ OZONEK
LUBLIN 2002
- NR 9 INŻYNIERIA ŚRODOWISKA STAN OBECNY I PERSPEKTYWY ROZWOJU
(MATERIAŁY NA KONGRES)
LUBLIN 2002
- NR 10 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY
LUBLIN 2002
- NR 11 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY
LUBLIN 2002
- NR 12 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
REFERATY PROBLEMOWE
LUBLIN 2002
- NR 13 ANALIZA PROCESÓW WYTWARZANIA OZONU DLA POTRZEB OCHRONY
ŚRODOWISKA
JANUSZ OZONEK
LUBLIN 2003
- NR 14 WYSTĘPOWANIE I PRZEMIANY POLICHLOROWANYCH DIBENZO-P-DIOKSYN I
DIBENZOFURANÓW W UKŁADACH: OSADY ŚCIEKOWE – GLEBA
MARZENNA R. DUDZIŃSKA
LUBLIN 2003
- NR 15 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY - SUPLEMENT
LUBLIN 2003

- NR 16 FILOZOFICZNE I SPOŁECZNE UWARUNKOWANIA ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
ARTUR PAWŁOWSKI
LUBLIN 2003
- NR 17 INŻYNIERSKIE, PRZYRODNICZE I EKONOMICZNE UWARUNKOWANIA ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
ZDZISŁAW CIEĆKO
LUBLIN 2003
- NR 18 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA - INFORMATOR
ANNA MARIA ANIELAK
LUBLIN 2003
- NR 19 UTLENIANIE METANU W WARUNKACH BIOLOGICZNEJ REKULTYWACJI SKŁADOWISK KOMUNALNYCH PRZYWĘGŁOWEJ SKAŁY PŁONNEJ
WITOLD STĘPNIEWSKI
LUBLIN 2003
- NR 20 SPECJACJA W OCHRONIE I INŻYNIERII ŚRODOWISKA
ELŻBIETA BEZAK-MAZUR
LUBLIN 2004
- NR 21 NEW MATERIALS AND TECHNOLOGIES FOR ENVIRONMENTAL ENGINEERING PART I. SYNTHESSES AND STRUCTURE OF ION EXCHANGE FIBERS
VLADIMIR SOLDATOV, LUCJAN PAWŁOWSKI, ALEKSANDER SHUNKEVICH, HENRYK WASĄG
LUBLIN 2004
- NR 22 V KONFERENCJA NAUKOWA
MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA
GLIWICE 2004
- NR 23 HODOWLA SYNCHRONICZNA CHLORELLA *VULGARIS* W KONTROLI JAKOŚCI WÓD
ANNA CZAPLICKA-KOTAS
KRAKÓW 2004
- PROFESOR TOMASZ WINNICKI W NAUCE I ŻYCIU SPOŁECZNYM
LUBLIN 2004
- NR 24 OCHRONA I INŻYNIERIA ŚRODOWISKA ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ
SZKOŁA OCHRONY I INŻYNIERII ŚRODOWISKA IM. WALEREGO GOETLA
KRAKÓW 2004
- NR 25 FILOZOFICZNE, SPOŁECZNE I EKONOMICZNE UWARUNKOWANIA ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
ARTUR PAWŁOWSKI
LUBLIN 2004
- NR 26 SUPLEMENT- PRZYRODNICZE UWARUNKOWANIA ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
ZDZISŁAW CIEĆKO
LUBLIN 2004
- NR 27 PATHWAYS OF POLLUTANTS AND MITIGATION STRATEGIES OF THEIR IMPACT ON THE ECOSYSTEMS
MARZENNA R. DUDZIŃSKA, MAŁGORZATA PAWŁOWSKA
LUBLIN 2004
- NR 28 PODSTAWY BEZPIECZEŃSTWA SYSTEMÓW ZAOPATRZENIA W WODĘ
JANUSZ RAK
LUBLIN 2005
- NR 29 TECHNOLOGICZNE PODSTAWY MODERNIZACJI MAŁYCH OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW
LECH DZIENIS
BIAŁYSTOK 2005
- NR 30 XII OGÓLNOPOLSKA KONFERENCJA NAUKOWO-TECHNICZNA Z CYKLU PROBLEMY GOSPODARKI WODNO-ŚCIEKOWEJ W REGIONACH ROLNICZO-PRZEMYSŁOWYCH - MATERIAŁY
LECH DZIENIS
BIAŁYSTOK 2005

- NR 31 PROFESOR ANDRZEJ KRÓLIKOWSKI. JUBILEUSZ 50-LECIA PRACY ZAWODOWEJ, BADAWCZEJ I NAUKOWO-DYDAKTYCZNEJ. MATERIAŁY
IZABELA BARTKOWSKA, LECH DZIENIS
BIAŁYSTOK 2005
- NR 32 II KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY, TOM I
LUBLIN 2005
- NR 33 II KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY, TOM II
LUBLIN 2005
- NR 34 DEVELOPMENT OF INSULATION WITH SPECIALLY DESIGNER PROPERTIES FOR BUILDING RENOVATION
JOHN GRUNEWALD, HENRYK SOBCZUK
LUBLIN 2005
- NR 35 OSADY POWSTAJĄCE W OBIEKTACH SYSTEMU KANALIZACJI DESZCZOWEJ
KRÓLIKOWSKI, K. GARBARCZYK, J. GWOŹDZIEJ-MAZUR, A. BUTAREWICZ
BIAŁYSTOK 2005
- NR 36 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA
GLIWICE 2006
- NR 37 PODSTAWY MODELOWANIA SYSTEMÓW EKSPLOATACJI WODOCIĄGÓW I KANALIZACJI
SŁAWCZO DANCZEW
LUBLIN 2006
- NR 38 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA INFORMATOR
ANNA MARIA ANIELAK
LUBLIN 2007
- NR 39 TIME DOMAIN REFLECTOMETRY METHOD IN ENVIRONMENTAL MEASUREMENTS
HENRYK SOBCZUK, RUDOLPH PLAGGE
LUBLIN 2007
- NR 40
- NR 41 ZINTEGROWANE SYSTEMY ZARZĄDZANIA ENERGIĄ W BUDYNKACH BIUROWYCH
JAN SYPOSZ, PIOTR JADWISZCZAK
LUBLIN 2007
- NR 42 BADANIA DOŚWIADCZALNE W ROZWOJU TECHNOLOGII UZDATNIANIA WODY
MAREK M. SOZAŃSKI, PETER M. HUCK
LUBLIN 2007
- NR 43 OCENA WPŁYWU ZABEZPIECZEŃ PRZECIWEROZYJNYCH NA WARUNKI WILGOTNOŚCIOWE W PROFILU GLEBOWYM
MARCIN K. WIDOMSKI
LUBLIN 2007
- NR 44 PROGNOSTYCZNY MODEL URUCHAMIANIA BIOGENNYCH ZWIĄZKÓW AZOTU I FOSFORU W ERODOWANYCH GLABACH MAŁEJ ZLEWNI LESSOWEJ
PIOTR GLIŃSKI
LUBLIN 2007
- NR 45 BADANIA POLA CIEPLNEGO W HALACH OGRZEWANYCH PROMIENNIKAMI CERAMICZNYMI
EDYTA DUDKIEWICZ, JANUSZ JEŻOWIECKI
LUBLIN 2007
- NR 46 VI ZJAZD KANALIZATORÓW POLSKICH POLKAN'07 MATERIAŁY
M. ZAWILSKI, G. SAKSON, G. MOZOLEWSKA
LUBLIN 2007
- NR 47 ENERGETYCZNE I PROCESOWE ASPEKTY PRODUKCJI I ZASTOSOWAŃ OZONU W TECHNICIE
J. OZONEK, S. FIJAŁKOWSKI
LUBLIN 2007
- NR 48 OPTOELECTRONIC DIAGNOSTICS OF COMBUSTION PROCESSES. INSTRUMENTS METHODS OF APPLICATIONS.
WALDEMAR WÓJCIK

- LUBLIN 2008
- NR 49 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA.
KRYSTYNA KONIECZNY, MICHAŁ BODZEK
GLIWICE 2008
- NR 50 WYBRANE ZAGADNIENIA Z MODELOWANIA MATEMATYCZNEGO PROCESU
OSADU CZYNNEGO.
Z. DYMACZEWSKI
POZNAŃ 2008
- NR 51 ROZWÓJ ZRÓWNOWAŻONY – IDEA, FILOZOFIA, PRAKTYKA.
A. PAWŁOWSKI
LUBLIN 2008
- NR 52 ULTRASŁABA LUMINESCENCJA GLONÓW CHARACEAE JAKO METODA OCENY
ŚRODOWISKA WODNEGO
ANNA JAŚKOWSKA
LUBLIN 2008
- NR 53 PODSTAWY REOLOGII I TRANSPORTU RUROWEGO ZAWIESIN I OSADÓW Z
OCZYSZCZANIA WODY I ŚCIEKÓW
ZBYSŁAW DYMACZEWSKI, JOANNA JEŻ-WALKOWIAK, ADAM MARLEWSKI,
MAREK SOZAŃSKI
POZNAŃ 2008
- NR 54 PRZYDATNOŚĆ WYBRANYCH BIOINDYKATORÓW DO OCENY EFEKTYWNOŚCI
BIOREMEDIACJI GRUNTÓW ZANIECZYSZCZONYCH WĘGLOWODORAMI
A. MAŁACHOWSKA-JUTSZ, K. MIKSCH
GLIWICE 2008
- NR 55 MECHANIZMY TWORZENIA SIĘ I ROZPRZESTRZENIANIA ZWIĄZKÓW
DIOKSYNOPOCHODNYCH W ŚRODOWISKU
JACEK CZERWIŃSKI
LUBLIN 2008
- NR 56 OGÓLNOPOLSKA KONFERENCJA NAUKOWA. INŻYNIERIA EKOLOGICZNA
HANNA OBARSKA-PEMPKOWIAK
LUBLIN 2009
- NR 57 RETENCJA ZBIRONIKOWA I STEROWANIE DOPŁYWEM ŚCIEKÓW DO
OCZYSZCZALNI
DANIEL SŁYŚ
LUBLIN 2009
- NR 58 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO WSTĄPIENIU DO UNII
EUROPEJSKIEJ TOM 1
JANUSZ OZONEK, MAŁGORZATA PAWŁOWSKA
LUBLIN 2009
- NR 59 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO WSTĄPIENIU DO UNII
EUROPEJSKIEJ TOM 2
JANUSZ OZONEK, ARTUR PAWŁOWSKI
LUBLIN 2009
- NR 60 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO WSTĄPIENIU DO UNII
EUROPEJSKIEJ TOM 3
MARZENNA DUDZIŃSKA, LUCJAN PAWŁOWSKI
LUBLIN 2009
- NR 61 NOWE METODY REDUKCJI EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ I WYKORZYSTANIA
PRODUKTÓW UBOCZNYCH OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW
HANNA OBARSKA – PEMPKOWIAK, LUCJAN PAWŁOWSKI
LUBLIN 2009
- NR 62 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W PRACY NAUKOWEJ PROF. DR HAB.
INŻ. MICHAŁA BODZKA
KRYSTYNA KONIECZNY
GLIWICE 2009
- NR 63 MIKROBIOLOGICZNE METODY OGRANICZANIA EMISJI METANU ZE
SKŁADOWISK ODPADÓW
MAŁGORZATA PAWŁOWSKA
LUBLIN 2010

- NR 64 MICROORGANISMS IN THE ENVIRONMENT AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING
FROM ECOLOGY AND TECHNOLOGY
KRYSTYNA OLAŃCZUK-NEYMAN
HANNA MAZUR-MARZEC
GDAŃSK- GDYNIA 2010
- NR 65 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKATOM 1
KRYSTYNA KONICZNY
GLIWICE 2010
- NR 66 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA TOM 2
KRYSTYNA KONICZNY
GLIWICE 2010
- NR 67 ENERGETYKA-DZIŚ I JUTRO
TOMASZ CHOLEWA, ALICJA SIUTA-OLCHA
LUBLIN 2010
- NR 68 HYDROLOGIA W INŻYNIERII I GOSPODARCE WODNEJ TOM 1
BENIAMIN WIĘZIK
WARSZAWA 2010
- NR 69 HYDROLOGIA W INŻYNIERII I GOSPODARCE WODNEJ TOM 2
ARTUR MAGNUSZEWSKI
WARSZAWA 2010
- NR 70 PROFESOR LUCJAN PAWŁOWSKI W DRODZE PRZEZ ŻYCIE
HENRYK WASĄG
LUBLIN 2010
- NR 71 KOMPUTEROWE WSPOMAGANIE PROJEKTOWANIA
ZBIGNIEW SUCHORAB, AGNIESZKA JEDUT, GRZEGORZ ŁAGÓD, ANDRZEJ
RACZKOWSKI
LUBLIN 2010
- NR 72 MODELOWANIE PRZEPIWÓW ORAZ TRANSPORTU I BIODEGRADACJI
ZANIECZYSZCZEŃ
GRZEGORZ ŁAGÓD, ZBIGNIEW SUCHORAB, MARCIN WIDOMSKI, KATARZYNA
WRÓBEL
LUBLIN 2010
- NR 73 MODELOWANIE RUCHU WODY I TRANSPORT ZANIECZYSZCZEŃ W OŚRODKU
POROWATYM
MARCIN WIDOMSKI, DARIUSZ KOWALSKI, GRZEGORZ ŁAGÓD
LUBLIN 2010
- NR 74 MODELOWANIE SYSTEMU OCZYSZCZANIIA ŚCIEKÓW
AGNIESZKA MONTUSIEWICZ, GRZEGORZ ŁAGÓD, ADAM PIOTROWICZ
LUBLIN 2010
- NR 75 JĘZYKI PROGRAMOWANIA KOMPUTERÓW
GRZEGORZ ŁAGÓD, HENRYK SOBCZUK, ZBIGNIEW SUCHORAB
LUBLIN 2010
- NR 76 SYSTEMY GRZEWCZE
TOMASZ CHOLEWA, ALICJA SIUTA-OLCHA
LUBLIN 2010
- NR 77 UKŁADY WENTYLACJI, KLIMATYZACJI I CHŁODNICTWA
ANDRZEJ RACZKOWSKI, SŁAWOMIRA DUMAŁA, MARIUSZ SKWARCZYŃSKI
LUBLIN 2010
- NR 78 NITRYFIKACJA W PROCESACH OCZYSZCZANIA WYBRANYCH WÓD
ODPADOWYCH I ŚCIEKÓW
JOANNA SURMACZ-GÓRSKA
GLIWICE 2010
- NR 79 TECHNOLOGIE ENERGII ODNAWIALNEJ
K. NALEWAJ, J. DIATCZYK, R. JAROSZYŃSKA
LUBLIN 2010
- NR 80 NOWOCZESNE TECHNOLOGIE PALIW I SPALANI
P. KOMODA
LUBLIN 2010
- NR 81 UKŁADY ELEKTORNICZNE W NOWOCZESNYCH TECHNOLOGIACH
ENERGETYCZNYCH

- W. SURTEL, P. KOMODA
LUBLIN 2010
- NR 82 INŻYNIERIA ELEKTRYCZNA I TECHNOLOGIE INFORMATYCZNE W UKŁADACH ENERGOELEKTRONICZNYCH W NOWOCZESNYCH TECHNOLOGIACH EERGETYCZNYCH
P. KACEJKO, S. ADAMEK
LUBLIN 2010
- NR 83 ENERGOOSZCZEDNY BUDYNEK
M. HORYŃSKI
LUBLIN 2010
- NR 84 SIECI KOMPUTEROWE
K. GROMASZEK, T. ŁAWICKI
LUBLIN 2010
- NR 85 ARCHITEKTURA KOMPUTERÓW I SYSTEMY GIER
W. SURTEL, P. KISAŁA
LUBLIN 2010
- NR 86 ARCHITEKTURA KOMPUTERÓW I SYSTEMY OPERACYJNE
W. SURTEL, P. KISAŁA
LUBLIN 2010
- NR 87 ZASTOSOWANIE ZJAWISKA KAWITACJI HYDRODYNAMICZNEJ W INŻYNIERII ŚRODOWISKA
JANUSZ OZONEK
LUBLIN 2010
- NR 88 NOWE METODY OPISU STRUKTURY SIECI WODOCIĄGOWYCH DO ROZWIĄZANIA PROBLEMÓW ZWIĄZANYCH Z ICH PROJEKTOWANIEM I EKSPLOATACJĄ
DARIUSZ KOWALSKI
LUBLIN 2010
- NR 89 JAKUB KAZIMIERZ SIEMEK- PROFESOR HONOROWY POLITECHNIKI LUBELSKIEJ
LUBLIN 2010
- NR 90 TOMASZ WINNICKI- PROFESOR HONOROWY POLITECHNIKI LUBELSKIEJ
LUBLIN 2010
- NR 91 WYKORZYSTANIE WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNYCH MATERIAŁÓW ODPADOWYCH DO USUWANIA BARWNIKÓW Z ROZTWORÓW WODNYCH
URSZULA FILIPKOWSKA
LUBLIN 2011
- NR 92 ZAAWANSOWANE METODY USUWANIA NATURALNYCH SUBSTANCJI
M. KABSCH-KORBUTOWICZ
LUBLIN 2012
- NR 93 INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – STAN OBECNY I PERSPEKTYWY ROZOWJU
CZ. ROSIK-DULEWSKA, M. KOSTECKI
LUBLIN 2011
- NR 94 BADANIA NAD ZWIĘKSZENIEM WYDAJNOŚCI BARWNIKOWYCH OGNIW SŁONECZNYCH
ZDYB
LUBLIN 2012
- NR 95 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA TOM 1
K. KONIECZNY, I. KORUS
GLIWICE 2012
- NR 96 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA TOM 2
M. BODZEK, J. PELCZARA
GLIWICE 2012
- NR 97 PROFESOR JANUARY BIEŃ CZTERDZIEŚCI LAT W DYDAKTYCE I NAUCE
L. PAWŁOWSKI
LUBLIN 2012
- NR 98 WSPÓŁFERMENTACJA OSADÓW ŚCIEKOWYCH I WYBRANYCH KOSUBSTRATÓW JAKO METODA EFEKTYWNEJ BIOMETANIZACJI
MONTUSIEWICZ
LUBLIN 2012

- NR 99 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA. PRACE. TOM I
M.R. DUDZIŃSKA, A. PAWŁOWSKI
LUBLIN 2012
- NR 100 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA. PRACE. TOM II
M.R. DUDZIŃSKA, A. PAWŁOWSKI
LUBLIN 2012
- NR 101 KOMPOSTOWANIE KOMUNALNYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH JAKO FORMA
RECYKLINGU ORGANICZNEGO
D. KULIKOWSKA
LUBLIN 2012
- NR 102 ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW WYTWORZONYCH Z POPIOŁÓW LOTNYCH DO
USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ Z WODY I ŚCIEKÓW
W. FRANUS
LUBLIN 2012
- NR 103 BADANIA EKSPERYMENTALNE I TEORETYCZNE ZASOBNIKA CIEPŁEJ WODY ZE
STRATYFIKACJĄ TERMICZNĄ WSPÓŁPRACUJĄCEGO Z INSTALACJĄ
NISKOTEMPERATUROWĄ
SIUTA-OLCHA
LUBLIN 2012
- NR 104 WYBRANE MIKROZANIECZYSZCZENIA ORGANICZNE W WODACH I GLEBACH
M. WŁODARCZYK-MAKUŁA
LUBLIN 2012
- NR 105 TOKSYCZNOŚĆ W PROCESIE BEZTLENOWEJ STABILIZACJI KOMUNNYCH
OSADÓW ŚCIEKOWYCH
Z. SADECKA
LUBLIN 2013
- NR 106 PROCESY I EFEKTYWNOŚĆ USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ Z ODCIEKÓW ZE
SKŁADOWISKA ODPADÓW KOMUNALNYCH W OCZYSZCZALNIACH
HYDROFITOWYCH
E. WOJCIECHOWSKA
GDAŃSK 2013
- NR 107 ZASTOSOWANIE JONITÓW WŁÓKNISTYCH W PROCESACH DEZODORYZACJI I
KONTROLI JAKOŚCI POWIETRZA
H. WASĄG
LUBLIN 2013
- NR 108 ROZKŁAD BIOMIMETYKÓW HORMONALNYCH ZA POMOCĄ ZAAWANSOWANYCH
PROCESÓW UTLENIANIA
E. FLIS
GLIWICE 2013
- NR 109 DEGRADACJA PESTYCYDÓW WYBRANYMI METODAMI
SKOCZKO
BIAŁYSTOK 2013
- NR 110 WYKORZYSTANIE SYNTETYCZNYCH ŻYWIC JONOWYMIENNYCH W
REKULTYWACJI TERENÓW ZDEGRADOWANYCH
M. CHOMCZYŃSKA
LUBLIN 2013
- NR 111 COMPUTER AIDED DESIGNING – 3D MODELING
G. ŁAGÓD, Z. SUCHORAB
LUBLIN 2013
- NR 112 AEROZOLE W POWIETRZU WEWNĘTRZNYM: ŹRÓDŁA - POZIOMY - PROBLEMY
M. DUDZIŃSKA
LUBLIN 2013
- NR 113 SEPARACJA UCIAŻLIWYCH ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH Z
WYKORZYSTANIEM TECHNIK MEMBRANOWYCH
K. MAJEWSKA-NOWAK
WROCŁAW 2013
- NR 114 ŹRÓDŁA WĘGLA W PROCESACH BIOLOGICZNEGO USUWANIA AZOTU I
FOSFORU
W. JANCZUKOWICZ, J. RODZIEWICZ
LUBLIN 2013

- NR 115 WSKAŹNIKI JAKOŚCIOWE SUBSTANCJI ORGANICZNEJ GLEB ZRÓŻNICOWANYM
NAWOŻENIU I ZMIANOWANIU
G. ŻUKOWSKA
LUBLIN 2013
- NR 116 ZANIECZYSZCZENIA A JAKOŚĆ POWIETRZA WEWNETRZNEGO W WYBRANYCH
POMIESZCZENIACH
B. POŁEDNIK
LUBLIN 2013
- NR 117 BIOSURFACTANTS: GREEN SURFACTANTS
G. PŁAZA
LUBLIN 2014
- NR 118 MEMBRANES AND MEMBRANE PROCESSES IN ENVIRONMENTAL PROTECTION
VOL. 1
K KONIECZNY, I. KORUS
LUBLIN 2014
- NR 119 MEMBRANES AND MEMBRANE PROCESSES IN ENVIRONMENTAL PROTECTION
VOL. II
M. BODZEK, J. PELCZAR
LUBLIN 2014
- NR 120 ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW DO SEPARACJI CO₂ I HG Z GAZÓW ODLOTOWYCH
W PROCESACH WYCHWYTYWANIA I SKŁADOWANIA DITLENKU WĘGLA
M. WDOVIN
LUBLIN 2015
- NR 121 WYKORZYSTANIE TUFÓW ZEOLITOWYCH W INŻYNIERII ŚRODOWISKA
W. FRANUS, A. PAWŁOWSKI
LUBLIN 2015
- NR 122 OBIEG WYBRANYCH MAKROPIERWIASTKÓW I ZWIĄZKÓW BIOGENNYCH W
SYSTEMIE RZECZNO - JEZIORNYM NA PRZYKŁADZIE GÓRNEJ PASŁĘKI
J. GROCHOWSKA
LUBLIN 2015
- NR 123 INCINERATION OF WASTE IN A ROTARY KILN
J. W. BUJAK
LUBLIN 2015
- NR 124 PIENIĄDZE I ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ: BRAKUJĄCE OGNIWO
LUBLIN 2016
- NR 125 OCENA ZRÓWNOWAŻONOŚCI SYSTEMÓW SOLARNYCH OPARTA NA ANALIZIE
CYKLU ŻYCIA
ŻELAZNA
LUBLIN 2016
- NR 126 NEW MATERIAL SOLUTIONS FOR PLASMA REACTOR
S. GNAPOWSKI
LUBLIN 2017
- NR 127 SUSTAINABILITY OF COMPACTED CLAY LINERS AND SELECTED PROPERTIES
OF CLAY
M. WIDOMSKI
LUBLIN 2016
- NR 128 DROGA PRZEZ ŻYCIE PROFESORA TADEUSZA PIECUCHA: 70 ROCZNICA
URODZIN 4.06.2016R.
LUBLIN 2016
- NR 129 INFORMATOR INŻYNIERII ŚRODOWISKA
ANIELAK, M. CIMOCHOWICZ-RYBICKA
LUBLIN 2016
- NR 130 METODY POMIARU GĘSTOŚCI STRUMIENIA CIEPŁA I STRAT CIEPŁA W
BUDOWNICTWIE I CIEPŁOWNICTWIE
K. WOJDYGA
WARSZAWA 2016
- NR 131 OKREŚLENIE POZIOMU AKTYWNOŚCI SZTUCZNEGO ¹³⁷CS I NATURLANEGO ⁴⁰K
ORAZ WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH W GLEBACH, NIEKTÓRYCH ROŚLINACH I
W OSADACH DENNYCH AKWENÓW WODNYCH NA OBSZARACH POLSKI
POŁUDNIOWEJ

- KUBICA
LUBLIN 2016
- NR 132 UTYLIZACJA WYBRANYCH ODPADÓW W PRODUKCJI SPIEKANYCH KRUSZYW
LEKKICH
M. FRANUS
LUBLIN 2016
- NR 133 ZASTOSOWANIE TECHNIKI REFLAKTOMETRII W DOMENIE CZASU DO OCENY
STANU ZAWILGOCENIA PRZEGRÓD BUDOWLANYCH
Z. SUCHORAB
LUBLIN 2016
- NR 134 DEPOZYCJA PM10 PODCZAS OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH
T. OLSZOWSKI
LUBLIN 2017
- NR 135 ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW SYNTETYCZNYCH Z POPIOŁÓW LOTNYCH W
INŻYNIERII ŚRODOWISKA
W. FRANUS
LUBLIN 2017
- NR 136 BIOINDYKACJA W KONTROLI PROCESU OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW
G. ŁAGÓD
LUBLIN 2017
- NR 137 ANALIZA OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH DLA POTRZEB PROJEKTOWANIA
SYSTEMÓW ODWODNIENIA
P. LICZMAR
LUBLIN 2018
- NR 138 METALE CIĘŻKIE W ODCIEKACH I ŚCIEKACH TECHNOLOGICZNYCH ZE
SKŁADOWISK ODPADÓW KOMUNALNYCH W ASPEKCIE ZMIAN SPOSOBÓW ICH
ZAGOSPODAROWANIA
E. KULBAT
GDAŃSK 2018
- NR 139 EFEKTYWNOŚĆ EKONOMICZNA I ENERGETYCZNA W BUDOWNICTWIE
JEDNORODZINNYM
J. DANIELEWICZ
LUBLIN 2018
- NR 140 FOSFOR W INTERFAZIE WODA-OSADY DENNE JEZIOR ZMIENIONYCH
ANTROPOGENICZNIE NA TLE WYBRANYCH FIZYKO-CHEMICZNYCH I
MIKROBIOLOGICZNYCH CZYNNIKÓW ŚRODOWISKOWYCH KSZTAŁTUJĄCYCH
PROCESY JEGO WYMIANY POMIĘDZY OSADAMI A WODĄ
R. AUGUSTYNIAK
LUBLIN 2018
- NR 141 BAKTERIOCENOZA PŁYTKIEGO LITORALU ZATOKI PUCKIEJ W REJONIE
WYSTĘPOWANIA PODMORSKIEGO DRENAŻU WÓD PODZIEMNYCH
K. JANKOWSKA
GDAŃSK 2018
- NR 142 ZDOLNOŚCI SORPCYJNE WYBRANYCH SUBSTANCJI BOGATYCH W MATERIE
ORGANICZNĄ W STOSUNKU DO BARWNIKÓW
DZIENISZEWSKA, J. KYZIOŁ-KOMOSIŃSKA
LUBLIN 2018
- NR 143 ZANIECZYSZCZENIE OSADÓW DENNYCH METALAMI CIĘŻKIMI - METODY OCENY
E. KULBAT, A. SOKOŁOWSKA
LUBLIN 2018
- NR 144 ZANIECZYSZCZENIA POWIETRZA W POLSCE: STAN, PRZYCZYNY, SKUTKI
L. PAWŁOWSKI
LUBLIN 2018
- NR 145 ZASTOSOWANIE ZIELONEJ INFRASTRUKTURY DO OGRANICZANIA
ZANIECZYSZCZEŃ POWIERZCHNIOWYCH W ZLEWNI MIEJSKIEJ
E. WOJCIECHOWSKA
LUBLIN 2018
- NR 146 METODY WYZNACZANIA ZASIĘGU STREF ZAGROŻENIA POWODOWANEGO
PRZEZ ROZSZCZELNIENIE PODZIEMNYCH PRZEWODÓW WODOCIĄGOWYCH
M. IWANEK

- LUBLIN 2018
NR 147 ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII IR W INŻYNIERII ŚRODOWISKA
S. PASIECZNA-PADKOWSKA
LUBLIN 2019
- NR 148 REKULTYWACJA JEZIOR – TEORIA I PRAKTYKA
JULITA A. DUNALSKA
OLSZTYN 2019
- NR 149 USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ I STABILIZACJA OSADÓW ŚCIEKOWYCH W SYSTEMACH TRZCINOWYCH
KATARZYNA KOŁECKA
GDAŃSK 2019
- NR 150 ZŁOŻA HYDROFITOWE Z PIONOWYM PRZEPŁYWEM ŚCIEKÓW. CHARAKTERYSTYKA PROCESÓW I ZASTOSOWAŃ
MAGDALENA GAJEWSKA
GDAŃSK 2019
- NR 151 FILTRACJA WODY W TEORII I PRAKTYCE
IWONA SKOCZKO
WARSZAWA 2019
- NR 152 OPERATION FLEXIBILITY OF HEAT PUMPS IN SMART DISTRICT HEATING
MARDEROS ARA SAYEGH
LUBLIN 2019
- NR 153 ANALIZA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA POFERMENTU JAKO ŹRÓDŁA BIODOSTĘPNEGO FOSFORU
AGNIESZKA TUSZYŃSKA
WARSZAWA 2019
- NR 154 ANALIZA TERMICZNEJ PRZERÓBKI BIOMASY
PAWEŁ KOMADA
WARSZAWA 2019
- NR 155 ANALIZA I ZASTOSOWANIE MODELU ADM1 DO SYMULACJI FERMENTACJI I WSPÓLFERMENTACJI KISZONEK ROŚLINNYCH I WYBRANYCH KOSUBSTRATÓW
KATARZYNA BUŁKOWSKA
WARSZAWA 2019
- NR 156 DIFFERENT MATERIAL SOLUTIONS FOR THE REACTOR ELECTRODES
SEBASTIAN GNAPOWSKI
WARSZAWA 2019
- NR 157 NASTĘPCZY WPŁYW KOMPOSTÓW Z OSADU I OSADOWO-POPIOŁOWYCH NA KSZTAŁTOWANIE WŁAŚCIWOŚCI REKULTYWOWANEJ GLEBY INDUSTRIOZIEMNEJ
MARTA BIK-MAŁODZIŃSKA
WARSZAWA 2019
- NR 158 MATERIAL-RELATED IMPACT OF THERMOPLASTIC PIPES ON QUALITY OF DISTRIBUTED WATER
BEATA KOWALSKA
WARSZAWA 2019
- NR 159 STEROWANIE PROGNOZOWE DOSTAWĄ CIEPŁA NA POTRZEBY OGRZEWANIA
TOMASZ CHOLEWA
WARSZAWA 2019
- NR 160 DYNAMIKA ZMIAN WYBRANYCH GRUP BAKTERII AKTYWNYCH W OCZYSZCZANIU ODCIEKÓW SKŁADOWISKOWYCH W REAKTORZE SBR
ŁUKASZ JURCZYK
WARSZAWA 2019
- NR 161 ŹRÓDŁA ZANIECZYSZCZEŃ MIKROBIOLOGICZNYCH WÓD RZEKI ŁYNY
ANNA GOTKOWSKA-PŁACHTA
WARSZAWA 2019
- NR 162 PROFESOR JAN OLCHOWIK WE WSPOMNIENIACH PRZYJACIÓŁ
L. PAWŁOWSKI
WARSZAWA 2019
- NR 163 INNOWACJE W INŻYNIERII ŚRODOWISKA
HANNA OBARSKA-PEMPKOWIAK

- WARSZAWA 2019
- NR 164 ZANIECZYSZCZENIA WÓD W POLSCE. STANN, PRZYCZYNY, SKUTKI
MAREK GROMIEC, LUCJAN PAWŁOWSKI
WARSZAWA 2019
- NR 165 ZAAWANSOWANE TECHNOLOGIE USUWANIA FARMACEUTYKÓW ZE ŚCIEKÓW
LUCZKIEWICZ, S. FUDALA-KSIAZEK, K. JANKOWSKA, M. SZOPINSKA, O. SVAHN,
T J. RÄNCKNER, A. KAISER, G. GARNAGA-BUDRÉ, V. LANGAS, E. BJÖRKLUND
WARSZAWA 2019
- NR 166 OCENA GOSPODARKI W ZAKRESIE ŚCIEKÓW I OSADÓW ŚCIEKOWYCH W
POLSCE
MAREK GROMIEC, LUCJAN PAWŁOWSKI
WARSZAWA 2020
- NR 167 AGGLOMERATION PROCESSES FOR WASTE UTILIZATION IN A CIRCULAR
ECONOMY
GABRIEL BOROWSKI
WARSZAWA 2020