CHEMIA z. 18

P.3345/63

MARIA ZDYBIEWSKA

BADANIA NAD PROCESAMI ZACHODZĄCYMI NA ZŁOŻACH WIEŻOWYCH PRZY OCZYSZCZANIU ŚCIEKÓW FENOLOWYCH Z CHEMICZNEJ PRZERÓBKI WĘGLA

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYT NAUKOWY Nr 88 — GLIWICE 1963

SPIS TREŚCI

Str.

I. WSTĘP 3

1.1. Pochodzenie ścieków 3
1.2. Ilość ścieków 4
1.3. Skład ścieków 5
1.4. Warunki wpuszczania ścieków do odbiornika 6
1.5. Metody unieszkodliwiania ścieków 11
1.5.1. Odzyskiwanie substancji zawartych w ściekach . . 12
1.5.2. Niszczenie fenoli pozostałych w ściekach 13
1.5.2.1. Fizyczne metody niszczenia fenoli. 13
1.5.2.2. Chemiczne metody niszczenia fenoli 14
1.5.2.3. Biologiczne metody niszczenia feroli 14

II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA 21

2.1. Badania technologiczne na złożach laboratoryjnych . . 21
2.2. Próby oczyszczania ścieków z Z. K. „X“ 27
2.3. Procesy mineralizacji związków azotowych zachodzące w czasie oczyszczania ścieków z koksowni 34
2.4. Badania nad rozkładem cyjanków i rodanków 40
2 5. Badania fizyko-chemiczne i mikrobiologiczne błonki biologicznej 43
2.6. Badania nad rozkładem fenoli przez poszczególne drobnoustroje 51
2.7. Badania nab zdolnością rozkładu fenoli przez drobnoustroje z błonki biologicznej złoża w Z. K. „X“ 55
2.8. Badania porównawcze zdolności rozkładu cyjanków i rodanków przez poszczególne drobnoustroje 58

III. OMÓWIENIE WYNIKÓW 63

3.1. Laboratoryjne badania technologiczne 63
3.2. Próby oczyszczania ścieków w skali ćwierćtechnicznej . . 68
3.3. Badania nad procesami mineralizacji związków azotowych ze szczególnym uwzględnieniem amoniaku 72
3.4. Badania nad rozkładem cyjanków i rodanków . . . 76
3.5. Badania fizyko-chemiczne i mikrobiologiczne błonki biologicznej 79
3.6. Badania nad zdolnością rozkładu fenoli przez poszczególne drobnoustroje 83
3.7. Badania nad rozkładem fenoli przez drobnoustroje z błonki złoża w Z. K. „X“ 86
3 8. Badania porównawcze nad rozkładem cyjanków i rodanków przez drobnoustroje 87

IV. WNIOSKI 92

V. PIŚMIENNICTWO 94

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 88

MARIA ZDYBIEWSKA

P.3345/63

BADANIA NAD PROCESAMI ZACHODZĄCYMI NA ZŁOŻACH WIEŻOWYCH PRZY OCZYSZCZANIU ŚCIEKÓW FENOLOWYCH Z CHEMICZNEJ PRZERÓBKI WĘGLA

PRACA HABILITACYJNA Nr 28

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 12. VI. 1963 r.

GLIWICE 1963

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Fryderyk Staub

REDAKTOR DZIAŁU

Iwo Pollo

SEKRETARZ REDAKCJI

Tadeusz Matula

ADRES REDAKCJI

Katedra Technologii
Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego
Gliwice, ul. M. Strzody 19
tel. 51-54

PŚ.376/63

Dział Nauki — Sekcja Wydawnictw Naukowych — Politechniki Śląskiej
Gliwice, ul. Konarskiego 23

Nakład 200+45 Objętość ark. wyd. 6,12 ark. druk. 7,6
Papier offsetowy kl. V, 70x100, 70 g
Oddano do składania 20. VI. 1963 r. Podpisano do druku 21 VIII. 1963 r.
Druk ukończono 26. VIII. 1963 r.
Zam 955 22. VI. 1963 r. D-22 Cena zł 7,65

Zakład Graficzny Politechniki Śląskiej w Gliwicach

I. WSTĘP

Problem oczyszczania ścieków przemysłowych jest na obecnym etapie rozwoju gospodarki przemysłowej zagadnieniem niezmiernie ważnym. Wraz z rozwojem przemysłu woda stała się ważnym surowcem i to surowcem często deficytowym, ze względu na katastrofalne zmniejszenie się zasobów wody, a szczególnie wody o odpowiednim stopniu czystości. Tymczasem przemysł zabiera duże ilości wody czystej lub względnie czystej z odbiorników wodnych, na ich miejsce zwracając część zużytkowanej wody w postaci ścieków, a więc w formie mniej lub bardziej zanieczyszczonej. Wpuszczanie takich ścieków przeważnie słabo lub w ogóle nie oczyszczonych, do odbiorników wodnych nie tylko uniemożliwia zużytkowanie tej wody dla zaopatrzenia ludności, ale często wyklucza również powtórne zużytkowanie tej wody dla celów technologicznych lub chłodniczych. Z tego względu palącym problemem staje się niezanieczyszczanie odbiorników, przez wpuszczanie do nich ścieków nieodpowiednio oczyszczonych. Oczyszczanie ścieków jest również pod względem ekonomicznym procesem bardziej opłacalnym, niż uzdatnianie ogromnych mas wody uprzednio zanieczyszczonej ściekami. Po tej linii idzie również nasze ustawodawstwo [1] normujące wpuszczanie ścieków do odbiornika, tak aby biorąc pod uwagę gospodarkę uspołecznioną przy korzystaniu z wody odbiornika przez kilka zakładów, nie zanieczyszczały sobie one wzajemnie wody.

Jednym z rodzajów ścieków wymagających oczyszczania przed wprowadzeniem ich do odbiornika są ścieki z chemicznej przeróbki węgla, jako główny uciążliwy składnik zawierające przede wszystkim fenole.

1.1. Pochodzenie ścieków

Do ścieków z chemicznej przeróbki węgla można zaliczyć ścieki fenolowe powstające przy termicznej przeróbce węgla, a więc z procesów wytlewania, koksowania, zgazowania a ponadto z uwodornienia węgla. Z procesów tych największe zna-

czenie ma proces koksowania, gdyż jak podaje Grossman [2] 90% całej ilości węgla poddawanego w Polsce chemicznej przeróbce, jest przetwarzana w koksowniach. Z tego względu ścieki te należy przede wszystkim brać pod uwagę przy rozpatrywaniu ogólnej ilości ścieków powstających przy chemicznej przeróbce węgla.

Ścieki koksownicze można podzielić na trzy grupy:

a) z gaszenia gorącego koksu czyli zlewania go wodą po wypchnięciu z komór koksowniczych,

b) z obiegów chłodniczych,

c) z przerobu wody wykroplonej ze schładzanych lotnych produktów tzw. wody amoniakalnej czyli pogazowej.

Dwa pierwsze rodzaje ścieków występują tylko w stosunkowo niewielkich ilościach, natomiast ścieki z przerobu wody wykroplonej (p.c) są głównymi ściekami koksowniczymi. Surowej wody amoniakalnej nie spuszcza się nigdy do ścieków, ale przerabia w celu odzyskania z niej amoniaku, a ponadto również fenoli. Dopiero pozostałość po tych procesach odprowadza się zwykle do kanalizacji lub nawet do odbiornika, co bywa zwykle źródłem jego zanieczyszczenia.

Dalszym źródłem ścieków fenolowych jest przeróbka smoły koksowniczej, gdzie w procesach destylacji, krystalizacji i ekstrakcji, a następnie rafinacji pewne ilości substancji, a przede wszystkim fenolu przechodzą do ścieków.

1.2. Ilość ścieków

Ilość ścieków powstająca przy chemicznej przeróbce węgla uzależniona jest od wielu czynników a przede wszystkim od:

1) rodzaju i gatunku surowca (węgiel brunatny, kamienny itp.),

2) procesu technologicznego, jego temperatury, systemu aparatury itp.,

3) zawartości wody w przerabianym węglu,

4) zawartości tlenu w przerabianym węglu, z tym, że ilość wody rozkładowej rośnie wraz ze wzrostem zawartości tlenu,

5) stosowania zawracania wody do procesu.

Ilość ścieków przypadających na jednostkę przerabianego paliwa stałego bez zawracania wody do obiegu wynosi wg Żukowa

i Mongaita [3] od 15 - 30 m^3 na tonę paliwa stałego, przy częściowym zawracaniu (co jest najczęściej stosowane) waha się w granicach 1,3 - 1,5 m^3 na 1 tonę surowca, w tym ścieków silnie zanieczyszczonych 0,075 - 0,13 m^3/tonę surowca.

Biorąc pod uwagę zwiększającą się coraz bardziej w naszym kraju produkcję koksu od 1,5 miliona ton w roku 1934 do 12,6 milionów ton w roku 1961 [4] ilość powstających przy tym ścieków osiąga ogromną wartość od 0,95 miliona do 1,64 milionów m^3 na rok ścieków silnie zanieczyszczonych, wymagających oczyszczenia.

Do tego dochodzą jeszcze ścieki z innych rodzajów chemicznej przeróbki węgla w ilościach nie tak dokładnie określonych, co jest w efekcie powodem coraz bardziej wzrastającego zanieczyszczenia wód powierzchniowych.

1.3. Skład ścieków

Skład ścieków z chemicznej przeróbki węgla jest skomplikowany i niestały. Podobnie jak na ilość powstających ścieków, tak i na ich jakość ma wpływ skład surowca i sposób prowadzenia procesu. Jak stwierdzają Kałabina i współpracownicy [5] ścieki powstające przy termicznej przeróbce węgla brunatnego i łupków mogą zawierać oprócz mono-i poli-fenoli oraz ich pochodnych również aldehydy, ketony, kwasy organiczne, nitryle, pirydynę i jej homologi, amoniak, siarkowodór wolny lub częściowo związany. Podobny chociaż mniej złożony skład mają ścieki z chemicznej przeróbki węgla kamiennego, z tym, że wystąpią tu jeszcze złożone połączenia siarki i azotu, jak rodanki, tiosiarczany, cyjanki itp. Ilość tych związków uzależniona jest od obecności w węglu azotu czy siarki, gdyż jak podaje Agroskin [6] podział zawartego w węglu azotu jest następujący: w koksie pozostaje 40% azotu, do gazu koksowniczego w postaci N_2 przechodzi 35%, na amoniak zamienia się 22%, a 2,5% przechodzi w cyjanki. Do smoły przechodzi tylko nieznaczna część azotu w ilości około 0,5 - 1% w postaci zasad pirydynowych.

Przy temperaturach 800° i wyższych tworzenie się amoniaku ulega zahamowaniu i zachodzi jego rozkład na azot i wodór. Natomiast z podwyższeniem temperatury znacznie zwiększa się ilość cyjanków, które tworzą się przy rozkładzie wytworzonego amoniaku w komorze koksowniczej, przy działaniu na amoniak rozżarzonego koksu.

Biorąc pod uwagę złożony skład ścieków z chemicznej przeróbki węgla przy ich oczyszczaniu zwraca się uwagę przede wszystkim na składniki występujące w nich w znacznych ilościach jak fenole przy przeróbce węgla kamiennego lub fenole i kwasy tłuszczowe przy przeróbce węgla brunatnego, a ponadto te substancje, które mogą w wyraźny sposób oddziaływać na otoczenie, jak cyjanki, rodanki itp.

Roga [7] podaje, że powstające ścieki mogą zawierać różne ilości fenoli. I tak ścieki z koksowania węgla kamiennego mogą zawierać do 3,75 kg/m^3 fenoli, z uwodorniania 6,25 kg/m^3 a z wytlewania węgla brunatnego nawet 9,17 kg/m^3.

Zawartość innych substancji jak np. cyjanków i rodanków jest różna w zależności od procesu przeróbki i według Żukowa i Mongaita [3] wynosi od 30 - 100 mg/l cyjanków; według Cloutha [8] 100 - 185 mg/l cyjanków i rodanków; według Southgate'a [9] ilość rodanków może dochodzić nawet do 2 g/l.

Nieco odmienny skład będą miały ścieki z przeróbki smoły koksowniczej. W ściekach takich obecne będą w znacznych ilościach mono i poli-fenole. Te ostatnie występują w większych ilościach niż w ściekach koksowniczych (przede wszystkim z wody amoniakalnej) co spowodowane jest ich słabszą rozpuszczalnością i pozostawaniem zwykle w smole koksowniczej, z której wyługowywane są dopiero w procesach jej przeróbki. Również w takich ściekach w bardzo niewielkich ilościach występuje amoniak, cyjanki i rodanki, które to związki występują w znacznie większych ilościach w ściekach koksowniczych. Natomiast ścieki te mogą zawierać inne składniki smoły, z których szczególnie benzen i pirydyna mogą mieć znaczny wpływ na dalsze procesy oczyszczania.

1.4. Warunki wpuszczania ścieków do odbiornika

Wpuszczanie do odbiornika nieoczyszczonych ścieków z chemicznej przeróbki węgla powoduje ogromne straty wskutek utraty cennych substancji zawartych w ściekach, a ponadto powoduje zachwianie równowagi biologicznej w odbiorniku, zmniejszenie jego produktywności lub wręcz uniemożliwienie, jeżeli chodzi np. o hodowlę ryb. W przypadku niekorzystnego stosunku ścieków do wody odbiornika tj. zbyt małego rozcieńczenia ścieków jego wodą, powoduje to całkowite zabicie życia organicznego, z czym łączy się częste obecnie zjawisko "martwych" rzek.

Jeżeli chodzi o względy ekonomiczne to przede wszystkim należy dążyć do jak najdalej posuniętego odzyskiwania tych substancji, które znajdują się w ściekach w znacznych ilościach jak np. fenole, amoniak, kwasy tłuszczowe.

Ze względów sanitarno-higienicznych wpuszczane do odbiornika ścieki powinny być pozbawione substancji, które powodują zmiany w jego biocenozie. Przy wpuszczaniu ścieków do odbiornika należy uwzględnić jego zdolność do samooczyszczania się i na tej podstawie opierać wyliczenie ilości ścieków wprowadzanych do odbiornika.

Jako przykład można tu podać dane o zanieczyszczeniu jednej z rzek Donbassu, do której wprowadzano ścieki pewnej grupy zakładów. Zakończenie procesu samooczyszczania się rzeki kończyło się po około 20 km, natomiast w zimie rozciągało się na znacznie dalsze przestrzenie [10].

Szczególnie przykre skutki wpuszczania ścieków fenolowych do odbiornika ujawniają się wtedy, gdy wodę tę stosuje się do centralnego zaopatrzenia wodociągów i przy zastosowaniu do jej dezynfekcji chloru. Wtedy przy ułamkowo małych ilościach fenolu, krezoli i ksylenoli nadaje to wodzie zapach jodoformu, uniemożliwiający jej użytkowanie do celów pitnych i gospodarczych. Ilości tych związków konieczne do wytworzenia zapachu jodoformu są nieco różnie podawane przez poszczególnych autorów i często uzależniane od pH. Według Niesmiejanowej [11] ilość ta dla fenolu wynosi od 0,001 do 0,005 mg/l. Swietłakowa [12] stwierdza, że polifenole, fenole z rozgałęzionymi łańcuchami bocznymi i naftole nie powodują pogorszenia organoleptycznych cech wody w odróżnieniu od monofenoli.

Do podobnych stwierdzeń dochodzi Christ [13] uzależniając wystąpienie zapachu przy danym stężeniu od pH.

Głównym jednak względem, którym należy się kierować wpuszczając ścieki fenolowe do odbiornika jest wpływ fenoli na życie odbiornika. W badaniach nad szkodliwością fenoli przy zastosowaniu jako organizmów wskaźnikowych bakterii Escherichia coli, Scenedesmus quadricola i Daphnia magna Bringmann i Kühn [14] ustalili, że ilości fenoli szkodliwe dla użytych organizmów są bardzo różne. Tak np. ilość fenolu szkodliwa dla Scenedesmus wynosi 40 mg/l, dla Daphnia 16 mg/l, natomiast Escherichia coli w ogóle nie znosi obecności fenolu. Podobnie duże różnice w dopuszczalnym stężeniu dla tych organizmów wykazano i dla innych fenoli. Cabejszek i Just [15] badając wpływ różnych fenoli na Daphnia magna jako organizm wskaźnikowy stwierdzili, że toksyczna dawka fenoli leży w bardzo szerokich granicach, gdyż dla fenolu wynosi ona 130 mg/l,

podczas gdy dla hydrochinonu tylko 0,9 mg/l, w ciągu 24 godzin. Wysuwają oni tezę, że oprócz samych fenoli również produkty ich utlenienia mogą być szkodliwe.

Oddzielnie należałoby rozpatrywać wpływ fenoli na ryby. Jak podaje Weber [16] toksyczna dla ryb ilość fenolu waha się w granicach 4,0 - 10,0 mg/l. Według Gusiewa [17] ilość fenoli zdolna wytwarzać chlorofenole nie może przekraczać w odbiorniku, w którym hoduje się ryby 0,001 mg/l, co odpowiada radzieckim normom dotyczącym wody pitnej i podyktowane jest względami organoleptycznymi (smakiem mięsa ryb). W oparciu o te zalecenia Zadubin [18] zaleca, aby stężenie fenoli w rejonie odbiornika, który bezpośrednio przylega do miejsca zrzutu ścieków było nie wyższe od 0,01 mg/l. Jak podaje Meinck [19] za innymi autorami wpływ fenoli jest różny dla poszczególnych gatunków ryb i dawka toksyczna waha się od 5 - 15 mg/l, ale już przy 0,1 - 0,2 mg/l nadają one mięsu ryb nieprzyjemny zapach.

Wszechstronne badania nad wpływem fenoli i ich pochodnych przeprowadził Beer [20] uwzględniając różne ich zestawienia i stwierdził, że toksyczne działanie zależy nie tylko od rodzaju fenoli lub ich pochodnych, ale i od obecności innych substancji w wodzie, temperatury, pH itp. wobec czego wpływ ten wyraźnie się komplikuje.

Niewątpliwie fenole wpływają na ryby i inne organizmy nie tylko bezpośrednio, ale także pośrednio zużywając do swego utlenienia znaczne ilości tlenu i w ten sposób zmieniając tlenowe warunki odbiornika. Istnieje ponadto ogólne mniemanie, że polifenole są bardziej szkodliwe od monofenoli. Jak stwierdza Petru [21] na podstawie badań porównawczych toksyczność zwiększa się z ilością grup funkcyjnych i zależna jest od ich położenia w pierścieniu benzenowym. Z polifenoli najmniej toksycznymi okazały się orcyna i rezorcyna z grupami hydroksylowymi w położeniu meta. Fenole, u których grupy hydroksylowe leżą w bezpośrednim sąsiedztwie posiadają działanie toksyczne dwa razy większe np. pyrokatechina i pirogallol. Najbardziej jednak toksyczne działanie wykazuje hydrochinon posiadający grupy funkcyjne w położeniu para.

Następnymi składnikami ścieków z chemicznej przeróbki węgla, które mają duże znaczenie higieniczno-sanitarne są cyjanki i rodanki. Szczególnie cyjanki charakteryzujące się w większości przypadków znaczną toksycznością powinny być wprowadzane do odbiornika z dużą ostrożnością. Zdania co do szkodliwej dawki tych związków są podzielone i nieco rozbieżne. Mianowicie Bringmann i Kühn [14] jako graniczne dawki zawar-

tości jonu CN' dla bakterii Escherichia coli podają 0,4-0,8 mg/l, dla glonu Scenedesmus 0,16 mg/l, dla Daphnia magna 0,8 mg/l. Cabejszek i Just [22] wykazali, że cyjanki są związkami, których działanie polega na hamowaniu procesów utlenienia w tkankach ustroju. Związek ten nie ulega kumulacji w organiźmie i stężenie jego szybko spada. Dla dafni stężenie toksyczne wynosi 2,0 - 2,5 mg/l CN' w okresie 24 godzin. Przy dłuższym działaniu stężenie 0,2 mg/l CN' nie powoduje szkodliwego działania na Daphnia magna. Z tego też względu proponują oni przyjąć stężenie 0,1 mg/l CN' jako maksymalną dopuszczalną ilość cyjanków w naturalnych wodach powierzchniowych. Weber [16] określa granicę szkodliwości dla ryb na 0,05 mg/l cyjanków prostych, a 2 - 3 mg/l dla niższych organizmów wodnych. Szkodliwość cyjanków dla ryb uzależnia Czensny [23] od gatunku ryb i rodzaju kationu, z którym związany jest anion cyjankowy. Znacznie ostrzejsze kryteria zawartości cyjanków w wodzie odbiornika proponuje Kapustina [24]. Stwierdza ona, że już stężenie 0,03 mg/l CN' wykazuje hamujący wpływ na procesy amonifikacji i nitryfikacji oraz opóźnia procesy biochemicznego utlenienia. Dla zwierząt ciepłokrwistych za nieszkodliwe uważa stężenie 0,01 mg/l CN', natomiast już 0,03 mg/l CN' jest dla takich zwierząt toksyczne. Dla dafni szkodliwe działanie wykazuje stężenie 0,5 mg/l CN'. Reasumując swoje wywody za dopuszczalne stężenie cyjanków w odbiorniku uważa ona 0,01 mg/l.

Nieco wyższe maksymalne stężenie cyjanków w odbiorniku (0,1 mg/l CN') dopuszcza Smirnowa [25] opierając to na wnikliwych badaniach trwałości cyjanków w odbiorniku, ich wpływie na cechy organoleptyczne wody odbiornika, a następnie badaniach toksykologicznych na białych szczurach.

Łurie i Panowa [26] badając zachowanie się cyjanków stwierdzili, że ich rozkład w odbiorniku uzależniony jest od pH, temperatury, ilości CO_2. Według ich badań znaczne ilości cyjanków, szczególnie w niskich temperaturach utleniały się do amoniaku, a ten ulegał już dalszym procesom mineralizacji.

Substancjami towarzyszącymi zwykle w ściekach z chemicznej przeróbki węgla cyjankom są rodanki, związki pokrewne cyjankom, ale znacznie od nich mniej toksyczne. Z tego względu jak cytuje Southgate [9] rodanek potasu jest toksyczny dla pewnego gatunku ryb przy dwudniowym działaniu w stężeniu 140 mg/l CNS'; rodanek amonu nie wykazywał toksycznego działania na pstrągi w czasie 1 godziny przy stężeniu 100 mg/l. Meinck [19] natomiast podaje jako granicę toksycznego działania na ryby stężenie 1700 mg/l rodanków potasu i amonu.

Już jednak dla dafni przy 48-godzinnym działaniu graniczne stężenie rodanku sodu wynosi 11,4 mg/l. Dla innych organizmów wodnych stężenie to wynosi 50 - 100 mg/l. Petru [21] uważa, że często stwierdzany toksyczny wpływ rodanków amonu i potasu jest wywoływany niekorzystnym działaniem kationów.

Omówione powyżej substancje jako szkodliwe dla wody odbiornika pochodzą zwykle ze ścieków koksowniczych (woda amoniakalna) i stanowią po odpędzeniu amoniaku główne jej toksyczne składniki.

Natomiast w ściekach powstających przy chemicznej przeróbce smoły koksowniczej jak i produktów koksowania węgla brunatnego, ze względu na ujemny wpływ na odbiornik, jak i pewien wpływ na biologiczne oczyszczanie poza fenolami wywierają benzol i pirydyna. Obydwie te substancje stosunkowo trudno i powoli ulegają rozkładowi i z tego względu są niepożądane w odbiorniku, wskutek wywoływania w nim zmian organoleptycznych tj. specyficznego smaku i zapachu wody.

Śmiertelną dawką benzenu dla ryb okazała się dopiero dawka 10 - 20 mg/l, natomiast już dawka 5 mg/l przy dłuższym działaniu wywierała szkodliwy wpływ [19]. Szkodliwość ta jest zresztą uzależniona od twardości wody. Badania Gurfeina i Pawłowej [27] wykazały, że zawartość benzolu w granicach 5 - 10 mg/l nie wpływa na wielkość BZT, ponieważ związek ten słabo utlenia się pod wpływem procesów biochemicznych. Dawki tej wielkości nie wpływają również na zawartość w wodzie rozpuszczonego tlenu, utlenialność, zachodzenie procesów amonifikacji i nitryfikacji, jak również procesy bakteryjnego samooczyszczania się wody odbiornika.

Jednak ze względu na zmiany organoleptyczne wody autorzy proponują jako dopuszczalną dawkę 0,5 mg/l benzolu, co przy znacznej rozpuszczalności tego związku w wodzie (800 mg/l) wymaga dużego rozcieńczenia ścieków przed wprowadzeniem do odbiornika, tym bardziej, że ze względu na znaczną odporność na utlenienie związek ten nie będzie lub tylko w bardzo nieznacznym stopniu rozkładany przy oczyszczaniu ścieków.

Drugim ze związków wpływającym na cechy organoleptyczne wody jest pirydyna. Dane literaturowe dotyczące wpływu pirydyny na poszczególne organizmy są bardzo różnorodne [28]. Według jednych pirydyna nie jest trująca dla bakterii, ale i nie stanowi źródła odżywiania. Inni uważają, że jest ona toksyczna dla bakterii. Badania przeprowadzone przez Kałabinę i Rogowską [29] wykazały, że optymalną dawką pirydyny dla bakterii jest 200 mg/l pirydyny, to jednak pewna kultura bakterii miała zdolność rozkładu pirydyny i wykorzystywania jej

jako substancji pożywkowej nawet przy stężeniu 5000 mg/l, mimo że jest to dawka toksyczna dla wielu organizmów wodnych i działa hamująco na rozwój wielu gatunków bakterii. Jeżeli chodzi o dawki toksyczne dla ryb zdania są również podzielone. Według Czensnego [23] dawka ta nie powinna przekraczać 160 - 200 mg/l.

Badania Zjabbarowej [30] nad dopuszczalną dawką pirydyny w wodzie odbiornika wykazały, że stężenie 0,5 mg/l pirydyny nie powoduje widocznego wpływu na biochemiczne procesy samooczyszczania zachodzące w odbiorniku. Natomiast już stężenie 2,5 mg/l pirydyny nadaje wodzie odbiornika specyficzny zapach. Przeprowadzone doświadczenia nad podawaniem takiej wody do picia białym szczurom po okresie 100 dni wykazały patogeniczne zmiany w organiźmie zwierząt doświadczalnych, a głównie wstrzymanie wzrostu i zmiany w wątrobie. Z tego względu autorka proponuje jako dopuszczalną dawkę w wodzie odbiornika 0,2 mg/l pirydyny.

Omawianie wpływu poszczególnych składników ściekowych na wodę odbiornika jest w zasadzie niewłaściwe, gdyż znacznie zawęża i zniekształca problem, ponieważ normalnie substancje te znajdują się jednocześnie w ściekach i należy się liczyć z ich sumarycznym działaniem.

Zagadnieniem tym zajmował się Czerkinskij [31], [32] badając między innymi przykładowo wpływ poszczególnych substancji oraz ich mieszanin na wskaźniki zanieczyszczenia odbiornika. Stwierdził on, że wielkość dopuszczalnego stężenia każdej z wprowadzonych substancji powinna być zmniejszona tyle razy ile substancji przewiduje się we wpuszczanych ściekach lub zawarta jest w odbiorniku. Suma stężeń wszystkich substancji wyrażona w procentach od istniejących dopuszczalnych stężeń dla każdej substancji oddzielnie nie powinna przewyższać 100.

Tego rodzaju podejście w znacznym stopniu niewątpliwie wpłynie na zmniejszenie zanieczyszczenia odbiorników, wymaga jednak dokładnej znajomości nie tylko ilości ale i jakości ścieków.

1.5. Metody unieszkodliwiania ścieków

Unieszkodliwianie ścieków z chemicznej przeróbki węgla jest problemem niezmiernie ważnym, gdyż jak to wykazano w punkcie 1.4. wywierają one szkodliwy wpływ na otoczenie, ze względu na zawarte w nich składniki. Metody unieszkodliwiania

takich ścieków można w zasadzie podzielić na dwa rodzaje:

a) odzyskiwanie zawartych w nich substancji,

b) niszczenie tych substancji, które są niepożądane w odbiorniku, a nie mogą być odzyskane dostępnymi metodami, czy to ze względu na małą ich zawartość i trudność ich odzyskania, czy też nieopłacalność odzyskiwania.

1.5.1. Odzyskiwanie substancji zawartych w ściekach

Oczyszczanie wód odpadkowych i zarazem odzyskiwanie zawartych w nich związków, a przede wszystkim fenoli przeprowadza się na drodze: destylacji, adsorbcji na węglu aktywnym i innych adsorbentach, ekstrakcji przy pomocy odpowiednich rozpuszczalników [33].

Efekt uzyskiwany tymi metodami jest różny, gdyż zależy od specyfiki danego zakładu, przerabianego surowca, ilości i jakości fenoli zawartych w odfenolowywanych ściekach.

W procesach tych odzyskuje się ze ścieków 75 - 95% zawartych w nich fenoli, co określa się pozostałością w ściekach jeszcze 50 - 500 mg/l fenoli, przeważnie monofenoli i znacznie wyższymi zawartościami polifenoli. Dalsze odfenolowywanie jest zwykle nieekonomiczne i pozostałe fenole muszą być usuwane innymi metodami.

Jak podaje Kałabina [34] odzyskiwanie fenoli jest korzystne przy ich stężeniu powyżej 4 g/l, przy 2 g/l może nie przynosić strat, przy 1 - 2 g/l wymaga dodatkowych nakładów i przy ilości mniejszej od 1 g/l staje się nierentowne.

Oddestylowanie daje dobre efekty w przypadku gdy ścieki zawierają fenole lotne, które tą metodą są wydzielane w 90-95%. Fenole nielotne i ich pochodne pozostają w ściekach, w efekcie czego metoda ta nie nadaje się dla ścieków zawierających większe ilości polifenoli.

Przy odzyskiwaniu fenoli metodą sorbcji stosuje się węgle aktywowane [35], torf, pył z generatorów, popiół [36], a ostatnio coraz częściej metody jonitowe [37], [38], [39], [40], [41]. Proces zatrzymania fenoli na jonitach jest jeszcze bliżej niezbadany, nie wiadomo czy zachodzą tu proste procesy adsorbcji czy wymiany, gdyż stosuje się do tych celów zarówno anionity, jak i kationity. Metody te dają w poszczególnych przypadkach bardzo dobre wyniki odzyskiwania fenoli, to jednak jeśli zachodzi konieczność regeneracji adsorbentów (węgiel aktywny, jonity itp.) wymagają drogich rozpuszczalników i dlatego są jeszcze niezbyt rozpowszechnione.

Najczęściej stosowanymi metodami odzyskiwania fenoli są metody ekstrakcyjne, ze względu na uzyskiwane w nich efekty. Do ekstrakcji stosuje się różne rozpuszczalniki przede wszystkim: benzen, fosforan trójkrezylu i fenosolwan. Najlepsze efekty odfenolowania daje fenosolwan, gdyż jak podaje Meissner [42] ze ścieków, ze zgazowania węgli brunatnych usuwa się tą metodą 94% monofenoli i 65% polifenoli, co daje w efekcie 75% usunięcia ogólnej ilości fenoli.

1.5.2. Niszczenie fenoli pozostałych w ściekach

Po odzyskaniu fenoli metodami opisanymi w punkcie 1.5.1. w ściekach pozostają jeszcze takie ilości mono i poli-fenoli, a ponadto kwasów tłuszczowych [43], że według obowiązujących norm nie powinny być one wpuszczane do odbiornika. Z tego względu należy zastosować sposoby mające na celu usunięcie fenoli ze ścieków do wymaganych granic.

Można tego dokazać różnymi metodami, a przede wszystkim metodami fizycznymi bez zmiany struktury fenoli, chemicznymi i biologicznymi.

1.5.2.1. Fizyczne metody niszczenia fenoli

Zaliczyć tu należy głównie metody na takich sorbentach, z których nie opłaca się odzyskiwanie fenoli zarówno ze względu na ich ilość jak i rodzaj sorbenta. Będzie to głównie filtrowanie przez różnego rodzaju złoża wypełnione żużlem, zwały pyłu, popiołu itp. Metody te stosuje się zresztą również jako końcowy etap niepełnego chemicznego lub biologicznego utlenienia [44], [45]. Jak podaje Drabek i Mazel [46] stosowanie żużla wielkopiecowego do adsorbcji fenoli ze ścieków daje dobre efekty tj. około 80% usunięcia fenoli, nawet w przypadku dużej zawartości w ściekach trudno odzyskiwanych polifenoli.

Przy małych ilościach efekty są znacznie niższe, a ponadto pojemność sorbcyjna stosowanych sorbentów jest ograniczona i po nasyceniu się ich powstaje problem wtórnego zanieczyszczenia np. przez wymywanie zaadsorbowanych fenoli z hałd pyłu i popiołu.

1.5.2.2. Chemiczne metody niszczenia fenoli

Można tu zaliczyć utleniające działanie na ścieki sprężonego powietrza, ponieważ pod wpływem tlenu powietrza następuje utlenienie fenoli lub ewentualne ich żywicowanie przy wyższych temperaturach, który to proces jest ekonomiczny przy niezbyt dużych ilościach fenoli.

Z innych chemicznych sposobów wymienić można takie substancje utleniające jak: ozon, woda utleniona, nadmanganian potasu, dwutlenek siarki, chlor, podchloryn sodowy, wapniowy i dwutlenek chloru. Większość wymienionych związków ze względu na znaczny koszt odczynników i aparatury nie znalazło szerszego zastosowania. Natomiast jak podają Rybnikowa i Panowa [47] przy zastosowaniu nadmiaru chloru uzyskuje się dobre wyniki utlenienia fenoli do kwasu maleinowego. Proces nie zależy od temperatury. Przy 1,25-krotnym nadmiarze chloru zachodzi w bardzo znacznym stopniu utlenienie zarówno mono-jak i poli-fenoli.

1.5.2.3. Biologiczne metody niszczenia fenoli

Niszczenie fenoli pozostałych jeszcze w ściekach metodami biologicznymi okazało się sposobem stosunkowo skutecznym i tanim.

Biologiczne oczyszczanie ścieków fenolowych zachodzi pod wpływem drobnoustrojów i może być prowadzone w warunkach tlenowych lub beztlenowych, z tym, że proces ten w warunkach tlenowych zachodzi znacznie efektywniej [48], [49] i w rezultacie otrzymujemy pełniejszy rozkład fenoli i innych substancji organicznych.

Przy zastosowaniu tlenowego sposobu oczyszczania ścieków stosuje się drobnoustroje bądź w postaci osadu czynnego, bądź w postaci błonki biologicznej na złożach. I w jednym i w drugim przypadku są to zwykle skupiska różnego rodzaju drobnoustrojów, zdolnych do wytwarzania śluzowatej otoczki sklejającej poszczególne komórki w większe skupiska.

Obecność w takim zespole znacznej ilości różnorodnych organizmów zabezpiecza zdolność rozkładu szerokiego wachlarza zanieczyszczeń ściekowych.

Ścieki przemysłowe - w tej liczbie ścieki fenolowe-charakteryzują się bardzo złożonym składem i mogą zawierać składniki nie spotykane w warunkach naturalnych. Dlatego to drobnoustroje mające za zadanie rozkład tych substancji muszą przy-

stosować się, co zwykle uwidacznia się wpracowywaniem złóż biologicznych, gdyż w tym właśnie czasie następuje adaptacja mikroflory do danych warunków. Przy odpowiedniej zawartości substancji biogennych (azot, fosfor, potas i inne) proces ten zachodzi stosunkowo szybko i wtedy dopiero zaczyna się właściwy proces oczyszczania.

Według Keblera [50] procesy biologicznego oczyszczania, niezależnie od tego czy będzie to osad czynny czy złoża, nie różnią się zasadniczo od procesów samooczyszczania zachodzących w warunkach naturalnych w przyrodzie. Procesy te zachodzą dzięki kombinowanemu metabolizmowi wielu gatunków i odmian drobnoustrojów. Adaptacja jest dokonywana przez wytworzenie w komórce nowych adaptacyjnych enzymów, aktywizację posiadanych lub ich stymulację do warunków środowiskowych.

Drobnoustroje powodujące biochemiczny rozkład fenoli są w przyrodzie bardzo rozpowszechnione i należą tu przede wszystkim bakterie [51], [52], [53], [54], [55], [56], [57], [58], pleśnie [59], [60], [61], [62], [63], ponadto promieniowce [64], [65], [66], a wreszcie jak podaje Higetag [67] również drożdże z rodzaju Torula, ale raczej do wykorzystania nie fenoli, ale kwasów tłuszczowych zawartych w ściekach.

Większość jednak badaczy do biochemicznego utlenienia fenoli stosuje bakterie, co jest uzasadnione tym, że przeważnie proces oczyszczania prowadzi się przy pH wyższym od 7,0, co wyraźnie rzutuje na układ mikroflory.

Poszczególne rodzaje bakterii są zaliczane do rodzin Bacillaceae, Bacteriaceae, Pseudomonadaceae, Mycobacteriaceae, Spirillaceae [68].

Według Lynna i Powersa [53] przewaga przebadanych przez nich bakterii wyodrębnionych przy biologicznym oczyszczaniu ścieków fenolowych należała do Bacillaceae (35,2%).

Ze względu na to, że fenole są zwykle substancjami toksycznymi dla organizmów żywych wielu badaczy interesowało się sposobem i przebiegiem biologicznego rozkładu fenoli. Z tego względu szukano drogą eliminacji drobnoustrojów specjalnie aktywnie rozkładających fenole. W badaniach tych Ewans i współpracownicy [69] stwierdzili, że pospolite w przyrodzie drobnoustroje wyizolowane z gleby, ścieków miejskich itp. mogą rozkładać fenole według następującego schematu:
fenol → pyrokatechina → o-benzochinon → 5-hydroksy-o-benzochinon → ketoadypinowy kwas → kwasy mrówkowy, octowy, bursztynowy.

Główna trudność polega na rozerwaniu pierścienia aromatycznego. Emmerling i Abderhalden [70] pierwsi stwierdzili

rozłożenie pierścienia benzenowego przez Micrococcus już w roku 1903. Następnie Tausson [71] wyodrębnił bakterię atakującą fenantren, naftalen i toluen.

Dla zbadania warunków w jakich odbywa się proces rozkładu przeprowadzono wiele badań z tym, że większość badaczy stosowała do tych celów hodowlę bakterii z rodzaju Vibrio lub Pseudomonas bezpośrednio po ich adaptacji na podłożu lub też enzymy wyodrębnione z komórek tych drobnoustrojów [72], [73], [74], [75], [76], [77]. Na podstawie tych badań podjęto próby stwierdzenia mechanizmu rozkładu związków aromatycznych, a przede wszystkim fenoli oraz produktów pośrednich tego procesu [78], [79], [80] wykorzystując do tego celu metody chromatograficzne.

Badania te w wyraźny sposób wykazały, że bakterie biorące udział w procesach rozkładu fenoli są bardzo rozpowszechnione w przyrodzie, stosunkowo łatwo ulegają przystosowaniu i jeśli stężenie fenoli będzie zwiększane sukcesywnie, proces będzie zachodził jeszcze przy 1000 - 3000 mg/l fenoli.

Proces ten jest tym bardziej interesujący, że niektóre fenole zawarte w ściekach mają działanie toksyczne dla wielu mikroorganizmów, a ponadto właśnie fenole i ich pochodne są czasami stosowane jako substancje dezynfekujące. Jak stwierdził Bringmann [61] toksyczne działanie fenoli na promieniowce z rodzaju Nocardia, okazało się znacznie większe przy zastosowaniu fenoli wielowartościowych.

Ścieki fenolowe w zależności od swego pochodzenia mogą zawierać fenole jedno- i wielo-wodorotlenowe w różnym stosunku, a ponadto cyjanki i rodanki niewątpliwie wpływające również na drobnoustroje biorące udział w biologicznym oczyszczaniu, gdyż i one same ulegają przemianom w tych procesach.

Badania prowadzone nad rozkładem tych substancji przez poszczególne drobnoustroje dają obraz niewłaściwy, gdyż niewątpliwie w warunkach naturalnych tj. w obecności złożonej mieszaniny związków mamy w ściekach do czynienia nie tylko z działaniem drobnoustrojów na te związki, ale zachodzić tam będą również reakcje między poszczególnymi składnikami. To też jak podaje Putilina [54], [81] w badaniach nad rozkładem fenoli, rodanków i cyjanków, kultury hodowane na pożywkach z czystymi substancjami po przeniesieniu ich w warunki naturalne tj. przy zastosowaniu ścieków fenolowych wymagały dla swego aktywnego działania pewnego okresu czasu na powtórną adaptację.

Badania nad skutecznością biologicznych metod oczyszczania, a konkretnie biorąc oczyszczanie ścieków fenolowych na

złożach biologicznych są prowadzone od przeszło 50 lat. Już w r. 1904 Fowler i współpracownicy [82] stwierdzili, że fenole ulegają biochemicznemu rozkładowi i przeprowadził jedne z pierwszych badań nad oczyszczaniem ścieków fenolowych na złożach zraszanych. Na urządzeniu doświadczalnym w Bradford uzyskał on w oczyszczonych ściekach zmniejszenie zużycia tlenu o 98%.

Dalsze badania prowadzone były w wielu krajach i miały na celu ustalenie najwłaściwszych parametrów oczyszczania dla poszczególnych rodzajów ścieków, w przystosowaniu do warunków miejscowych.

Z prac tych zwracają uwagę badania Eldridge'a [83], Meissnera [84], Crotogino [85], Badgera i Jackmanna [86], Harlowa i Powersa [87], Jenkinsa i współpracowników [88], Jeffery'ego [89].

Osobny zupełnie dział doświadczeń stanowią liczne badania radzieckie, gdzie wytworzyły się nawet dwa kierunki reprezentujące różne nieco poglądy na temat biologicznego oczyszczania ścieków fenolowych.

Zwolennicy jednego poglądu - biologicznego oczyszczania - skupiają się wokół Wszechzwiązkowego Naukowo-Badawczego Instytutu "Wodgeo" w Moskwie, uważają że w procesach biologicznego oczyszczania należy wykorzystywać naturalny istniejący lub przypadkowo ukształtowany zespół drobnoustrojów, gdyż to daje właściwe i lepsze wyniki.

Drugi pogląd - biochemiczne oczyszczanie - zwane także "mikrobnym", jest reprezentowane przez Putilinę i jej współpracowników [90], [91], [92], [93], [94] opiera się na zastosowaniu adaptowanych kultur, tak dobranych, aby mogły one rozkładać odpowiednio duże dawki fenoli w stosunkowo krótkim czasie. Putilina dowodzi, że sposób ten przyśpiesza zapoczątkowanie procesu, a "zaszczepienie" urządzenia mieszaniną dobrze pracujących kultur pozwala na szybsze opanowanie przypadkowych kultur, które muszą dopiero ulec przystosowaniu.

W oparciu o obydwa te sposoby pracuje już w ZSRR wiele oczyszczalni ścieków fenolowych, jednak ciągle toczy się ożywiona dyskusja między zwolennikami jednego i drugiego poglądu [95], [96], [97].

Putilina [98] podsumowując niejako tę dyskusję stwierdza, że wprowadzone kultury nie muszą być ciągle czystymi kulturami. Wystarczy, że będą miały działanie dominujące, kierujące w procesach rozkładania fenoli.

Przykładem słuszności tego twierdzenia może być dobrze pracująca oczyszczalnia ścieków w Kadiewskich Zakładach Kokso-

chemicznych [99]. Zostało to także potwierdzone w przeprowadzonych badaniach własnych [100].

W naszym kraju prowadzi się również próby nad biologicznym oczyszczaniem ścieków fenolowych, czego przykładem mogą być prace Luchterowej i współprac. [58], Karaskiewicza i Margiel [101] i Zielińskiego [102].

Wielu badaczy zwraca szczególną uwagę na to, aby dla właściwego oczyszczania do ścieków fenolowych dodawać ścieki bytowo-gospodarcze, jako źródło substancji biogennych koniecznych przy biologicznym oczyszczaniu lub odpowiednie ilości tych substancji w postaci soli [103], [104]. Graves [105] stwierdza, że ścieki fenolowe o stężeniu 140 mg/l wpuszczane do sieci kanalizacyjnej po przejściu trasy 1 km zmniejszały zawartość fenoli o 2/3, co świadczy o ożywionej działalności drobnoustrojów, w ściekach bytowo-gospodarczych.

Osobnym, stosunkowo nowym sposobem biologicznego oczyszczania są złoża wieżowe, pomyślane w pierwszej fazie głównie do oczyszczania ścieków miejskich [106], [107], [108]. Złoża takie spełniają wszelkie warunki konieczne dla właściwej pracy złoża biologicznego, a dzięki dużemu obciążeniu posiadają naturalną regulację ilości błony biologicznej, co odpowiada warunkom stawianym przez Liebmanna [109], że tylko cienka błona może dobrze pracować, dzięki lepszemu natlenieniu.

Złoża wieżowe znalazły również zastosowanie do oczyszczania ścieków fenolowych. Próby w skali półtechnicznej przeprowadzane były przez Kucharskiego i współpracowników [110], [111]. Natomiast w skali technicznej zastosowano takie złoża do oczyszczania ścieków z koksowania węgla brunatnego w Lauchhammer [112], [113]. Jednak dzięki stosowaniu dużych obciążeń (5,2 i 7,4 m^3/m^3/dobę) i specyficzności ścieków (50 mg/l monofenoli, 1750 mg/l polifenoli i 8500 mg/l kwasów tłuszczowych) mimo uprzedniego prawie 10-krotnego rozcieńczenia uzyskano tuspadek B Z T_5 w granicach tylko 18 - 20%.

Jak widać z przedstawionych prac proces oczyszczania ścieków fenolowych na złożach wieżowych wymaga jeszcze opracowania parametrów dla podwyższenia i uzyskania właściwych efektów oczyszczania.

Przy oczyszczaniu ścieków coraz więcej uwagi poświęca się również wpływowi na proces oczyszczania innych substancji zawartych w ściekach obok fenoli. Szczególną uwagę zwracają na siebie cyjanki gdyż - jak to wykazano w punkcie 1.4. - hamująco wpływają na procesy biochemicznego utlenienia, które to procesy zachodzą również w czasie oczyszczania ścieków na złożach biologicznych.

Doświadczenia przeprowadzone przez Petteta i Millsa [114] dotyczące ścieków miejskich wykazały, że pierwszy dodatek 1 - 2 mg/l cyjanków stosowany do normalnie wpracowanych złóż zwalniał nitryfikację i powodował wzrost B Z T odpływu, tak że złoże odzyskiwało swoją wydajność dopiero po okresie tygodnia. Natomiast przez aklimatyzację można było doprowadzić stężenie cyjanków nawet do 100 mg/l. W tych warunkach oczyszczanie ścieków było zwolnione, ale zachodziło nadal. Po zaprzestaniu dodawania cyjanków złoże utrzymywało zdolność rozkładu cyjanków jeszcze przez 5 tygodni.

Knie [115] stwierdza, że dzięki stosunkowo niewielkiej wrażliwości pewnych drobnoustrojów na działanie cyjanków, można je wprowadzać wraz ze ściekami na złoża biologiczne uprzednio adaptowane do stężenia 30 - 40 mg/l. W tych warunkach cyjanki są dość szybko rozkładane do NH_3, NO_2^- i NO_3^-, jeśli temperatura nie jest niższa od 10°.

Na wpływ temperatury przy rozkładzie cyjanków w czasie biologicznego oczyszczania zwraca również uwagę Ware [116], za optymalną uważając temperaturę 10 - 35°.

W czasie biologicznego oczyszczania ścieków, zawierających cyjanki na złożach zraszanych, Bucksteeg [117] wyodrębnił dwa rodzaje nitkowatych drobnoustrojów, które przy stężeniu cyjanków w ściekach 50 mg/l powodowały spadek ilości cyjanków o 36%.

Wszystkie te badania dotyczyły wpływu cyjanków na oczyszczanie ścieków miejskich, do których wprowadzono pewne ilości ścieków przemysłowych. Natomiast przy oczyszczaniu ścieków z chemicznej przeróbki węgla należy liczyć się ze złożonym wpływem na organizmy złoża fenoli, cyjanków, rodanków itp., gdyż działanie to będzie zwielokrotnione obecnością złożonej mieszaniny substancji.

Poniższa praca została poświęcona problemowi oczyszczania na złożach wieżowych ścieków z chemicznej przeróbki węgla.

W pracy wykonano badania:

1) technologiczne nad wpływem stężenia fenoli na efekty oczyszczania ścieków koksowniczych na złożach laboratoryjnych, z wykazaniem wpływu zawartości fenoli na szybkość i efektywność biologicznego oczyszczania ścieków,

2) próby oczyszczania ścieków z Zakładów Koksochemicznych w skali laboratoryjnej i ćwierć-technicznej,

3) badania nad procesami mineralizacji organicznych związków azotowych i amoniaku zachodzące w czasie biologicznego oczyszczania w obecności różnych stężeń fenoli,

4) badania nad rozkładem cyjanków i rodanków zawartych w ściekach koksowniczych, jako substancji toksycznych, mogących wpływać na procesy biochemiczne zachodzące w czasie biologicznego oczyszczania i w odbiorniku,

5) badania nad układem organizmów występujących w błonce biologicznej oraz jej składem fizykochemicznym,

6) badania nad zdolnością rozkładu fenoli przez drobnoustroje wyodrębnione z błonki biologicznej przy zastosowaniu pożywek z czystym fenolem i poprzez hodowle na ściekach koksowniczych,

7) badania nad zdolnością rozkładu fenoli przez drobnoustroje wyodrębnione z błonki złoża zasilanego ściekami z zakładów koksochemicznych "X",

8) badania porównawcze nad zdolnością rozkładu fenoli cyjanków i rodanków przez kultury drobnoustrojów wyodrębnione z błonki biologicznej złóż zasilanych ściekami zawierającymi te związki.

II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Badania technologiczne na złożach laboratoryjnych

Badania nad biologicznym oczyszczaniem ścieków fenolowych, pochodzących z koksowni przeprowadzano równolegle na 3 modelach złóż wieżowych o wymiarach: średnica wewnętrzna 105 mm, wysokość 1500 mm, przedstawionych na fotografii (fotografia).

Modele zbudowane były z plexiglasu, co umożliwiało obserwację narastającej błony biologicznej. Natomiast stosunek średnicy do wysokości zapewniał naturalne napowietrzanie, co sprawdzono przez odpowiednie oznaczanie tlenu na dopływie i odpływie ze złóż.

Złoża wypełnione były żużlem wielkopiecowym o granulacji:
I warstwa grubości 200 mm, ziarna wielkości 10 - 30 mm,
II warstwa grubości 1100 mm, wielkość ziarna 30 - 50 mm,
III warstwa o grubości 200 mm, wielkość ziarna 50 - 70 mm.

Pod każdą z warstw zabudowano lejki umożliwiające pobieranie próbek ścieków z poszczególnych warstw. Równomierność zraszania zapewniono przez zastosowanie syfonowego urządzenia zraszającego.

W pierwszej fazie badań prowadzono doświadczenia nad efektywnością oczyszczania ścieków koksowniczych ze względu na zawarte w nich fenole. Badania te prowadzono w kilku seriach z różnymi dawkami fenoli. Stosowano więc stężenia od 200-600 mg/l fenoli (7 serii doświadczeń przeprowadzonych kolejno na 3 modelach złóż).

Wpracowywanie pierwszych pięciu złóż przeprowadzano przez kilkudniowe (2 - 3 dni) zraszanie mechanicznie oczyszczonymi ściekami miejskimi, o B Z T_5 w granicach 140 - 200 mg/l O_2. Stopniowo ilość ścieków miejskich zmniejszano do 10%, a następnie nawet do 5% zastępując je miejskimi ściekami syntetycznymi, sporządzonymi wg Weinbergera [118], z pewnymi koniecznymi modyfikacjami składu, przystosowanymi do własnych warunków. Ścieki te miały B Z T_5 w granicach 150 - 200 mg/l O_2. Po 5 - 7 dniach pracy złóż w tych warunkach, dodawano stopniowo ścieki fenolowe z koksowni, regulując ich ilość w zależności od stężenia, a więc począwszy od 20 mg/l fenoli, którą to dawkę podwyższano co kilka dni.

W założeniu doświadczeń było przebadanie pracy złóż, dla których stężenie fenoli w doprowadzanych ściekach wynosiło: dla złoża I 200 mg/l fenoli, dla drugiego 250 mg/l fenoli, dla trzeciego 300 mg/l fenoli, dla czwartego 350 mg/l fenoli, dla piątego 400 mg/l fenoli, dla szóstego 500 mg/l fenoli i siódmego 600 mg/l fenoli.

Podawane na złoża ścieki fenolowe były w zasadzie sporządzane z obliczenia rozcieńczenia wodą wodociągową ścieków koksowni, w których zawartość fenoli wahała się w granicach od kilkuset do 2 - 3 tysięcy mg/l oraz stałego dodatku 20% syntetycznych ścieków miejskich. Taki sposób postępowania podyktowany był koniecznością zapewnienia odpowiedniej ilości substancji odżywczych nieodzownych w procesach biologicznego oczyszczania jak związki azotu, fosforu i potasu. Jak podaje Rogowskaja [119] dla właściwej pracy złoża konieczna jest w oczyszczanych ściekach obecność soli amonowych w ilości nie mniejszej niż 15 - 20 mg/l azotu i soli fosforu w ilości 5 mg/l P. Natomiast według danych Akademii Gospodarki Komunalnej w Moskwie [120] ilość potasu dla prawidłowego zachodzenia procesu biologicznego oczyszczania powinna wynosić przynajmniej 8 - 12 mg/l K.

Surowe ścieki koksowni zawierały znaczne ilości amoniaku (800 - 1800 mg/l NH_3), wobec czego dodawanie soli amonowych okazało się zbędne, zaś fosfor i potas wprowadzany był z dodawanymi ściekami miejskimi, a w późniejszym okresie w postaci soli mineralnych.

Ścieki koksowni wykazywały zwykle dość wysokie pH w granicach 9 - 10 i nawet po odpowiednim rozcieńczeniu wodą wodociągową i ściekami miejskimi pH było jeszcze zbyt wysokie, gdyż wg Rogowskiej [119] optimum pH dla właściwej pracy złoża wynosiło 7,2 - 8,0. Dlatego to ścieki zobojętniano odpowiednią ilością kwasu fosforowego (H_3PO_4), co oprócz korekty pH wzbogacało ścieki w fosfor.

Obciążenie objętościowe oczyszczanych ścieków wynosiło 1 - 2 m^3/m^3/dobę, co podyktowane było laboratoryjnymi warunkami prowadzenia doświadczeń (trudności dozowania i dostarczania większych ilości ścieków), stosowaniem dość uciążliwych ścieków przemysłowych, jakimi są ścieki koksownicze, o dość szerokim wachlarzu stężenia fenoli i innych zanieczyszczeń. Ze względu na zanieczyszczenia obciążenie złóż wynosiło od 218,7 do 937,5 g B Z T_5/m^3/dobę (tablica 1)

Kontrolę pracy złóż przeprowadzano w odstępach 2 - 3 dniowych przez oznaczanie w ściekach dopływających na złoże i

Tablica 1

Końcowy efekt oczyszczenia ścieków fenolowych
na złożach zraszanych

Złoże	Okres pracy dni	Zawartość fenoli mg/l			ChZT mg/l O_2			BZT_5 mg/l O_2		
		początk.	końcowa	% spadku fenoli	początk.	końcowe	% spadku ChZT	początk.	końcowe	% spadku BZT_5
Złoże I	57	200,0	5,0	97,5	568,2	2,7	99,5	300,0	34,0	88,7
Złoże II	70	250,0	5,0	98,0	396,0	9,4	97,5	218,7	8,0	96,3
Złoże III	70	300,0	8,3	97,2	390,0	8,1	97,9	420,0	29,6	93,0
Złoże IV	105	353,0	8,3	97,6	596,5	16,5	97,2	522,5	52,0	90,5
Złoże V	68	400,0	3,8	99,1	616,0	8,0	98,7	937,5	26,5	97,2
Złoże VI	67	500,0	6,3	98,8	820,6	6,0	99,1	775,0	14,0	98,2
Złoże VII	94	600,0	8,3	98,6	807,5	11,0	98,6	875,0	16,0	98,2

ściekach odpływających (oczyszczonych): pH - metodą kolorymetryczną z dokładnością do 0,2 [121], z zastosowaniem komparatora ze względu na zabarwienie ścieków; fenole metodą kolorymetryczną z p-nitroaniliną [122], chemiczne zapotrzebowanie tlenu metodą szybką [123], odpowiednio przystosowaną do własnych warunków [124], a ponadto w odstępach 8 - 10 dniowych również biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT_5) - metodą rozcieńczeń [125].

Specjalną uwagę zwracano na oznaczanie fenoli, jako substancji, które stanowiły w tym etapie główne badane zanieczyszczenie. Z tego względu próbowano stosować również oznaczanie fenoli metodą bromometryczną [126], [127], co mogło mieć zastosowanie tylko dla ścieków doprowadzanych na złoża, gdyż stężenia fenoli w oczyszczonych ściekach były rzędu kilku miligramów. Wypróbowano również kolorymetryczną metodę z piramidonem [128], która jednak była bardziej czasochłonna niż metoda z p-nitroaniliną i z tego względu wobec konieczności wykonywania masowych oznaczeń kontrolnych stosowano metodę z p-nitroaniliną mimo jej znacznych błędów.

Oznaczane w ten sposób fenole były to przede wszystkim monofenole, co zawężało nieco uzyskiwane wyniki, chociaż jak podaje Miedwiediew i Petropolskaja [129] zawartość polifenoli w wodach amoniakalnych jest nieznaczna. Z tego względu dla dokładniejszego stwierdzenia, zarówno obecności poszczególnych fenoli w ściekach doprowadzanych na złoża jak i szybkości i efektywności rozkładu poszczególnych fenoli, zastosowano do tego celu chromatografię bibułową. Oznaczenia przeprowadzano na osobnych chromatogramach dla monofenoli, a osobno dla polifenoli. Metodyka tych badań oparta była na pracach Leibnitza, Behrensa i Gaberta [130], Leibnitza, Behrensa i Ringpfeila [131], [132], [133], Epszteina i Żakowskiego [134] i na monografiach: Hais, Macek a kol. "Papirova chromatografia" [135], "Chromatografia" [136], "Papierchromatographie" [137].

Monofenole oznaczano na bibule Whatman 3, stosując jako fazę ruchomą masyconą wodą mieszaninę cykloheksanu i n-heptanu. Równolegle ze ściekami nakraplano wzorcowe mieszaniny fenoli składające się z: fenolu, o-m-p-krezoli i 1,5 ksylenolu. Po rozwinięciu chromatogramów wywoływano je przy użyciu odczynnika Pauly'ego (sól sodowa kwasu dwuazosulfanilowego). Plamy planimetrowano, stwierdzając ilość poszczególnych fenoli przez porównanie z wielkością plam roztworów wzorcowych, a po przeliczeniu, wynik odczytywano z odpowiednich wykresów sporządzonych na podstawie różnych ilości każdego z wzorcowych roztworów fenoli.

Polifenole oznaczano na bibule Schleicher i Schüll 2043a, stosując jako fazę ruchomą mieszaninę alkoholu n-butylowego i czterochlorku węgla wysyconą wodą. Jako substancje wzorcowe stosowano tu w różnych stężeniach roztwory: pirogallolu, hydrochinonu, rezorcyny i pirokatechiny. Chromatogramy wywoływano amoniakalnym roztworem azotanu srebra, plamy planimetrowano i wynik odczytywano z odpowiednio sporządzonych wykresów.

W przeciwieństwie do chromatogramów dla monofenoli, które wywoływane nie ulegały zmianom, chromatogramy na których określano polifenole, ponieważ były wywoływane solami srebra, ulegały ciemnieniu, co zniekształcało wyniki. Z tego względu wypróbowano szereg metod ich utrwalania. Metodą dającą pozytywne rezultaty okazało się utrwalanie przy użyciu tiosiarczanu sodu i starannego wymycia nadmiaru odczynników, co pozwalało już na długotrwałe zachowanie chromatogramów w stanie niezmienionym.

Chromatograficzny rozdział fenoli w ściekach doprowadzanych na złoża (stężenie 200 i więcej miligramów na litr) nie sprawiał większych trudności, chociaż i przy stężeniu 200 mg/l wymagał wielokrotnego nakraplania dla otrzymania wyraźniejszych wyników. Dopiero przy chromatograficznym rozdziale fenoli w oczyszczonych ściekach wystąpiły trudności, gdy stężenie fenoli w wycieku ze złóż wahało się w granicach od 0,5 do kilku mg/l (wykresy 1 - 5). Wobec tego przed chromatograficznym rozdziałem poszczególnych fenoli próba wymagała zatężania. W tym celu wypróbowano różne metody, a między innymi: metodę wielokrotnego nakraplania i metodę eluacji [138]. Ponieważ metody te nie dały zadowalających wyników, stosowano sorbcję na kolumienkach (obj. ok. 5 ml) z Al_2O_3, pylistym węglem aktywnym, silikażelem itp. przy użyciu roztworów fenoli w wodzie destylowanej. Substancje te w różnym stopniu (na węglu aktywnym nawet bardzo znacznym) adsorbowały fenol, ale odzyskanie go było niezmiernie trudne i zachodziło tylko w małym stopniu, jeśli używano małych ilości rozpuszczalników (woda, benzen, metanol itp.) do wymywania, co było przecież zadaniem zatężania. Ponieważ wielu autorów [139], [140], [141], [142] stosowało jonity czy to do odzyskiwania fenoli ze ścieków, czy też ich unieszkodliwiania, jak to już częściowo podano we wstępie, do zatężania zastosowano jonity, a mianowicie: Wofatyt P, Amberlite IRC-50, Zerolit-226, Zerolit FF, Eskarbo, Dowex-50, Amberlite IRA-400. Na większości z nich fenol był zatrzymywany w znacznym stopniu (badanie jakościowe wycieku metodą nitrowania wg Archangełowa [143]). Trudności

występowały dopiero przy odzyskiwaniu fenolu z jonitów, gdyż nie zachodziło ono ilościowo w takim stopniu, aby przy znacznym błędzie metody chromatografii bibułowej (5 - 10%) dawało w sumie wiarogodne wyniki badań. Stosunkowo najlepsze wyniki uzyskano na jonicie Amberlite IRA-400 przy zastosowaniu do regeneracji roztworu wodorotlenku sodu w alkoholu metylowym [144]. Przy posiadanych stężeniach odzyskanie fenolu nie było również ilościowe. Zastosowano więc metodę regeneracji zakwaszonym alkoholem metylowym [145], ale i w tym wypadku zatężanie było zbyt małe wobec konieczności użycia do ilościowego odzyskania fenoli przynajmniej 50 ml 4% kwasu solnego w alkoholu metylowym i dlatego nie mogło być wykorzystane do celów chromatografii bibułowej.

Innym wypróbowanym sposobem zatężenia była ekstrakcja eterem etylowym [146]. Metoda ta przy stosowanych stężeniach fenolu nie dała także zadowalających wyników zatężania.

Wobec niemożności dostatecznego ograniczenia strat podczas zatężania badanych prób, chromatograficzny rozdział fenoli przeprowadzano tylko dla ścieków doprowadzanych na złoża.

Złoża zasilane ściekami o podanym poprzednio stężeniu (200 - 400 mg/l fenoli) pracowały tak długo, aż uzyskano wyniki wyrażające się ponad 90%-wym spadkiem takich wskaźników zanieczyszczenia, jak zawartość fenoli, Ch Z T, B Z T_5. Ponieważ okres wpracowania był dla pierwszych pięciu złóż dość długi (57 - 105 dni) przeto w celu przyspieszenia procesu wpracowywania dalszych złóż (VI - VII) zastosowano inną metodę niż dla złóż I - V. Mianowicie wykorzystując fakt, że złoże V, mimo znacznego stężenia fenoli (400 mg/l) wymagało dla pełnego wpracowania tylko 68 dni (co świadczyłoby o adaptacji drobnoustrojów błonki do rozkładu fenoli) wpracowywano złoża VI i VII zraszając je syntetycznymi ściekami miejskimi, uprzednio napowietrzonymi i zaszczepionymi kulturami drobnoustrojów wyodrębnionych ze złoża V. Pozwoliło to skrócić czas wpracowywania i podwyższyć efekty oczyszczania.

Kontrolę pracy złóż w poszczególnych etapach przedstawiają tablice 1-3 [100], natomiast dla złóż I, III, V, VI i VII wyniki te przedstawiono graficznie na wykresach 1-5.

Ponieważ w procesie oczyszczania ważnym parametrem jest temperatura, starano się ją utrzymać w przedziałach około 20°. Dlatego w okresach nocnych i w chłodniejszych porach roku stosowano podgrzewanie zestawem lamp podczerwonych, których natężenie grzewcze regulowano przy pomocy transformatora.

Wyniki tej części pracy, obrazujące końcowy efekt oczyszczania zebrano w tablicy 1.

2.2. Próby oczyszczania ścieków z Zakładów Koksochemicznych "X"

Doświadczenia przeprowadzano na złożu zraszanym wysokości 3000 mm i średnicy 600 mm, z naturalnym napowietrzaniem. Złoże składało się z metalowej obudowy zaopatrzonej w perforowane dno z odpływem oraz z urządzenia zraszającego, zapewniającego ciągłe rozprowadzenie oczyszczanych ścieków. Wypełnienie złoża stanowił żużel wielkopiecowy I warstwa grubości 500 mm o średnicy 10 - 30 mm, II warstwa o grubości 2000 mm o średnicy 30 - 50 mm i III warstwa grubości 500 mm o średnicy 50 - 70 mm.

Dla wpracowania złoże zraszano przez 7 dni mechanicznie oczyszczonymi ściekami bytowo-gospodarczymi, a następnie stopniowo dodawano ścieki produkcyjne. Ścieki te stanowiły mieszaninę wszystkich wód poprodukcyjnych i zawierały dość znaczne ilości smoły w postaci zawiesiny i emulsji. Ze względu na zawartość smół i olejów ścieki te przed odprowadzeniem z zakładu poddawano odstawaniu w szeregu komór, dla osadzenia składników cięższych od wody. Do zasilania złoża stosowano ścieki z ostatniego odstojnika, które następnie przy pomocy pompy podawano na złoże.

Stężenie fenoli w ściekach doprowadzanych na złoże nie mogło być regulowane, ze względu na brak zbiornika wyrównawczego, układ odstojników oraz kanalizacji. Tak więc złoże pracowało przy stałym w przybliżeniu obciążeniu objętościowym 2 - 3 m^3/m^3 wypełnienia/dobę i bardzo zmiennym obciążeniu ze względu na zanieczyszczenia (fenole, smoła itp.). Stężenia fenoli wahały się w szerokich granicach od 40,0 mg/l do ponad 500,0 mg/l (według danych zakładu, na podstawie analiz robionych w odstępach 2-godzinnych), a w sporadycznych przypadkach nawet do 1000 mg/l fenoli. Natomiast zawartość smół i olejów w ściekach surowych (również według danych zakładu) dochodziła do 169,0 mg/l. Ponadto złoże pracujące na otwartej przestrzeni nie posiadało obudowy i z tego względu uzależnione było od warunków atmosferycznych.

Pierwszy etap doświadczeń rozpoczęto w październiku 1960 r. i prowadzono do września 1961 r.

Kontrola pracy złoża polegała na oznaczaniu w odstępach 3 - 4-dniowych temperatury ścieków i powietrza, pH, fenoli z p-nitroaniliną i Ch Z T (metodą szybką) ścieków dopływających i odpływających ze złoża.

Po 39 dniach pracy na skutek awarii pompy doświadczenia przerwano na 32 dni. Po wznowieniu doświadczeń okazało się jednak, że silne mrozy przy małym przepływie powodują zama-

rzanie przewodów i pompy, i dlatego przez okres 50 dni stosowano duże obciążenie złoża (8 - 10 m^3/m^3 wypełnienia/dobę) bez kontrolowania efektów oczyszczania, aby nie dopuścić do przerwy w zraszaniu i unieruchomienia urządzenia.

Duże przepływy ścieków o znacznych zawartościach smół i olejów spowodowały pokrycie się wypełnienia cienką ochronną warstwą, szczególnie w górnych partiach wypełnienia. Kontrola mikroskopowa tej warstwy wykazała jednak oprócz kropelek smoły również obecność żywych drobnoustrojów (preparaty bezpośrednie), a przede wszystkim bakterie.

Po podjęciu tej serii doświadczeń wymieniono górną warstwę wypełnienia, a ponadto zastosowano złoże o wymiarach: średnica 550 mm, wysokość 750 mm, wypełnione koksem jako odsmalacz i odolejacz. Złoże to ze względu na swoje położenie powyżej właściwego złoża biologicznego było łatwe do obsługi, co pozwalało okresowo zmieniać w nim wypełnienie. Ponadto odsmolone ścieki spływały grawitacyjnie do urządzenia zraszającego złoże biologiczne. Również dla pewnego uniezależnienia się od wpływów klimatycznych zastosowano obudowę ocieplającą, składającą się z płaszcza blaszanego z wypełnieniem watą szklaną. Wygląd złoża po tych udoskonaleniach przedstawia schemat i załączone zdjęcie.

Opisane powyżej doświadczenia podjęto po podwyższeniu się temperatury powietrza powyżej 0^o i prowadzono przez okres 72 dni, to jest aż do momentu powtórnego silnego zasmolenia wypełnienia złoża biologicznego, co nie tylko nie pozwalało podnieść efektów procesu poza określone granice, wyrażające się maksymalnym spadkiem fenoli i Ch Z T odpowiednio o 72,8% i 74,3%, ale także utrudniało procesy rozwojowe drobnoustrojów i dostęp tlenu do błonki biologicznej. Ze względu na konieczność całkowitej wymiany wypełnienia i bliską porę zimową doświadczenia przerwano, by podjąć je wiosną następnego roku.

Wybrane wyniki tej pierwszej serii doświadczeń zebrano w tablicy 2.

Wobec trudności podniesienia efektów oczyszczenia ścieków z Zakładów Koksochemicznych o nieco odmiennym składzie od ścieków koksowniczych, na których prowadzono poprzednie, opisane w punkcie 2.1. doświadczenia, w okresie zimowym przeprowadzono badania nad oczyszczaniem takich ścieków na laboratoryjnym modelu złoża wieżowego. Pozwoliło to przede wszystkim, na uzyskanie możliwie ujednoliconych warunków badań, a więc temperatury, składników pożywkowych, odsmalania metodą odpowiedniego sączenia itp. Złoże wpracowywano napowietrzonymi

Tablica 2

Kontrola pracy złoża doświadczalnego
w Zakładach Koksochemicznych "X"
obciążenie objęt.: 2 m^3/m^3 złoża/dobę

Lp.	czas-okres pracy dni	Temperatura		pH		Fenole mg/l			ChZT mg/l O_2			Uwagi:
		ścieków	powietrza	ścieki		ścieki		%	ścieki		%	
		°C	°C	surowe	oczyszcz.	surowe	oczyszcz.	spadku	surowe	oczyszcz.	spadku	
1	21	27,0	6,0	6,3	6,3	74,5	29,3	60,7	370,8	362,5	2,4	silne zasmolenie ścieków
2	25	29,0	8,0	6,7	6,7	113,2	26,5	76,6	881,2	701,7	20,3	
3	29	30,0	7,0	6,2	6,2	86,4	73,1	15,4	889,9	732,1	17,8	
4	31	28,0	3,0	6,9	6,9	17,9	6,6	63,1	419,7	279,8	33,8	BZT_5 surow. 220,0
5	33	29,0	7,0	7,6	7,2	120,0	75,0	37,5	400,0	200,0	50,0	oczyszcz.80,0 spad.63,6%
6	35	33,0	11,0	7,1	7,1	73,1	19,9	72,6	370,8	250,0	32,6	
7	37	36,0	2,0	6,2	6,2	79,6	26,4	66,8	384,0	344,0	10,4	
8	39	27,0	8,0	6,2	6,2	99,6	13,2	86,7	713,4	509,8	28,5	
		przerwa 32 dni - remont pompy; po wznowieniu:										
9	2	27,0	3,0	6,2	6,2	112,8	92,8	17,7	858,1	625,3	27,2	
10	4	27,0	3,0	6,2	6,2	64,0	19,6	66,4	843,5	657,7	22,2	
		przerwa 50 dni ze względu na duże mrozy i zamarznięcie instalacji; po wznowieniu:										
11	4	26,0	7,0	6,5	6,2	66,4	39,8	40,1	638,2	472,0	16,0	
12	7	36,0	7,0	6,5	6,7	79,6	39,6	50,2	251,1	75,9	68,9	
13	10	27,0	8,0	6,2	7,1	58,8	33,2	43,5	227,1	79,5	64,8	
14	14	32,0	8,0	6,5	6,5	45,6	26,4	42,1	233,6	192,7	17,5	
15	18	37,0	2,0	6,5	6,2	72,8	59,6	18,1	297,8	259,7	12,8	
16	22	32,0	8,0	6,2	6,2	66,4	59,6	11,8	657,0	169,7	74,1	
17	30	30,0	6,0	6,0	6,2	105,0	66,4	38,7	889,9	707,1	30,6	
18	34	28,0	13,0	6,2	6,2	139,6	119,6	14,3	2225,2	1018,0	54,3	
19	40	33,0	16,0	6,2	6,2	146,0	119,6	17,8	562,0	333,7	40,6	
20	48	29,0	18,0	6,2	6,2	59,6	26,4	55,7	1233,9	356,5	71,1	
21	60	27,0	11,0	7,1	7,1	145,6	39,6	72,8	836,0	212,0	74,3	silne zasmo-lenie wypeł-nienia
22	72	31,0	20,0	6,2	6,2	146,4	86,4	41,0	562,0	333,7	40,6	

uprzednio ściekami mineralnymi, zaszczepionymi mieszaniną kultur opisaną w punkcie 2.6. Stopniowo dodawano coraz większe ilości ścieków produkcyjnych z Zakładów Koksochemicznych "X", zawsze jednak z dodatkiem ścieków mineralnych. Stężenie fenoli stosowane w ściekach podawanych na złoże wahało się w granicach początkowo (36 dni) 47,7 - 83,3 mg/l fenoli, oznaczanych z p-nitroaniliną, a następnie (okres 54 dni) 100-187,5 mg/l fenoli. Stężenia te nie powinny być w zasadzie przekroczone przy dobrze działającym urządzeniu do odzyskiwania fenoli ze ścieków i z tego względu stosowano je w tych doświadczeniach.

Kontrola pracy złoża polegała, jak i poprzednio, na oznaczaniu w odstępach 3 - 4 dniowych pH i fenoli z p-nitroaniliną, gdyż analizowanie polifenoli okazało się niewykonalne z braku szybkiej metody takiego oznaczania, a metoda chromatograficzna ze względu na ogromną czasochłonność i stosowane stężenia nie mogła być wykorzystana jako metoda kontrolna. Ponadto oznaczano Ch Z T metodą szybką i B Z T_5 dla ścieków doprowadzanych na złoże i ścieków oczyszczonych. Wyniki kontroli pracy złoża laboratoryjnego przedstawia tablica 3.

W tym przypadku próbowano również metodą chromatograficznego rozdziału stwierdzić jakość i ilość poszczególnych fenoli. Ze względu na stosowane stężenia udało się to tylko dla ścieków doprowadzanych na złoże, gdyż ścieki oczyszczone zawierały zbyt małe ilości fenoli, aby bez uprzedniego zatężania nadawały się do tej metody analizy.

W czasie badań laboratoryjnych stwierdzono, że ścieki produkcyjne z Zakładów Koksochemicznych "X" zawierały w przeciwieństwie do ścieków koksowniczych znikome ilości amoniaku i innych form azotu, a także związków fosforu, których to substancji dostarczały w tym etapie badań dodawane ścieki mineralne.

Po uzyskaniu zadowalających efektów oczyszczania badanych ścieków to jest spadku fenoli, Ch Z T i B Z T_5, złoże rozładowywano i po wysianiu błonki na odpowiednie pożywki wyodrębniano najbardziej charakterystyczne kultury drobnoustrojów.

Wiosną 1962 r. podjęto badania terenowe, wykorzystując obserwacje poczynione przy oczyszczaniu tych ścieków w skali laboratoryjnej. Mianowicie złoże przemyto silnym strumieniem ścieków w celu usunięcia z wypełnienia części mechanicznych, ewentualnych zanieczyszczeń smołowych itp. Następnie złoża nie wpracowywano ściekami bytowo-gospodarczymi jak w pierwszej serii doświadczeń, ale przy pomocy wkraplania ścieków mineralnych zaszczepionych kulturami "a-o" wyodrębnionymi z

Tablica 3

Kontrola pracy złoża laboratoryjnego
zasilanego ściekami z Zakładów Koksochemicznych "X"
Obciążenie objętościowe: 2 m^3/m^3 wypełnienia/dobę

Lp.	czas pracy dni	Temperatura procesu °C	pH		fenole mg/l			ChZT mg/l O_2			BZT_5 mg/l O_2		
			ścieków		ścieków		% spadku	ścieków		% spadku	ścieków		% spadku
			surowe	oczysz.	surowe	oczysz.		surowe	oczysz.		surowe	oczyszcz.	
1	7	18,0	-	-	57,7	2,5	95,7	-	-	-	-	-	-
2	9	20,0	8,0	7,8	47,7	10,0	78,6	185,4	166,7	10,3	-	-	-
3	14	18,0	7,2	7,0	53,7	17,9	66,7	172,8	86,4	50,0	-	-	-
4	18	16,0	7,4	7,0	62,5	0,9	98,5	187,3	47,3	75,0	109,0	30,0	72,5
5	21	18,0	7,0	7,8	62,5	0,7	98,9	192,4	38,2	80,1	134,0	26,4	80,3
6	25	17,0	8,0	7,8	83,3	20,0	76,0	294,3	71,4	75,8	183,0	42,0	77,0
7	28	18,0	6,4	6,8	75,0	0,7	99,0	210,5	35,4	83,2	148,0	23,0	84,5
8	31	18,0	6,6	6,8	50,0	0,5	99,0	157,8	35,4	77,6	98,0	18,2	81,4
9	36	20,0	6,7	7,2	75,0	0,5	99,3	157,9	17,5	88,9	103,0	16,2	84,3
10	48	18,0	7,0	7,2	100,0	3,3	96,7	250,0	58,3	76,7	148,0	18,0	87,8
11	58	20,0	7,0	7,0	107,0	0,8	99,3	283,5	41,7	85,0	174,2	19,2	89,0
12	65	13,0	8,0	7,4	187,5	2,0	98,9	950,0	117,0	87,7	41,2	67,0	83,7
13	76	18,0	6,8	6,4	93,7	0,6	99,4	256,0	90,2	64,7	162,0	28,2	82,6
14	83	20,0	7,4	6,4	100,0	0,8	99,3	275,0	10,0	96,4	174,0	17,9	98,7
15	90	18,0	7,4	6,8	107,2	0,7	99,3	283,2	12,0	95,8	165,0	15,2	90,8

doświadczalnego złoża laboratoryjnego i napowietrzanych w sposób ciągły dla rozmnożenia drobnoustrojów. Wkraplanie takie prowadzono przez 7 dni, a następnie rozpoczęto przepuszczanie ścieków produkcyjnych, powoli zwiększając obciążanie w granicach od 1 - 3 objętości ścieków/m^3 wypełnienia/dobę. Stężenie ścieków ze względu na fenole wahało się w okresie tych badań (kwiecień - październik 1962) od 37,5 - 357,0 mg/l fenoli i było zmienne w czasie. Natomiast Ch Z T tych ścieków oznaczane metodą szybką było w granicach od 200,0 mg/l O_2 do 2500 mg/l O_2, co świadczyło o obecności innych zanieczyszczeń poza fenolami.

Dla podwyższenia efektów oczyszczania, wobec stwierdzenia w ściekach zbyt małych ilości azotu amonowego, fosforu i potasu, dodawano te sole, z tym że azot amonowy dodawano przez wkraplanie z butli 20% roztworu $(NH_4)_2 SO_4$ (produkt uboczny Zakładu), a sole fosforu dodawano przez okresowe dawkowanie superfosfatu na złoże koksowe, aby przedłużyć czas rozpuszczania superfosfatu. Poza ciągle zmieniającym się stężeniem fenoli i innych zanieczyszczeń zawartych w ściekach, złoże jako pracujące na otwartej przestrzeni uzależnione było również od zmiennej temperatury pory dnia i roku.

Analizy kontrolne pracy złoża wykonywano począwszy od drugiego dnia wpracowywania złoża i przeprowadzano podobnie jak w pierwszej części doświadczeń nad biologicznym oczyszczaniem ścieków z Z.K. "X".

Po 115 dniach pracy złoża proces oczyszczania został zakłócony awaryjnym wpuszczeniem do kanalizacji zakładowej kilku ton (około 7) benzolu, który w ciągu pewnego czasu przepływał wraz ze ściekami przez złoże. Wywarło to niewątpliwy wpływ na pracę złoża i wobec warunków nie rokujących szybkiej regeneracji złoża (okres nadchodzącej jesieni, duże zmiany temperatury dnia i nocy, doprowadzenie ścieków ze stawu przyzakładowego o znacznym stężeniu fenoli ponad 500 mg/l) doświadczenia po okresie 52 dni przerwano, tym bardziej, że do ścieków dostały się z kolei żywice, co wobec i tak znacznego zasmolenia ścieków doprowadzanych na złoże, w wyraźny sposób hamowało procesy oczyszczania. Wprawdzie analiza mikroskopowa błonki biologicznej z poszczególnych warstw złoża wykazała duże ilości drobnoustrojów z przewagą skupisk bakterii sklejonych śluzowatą otoczką, to jednak wobec podanych powyżej warunków nie rokowało szybkiej poprawy efektów oczyszczania.

Wyniki tej części doświadczeń przedstawia tablica 4.

Kontrola pracy złoża doświadczalnego
w Zakładach Koksochemicznych "X"
Obciążenie objętościowe: 2-3 m^3/m^3 złoża/dobę

	czas okres pracy dni	Temperatura		pH		Fenole mg/l			ChZT mg/l O_2			BZT_5 mg/l O_2		
		ścieków °C	powietrz. °C	ścieki surowe	ścieki oczyszcz.	ścieki surowe	ścieki oczyszcz.	% spadku	ścieki surowe	ścieki oczyszcz.	% spadku	ścieki surowe	ścieki oczyszcz.	% spadku
1	10	28,0	13,0	8,0	8,0	133,3	100,0	25,0	464,0	464,0	0,0			
2	16	27,0	11,0	7,5	7,7	250,0	166,6	33,3	742,0	621,0	15,0			
3	24	18,0	12,0	7,7	7,5	156,3	55,6	64,4	607,0	321,0	47,1			
4	28	17,0	12,0	6,5	7,3	333,0	89,3	73,2	1020,0	397,0	61,7			
5	35	19,0	10,0	7,5	7,5	142,7	100,0	30,0	828,0	758,0	8,5			
6	39	20,0	14,0	7,7	7,5	179,0	131,6	31,6	784,0	681,0	13,3			
7	45	20,0	17,0	6,5	7,5	142,6	100,0	29,5	741,0	598,0	19,2			
8	49	12,0	9,0	7,8	7,6	178,5	92,5	48,2	649,7	399,8	38,6			
9	56	22,0	17,0	7,7	7,5	127,5	83,3	34,4	706,0	568,0	19,5	337,0	260,0	22,8
10	63	23,0	21,0	7,8	7,6	250,0	125,0	50,0	836,0	664,0	20,6			
11	70	27,0	21,0	5,6	7,2	100,0	55,6	44,4	809,0	528,0	34,7	267,5	195,0	27,0
12	80	18,0	12,0	8,6	8,0	200,0	100,0	50,0	1320,0	718,0	45,6	640,0	210,0	67,2
13	84	16,0	17,0	8,4	7,7	166,6	83,3	50,0	848,0	576,0	31,9	400,0	260,0	35,0
14	87	22,0	18,0	8,0	7,8	200,0	89,5	55,3	915,0	660,0	27,7	487,5	289,0	46,6
15	91	19,0	17,0	7,8	7,6	178,4	67,7	62,1	956,0	554,0	32,0			
16	98	27,0	21,0	7,9	7,2	263,0	125,0	52,5	1212,0	628,0	48,2			
17	105	28,0	18,0	8,5	8,3	227,5	139,0	39,0	1108,0	703,0	38,1			
18	115	19,0	19,0	8,3	7,8	200,0	83,4	58,3	1189,0	668,0	43,9			
		awaria i spuszczenie do ścieków ok. 7 ton benzolu												
19	121	24,0	23,0	7,1	7,7	278,2	166,7	40,2	1168,0	855,0	26,8			
20	126	17,0	14,0	8,4	8,0	270,2	200,0	26,0	1849,0	1617,0	12,5			
21	133	19,0	16,0	7,7	7,0	333,0	166,5	50,0	1500,0	1230,0	18,0			
22	140	22,0	15,0	8,4	8,2	333,0	200,0	39,8	1810,0	1462,0	19,2			
23	157	18,0	7,0	8,0	7,4	333,0	166,5	50,0	2500,0	1608,0	37,5			
24	167	27,0	12,0	7,8	7,0	83,3	60,9	26,9	500,0	333,0	33,3			
		dobowy postój i spuszczenie do ścieków żywic												
25	174	20,0	11,0	9,5	9,5	166,6	138,8	16,7	602,0	539,0	10,4			
26	177	26,0	8,0	8,4	7,0	142,8	100,0	30,0	493,0	477,0	3,3			

2.3. Procesy mineralizacji związków azotowych zachodzące w czasie oczyszczania ścieków z koksowni

Osobnym etapem pracy były badania nad intensywnością procesów mineralizacji związków azotowych w czasie pracy złóż, zachodzących w poszczególnych jego warstwach. Doświadczenia te przeprowadzano na modelach złóż analogicznych, jak to opisano w części 2.1. z tą różnicą, że próby pobierano i przeprowadzano analizy nie tylko dla ścieków dopływających i oczyszczonych, ale również z poszczególnych warstw wypełnienia, przez umieszczenie pod każdą z nich lejka z zagiętą rurką, umożliwiającego odprowadzanie ścieków z poszczególnych poziomów. Do analizy pobierano próby z 4 punktów, a mianowicie: ścieki dopływające (oznaczone w tablicach 5 - 8 jako poziom I), po przejściu przez pierwszą warstwę grubości 200 mm (poziom II), po przejściu przez drugą warstwę grubości 1000 mm (poziom III) oraz ścieki odpływające po przejściu trzeciej warstwy grubości 200 mm (poziom IV).

Złoża do tych doświadczeń wprowadzowywano, podobnie jak przy badaniach nad rozkładem fenoli, przez kilkudniowe zraszanie mechanicznie oczyszczonymi ściekami miejskimi, do których stopniowo dodawano zwiększające się ilości ścieków fenolowych, pochodzących z koksowni. Po pewnym czasie ścieki miejskie zastąpiono opisanymi już poprzednio syntetycznymi ściekami miejskimi [118]. Dodatek tych ścieków w ilości 20% stosowano przez cały okres doświadczeń. Ostatecznie więc złoża zasilano mieszaniną miejskich ścieków sytetycznych i ścieków fenolowych z koksowni, których stężenie regulowano ze względu na zawartość fenoli, stosując do rozcieńczania wodę wodociągową. Tak spreparowane ścieki zawierały znaczne ilości amoniaku pochodzącego ze ścieków koksowniczych i pewne niewielkie ilości z syntetycznych ścieków miejskich, wobec czego ilość azotu amonowego konieczna w procesie mineralizacji była zapewniona, a nawet znacznie przekraczała wymagane minimum. Natomiast inne substancje odżywcze doprowadzane były wraz z syntetycznymi ściekami miejskimi.

Stała kontrola złóż polegała w tym przypadku na oznaczaniu w odstępach 2 - 3-dniowych: temperatury, pH metodą kolorymetryczną, utlenialności z $KMnO_4$ w ośrodku kwaśnym [147], fenoli z p-nitroaniliną, Ch Z T metodą szybką, a dla stwierdzenia zachodzących w czasie oczyszczania procesów mineralizacji - również azot amonowy, azotynowy i azotanowy metodami kolorymetrycznymi [148]. Oprócz tego okresowo (co około 10 dni) oznaczano B Z T_5 metodą rozcieńczeń.

Przeprowadzone badania dzieliły się zasadniczo na dwa etapy (złoże I i II). Etap pierwszy obejmował pracę złoża przy stężeniu 100 mg/l fenoli. Etap ten podzielono jeszcze na dwie serie doświadczeń. W pierwszej serii przeprowadzono analizę pracy złoża I, które pracowało przy obciążeniu objętościowym 1 m^3 ścieków/m^3 wypełnienia/dobę. Obciążenie ze względu na ładunek zanieczyszczeń wahało się w granicach 160 - 170 g B Z T_5/m^3/dobę. Druga seria doświadczeń (złoże II) obejmowała obserwacje również przy stężeniu 100 mg/l fenoli, ale przy obciążeniu objętościowym 2 m^3 ścieków/m^3 wypełnienia/dobę. Złoże II pracowało początkowo tak jak złoże I, a dopiero po tygodniu pracy podwyższono obciążenie do 2 m^3/m^3/dobę. Obciążenie złoża drugiego ze względu na ładunek zanieczyszczeń wynosiło 320 - 360 g B Z T_5/m^3/dobę.

Drugi etap doświadczeń rozpoczęto po uzyskaniu dla pierwszego etapu to jest przy stężeniu 100 mg/l fenoli dobrego stopnia oczyszczania, wyrażającego się obniżką w wycieku ze złoża zawartości fenoli, spadkiem wielkości Ch Z T i B Z T_5, oraz wyraźną mineralizacją substancji azotowych. Wtedy zwiększono stężenie fenoli w ściekach doprowadzanych na złoża do 150 mg/l, a następnie do 200 mg/l. Przy tym stężeniu rozpoczęto stałą kontrolę pracy złóż dla etapu II, dzieląc go również na 2 serie. Pierwsza seria obejmowała oznaczenie dla złoża I przy obciążeniu 1 m^3 ścieków/m^3 wypełnienia/dobę. Obciążenie złoża ze względu na zanieczyszczenia wahało się wtedy w granicach 340 - 390 g B Z T_5/m^3/dobę. W drugiej serii przeprowadzano kontrolę złoża II początkowo także przy obciążeniu 1 m^3/m^3/dobę, a następnie obciążenie to podwyższono do 2 m^3/m^3/dobę. Obciążenie ze względu na zanieczyszczenia wynosiło wtedy 820 - 920 g B Z T_5/m^3/dobę.

Wybrane wyniki oznaczeń kontrolnych pracy złóż zebrano w tablicach 5 - 8.

Po uzyskaniu odpowiedniego stopnia oczyszczenia (spadek ilości fenoli, B Z T_5, Ch Z T i utlenialności) oraz wyraźnej mineralizacji (wzrost ilości azotynów i azotanów kosztem ubytku amoniaku) złoża te również rozładowywano, i przeprowadzano analizę fizykochemiczną błonki analogicznie jak w punkcie 2.5.

Tablica 5

Kontrola pracy złoża I
zasilanego ściekami fenolowymi o stężeniu 100 mg/l
Obciążenie objętościowe: 1 m^3 ścieków/1 m^3 wypełnienia/dobę

Lp.	Ilość dni	poziom	temperatura °C	pH	Zawartość fenoli		NH_3	NO_2	NO_3	Ch Z T metodą				BZT_5	
					mg/l	% sp.	mg/l	mg/l	mg/l	nadmangan.		dwuchrom.			
										mg/l O_2	% sp.	mg/l O_2	% sp.	mg/l O_2	% sp.
1	7	I	18	7,8	98,0	0,0	-	-	-	185,0	0,0	198,0	0,0	-	-
		IV		7,1	30,0	69,8	-	-	-	110,0	40,5	141,0	28,2	-	-
2	14	I	22	7,7	110,0	0,0	85,0	0,001	0,05	170,0	0,0	181,0	0,0	-	-
		II		7,5	65,0	41,0	80,0	0,1	0,08	140,0	18,0	155,2	36,5	-	-
		III		7,4	4,0	96,4	70,0	16,0	0,20	80,0	53,0	67,2	63,0	-	-
		IV		7,4	3,0	97,3	68,0	21,2	0,21	80,0	53,0	62,7	66,0	-	-
3	28	I	20	7,7	101,0	0,0	80,0	0,001	0,01	180,0	0,0	196,0	0,0	190,0	0,0
		II		7,7	58,0	42,5	70,0	0,08	0,05	120,0	33,7	111,0	43,5	120,8	37,0
		III		7,7	3,0	97,0	55,0	13,8	5,0	80,0	55,6	82,0	58,2	35,9	81,0
		IV		7,7	2,9	97,1	45,0	18,0	10,0	70,0	61,0	75,0	64,4	30,1	84,4
4	49	I	21	7,7	95,0	0,0	60,0	0,01	0,2	190,0	0,0	203,0	0,0	170,0	0,0
		II		7,7	28,0	70,0	50,0	0,09	1,5	110,0	42,0	93,0	53,2	92,0	46,0
		III		7,3	2,0	97,9	38,0	10,0	10,2	30,0	84,3	56,0	72,4	23,4	86,3
		IV		7,3	1,0	98,6	26,0	10,8	13,4	25,0	86,8	38,6	81,0	18,1	89,4
5	54	I	20	7,8	98,0	0,0	40,0	0,01	0,4	190,0	0,0	205,0	0,0	120,6	0,0
		II		7,8	35,0	64,0	36,0	0,1	1,5	120,0	38,0	123,0	40,0	70,0	41,1
		III		7,6	1,9	98,1	12,0	4,0	18,7	45,0	76,4	62,0	68,8	8,0	93,0
		IV		7,2	1,3	98,7	9,0	5,0	22,2	25,0	87,0	35,0	82,9	7,2	96,0
6	64	I	23	7,6	90,0	0,0	70,0	0,01	0,08	180,0	0,0	196,0	0,0	160,1	0,0
		II		7,6	35,0	61,0	60,0	0,3	0,2	150,0	17,0	151,2	23,0	100,0	38,0
		III		7,6	0,8	99,1	28,0	2,0	28,0	28,0	84,5	61,1	69,0	19,8	87,7
		IV		7,6	0,5	99,5	25,0	2,1	35,8	15,0	91,7	22,8	88,4	16,4	89,8
7	74	I	22	7,7	90,0	0,0	60,0	0,001	0,09	180,0	0,0	195,0	0,0	168,0	0,0
		II		7,7	42,0	53,4	41,0	0,06	0,1	85,0	53,0	131,0	33,0	105,0	38,0
		III		7,6	0,8	99,1	21,0	1,0	29,0	30,0	83,3	37,1	81,0	17,9	89,3
		IV		7,6	0,4	99,5	18,0	1,2	33,4	15,0	91,7	18,3	90,5	11,7	92,7

Kontrola pracy złoża II
zasilanego ściekami fenolowymi o stężeniu 1,00 mg/l
Obciążenie objętościowe: 2 m^3 ścieków/1 m^3 wypełnienia/dobę

Lp.	Ilość dni	poziom	temperatura °C	pH	zawartość fenoli		NH_3	NO_2'	NO_3'	Ch Z T metoda				BZT_5	
					mg/l	% sp.	mg/l	mg/l	mg/l	nadmangan.		dwuchrom.		mg/l O_2	% sp.
										mg/l O_2	% sp.	mg/l O_2	% sp.		
1	8	I	20	7,6	98,0	0,0	-	-	-	185,0	0,0	196,0	0,0	-	-
		IV		7,6	40,0	59,0	-	-	-	90,0	51,0	110,0	44,0	-	-
2	17	I	20	7,6	105,0	0,0	70,0	0,001	0,01	180,0	0,0	202,4	0,0	-	-
		II		7,6	60,0	43,0	62,0	0,1	0,04	110,0	39,0	112,8	44,3	-	-
		III		7,4	10,0	90,4	45,0	15,3	2,0	60,0	68,0	56,4	72,2	-	-
		IV		7,4	7,6	93,7	45,0	17,0	3,9	50,0	72,2	47,0	76,8	-	-
3	35	I	22	7,7	100,0	0,0	82,0	0,01	0,1	190,0	0,0	198,1	0,0	185,0	0,0
		II		7,7	50,0	50,0	75,0	0,1	0,2	130,0	31,5	113,7	43,0	110,2	40,5
		III		7,5	2,7	97,3	61,0	16,4	5,8	62,0	67,4	78,2	60,8	31,7	82,8
		IV		7,3	2,5	97,5	58,0	16,8	7,0	50,0	73,4	49,3	75,1	28,5	84,6
4	43	I	21	7,7	100,0	0,0	80,0	0,001	0,02	160,0	0,0	191,0	0,0	170,6	0,0
		II		7,7	52,0	48,0	60,0	0,2	0,8	100,0	37,5	104,0	45,5	91,6	46,3
		III		7,7	2,4	97,6	55,0	5,0	9,0	40,0	75,0	45,0	76,1	28,2	83,4
		IV		7,7	2,2	97,8	50,0	10,0	12,6	30,0	81,3	39,0	79,9	20,8	87,8
5	49	I	22	7,8	100,0	0,0	50,0	0,001	0,1	180,0	0,0	200,4	0,0	182,0	0,0
		II		7,8	57,0	43,0	47,0	0,05	2,0	110,0	39,0	114,0	43,0	120,3	34,0
		III		7,7	1,7	98,3	36,0	2,5	18,7	50,0	72,2	60,0	70,0	41,7	77,1
		IV		7,7	1,6	98,4	24,0	1,0	20,0	30,0	83,3	45,0	77,6	30,3	83,4
6	59	I	22	7,6	93,0	0,0	62,0	0,1	0,06	190,0	0,0	198,8	0,0	175,0	0,0
		II		7,6	46,0	50,5	48,0	0,16	0,3	150,0	21,0	120,0	39,6	108,0	38,4
		III		7,6	1,8	98,1	30,0	1,35	14,3	25,0	86,8	45,0	77,4	18,7	89,3
		IV		7,6	1,5	98,4	25,0	1,39	17,8	25,0	86,8	30,0	85,0	16,7	90,4
7	70	I	20	7,7	90,0	0,0	68,0	0,01	0,01	180,0	0,0	167,0	0,0	158,0	0,0
		II		7,7	38,8	56,8	51,0	0,08	0,11	85,0	53,0	93,0	44,4	95,0	40,0
		III		7,6	1,8	98,0	35,0	0,61	13,3	30,0	83,6	74,0	55,6	29,0	81,7
		IV		7,6	1,6	98,2	33,0	0,64	14,4	20,0	89,0	37,0	77,9	16,1	89,8

Tablica 7

Kontrola pracy złoża I
zasilanego ściekami fenolowymi o stężeniu 200 mg/l
Obciążenie objętościowe: 1 m^3 ścieków/1 m^3 wypełnienia/dobę

Lp.	Ilość dni	poziom	temperatura °C	pH	zawartość fenoli		NH_3	NO_2	NO_3	ChZT metodą				BZT_5	
					mg/l	% sp.	mg/l	mg/l	mg/l	nadmanganian.		dwuchrom.		mg/l O_2	% sp.
										mg/l O_2	% sp.	mg/l O_2	% sp.		
1	3	I	17	7,7	200,0	0,0	100,0	0,02	0,01	360,0	0,0	432,0	0,0	-	-
		II		7,7	145,0	27,0	90,0	0,09	0,15	330,0	8,5	331,0	35,8	-	-
		III		7,7	17,0	91,7	89,0	0,1	0,2	120,0	46,6	82,7	80,0	-	-
		IV		7,7	15,5	92,2	86,0	0,1	0,4	100,0	73,0	76,0	82,4	-	-
2	7	I	18	7,8	196,0	0,0	114,0	0,07	0,05	430,0	0,0	455,0	0,0	346,0	0,0
		II		7,8	131,0	33,2	110,0	0,1	0,10	320,0	25,5	364,0	20,0	234,0	32,5
		III		7,5	8,0	95,9	99,0	0,3	0,45	90,0	79,0	95,3	79,0	35,5	89,7
		IV		7,5	6,1	96,9	90,0	0,25	0,60	80,0	81,5	54,5	88,0	31,5	90,9
3	11	I	20	7,8	200,0	0,0	130,0	0,01	0,01	345,0	0,0	308,0	0,0	390,0	0,0
		II		7,8	118,0	41,0	125,0	0,01	0,02	260,0	24,6	231,0	25,0	275,0	29,5
		III		7,8	5,3	97,3	122,0	0,68	1,54	50,0	85,5	58,0	81,2	19,5	95,0
		IV		7,8	5,0	97,5	110,0	0,56	1,34	40,0	88,4	39,0	87,3	19,0	95,1
4	15	I	23	7,8	198,0	0,0	128,0	0,08	0,05	360,0	0,0	420,0	0,0	341,2	0,0
		II		7,8	108,0	45,4	110,0	0,15	0,1	235,0	34,8	248,0	40,8	232,0	32,0
		III		7,8	2,5	97,7	102,0	3,8	6,9	68,0	81,0	98,0	76,8	20,2	94,1
		IV		7,8	2,0	99,0	95,0	4,5	7,8	50,0	86,0	62,0	85,2	13,2	96,1
5	22	I	22	7,8	182,0	0,0	118,0	0,32	0,04	328,0	0,0	410,0	0,0	390,6	0,0
		II		7,8	89,0	51,1	115,0	0,45	0,8	220,0	32,9	235,0	42,6	165,0	57,7
		III		7,6	2,5	98,6	95,0	11,0	7,7	60,0	81,7	85,0	78,3	8,6	97,8
		IV		7,6	2,3	98,7	90,0	12,5	8,5	55,0	83,2	75,0	81,2	6,1	98,4
6	24	I	21	7,8	200,0	0,0	125,0	0,04	0,2	350,0	0,0	418,0	0,0	341,0	0,0
		II		7,8	89,0	55,5	112,0	0,54	0,28	210,0	40,0	200,0	52,2	156,0	54,3
		III		7,6	2,3	98,8	104,0	10,0	14,4	60,0	82,8	72,6	82,6	17,8	94,8
		IV		7,6	1,8	99,1	98,0	10,5	14,5	45,0	87,0	54,5	87,0	13,8	96,3
7	30	I	23	7,8	210,0	0,0	125,0	0,05	0,15	320,0	0,0	410,0	0,0	380,2	0,0
		II		7,8	50,0	76,2	116,0	0,4	0,4	120,0	62,5	204,0	50,3	80,2	79,0
		III		7,6	2,0	99,1	97,0	8,2	25,0	30,0	90,6	54,5	86,7	14,2	96,3
		IV		7,6	1,7	99,2	85,0	10,2	28,5	20,0	93,6	53,5	87,0	12,7	96,8

Kontrola pracy złoża II
zasilanego ściekami fenolowymi o stężeniu 200 mg/l
Obciążenie objętościowe: 2 m^3 ścieków/1 m^3 wypełnienia/dobę

Lp.	ilość dni	poziom	temperatura °C	pH	zawartość fenoli		NH_3	NO_2'	NO_3'	Ch Z T metodą				BZT_5	
					mg/l	% sp.	mg/l	mg/l	mg/l	nadmanganian.		dwuchrom.		mg/l O_2	% sp.
										mg/l O_2	% sp.	mg/l O_2	% sp.		
		I		7,9	200,0	0,0	125,0	0,03	0,01	385,0	0,0	420,0	0,0	-	-
1	3	II	24	7,8	133,0	33,5	120,0	0,05	0,08	250,0	35,0	300,0	28,5	-	-
		III		7,8	7,1	96,5	100,0	17,6	3,2	90,0	76,8	106,8	75,0	-	-
		IV		7,8	4,3	97,8	95,0	20,4	4,3	80,0	78,9	90,0	78,6	-	-
		I		7,9	195,0	0,0	109,0	0,04	0,08	360,0	0,0	410,0	0,0	380,6	0,0
2	6	II	24	7,8	125,0	35,8	105,0	0,06	0,1	250,0	30,5	273,0	33,4	191,0	50,0
		III		7,8	5,4	97,2	88,0	15,4	3,0	80,0	77,8	99,0	75,8	24,6	93,5
		IV		7,8	3,9	98,0	78,0	20,0	4,0	75,0	79,0	82,0	80,0	20,6	94,6
		I		7,8	200,0	0,0	125,0	0,03	0,1	390,0	0,0	445,0	0,0	-	-
3	10	II	22	7,8	78,0	61,0	121,0	0,04	0,2	230,0	41,0	196,0	55,8	-	-
		III		7,6	3,8	98,1	93,0	8,1	20,2	70,0	82,0	91,0	79,8	-	-
		IV		7,6	3,2	98,4	92,0	10,2	18,2	70,0	82,0	91,0	79,8	-	-
		I		7,8	208,0	0,0	130,0	0,05	0,09	395,0	0,0	437,0	0,0	460,0	0,0
4	15	II	24	7,8	82,0	60,8	125,0	0,3	0,2	220,0	44,3	200,0	54,3	165,2	64,0
		III		7,6	3,9	98,1	97,0	8,9	22,8	80,0	79,8	82,0	81,2	24,2	94,7
		IV		7,6	3,5	98,3	90,0	12,0	23,2	75,0	81,0	73,0	83,3	15,7	96,6
		I		7,8	182,0	0,0	130,0	0,08	0,15	300,0	0,0	405,0	0,0	381,5	0,0
5	23	II	26	7,8	75,0	58,8	128,0	0,4	0,2	200,0	33,3	225,0	44,4	153,0	63,4
		III		7,6	3,5	98,1	88,0	6,2	27,4	50,0	83,3	92,0	77,3	29,2	92,4
		IV		7,6	2,5	98,6	84,0	8,0	28,6	30,0	90,0	60,0	85,2	22,2	94,2
		I		7,9	198,0	0,0	128,0	0,09	0,2	310,0	0,0	410,0	0,0	410,0	0,0
6	27	II	26	7,9	90,0	54,5	108,0	0,6	0,25	190,0	38,7	200,0	51,2	171,0	58,3
		III		7,8	3,0	98,5	90,0	6,5	28,4	60,0	80,7	80,0	80,5	25,6	92,7
		IV		7,8	2,1	99,1	80,0	6,5	30,2	30,0	90,1	48,1	88,2	13,7	96,8

2.4. Badania nad rozkładem cyjanków i rodanków

Doświadczenia nad rozkładem cyjanków i rodanków w czasie biologicznego oczyszczania ścieków fenolowych przeprowadzano na dwóch modelach złóż zraszanych opisanych już w punkcie 2.1., w których jednak dla głębszego zbadania możliwości rozkładu cyjanków i rodanków w czasie procesu oczyszczania oraz dla zbadania wpływu wysokości złoża na to oczyszczanie, pod każdą z warstw wypełnienia wmontowano lejki, umożliwiające odbieranie próbek z różnych wysokości. I tak w złożu I zastosowano warstwy grubości: I 200 mm, II 1100 mm, III 200 mm, o uziarnieniu takim jak to już opisano poprzednio. Złoże II podzielono na 3 równe części wysokości po 500 mm i z tych punktów odbierano próby. W ten sposób złoża te niejako się uzupełniały - gdyż uzyskano wyniki dla: ścieków surowych, oznaczonych w tablicach 9 i 10 jako poziom I, dla poziomu II, po przejściu na złożu I warstwy I, oznaczonego w tablicy 9 jako poziom II, po przejściu 500 mm oznaczonej jako poziom II w tablicy 10; po przejściu 1000 mm oznaczonego jako poziom III w tablicy 10, po przejściu 1300 mm oznaczonego w tablicy 9 jako poziom III, i wreszcie ścieki oczyszczone oznaczone dla obu złóż (tablice 9-10) jako poziom IV.

Do doświadczeń tych użyto dobrze pracującego złoża (okres wpracowywania 4 miesiące, przy użyciu kultur opisanych w części 2.5 i 2.6. pochodzących z błonki biologicznej złóż I - VII, mających zdolność aktywnego rozkładania fenoli). Złoża te w dalszym ciągu zasilano ściekami fenolowymi z koksowni, do których dodawano około 30 mg/l CN^{-}, ponieważ ścieki miały znacznie mniejszą zawartość cyjanków niż bywa ich zwykle w przemysłowych ściekach koksowniczych. Natomiast zawartość rodanków była bliska średniej zawartości tych związków, podawanej zwykle dla takich ścieków i z tego względu nie zachodziła konieczność ich dawkowania. Obciążenie objętościowe złóż stosowane w tych doświadczeniach wynosiło od 1-2 m^3/m^3/dobę. Stężenie fenoli w ściekach wahało się średnio w granicach 180 - 250 mg/l, które to stężenie wybrano ze względu na to, że praktycznie tyle fenoli pozostaje zwykle w ściekach po odfenolowaniu ewentualnie w połączeniu ze ściekami, których odfenolowanie się nie opłaca. Ponadto gwarantowało to zapewnienie drobnoustrojom odpowiedniej ilości związków węgla, gdyż głównym ich źródłem były w tym przypadku fenole. Głównym źródłem azotu były w badanych ściekach związki amonowe, ew. produkty ich utlenienia, to jest azotyny i azotany, a ponadto cyjanki i rodanki. Dawkowane ścieki nie za-

Tablica 9

Kontrola pracy złoża I zasilanego ściekami koksowniczymi
z dodatkiem cyjanków
Obciążenie objętościowe: ok. 2 m^3/m^3 wypełnienia/dobę

Lp.	Czas pracy dni	Poziom	Temperatura °C	pH	Fenole		ChZT		BZT_5		Cyjanki		Rodanki	
					mg/l	% spadku	mg/l O_2	% spadku	mg/l O_2	% spadku	mg/l	% spadku	mg/l	% spadku
1	11	I	12,0	8,0	341,0	0,0	437,0	0,0	-	-	12,6	0,0	12,0	0,0
		II		8,0	187,5	45,0	272,3	37,7	-	-	6,8	46,0	9,4	21,7
		III		7,4	12,5	96,3	36,4	91,7	-	-	3,1	75,4	1,0	91,7
		IV		7,0	1,0	99,7	18,4	95,8	-	-	2,1	83,3	0,8	93,2
2	18	I	13,0	7,4	250,0	0,0	437,0	0,0	-	-	22,9	0,0	12,8	0,0
		II		7,4	125,0	50,0	254,2	41,8	-	-	8,5	62,9	10,6	17,0
		III		6,8	1,0	99,6	36,4	91,7	-	-	6,2	72,9	1,2	90,6
		IV		6,8	0,9	99,7	18,2	95,8	-	-	4,2	81,3	0,8	93,8
3	27	I	17,0	8,0	214,1	0,0	600,0	0,0	452,0	0,0	20,8	0,0	22,4	0,0
		II		8,0	136,3	36,3	391,0	34,8	208,0	54,0	9,1	56,2	20,2	9,8
		III		6,8	1,6	99,2	18,2	97,0	24,0	94,7	2,6	87,5	1,4	93,8
		IV		6,4	1,5	99,3	9,1	98,5	18,0	96,0	2,0	90,4	0,8	96,4
4	32	I	17,0	8,0	238,0	0,0	751,0	0,0	575,0	0,0	33,3	0,0	28,4	0,0
		II		8,0	150,0	37,0	500,0	32,4	340,0	40,2	15,0	55,0	26,0	8,4
		III		7,8	1,5	99,4	53,6	92,9	10,0	98,0	5,1	84,7	1,6	95,2
		IV		7,6	1,3	99,5	35,7	95,2	2,0	99,7	3,9	88,3	1,0	96,5
5	42	I	17,0	8,0	268,0	0,0	776,0	0,0	565,0	0,0	24,7	0,0	25,0	0,0
		II		8,0	150,0	44,0	465,0	40,0	480,0	15,0	11,7	52,7	22,4	10,3
		III		8,0	1,7	99,3	86,2	88,9	38,0	93,0	5,0	79,8	1,4	94,4
		IV		7,8	1,5	99,4	79,0	89,8	25,7	95,5	4,7	81,0	1,0	96,0
6	58	I	20,0	8,0	213,0	0,0	772,0	0,0	487,5	0,0	34,2	0,0	27,2	0,0
		II		8,0	187,5	12,0	618,0	19,7	414,0	15,0	26,0	24,0	26,0	4,4
		III		8,0	1,7	99,2	105,9	86,3	40,1	92,0	3,5	89,8	5,0	81,6
		IV		7,8	1,5	99,3	84,8	89,0	21,5	96,0	3,1	90,4	2,8	89,7
7	65	I	22,0	8,2	234,6	0,0	869,0	0,0	446,0	0,0	39,4	0,0	29,0	0,0
		II		8,2	166,8	28,8	554,0	36,3	273,5	38,7	15,2	61,4	27,0	6,9
		III		8,0	31,2	86,7	193,0	77,8	51,8	88,4	5,2	86,8	8,4	71,0
		IV		8,0	1,9	99,2	69,3	92,0	18,8	95,8	2,9	93,0	1,6	94,5
8	72	I	18,0	8,2	234,6	0,0	750,0	0,0	480,0	0,0	25,1	0,0	32,8	0,0
		II		8,2	136,3	41,9	538,0	28,2	330,0	31,2	8,4	66,6	28,8	12,2
		III		7,4	3,3	85,9	115,3	78,2	84,1	82,5	3,7	85,3	2,0	93,9
		IV		7,3	2,0	99,2	76,9	89,9	41,0	91,5	1,8	92,8	1,6	95,1
9	81	I	18,0	8,2	250,0	0,0	673,0	0,0	455,0	0,0	32,2	0,0	20,8	0,0
		II		8,2	150,0	40,0	433,0	35,7	265,0	40,8	11,8	63,4	18,8	9,7
		III		8,0	4,3	98,3	105,6	84,4	50,0	89,0	6,7	79,2	6,4	69,2
		IV		8,0	1,8	99,3	77,0	88,6	21,0	95,4	3,0	90,7	1,2	94,2
10	90	I	19,0	8,0	234,6	0,0	661,0	0,0	537,5	0,0	29,4	0,0	23,2	0,0
		II		8,0	136,3	41,8	453,0	31,4	240,0	55,3	14,5	50,7	21,6	6,8
		III		8,0	2,1	99,1	56,6	91,4	38,0	93,0	4,2	85,4	6,4	72,4
		IV		7,8	1,7	99,3	18,9	97,1	11,4	97,9	1,8	93,9	1,6	93,1

Uwaga: poziom I – ścieki doprowadzane
" II – ścieki po przejściu warstwy grubości 200 mm
" III – " " " " " 1300 "
" IV – ścieki oczyszczone.

Kontrola pracy złoża II zasilanego ściekami koksowniczymi
z dodatkiem cyjanków
Obciążenie objętościowe: ok. 2 m^3/m^3 wypełnienia/dobę

Lp.	czas pracy dni	poziom	temperatura °C	pH	Fenole		ChZT		BZT_5		Cyjanki		Rodanki	
					mg/l	% spadku	mg/l O_2	% spadku	mg/l O_2	% spadku	mg/l	% spadku	mg/l	% spadku
1	7	I	18,0	8,2	234,0	0,0	634,0	0,0	447,5	0,0	18,5	0,0	30,4	0,0
		II		8,2	57,7	75,4	192,0	68,5	85,0	81,0	6,7	63,8	25,4	16,5
		III		8,2	1,9	99,2	96,3	84,8	27,5	93,8	3,2	82,7	5,6	81,6
		IV		8,0	1,5	99,4	76,8	87,9	24,0	95,6	2,9	84,3	4,6	84,9
2	14	I	18,0	8,2	234,6	0,0	688,0	0,0	475,0	0,0	22,7	0,0	23,0	0,0
		II		8,0	107,2	54,3	396,0	42,4	215,0	54,7	9,3	59,1	20,0	13,1
		III		8,0	31,2	86,7	132,0	80,0	44,5	90,6	4,9	78,4	18,6	19,1
		IV		8,0	3,3	98,6	103,8	84,9	31,0	93,5	4,4	80,6	11,2	52,3
3	22	I	20,0	8,0	250,0	0,0	679,0	0,0	468,0	0,0	27,7	0,0	26,5	0,0
		II		8,0	68,2	72,7	416,0	38,8	284,6	39,1	8,2	70,4	23,4	12,0
		III		8,0	21,6	91,4	103,8	84,7	82,3	82,4	5,2	81,2	20,0	24,8
		IV		7,8	1,2	99,5	66,1	91,5	36,2	92,3	2,1	92,4	1,4	94,8
4	29	I	22,0	8,0	234,0	0,0	683,0	0,0	460,0	0,0	30,8	0,0	31,0	0,0
		II		7,8	68,1	70,9	266,0	61,1	132,5	71,2	6,9	77,8	28,6	7,7
		III		7,4	2,5	98,9	66,7	90,2	40,0	91,3	2,6	91,6	7,2	76,8
		IV		7,4	1,7	99,3	50,0	92,7	10,0	97,8	2,3	92,7	1,8	94,2
5	36	I	19,0	7,6	208,3	0,0	632,0	0,0	462,0	0,0	27,9	0,0	31,8	0,0
		II		7,6	2,6	98,8	50,0	92,1	20,0	95,7	3,1	88,9	9,4	70,4
		III		6,8	1,9	99,1	33,3	94,7	15,5	96,6	2,0	92,8	3,6	88,7
		IV		6,8	1,3	99,4	16,6	97,4	10,4	97,8	1,6	94,3	1,8	94,3
6	43	I	18,0	8,0	234,2	0,0	660,0	0,0	500,0	0,0	34,3	0,0	29,6	0,0
		II		8,0	83,3	64,4	340,0	48,5	205,0	59,0	10,4	69,7	28,0	5,5
		III		7,4	1,3	99,4	80,0	87,9	22,0	95,6	3,2	90,6	8,2	72,3
		IV		7,4	1,2	99,5	6,0	90,9	12,3	97,5	2,0	94,2	1,2	95,9
7	50	I	18,0	7,4	208,3	0,0	600,8	0,0	453,5	0,0	27,4	0,0	26,0	0,0
		II		7,4	41,7	8,0	327,0	45,4	200,0	55,8	8,7	68,2	25,0	3,9
		III		7,4	1,0	99,5	96,2	84,0	28,0	93,8	3,3	88,0	14,0	46,2
		IV		7,0	0,9	99,6	67,2	88,8	9,9	97,8	2,2	92,0	1,2	95,4
8	61	I	17,0	8,0	187,5	0,0	679,0	0,0	541,0	0,0	28,0	0,0	30,8	0,0
		II		7,8	3,0	98,4	132,0	80,6	144,0	73,4	4,3	85,6	15,2	50,6
		III		7,2	2,5	98,7	116,0	82,9	54,0	90,0	2,5	91,0	11,2	63,6
		IV		7,2	2,3	98,8	94,3	86,1	24,0	95,5	2,2	92,1	10,4	66,2
9	68	I	16,0	8,0	187,5	0,0	888,0	0,0	685,0	0,0	31,0	0,0	31,2	0,0
		II		7,4	68,2	63,6	241,0	72,6	135,0	80,3	5,2	83,2	16,2	46,8
		III		7,4	18,3	90,2	166,3	81,1	62,0	90,9	4,9	84,2	13,8	55,7
		IV		7,0	1,4	99,3	129,5	85,4	28,5	95,8	3,3	89,3	11,6	62,8
10	78	I	16,0	8,0	220,3	0,0	1281,0	0,0	936,5	0,0	30,0	0,0	34,4	0,0
		II		7,8	6,7	97,0	178,0	86,1	77,5	91,7	5,0	84,3	30,8	10,5
		III		7,8	2,3	99,0	142,6	88,9	48,0	94,9	4,2	86,0	2,8	91,9
		IV		7,8	1,9	99,1	107,0	91,7	20,0	97,9	2,1	93,0	1,6	95,4
11	85	I	14,0	8,0	234,1	0,0	1138,0	0,0	969,5	0,0	27,5	0,0	36,2	0,0
		II		7,8	5,5	97,6	310,0	73,8	180,0	81,4	4,3	84,4	35,0	3,3
		III		7,8	2,0	99,1	206,6	81,8	84,0	91,3	3,6	86,9	6,6	81,8
		IV		7,6	1,4	99,4	103,3	90,9	25,0	97,4	2,8	90,0	4,0	89,0

Uwaga: Poziom I – ścieki doprowadzane
" II – ścieki po przejściu warstwy grubości 500 mm
" III – ścieki po przejściu warstwy grubości 1000 mm
" IV – ścieki oczyszczone.

wierały w zasadzie innych form azotu, chyba że w ilościach śladowych, gdyż zamiast naturalnych lub syntetycznych ścieków miejskich, do odpowiednio rozcieńczonych ścieków fenolowych dodawano 20% ścieków mineralnych o składzie: 500 mg/l K_2HPO_4, 500 mg/l KH_2PO_4, 300 mg/l $MgSO_4$, 500 mg/l $(NH_4)_2SO_4$, ślady żelaza. Doświadczenia prowadzono w temperaturze 14-22°

Kontrola pracy złóż polegała na oznaczaniu w odstępach 3 - 4 dniowych pH, fenoli, Ch Z T, metodami uprzednio opisanymi. Oznaczenia cyjanków przeprowadzono zmodyfikowaną metodą Liebiga [149] i miareczkową metodą opisaną przez Horakową [150], które to metody odpowiednio przystosowano do własnych potrzeb (ilość próbki, stężenia odczynników, konieczne ilości destylatu), po uprzednim ich wypróbowaniu i sprawdzeniu.

Rodanki oznaczano kolorymetrycznie z chlorkiem żelazowym [151], po wstępnym sklarowaniu i odbarwieniu ścieków roztworem chlorku cynku.

Oznaczano również w odstępach 7 - 10-dniowych B Z T_5 metodą rozcieńczeń.

Wyniki tych doświadczeń zebrano w tablicach 9 - 10.

2.5. Badania fizykochemiczne i mikrobiologiczne błonki biologicznej

Po uzyskaniu przez poszczególne złoża dobrego stopnia oczyszczania wyrażającego się zmniejszeniem stosowanych wskaźników zanieczyszczenia, a mianowicie stężenia fenoli, Ch Z T i B Z T_5 w pożądanych granicach (ponad 90%) złoża rozładowywano.

Następnie w zależności od przeznaczenia zdrapywano lub odmywano z każdej z poszczególnych warstw złoża błonkę biologiczną, odbierając zwykle po 1 litrze żużla wypełniającego złoże i poddawano ją dalszym badaniom fizykochemicznym, biologicznym i mikrobiologicznym.

Żużel, z którego błonka przeznaczona była do badań fizykochemicznych, zwilżano wodą destylowaną, następnie błonkę zeskrobywano igłami preparacyjnymi, żużel przemywano jeszcze starannie wodą, łącząc wszystkie otrzymane ciecze razem. Po dwugodzinnym odstaniu w kalibrowanych, stożkowych naczyniach, odczytywano objętościową zawartość błony biologicznej dla poszczególnych warstw złoża, ciecz lewarowano, a osadzoną błonkę wraz z pozostałą cieczą odparowywano, suszono na łaźni wodnej, a następnie w temperaturze 105°, dla oznaczenia suchej pozostałości, po czym wyprażano w 550° dla stwierdze-

Tablica 11

Charakterystyka fizykochemiczna błonki biologicznej
(z 1 litra wypełnienia)

Wypełnienie	Objętość po 2 g. osadzania ml/l	Sucha pozostałość g/l	Po wyprażeniu			
			pozostałość (subst. miner.)		straty (subst. organ.)	
			g/l	%	g/l	%
Złoże I x)						
Warstwa I	75,0	2,7120	1,7320	63,9	0,9800	36,1
" II	20,0	1,0045	0,6800	67,6	0,3245	32,4
" III	20,0	0,6210	0,4310	69,4	0,1900	30,6
Złoże II						
warstwa I	98,0	6,0350	3,3416	55,4	2,6934	44,6
" II	72,0	3,1797	2,0890	65,7	1,0907	34,3
" III	38,0	2,0840	1,4808	71,1	0,6032	28,9
Złoże III						
warstwa I	98,0	4,0565	2,6355	64,9	1,4210	35,1
" II	63,0	3,9090	2,9325	75,0	0,9765	25,0
" III	30,0	2,1450	1,7075	79,6	0,4375	20,4
Złoże IV						
warstwa I	150,0	10,3860	7,4480	71,7	2,9380	29,3
" II	90,0	3,3570	2,0995	62,4	1,2575	37,6
" III	60,0	3,1923	2,2225	69,6	0,9698	30,4
Złoże V						
warstwa I	110,0	3,5830	1,6995	47,7	1,8835	52,3
" II	35,0	1,3885	0,7990	57,7	0,5895	42,3
" III	20,0	0,8400	0,4125	49,1	0,4275	50,9
Złoże VI						
warstwa I	300,0	8,0925	3,6250	44,8	4,4675	55,2
" II	100,0	3,6255	1,6880	46,6	1,9375	53,4
" III	30,0	1,4875	0,8065	54,1	0,6810	45,9
Złoże VII						
warstwa I	600,0	11,3535	4,6790	42,2	6,6745	57,8
" II	225,0	5,2215	1,9320	37,0	3,2895	63,0
" III	80,0	2,0600	0,8330	40,4	1,2270	59,6

Uwagi x) Kolejność warstw liczona od góry złoża.
Warstwa I - 200 mm od górnego poziomu
" II - 1100 mm " " "
" III - 1300 mm " " "

nia strat przy prażeniu, mogących w przybliżeniu dać pojęcie o zawartości w błonce biologicznej substancji organicznych.

Wyniki tych oznaczeń przedstawiono w tablicy 11.

Do badań biologicznych odbierano do słojów po kilkanaście kawałków żużla, a następnie zeskrobaną z nich błonkę badano bezpośrednio pod mikroskopem (powiększenie 600 x) dla stwierdzenia obecności w niej zasadniczych grup organizmów, jak: skupiska bakterii, pleśnie, wiciowce, wymoczki, korzenionóżki, nicienie, itp. Organizmy te określano do rodzaju przede wszystkim w oparciu o Liebmanna [152] i Hanuškę [153].

Wyniki tych badań przedstawiono w tablicy 12, w której oprócz wykazania obecności danych organizmów w poszczególnych warstwach, zaznaczono również umownymi znakami częstotliwość ich występowania.

Trzecią i najważniejszą grupą tej części doświadczeń były badania mikrobiologiczne. W badaniach tych do kolb stożkowych pojemności 2 litrów, zawierających 1 litr płynu fizjologicznego dodawano po 1 litrze żużla odebranego z poszczególnych warstw, starannie wytrząsano przez kilka minut, w skutek czego błonka odrywała się od żużla i przechodziła do płynu w postaci zawiesiny. Płyn ten wraz z zawiesiną wysiewano na następujące pożywki: agar bulionowy, żelatynę bulionową, pożywkę ze wskaźnikiem (błękit bromo-tymolowy), w rozcieńczeniach 10^{-1} - 10^{-5} dla warstwy I złoża, 10^{-1} - 10^{-4} dla II i 10^{-1} - 10^{-3} dla warstwy III, gdyż przewidywano, że ilość drobnoustrojów będzie malała w głębszych warstwach złóż, co w zupełności potwierdziły przeprowadzone doświadczenia.

Zastosowanie ogólnych pożywek dla wyodrębnienia drobnoustrojów bytujących w błonie biologicznej przy oczyszczaniu ścieków fenolowych podyktowane było tym, że jak podaje wielu badaczy, drobnoustroje zdolne rozkładać fenole są bardzo rozpowszechnione w przyrodzie i przeważnie doskonale wyrastają na zwykłych pożywkach (Putilina, 54).

Początkowo stosowano także wysiewy na podłoże ze ściekami fenolowymi [154], jednak ze względu na zbyt powolny wzrost kultur i wysychanie pożywki na płytkach, wysiewów tych zaniechano.

Po koniecznym okresie wzrostu (48 godzin w temperaturze 27° dla agaru bulionowego, 48 godzin w 20° dla żelatyny bulionowej i 96 godzin w 27° na pożywce ze wskaźnikiem), liczono ilość kolonii wyrosłych na płytkach agarowych, co dawało przybliżoną ilość kolonii w poszczególnych warstwach złoża. Następnie ze wszystkich płytek wyodrębniano najbardziej charakterystyczne pod względem morfologicznym kolonie, które po

Tablica 12

Charakterystyka organizmów, występujących
w błonce biologicznej złóż wieżowych
(preparaty bezpośrednie)

Złoże	Pałeczki i ziarniaki	Zooglea	Spirillum	Begiatoa	Grzyby	Wiciowce	Wymoczki	Korzenionóżki	Nicienie	Larwy muchówek
Złoże II										-
Warstwa I	+++	+++	-	++	++	++	++	++	-	-
" II	+	+	-	+	+	++	+++	+++	-	-
" III	+	+	-	+	+	+	+	+	-	-
Złoże II										
Warstwa I	+++	++	+++	+	+	+	+++	+++	++	-
" II	++	++	+	++	+	-	++	++	++	-
" III	+	+++	-	++	+	-	+	+	+	-
Złoże III										
Warstwa I	+++	+++	++	+	++	+	++++	+++	++++	-
" II	+++	++	+	++	++	-	+++	++	++	-
" III	+++	++	-	+	++	-	+++	++	+	-
Złoże IV										
Warstwa I	+++	+++	++	++++	+	+	++++	+++	++	-
" II	++	+	+++	++	++	++	+++	++	+	-
" III	++	-	+	+	++	+++	+++	++	-	-
Złoże V										
Warstwa I	++++	++	-	++	++++	+++	++++	++++	+++	++++
" II	++++	++	-	++	+++	++	++++	++++	++	++++
" III	++++	++	-	+	++	+	++	+++	+	++
Złoże VI										
Warstwa I	++++	+++	+	-	+++	++	++++	+++	++++	+++
" II	+++	++++	-	-	++	+	+++	++++	++++	++
" III	+++	++++	-	-	++	-	+++	++++	++++	-
Złoże VII										
Warstwa I	+++	++++	+	-	+++	++	++++	+++	++	-
" II	+++	+++	+	-	+++	++	+++	++	+	-
" III	+++	+++	-	-	++	+	++	++	+	-

Objaśnienia: ++++ masowo
+++ bardzo liczne
++ dość liczne
+ nieliczne
- nie stwierdzono

Ilościowa charakterystyka mikrobiologiczna drobnoustrojów wyodrębnionych z błonki biologicznej (agar bulionowy)

Złoże	Ilość kolonii w milionach w przeliczeniu na 1 litr wypełnienia złoża		
	Warstwa I	Warstwa II	Warstwa III
I	2.810	525	252
II	9.640	782	270
III	5.910	128	144
IV	5.700	1.010	152
V	6.280	604	532
VI	11.200	1.950	1.430
VII	7.650	307	78

Uwaga: Warstwa I 200 mm od górnego poziomu
" II 1100 " " " "
" III 1300 " " " "

Tablica 14

Jakościowa charakterystyka mikrobiologiczna drobnoustrojów wyodrębnionych z błonki biologicznej złóż wieżowych, zasilanych ściekami fenolowymi z koksowni

Stwierdzona wielokrotność występowania rodzajów drobnoustrojów	Złoże							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	Razem
Bakterie:								131
Bacillus	1	-	1	-	2	2	5	11
Bacterium	10	10	9	12	10	8	4	63
Chromobacterium	1	-	2	-	-	2	-	5
Pseudobacterium	6	4	-	1	1	4	3	19
Pseudomonas	1	4	5	5	4	2	1	22
Micrococcus	-	1	1	-	-	-	3	5
Sarcina	-	1	-	-	1	-	-	2
Vibrio	1	1	-	-	-	1	-	3
Actinomyces	-	-	-	-	-	-	1	1
Drożdże:								1
Torulopsis	-	-	1	-	-	-	-	1
Grzyby:								12
Mucor	-	-	-	-	1	-	-	1
Oospora	-	2	1	1	2	1	1	8
Penicillium	-	-	-	-	-	-	3	3
Wyodrębniona ilość kultur	20	23	20	20	20	20	21	144

Tablica 15

Systematyczne zestawienie drobnoustrojów wyodrębnionych z błonki złóż wieżowych zasilanych ściekami fenolowymi z koksowni

Rodzina	w % ogólnej ilości wyodrębn. rodzajów	Rodzaj	w % ogólnej ilości wyodrębn. rodzajów
Bakterie:	91,1		
Bacillaceae	7,6	Bacillus	7,6
Bacteriaceae	47,2	Bacterium	43,7
		Chromobacterium	3,5
Pseudomonadaceae	15,4	Pseudomonas	15,4
Mycobacteriaceae	13,2	Pseudobacterium	13,2
Coccaceae	4,9	Micrococcus	3,5
		Sarcina	1,4
Spirillaceae	2,1	Vibrio	2,1
Actinomycetaceae	0,7	Actinomyces	0,7
Drożdże:	0,7		
Cryptococcaceae	0,7	Torulopsis	0,7
Pleśnie:	8,3		
Mucoraceae	0,7	Mucor	0,7
Aspergillaceae	2,1	Penicillium	2,1
Moniliaceae	5,5	Oospora	5,5

Tablica 16

Charakterystyka fizjologiczna drobnoustrojów występujących w błonce biologicznej złóż

Charakterystyka	Złoża						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
pH ścieków doprowadzonych na złoże	6,5-8,4	7,0-8,0	6,8-7,8	6,6-8,0	7,2-8,0	7,8-8,0	7,2-8,0
Ilość drobnoustrojów na 1 l wypełnienia w milionach (średnio z 3 warstw)	1,196	3,564	2,061	2,287	2,472	4,860	2,679
Upłynnienie żelatyny %	15,0	47,8	25,0	45,0	45,0	20,0	28,6
Denitryfikacja %	5,0	38,2	45,0	50,0	30,0	25,0	19,0
Wzrost na pożywce z azotem mineralnym (NO_3^-) %	80,0	76,4	65,0	65,0	50,0	50,0	52,3
Silny wzrost na pożywce z fenolem (o stężeniu 200 mg/l)%	10,0	21,8	10,0	15,0	35,0	20,0	47,7

wyhodowaniu z nich czystych kultur poddawano dalszym badaniom. W ten sposób z błonki biologicznej przebadanych złóż wyodrębniono 144 kultury.

Dla stwierdzenia przynależności systematycznej wyodrębnionych kultur, opisywano wygląd, kształt i zabarwienie kolonii na agarze bulionowym, robiono z nich preparaty mikroskopowe barwione metodą Grama, w których to preparatach określano poza stwierdzeniem przynależności do "gram +" lub "gram -" również kształt i wielkość komórek.

Dla zbadania cech fizjologicznych poszczególne kultury szczepiono w przypadku bakterii na: słupki żelatynowe, agar Czapeka, pożywkę płynną z NO_3^- (redukcja azotanów), podłoże z fenolem, badano zdolność fluorescencji w ultrafiolecie, ponadto badano ruchliwość, a dla kultur przynależnych do "gram +", również zarodnikowanie. W przypadku drożdżaków i pleśni dodatkowo szczepiono kultury na brzeczkę płynną i mleko z lakmusem.

Na podstawie zebranego zespołu cech przeprowadzano określenie wyodrębnionych kultur do rodzaju. Identyfikacji dokonano dla bakterii i promieniowców wg Krasilnikowa [155], dla pleśni wg Rapera i Thoma [156] oraz Lempkego [157], dla drożdżaków wg Lodder i Kreger van Rij [158], grupując wyniki dla każdego złoża osobno.

Charakterystykę ilościową i jakościową wyodrębnionych i przebadanych kultur drobnoustrojów przedstawiono w tablicach 13 - 14. Ponadto w tablicy 15 zestawiono drobnoustroje według ich systematycznej przynależności, wyrażonej w procentach, a w tablicy 16 według grup fizjologicznych.

2.6. Badania nad zdolnością rozkładu fenoli przez poszczególne drobnoustroje

Badania nad cechami fizjologicznymi wyodrębnionych drobnoustrojów, szczególnie hodowla na ściekach z koksowni o stężeniu 200 mg/l fenoli, zestalonych agarem, pozwoliła na wyodrębnienie kultur zdolnych przyswajać fenole jako jedyne źródło węgla. Kultury te w ilości 33 stanowiły 22,9% wszystkich wyodrębnionych i przebadanych kultur.

Dla szczegółowego ilościowego przebadania zdolności tych kultur do rozkładania fenoli badano pojedyncze kultury w sposób następujący: do płuczek z 250 ml sterylnej pożywki mineralnej dodawano roztwór czystego fenolu o stężeniu najpierw 100 mg/l i zaszczepiano kultury pozostawiając w każdej serii

Tablica 17

Systematyczne zestawienie drobnoustrojów wyrastających na agarowej pożywce z ściekami koksowniczymi o stężeniu fenoli 200 mg/l

Rodzina	w % ogólnej ilości wyodrębn. rodzajów	Rodzaj	w % ogólnej ilości wyodrębn. rodzajów
Bakterie:	75,9		
Bacillaceae	9,1	Bacillus	9,1
Bacteriaceae	30,3	Bacterium	27,3
		Chromobacterium	3,0
Pseudomonadaceae	15,3	Pseudomonas	15,3
Mycobacteriaceae	3,0	Pseudobacterium	3,0
Coccaceae	15,3	Micrococcus	12,3
		Sarcina	3,0
Actinomycetaceae	3,0	Actinomyces	3,0
Pleśnie:	24,1		
Aspergillaceae	6,1	Penicillium	6,1
Moniliaceae	18,0	Oospora	18,0

Rozkład fenolu przez poszczególne kultury drobnoustrojów

Lp.	Kultura Nr	Rodzaj	czas dni	Wyjściowa ilość fenolu mg/l	% spadku	Lp.	Kultura Nr	Rodzaj	czas dni	stężenie fenoli mg/l	% spadku
1	99	Bacillus	10 4 3 4	115,3 197,3 312,5 417.0	98,6 99,7 99,8 99.8	18	123	Pseudomonas	11 3 7 4	98,7 214,2 312,5 417,0	99,4 99,6 99,7 99.9
2	112	Bacillus	3 4 3 4	115,3 220,6 288,3 431.0	98,8 99,5 99,5 99.9	19	132	Pseudobacterium	11 3 4 3	98,7 214,2 288,2 417.0	99,5 99,1 99,7 99.8
3	143	Bacillus	13 7 8 4	107,0 214,2 312,5 417.0	99,3 99,7 99,8 99.9	20	34	Micrococcus	14 7 7 7	124,0 250,0 300,0 408.0	99,3 99,6 99,3 99.6
4	1	Bacterium	14 7 7 17	124,0 250,0 300,0 408.0	97,9 99,1 99,6 99.3	21	125	Micrococcus	4 3 4 7	100,0 187,3 288,3 417.0	99,0 99,4 99,8 99.7
5	19	Bacterium	9 12 7 7	124,0 250,0 300,0 408.0	99,3 99,9 99,6 99.5	22	131	Micrococcus	11 7 7 3	98,7 214,2 288,2 417.0	99,5 99,6 99,8 99.9
6	24	Bacterium	14 7 10 10	124,0 250,0 300,0 408.0	98,9 99,6 99,5 99.6	23	142	Micrococcus	10 7 7 8	107,0 214,2 312,5 417.0	99,4 98,0 99,8 99.9
7	53	Bacterium	3 3 3 4	136,3 208,0 312,5 416.0	99,4 99,6 99,6 99.6	24	35	Sarcina	3 3 3 4	136,3 208,0 312,5 416.0	99,5 99,6 99,8 99.7
8	73	Bacterium	10 3 4 4	108,2 208,3 312,5 446.0	99,0 99,5 99,7 99.8	25	139	Actinomyces	17 3 4 4	107,0 214,2 312,5 417.0	99,2 99,7 99,8 99.9
9	87	Bacterium	11 4 7 4	125,0 208,2 312,5 417.0	98,4 99,0 99,9 99.9	26	137	Penicillium	13 4 3 4	107,0 214,2 312,5 417.0	99,1 99,3 99,8 99.9
10	95	Bacterium	7 3 4 3	115,3 220,6 288,3 431.0	98,9 99,4 99,7 99.8	27	145	Penicillium	20 4 4 4	98,7 197,5 312,5 417.0	99,3 99,7 99,8 99.9
11	119	Bacterium	3 4 3 4	115,3 220,6 288,6 431.0	99,1 99,6 99,5 99.8	28	41	Oospora	3 3 3 4	136,3 208,0 312,5 416.0	99,2 99,6 99,3 99.7
12	144	Bacterium	13 7 4 4	107,0 214,2 312,2 417.0	99,0 99,7 99,8 99.8	29	76	Oospora	11 4 7 7	125,0 208,2 312,5 417.0	98,6 99,5 99,9 99.9
13	59	Chromobacterium	10 3 4 4	108,2 208,3 312,5 446.0	99,2 99,5 99,7 99.7	30	98	Oospora	14 3 4 3	100,0 250,0 312,5 442.0	99,3 99,6 99,7 99.8
14	26	Pseudomonas	9 5 4 3	124,0 250,0 300,0 408.0	98,4 99,4 99,3 99.7	31	103	Oospora	7 3 4 3	115,3 220,6 288,3 431.0	99,3 99,5 99,8 99.8
15	81	Pseudomonas	11 4 7 4	125,0 208,2 312,5 417.0	98,4 99,0 99,4 99.1	32	124	Oospora	11 7 3 4	98,7 214,2 312,5 417.0	99,3 99,6 99,6 99.7
16	96	Pseudomonas	11 7 4 3	125,0 187,5 312,5 417.0	92,0 98,9 99,6 99.7	33	140	Oospora	10 3 4 3	107,0 214,2 312,5 417.0	99,8 99,5 99,6 99.8
17	104	Oospora	7 3 4 3	115,3 220,6 288,3 431.0	99,5 99,4 99,8 99.8						

Tablica 19

Badania nad szybkością rozkładu fenoli przez poszczególne kultury drobnoustrojów

Lp	Kultura nr	Rodzaj	Czas rozkładu fenolu w granicach 100-400 mg/l x) (dni)	Czas rozkładu fenoli ze ścieków o stężeniu 200 mg/l x) (dni)	Czas rozkładu wszystkich dawek fenoli (dni)
1	99	Bacillus	21	10	31
2	112	Bacillus	14	10	24
3	143	Bacillus	32	20	52
4	1	Bacterium	45	14	59
5	19	Bacterium	35	21	56
6	24	Bacterium	41	14	55
7	53	Bacterium	13	25	38
8	73	Bacterium	21	21	42
9	87	Bacterium	26	18	44
10	95	Bacterium	17	14	31
11	119	Bacterium	14	10	24
12	144	Bacterium	28	17	45
13	59	Chromobacterium	21	21	42
14	26	Pseudomonas	21	21	42
15	81	Pseudomonas	26	18	44
16	96	Pseudomonas	29	15	44
17	104	Pseudomonas	17	14	31
18	123	Pseudomonas	25	13	38
19	132	Pseudobacterium	21	17	38
20	34	Micrococcus	35	21	56
21	125	Micrococcus	18	20	38
22	131	Micrococcus	28	10	38
23	142	Micrococcus	32	20	52
24	35	Sarcina	13	25	38
25	139	Actinomyces	28	17	45
26	137	Penicillium	24	21	45
27	145	Penicillium	32	20	52
28	41	Oospora	13	25	38
29	76	Oospora	29	15	44
30	98	Oospora	24	7	31
31	103	Oospora	17	14	31
32	124	Oospora	25	13	38
33	140	Oospora	20	25	45

x) rozkład w około 99%

jedną płuczkę niezaszczepioną jako próbę kontrolną. Zawartość płuczek intensywnie napowietrzano pompką membranową. W odstępach dwudniowych pobierano z płuczek sterylnymi pipetami odpowiednią ilość pożywki, sączono przez specjalne kolumienki z azbestem (uprzednio sprawdzano, że sposób ten nie powoduje zmian ilości fenoli w roztworze), dla oddzielenia zawiesin i oznaczano zawartość fenolu metodą p-nitroanilinową. W przypadku zmniejszenia się ilości fenolu w ponad 99%, przenoszono w sposób sterylny 10 ml pożywki z kulturą do nowej porcji pożywki z podwyższoną dawką fenolu o stężeniu 200, 300 i 400 mg/l (tablica 18).

Po uzyskaniu rozkładu fenolu przy stężeniu początkowym 400 mg/l, zaszczepiano z kolei 10 ml pożywki z kulturą do sterylnych ścieków fenolowych o stężeniu około 200 mg/l fenoli. W tym przypadku kontrolę procesu przeprowadzano również przez pobieranie prób i analizowanie zawartości fenoli, tak długo aż ich stężenie w pożywce spadło o przynajmniej 99%. Wyniki badań w postaci zestawienia czasu potrzebnego do rozłożenia wszystkich dawek fenoli przedstawia tablica 19. Natomiast w tablicy 17 przedstawiono systematyczne zestawienie drobnoustrojów stosowanych w tych badaniach.

2.7. Badania nad zdolnością rozkładu fenolu przez drobnoustroje wyodrębnione z błonki złoża doświadczalnego zasilanego ściekami z Z.K. "X".

Po zakończeniu doświadczeń nad efektywnością oczyszczania, na doświadczalnym złożu wieżowym, ścieków z Zakładów Koksochemicznych "X", złoże rozładowano i wyodrębniono z błonki biologicznej drobnoustroje w analogiczny sposób jak to opisano w punkcie 2.5.

W ten sposób wyodrębniono 16 kultur drobnoustrojów oznaczonych literami "a - o". Kultur tych nie identyfikowano, natomiast przeprowadzono dla nich oznaczenia zdolności wzrostu na agarowej pożywce mineralnej, w której jedynym źródłem węgla były fenole lub inne substancje tego typu zawarte w ściekach. Ponadto przeprowadzono badania na sterylnych ściekach produkcyjnych o stężeniu około 150-200 mg/l fenoli z dodatkiem soli mineralnych dla stwierdzenia zdolności odbudowy fenoli przez dwie mieszaniny wyodrębnionych kultur a mianowicie: I kultur oznaczonych literami "a - h" i II kultur oznaczonych literami "i - o", napowietrzając te kultury

Tablica 20

Rozkład fenoli zawartych w ściekach Zakładów Koksochemicznych "X" przez drobnoustroje
Seria I

Kultura	Wzrost na pożywce agarowej ze ściekami	Ilość fenoli mg/l					
		3 dni	10 dni	14 dni	17 dni	23 dni	28 dni
Kontrolna		192,3	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0
		(0,0)	(0,0)	(0,0)	(0,0)	(0,0)	(0,0)
a	+++	178,7	36,3	30,0	15,8	13,3	1,0
		(7,2)	(75,8)	(80,0)	(89,5)	(91,1)	(99,3)
b	+++	47,5	28,8	27,7	15,0	14,2	10,3
		(75,3)	(80,8)	(81,5)	(90,0)	(90,5)	(93,1)
c	++	187,5	28,8	26,7	14,2	13,3	10,0
		(2,5)	(81,5)	(82,3)	(91,5)	(91,1)	(93,3)
d	+++	41,2	26,8	25,8	13,3	12,5	9,7
		(78,6)	(82,3)	(82,8)	(91,1)	(91,7)	(93,5)
e	+++	187,5	125,0	83,5	57,7	3,3	2,3
		(2,5)	(16,7)	(44,3)	(61,5)	(97,8)	(98,5)
f	++	150,0	41,7	34,1	3,8	1,8	1,7
		(22,1)	(72,2)	(77,3)	(97,5)	(98,8)	(98,9)
g	+++	32,6	20,0	18,3	3,3	2,5	2,1
		(83,1)	(86,7)	(87,7)	(97,8)	(98,3)	(98,6)
h	+++	166,6	53,6	46,9	4,6	2,0	2,0
		(12,4)	(64,3)	(68,8)	(96,9)	(98,7)	(98,7)

Uwaga: w nawiasach podano % fenoli rozłożonych przez drobnoustroje.

Tablica 21

Rozkład fenoli zawartych w ściekach
Zakładów Koksochemicznych "X"
przez drobnoustroje
Seria II

Kultura	Wzrost na pożywce agarowe ze ściekami	Ilość fenoli mg/l						
		3 dni	6 dni	9 dni	13 dni	17 dni	20 dni	28 dni
Kontrola		115,4	115,4	115,4	115,4	115,4	107,0	107,0
		(0,0)	(0,0)	(0,0)	(0,0)	(0,0)	(0,0)	(0,0)
i	+	107,1	75,0	75,0	26,8	25,8	22,5	20,0
		(7,3)	(35,0)	(35,0)	(76,8)	(77,7)	(80,5)	(82,7)
j	++	83,3	68,2	62,5	57,7	53,7	50,0	41,7
		(27,8)	(40,9)	(45,9)	(50,0)	(53,5)	(56,7)	(63,9)
k	+	107,3	68,2	59,6	25,0	23,4	21,0	1,7
		(7,3)	(40,9)	(48,4)	(78,4)	(79,8)	(81,8)	(98,5)
l	++++	98,8	68,2	68,2	57,7	36,2	3,0	1,9
		(14,4)	(40,9)	(40,9)	(50,0)	(71,7)	(97,4)	(98,4)
ł	++++	34,1	32,8	31,3	23,2	4,3	2,8	1,6
		(70,5)	(71,6)	(72,9)	(77,9)	(96,3)	(97,6)	(98,6)
m	+++	83,3	75,0	30,0	22,5	1,7	1,4	1,4
		(27,8)	(35,0)	(74,8)	(80,5)	(98,5)	(98,8)	(98,8)
n	++++	83,3	62,5	27,8	20,0	3,3	1,6	1,3
		(27,8)	(45,9)	(75,9)	(82,7)	(97,1)	(98,6)	(98,9)
o	+++	93,8	75,0	32,8	2,7	2,3	1,8	1,6
		(18,8)	(35,0)	(71,6)	(99,7)	(98,0)	(98,4)	(98,6)

Uwaga: w nawiasach podano % fenoli rozłożonych przez drobnoustroje

przez okres 10 dni i oznaczając w pożywce stopniowy ubytek fenoli z p-nitroaniliną. Podobne badania przeprowadzono również dla pojedynczych kultur tego cyklu.

Wyniki tych oznaczeń zestawiono w tablicach 20-21.

2.8. Badania porównawcze nad zdolnością rozkładu fenoli, cyjanków i rodanków przez drobnoustroje wyodrębnione z błonki biologicznej

Po zakończeniu badań technologicznych nad rozkładem cyjanków i rodanków (punkt 2.4.), złoża rozładowywano, z każdej z warstw odbierano po 1 litrze żużla, wytrząsano z 1 litrem sterylnego płynu fizjologicznego i wysiewano jak to opisano w punkcie 2.5. na zestalone pożywki. Po koniecznym okresie wzrostu wyodrębniano kultury różniące się wyglądem, przeszczepiano na bulionowy agar skośny i poddawano dalszym badaniom. Tak więc w preparatach mikroskopowych, po uprzednim zabarwieniu metodą Grama stwierdzano przynależność do "gram +" lub "gram -", wielkość i kształt komórek. W osobnych preparatach stwierdzano zdolność zarodnikowania bakterii zaliczonych do "gram +". W badaniach fizjologicznych oznaczano przede wszystkim zdolność wzrostu na agarowej pożywce z fenolem [154], na płynnej i agarowej pożywce z rodankiem sporządzonej wg Putilinej [81], z tym że ilość rodanku potasu stosowano analogiczną jaka była w ściekach używana do zasilania złoża w badaniach technologicznych (punkt 2.4.), to jest około 30 mg/l CNS^-. Kultury równolegle zaszczepiano na podłoże płynne w ilości 10 ml i zestalone agarem, następnie inkubowano przez 72 godziny w temperaturze 27° (± 1°). Po tym czasie odczytywano wyniki przez porównanie stopnia wzrostu na agarze z rodankiem i oznaczenie odpowiednimi znakami oraz przez oznaczanie kolorymetryczne z solami żelaza, co było odwzorcowaniem kolorymetrycznej metody oznaczania rodanków, stosowanej w badaniach technologicznych (p. 2.4.). Już wstępne oznaczenia tą metodą wykazały, że różnice zabarwienia w stosunku do niezaszczepionej próby kontrolnej były niewielkie. Wobec tego zastosowano dwustopniowe przeszczepianie, na pożywkę agarową z rodankiem, a następnie po 3 dniowej hodowli przeszczepiano na podłoże płynne. Ten sposób postępowania dawał już lepszy rozkład rodanków w pożywce płynnej przez drobnoustroje, co uwidaczniało się natężeniem zabarwienia prób z solami żelaza, które jak wiadomo jest proporcjonalne do stężenia rodanków w roztworze. Ponieważ jednak różnice

zabarwienia dla różnych kultur trudne były do uchwycenia i sklasyfikowania powtórzono oznaczenia stosując ilościową metodę kolorymetrycznego miareczkowania 5 ml zaszczepionej pożywki, pobieranej znad osadu soli mineralnych, dla oznaczenia pozostałych jeszcze w pożywce ilości rodanków.

Ponieważ w dostępnej literaturze nie znaleziono danych o selektywnej pożywce na której można by przeprowadzić badania nad zdolnością drobnoustrojów do rozkładania cyjanków, zastosowano tu analogiczną pożywkę mineralną, jak przy badaniu rozkładu rodanków przez drobnoustroje z tą różnicą, że cyjanek potasu w ilości około 30 mg/l CN^- dodawano do sterylnej pożywki mineralnej (płynnej lub zestalonej agarem) odpowiednio stężonej, tak, aby można było dodać doń 1 ml sterylnej wody destylowanej z obliczoną ilością cyjanków. Dalsze postępowanie było tu analogiczne jak przy badaniach rozkładu rodanków z tym, że efekty rozkładu cyjanków w pożywce płynnej były tak wysokie, że stosowano bezpośrednie szczepienie równolegle na podłoże płynne i zestalone agarem. Po okresie inkubacji (72 godziny w 27°) oznaczano intensywność wzrostu na pożywce agarowej umownymi znakami, a w pożywce płynnej oznaczano ilościowo zawartość cyjanków, analogicznie jak to podano w punkcie 2.4., stosując odpowiednie stężenia odczynników.

W opisany powyżej sposób przeanalizowano 33 kultury wyodrębnione ze złoża I i 30 kultur wyodrębnionych ze złoża II.

Wyniki tych oznaczeń zebrano w tablicach 22 - 23.

Dla stwierdzenia zdolności adaptacyjnych u kultur wyodrębnionych po zakończeniu badań technologicznych (2.5.) analogiczne oznaczenia przeprowadzono dla 33 kultur zdolnych aktywnie rozkładać fenole, to jest dla kultur wymienionych w tablicach 18 - 19.

Kultury te również zaszczepiono na pożywki z rodankiem i z cyjankiem, postępując w analogiczny sposób jak to opisano powyżej.

Wyniki tych oznaczeń zebrano w tablicy 24.

Zdolność rozkładania cyjanków i rodanków
przez kultury wyodrębnione ze złoża I
(hodowla 3 doby - temp. 27°)

Lp.	Kultura Nr	kształt komórki	Gram	Zarodnikowanie	Pożywka agarowa z fenolem ok.200 mg/l	Pożywka z rodankiem ok.30 mg/l CNS'			Pożywka z cyjankiem ok.30 mg/l CN'		
						agarowa	płynna	% spadku	agarowa	płynna	% spadku
		Kontrolna	–	–	–	–	30,0	–	–	29,8	–
1	1	laseczki	+	+	+++	±	20,0	33,3	+++	4,2	85,9
2	2	laseczki	+	+	+++	++++	15,0	50,0	+++	5,2	82,6
3	3	laseczki	+	+	+++	+++	17,0	43,3	++++	0,6	98,0
4	4	laseczki	+	+	+++	++++	16,0	46,7	++	5,7	80,9
5	5	laseczki	+	+	++++	±	20,0	33,3	+++	4,2	85,9
6	6	laseczki	+	+	+++	+++	14,0	53,3	++++	3,6	87,9
7	8	laseczki	+	+	++++	++	18,0	60,0	++++	2,8	90,6
8	9	laseczki	+	+	++	+++	15,0	50,0	+++	4,2	85,9
9	10	laseczki	+	+	++	++	13,0	56,7	++++	3,1	89,6
10	14	laseczki	+	+	++	++	17,0	43,3	++	5,7	80,9
11	18	laseczki	+	+	+	+++	16,0	46,7	++	4,2	85,9
12	19	laseczki	+	+	+++	+++	15,0	50,0	+++	4,9	83,6
13	20	laseczki	+	+	++++	+++	15,0	50,0	+++	4,9	83,6
14	25	laseczki	+	+	++	+++	15,0	50,0	+++	5,2	82,6
15	26	laseczki	+	+	++	++	13,0	56,7	+++	3,5	88,3
16	27	laseczki	+	+	++	++	14,0	53,3	+++	3,3	88,9
17	28	laseczki	+	+	++	++	14,0	53,3	++++	2,6	91,3
18	29	laseczki	+	+	+++	++	15,0	50,0	+++	2,8	90,6
19	32	laseczki	+	+	++	+++	14,0	53,3	+++	5,0	83,2
20	7	pałeczki	–	–	+++	++++	16,0	46,7	+++	4,8	83,9
21	13	pałeczki	–	–	++	++	15,0	50,0	+	4,7	84,2
22	15	pałeczki	–	–	+	++	16,0	46,7	+++	4,7	84,2
23	16	pałeczki	–	–	++	++	13,0	56,7	++	4,7	84,2
24	21	pałeczki	–	–	+++	++	17,0	43,3	+++	4,9	83,6
25	22	pałeczki	–	–	++	+	15,0	50,0	+++	3,6	87,9
26	24	pałeczki	–	–	+	++	13,0	56,7	++	3,5	88,3
27	11	pałeczki	+	–	+++	++	14,0	53,3	+++	4,7	84,2
28	12	pałeczki	+	–	++	+	16,0	46,7	+	5,2	82,6
29	17	pałeczki	+	–	++	+	18,0	60,0	+++	4,2	85,9
30	23	pałeczki	+	–	++	+++	12,0	60,0	++	3,5	88,3
31	30	pałeczki	+	–	++	++++	10,0	66,6	+++	4,7	84,2
32	31	pałeczki	+	–	++	++	15,0	50,0	++	4,2	85,9
33	33	pałeczki	+	–	+++	+	17,0	43,3	±	6,2	79,6

Zdolność rozkładania cyjanków i rodanków
przez kultury wyodrębnione ze złoża II
(hodowla 3 doby w temp. 27°)

Lp.	Kultura Nr	Kształt komórki	Gram	Zarodnikowanie	Pożywka agarowa z fenolem ok.200 mg/l	Pożywka z rodankiem 30 mg/l CNS^-			Pożywka z cyjanków 30 mg/l CN^-		
						agarowa	płynna	% spadku	agarowa	płynna	% spadku
		Kontrolna	–	–	–	–	30,0	–	–	29,8	–
1	35	laseczki	+	+	++++	+	15,0	50,0	++	6,2	79,2
2	37	laseczki	+	+	+	++	13,0	56,7	±	14,6	51,0
3	39	laseczki	+	+	+++	++++	14,0	53,3	++++	4,2	85,8
4	40	laseczki	+	+	+	+++	15,0	50,0	+	12,4	58,4
5	41.	laseczki	+	+	+++	+++	16,0	46,7	++	8,3	73,2
6	42	laseczki	+	+	++	+++	14,0	53,3	++	5,2	83,6
7	45	laseczki	+	+	+++	++++	17,0	43,3	+++	4,2	85,8
8	47	laseczki	+	+	+++	++++	17,0	43,3	+++	7,3	70,5
9	48	laseczki	+	+	+++	++++	17,0	43,3	++	6,2	79,2
10	49	laseczki	+	+	++	+++	15,0	50,0	++	9,4	68,4
11	51	laseczki	+	+	+++	++++	15,0	50,0	+++	4,2	85,8
12	52	laseczki	+	+	+++	++++	16,0	46,7	+++	5,2	83,6
13	55	laseczki	+	+	+	+++	15,0	50,0	+++	4,2	85,8
14	56	laseczki	+	+	+++	++++	13,0	56,7	++++	3,1	89,6
15	59	laseczki	+	+	++	+++	13,0	56,7	+++	5,2	83,6
16	61	laseczki	+	+	+++	+++	16,0	46,7	++	9,4	68,4
17	62	laseczki	+	+	++	+++	14,0	53,3	+++	4,2	85,8
18	43	pałeczki	–	–	+++	+ –	20,0	33,3	+++	4,2	85,8
19	57	pałeczki	–	–	++	+++	15,0	50,0	++	4,2	85,8
20	58	pałeczki	–	–	+	+++	13,0	56,7	+	8,3	73,2
21	34	pałeczki	+	–	+++	+++	14,0	53,3	++	4,2	85,8
22	36	pałeczki	+	–	+	++	13,0	56,7	+	6,2	79,2
23	38	pałeczki	+	–	+	++	15,0	50,0	++	10,4	65,1
24	46	pałeczki	+	–	++++	+++	15,0	50,0	++	9,4	68,4
25	53	pałeczki	+	–	+++	++	19,0	63,3	+++	5,2	83,6
26	54	pałeczki	+	–	++	+++	15,0	50,0	++	4,2	85,8
27	63	pałeczki	+	–	++	+++	15,0	50,0	++++	3,1	89,6
28	44	ziarniaki	+	–	++	+++	16,0	46,7	++	6,2	79,2
29	50	ziarniaki	+	–	+	++++	14,0	53,3	++	6,2	79,2
30	60	ziarniaki	+	–	+	++	15,0	50,0	+++	6,2	79,2

Objaśnienia: ± – słaby wzrost
+ – dość dobry wzrost
++ – dobry wzrost
+++ – bujny wzrost
++++ – b.bujny wzrost

Tablica 24

Zdolność rozkładania cyjanków i rodanków przez wybrane kultury drobnoustrojów wyodrębnione ze złóż I – VII, wykazujące zdolność przyswajania fenoli (hodowla 3 doby, temp. 27°)

Lp.	Kultura Nr	Rodzaj	Pożywka agarowa z fenolem ok.200 mg/l	Pożywka z rodankiem ok. 30 mg/l			Pożywka z cyjankiem ok. 30 mg/l		
				agarowa	płynna	% spadku	agarowa	płynna	% spadku
		Kontrolna	–	–	30,0	–	–	31,6	–
1	99	Bacillus	+++	++	17,0	43,3	++	6,4	79,8
2	112	Bacillus	+++	+++	15,0	50,0	++++	1,6	94,9
3	143	Bacillus	+++	++++	12,0	60,0	++++	2,6	91,3
4	1	Bacterium	+++	++++	5,0	83,3	++	4,2	86,7
5	19	Bacterium	+++	+++	13,0	56,7	+++	2,1	93,4
6	24	Bacterium	++	+++	14,0	53,3	++	4,3	86,4
7	53	Bacterium	+++	+++	14,0	53,3	++++	1,5	95,3
8	73	Bacterium	+++	++++	13,0	56,7	+++	5,2	83,6
9	87	Bacterium	++++	±	14,0	53,3	±	10,8	67,0
10	95	Bacterium	+++	++	17,0	43,3	±	12,5	62,0
11	119	Bacterium	+++	+	17,0	43,3	+	6,8	78,5
12	144	Bacterium	++++	+++	14,0	53,3	+	7,8	71,3
13	59	Chromobacterium	+++	+++	15,0	50,0	++	7,5	77,2
14	26	Pseudomonas	++	++	16,0	46,7	++	6,8	79,4
15	81	Pseudomonas	+++	+++	14,0	53,3	++++	2,8	91,5
16	96	Pseudomonas	+++	+++	16,0	46,7	++	10,0	69,8
17	104	Pseudomonas	++++	+++	16,0	46,7	+	11,4	63,9
18	123	Pseudomonas	+++	++	16,0	46,7	+++	5,2	83,6
19	132	Pseudobacterium	+++	+++	14,0	53,3	+++	3,1	90,2
20	34	Micrococcus	++	+	20,0	33,3	+++	3,8	88,3
21	125	Micrococcus	+++	++	16,0	46,7	+++	5,9	81,3
22	131	Micrococcus	+++	+++	14,0	53,3	++++	3,6	88,6
23	142	Micrococcus	+++	+++	15,0	50,0	++++	2,1	93,4
24	35	Sarcina	++	++	17,0	43,3	++++	1,5	95,3
25	139	Actinomyces	+++	+++	14,0	53,3	++	3,1	90,2
26	137	Penicillium	+++	+++	15,0	50,0	++++	1,8	94,3
27	145	Penicillium	+++	+++	15,0	50,0	++	3,6	87,9
28	41	Oospora	++	++++	13,0	56,7	++	2,1	93,4
29	76	Oospora	++++	+++	15,0	40,0	+	8,8	73,0
30	87	Oospora	++++	+++	16,0	46,7	++	7,2	77,2
31	103	Oospora	++++	+++	15,0	50,0	+++	2,7	91,5
32	124	Oospora	+++	+++	14,0	53,3	++++	2,7	91,5
33	140	Oospora	++++	++++	12,0	60,0	++	3,6	87,9

III. OMÓWIENIE WYNIKÓW

3.1. Laboratoryjne badania technologiczne

Badania nad biologicznym oczyszczaniem ścieków fenolowych na laboratoryjnych modelach złóż wieżowych prowadzone były w warunkach zbliżonych do optymalnych. Dawkowane na złoża ścieki zawierały mikroelementy konieczne dla bytujących w błonce biologicznej drobnoustrojów bądź w postaci naturalnych, bądź syntetycznych ścieków miejskich, lub (co miało miejsce w dalszych etapach pracy) zawarte w dodatku odpowiedniej ilości soli mineralnych.

Również stężenie fenoli, licząc na monofenole (gdyż polifenole z wyjątkiem rezorcyny występowały tylko w ilościach śladowych) mieściło się dla złóż I - VI w granicach optymalnych, a mianowicie w zakresie od 200 do 500 mg/l fenoli.

Jak podają autorzy pracy zbiorowej "Promyszlennyje stoczнyje wody i ich obrabotka" [28] wyższe stężenia fenoli zwalniają już w pewnym stopniu proces oczyszczania, mniejsze natomiast nie zapewniają dostatecznych ilości węglowych substancji organicznych jako pożywki.

Przeprowadzone badania nad oczyszczaniem ścieków przy stężeniu 600 mg/l fenoli wykazały już pewne zahamowania procesu oczyszczania.

Jeżeli chodzi o wpływ temperatury to utrzymywała się ona w granicach 14 - 23°, co niewątpliwie wpływało na proces oczyszczania, jednak nie w sposób uniemożliwiający zachodzenie procesu w przypadku skrajnej temperatury 14°. Wprawdzie autorzy wyżej cytowanej pracy stwierdzili, że podwyższenie temperatury z 15° do 25° przyśpiesza proces oczyszczania dwukrotnie, a przy obniżeniu do 3° zwalnia czterokrotnie, to jednak stałość temperatury można zapewnić tylko przy zastosowaniu termostatu, co wyraźnie zmniejsza skalę procesu i nie jest do pomyślenia w technice, chyba w przypadku złóż ogrzewanych.

Osobnym parametrem mającym ogromny wpływ na efekty procesu oczyszczania było obciążenie złoża zarówno powierzchniowe czy objętościowe, jak i ze względu na zanieczyszczenia. Złoża

wieżowe przyjęto ogólnie traktować, jako wysoko obciążone i jest to praktycznie realizowane w odniesieniu do ścieków bytowo-gospodarczych (Schulz, Zaczyński, Ingram).

Jeżeli jednak chodzi o ścieki przemysłowe, a w danym konkretnym przypadku z chemicznej przeróbki węgla, są to ścieki dość uciążliwe, gdyż oprócz fenoli jednowartościowych mogą zawierać zwykle znaczne ilości fenoli wielowartościowych i kwasów tłuszczowych, które w procesie biologicznego oczyszczania nie ulegają lub ulegają tylko częściowemu rozkładowi. Przykładem tego mogą być przedstawione we wstępie złoża wieżowe w Lauchhammer [111], [112], gdzie przy znacznym 5,2-7,4 m^3/m^3/dobę obciążeniu uzyskiwano tylko częściowe oczyszczanie wyrażające się spadkiem B Z T_5 o 18 - 20%. Jak widać z cytowanych danych wyniki były wielce niezadowalające i obciążenie takie może być stosowane jedynie w pierwszym stopniu, przy oczyszczaniu wielostopniowym.

Meyer i Kirsten [159] szukając podstaw do projektowania złóż wieżowych dla oczyszczania ścieków fenolowych, stwierdzili, że przy obciążeniu 2,1 kg B Z T_5/m^3/dobę uzyskuje się na złożu dwustopniowym zaledwie 54% spadku.

Z przedstawionych prac wynika, że wysokie obciążenie ściekami fenolowymi ujemnie wpływa na efekt oczyszczania. Dlatego to w przeprowadzonych doświadczeniach własnych obciążenie objętościowe wynosiło 1 - 2 m^3/m^3/dobę, a więc objętościowo złoża nie były wysoko obciążone, to jednak ze względu na zanieczyszczenia, obciążenie wynosiło od 0,22 kg B Z T_5/m^3/dobę do 2,0 kg B Z T_5/m^3/dobę; ze względu na fenole od 0,2 kg fenoli/m^3/dobę do 1,2 kg fenoli/m^3/dobę, przy stosunku średnicy do wysokości 1:15, stosowane złoże należy uznać za wieżowe.

O specyficzności oczyszczania ścieków fenolowych może świadczyć praca Kałabinej i Szneerson [160], które przy analogicznych złożach stosowały obciążenie 1 m^3/m^3/dobę, stężenie fenoli 100 mg/l, a stężenie ze względu na B Z T pełne równe 0,45 kg/m^3/dobę, co miało na celu uzyskanie wysokiego stopnia oczyszczenia ścieków.

Również Jeffery [89], który oczyszczał ścieki z zakładów koksochemicznych zawierające fenole, najpierw przy pomocy osadu czynnego, a następnie dopiero złóż zraszanych (niskich) uważa, że przy biologicznym oczyszczaniu obciążenie ze względu na fenole nie powinno przekraczać 0,65 kg/m^3/dobę. Dlatego to wysokie obciążenia w przypadku ścieków fenolowych należałoby stosować wtedy, gdy złoża są tylko jednym ze stopni oczyszczania.

Natomiast - jak to miało miejsce w wykonywanej pracy - aby uzyskać wysoki stopień oczyszczenia przy założeniu, że złoża będą jedynym stopniem oczyszczenia, obniżono obciążenie zarówno objętościowe jak i hydrauliczne, aby uzyskać lepsze efekty oczyszczania, mimo że były one i tak znacznie wyższe od powyżej cytowanych, nie mówiąc już o efektach przy obciążeniach stosowanych przy normalnej pracy na złożach zraszanych.

Efekty oczyszczania po koniecznym czasie wpracowywania, wahały się dla złóż zasilanych ściekami o różnej zawartości fenoli: dla złoża I przy początkowej ilości w oczyszczanych ściekach 200 mg/l fenoli po złożu ilość ta spadała do 5,0 mg/l to jest malała o 97,5% (wykres 1), Ch Z T zmniejszyło się o 99,5%, a B Z T_5 o 88,7% (tablica 1).

Zawartość w ściekach 200 mg/l fenoli jest to stężenie najczęściej występujące w ściekach po odzyskaniu fenoli, mimo danych prospektowych zapewniających odzyskanie monofenoli nawet do 50 mg/l. Ponadto jest to już zawartość zapewniająca drobnoustrojom odpowiednią ilość substancji pokarmowych.

Przy wyższych stężeniach fenoli w ściekach, podwyższanych do 50 mg nie stwierdzono specjalnych zahamowań w oczyszczaniu, ze względu na stężenie. W przypadku złoża IV przy stężeniu fenoli w doprowadzanych ściekach 350 mg/l, wpływ wywarła niska temperatura (ok. 10°), co jednak nie odbiło się widocznie na wynikach końcowych (spadek fenoli 97,6%, Ch Z T 97,2%, B Z T_5 90,5%), ale na przedłużeniu czasu koniecznego do uzyskania takich wyników (tablica 1) o ponad 50%.

Natomiast już złoże V w temperaturze 20 - 23° pracowało bardzo efektywnie mimo podwyższenia stężenia fenoli do 400 mg/l (wykres 4, tablica 1).

Podobnie wyglądała praca złoża VI. Przy stężeniu początkowym fenoli w ściekach 500 mg/l uzyskano po przejściu przez złoże spadek fenoli o 98,8%, Ch Z T o 99,1%, B Z T_5 o 98,2%.

Pewne zahamowanie procesów oczyszczania spowodowane niewątpliwie podwyższeniem stężenia fenoli do 600 mg/l zaobserwowano na złożu VII (tablica 1 wykres 5), mimo że pracowało ono w temperaturze 20 - 23°. W tych warunkach spadek fenoli o 98,6%, Ch Z T o 98,6% i B Z T_5 o 98,2% uzyskano dopiero po 94 dniach pracy, gdy podobne efekty uzyskiwano w zależności od stężenia w czasie 57 - 70 dni, z wyjątkiem złoża IV pracującego w niekorzystnych warunkach temperaturowych. Dokładny przebieg wpracowywania i szczegółowe wyniki kontroli pracy złóż opublikowano w prasie fachowej [100].

Przedstawione tu wyniki pracy złóż ze względu na procesy oczyszczania należy podzielić na 2 etapy. W etapie I dotyczącym złóż I - V ze względu na wpracowywanie ich ściekami miejskimi ze stopniowo zwiększaną dawką ścieków fenolowych można mówić o biologicznym oczyszczaniu, natomiast przy złożach VI i VII zastosowano metodą biochemicznego oczyszczania to znaczy przy wykorzystaniu mieszaniny najlepiej rozkładającej fenole drobnoustrojów wyodrębnionych z błonki złoża V, które w tej serii badań (złoża I - V) pracowało najefektywniej. Wpracowywanie złóż VI i VII wyodrębnionymi kulturami drobnoustrojów pozwoliło na skrócenie pierwszego okresu pracy złoża do 12 dni, w którym to okresie spadek fenoli w ściekach oczyszczonych zmniejszył się ze 100 mg/l fenoli do 5,0 i 2,5 mg/l to jest odpowiednio o 95,0 i 97,5%, czego nie uzyskano na żadnym z poprzednich złóż. Z przeprowadzonego w ten sposób porównania wyraźnie widać, że metoda biochemicznego oczyszczania daje lepsze efekty, co potwierdza w tym wypadku twierdzenie Putilinej [90] o wyższości tego sposobu nad metodą biologiczną, o przypadkowym układzie mikroflory.

Pewnym mankamentem metody biologicznego oczyszczania ścieków fenolowych stwierdzonym również w przeprowadzonych badaniach była intensyfikacja zabarwienia ścieków oczyszczonych. Jak podaje Meissner [161], który przeprowadził serię 180 doświadczeń nad odbudową fenoli w warunkach tlenowych i beztlenowych, tylko fenol i floroglucyna utleniają się w warunkach tlenowych do dwutlenku węgla, gdy pyrokatechina i inne fenole przechodzą w oksy-chinony. Przy takim niepełnym utlenieniu wytwarza się zabarwienie szczególnie u polifenoli. Te barwne substancje nie podlegają biochemicznemu działaniu. U poszczególnych fenoli te ilości wytwarzanych barwnych substancji są różne. Np. u rezorcyny tworzy się ich 8%, u pyrokatechiny i floroglucyny 25%, u hydrochinonu i pirogallolu ilości te mogą dochodzić nawet do 100%. Tym właśnie według Meissnera należy wyjaśnić tworzenie się trudno usuwalnego zabarwienia w oczyszczonych ściekach.

Niewątpliwie proces ten zachodzi pod wpływem odpowiednich enzymów mono- i poli-fenylooksydaz np. tyrozynazy lub fenolazy, co ma swój odnośnik w ciemnieniu warzyw i owoców w obecności tych enzymów i tlenu powietrza.

Badania nad rozkładem fenoli ze ścieków koksowniczych dotyczyły przede wszystkim monofenoli, gdyż jak wykazały oznaczenia chromatograficzne jakości i ilości poszczególnych fenoli w ściekach, zawierały one w przewadze monofenole. Mianowicie analiza chromatograficzna wykazała, że w surowych

ściekach koksowni o ogólnym stężeniu 1500 - 2000 mg/l fenoli odpowiednio do doświadczeń rozcieńczanych było: fenolu od 47,6 - 83,9%, p- i m-krezoli (niemożność oddzielenia) 16,1--52,4%, o-krezolu 7,4 - 9,1%, 2,5 ksylenolu 0,0 - 10%, rezorcyny 4,1 - 116,0 mg/l to jest 0,2 - 7,7% oraz ślady pyrogallolu, hydrochinonu i pirokatechiny.

Zasadniczym jednak celem badań chromatograficznych było stwierdzenie, które z fenoli wprowadzanych ze ściekami na złoża ulegają rozpadowi i w jakim stopniu. Założeniem było wyjaśnienie tego faktu nie na drodze stwierdzenia produktów rozpadu, ale przez oznaczenie poszczególnych fenoli w ściekach doprowadzanych i oczyszczonych. Jednak sumaryczne ilości fenoli jakie w tym czasie zawarte były w oczyszczonych ściekach okazały się zbyt małe dla rozdziału metodą chromatografii bibułowej. Ilości te okazały się również zbyt małe, aby je zatężyć do stężenia odpowiedniego przy takim oznaczaniu.

Przy zastosowaniu do zatężenia jonitów najlepsze efekty wyłapywania z roztworu i zatrzymywania wykazały anionity silnie zasadowe, aminy czwartorzędowe np. Amberlite IRA-400. Można by to uzasadniać normalnym wiązaniem przez zasadowe grupy funkcyjne anionitu fenoli, wykazujących w roztworze reakcję słabo kwaśną. Dopiero jednak przy odzyskiwaniu zatrzymanych fenoli i regeneracji jonitu wystąpiły trudności z ilościowym otrzymaniem fenoli, mimo użycia silnych środków regenerujących jak roztwór wodorotlenku sodowego lub kwasu solnego w metanolu. Prawdopodobnie więc oprócz reakcji chemicznych następowało tu również działanie adsorbcyjne, utrudniające odzyskanie w całości fenoli. W danym przypadku chodziło zresztą o zastosowanie tego sposobu do celów analitycznych, a więc odzyskanie fenoli w stosunku ilościowym. Jednak przy nieco wyższych stężeniach metoda ta ma niewątpliwie szanse zastosowania do unieszkodliwiania małych ilości fenoli pozostałych w ściekach, przy prowadzeniu procesu aż do przebicia kolumny. Na przeszkodzie rozpowszechnienia tego sposobu stoją ciągle względy ekonomiczne, gdyż produkcja tego rodzaju anionitów wymaga dużych nakładów finansowych.

Z podanych względów wydaje się w zupełności uzasadnionym oznaczanie zarówno w ściekach dopływających jak i odpływających ze złoża monofenoli, jak to podano w części doświadczalnej. Ze względu na bardzo dużą ilość oznaczeń kontrolnych stosowano tu uproszczone oznaczanie fenoli z pominięciem destylacji. Dla stwierdzenia wielkości popełnianego błędu, wykonano szereg oznaczeń porównawczych z destylacją i bez destylacji jako punkt odniesienia (100%) przyjmując wyniki

uzyskane metodą bromometryczną z destylacją. Błąd uproszczonego pomiaru z p-nitroaniliną wynosił w tych warunkach + 6,5 do - 7,6% (jednorazowo - 11,5%), a więc w znacznie mniejszych granicach niż to podają Ożiganow i Martynienko [128] szacując ten błąd na + 53,2 do + 84,0%. Ponadto pod uwagę brano tu nie bezwzględne zawartości fenoli, ale względne to jest porównując efekt oczyszczania fenoli w ściekach surowych i oczyszczonych na podstawie zawsze tą samą metodą wykonywanych oznaczeń.

Podobnie dla uproszczenia i skrócenia czasu oznaczenia Ch Z T oznaczano metodą szybką, co umożliwiło częstsze przeprowadzanie oznaczeń kontrolnych. W tym przypadku oznaczono również błąd pomiaru w stosunku do amerykańskiej metody standardowej z dwuchromianem potasu. Przyjmując za 100% wyniki uzyskane dla badanych ścieków standardową metodą amerykańską, wyniki uzyskane metodą szybką były niższe o 9,3 - 20,0%, to znaczy średnio o 14,3%. Jak stwierdzono poprzednio [124] również i standardowa metoda amerykańska nie daje pełnego utlenienia substancji organicznych, mimo że w stosunku do oznaczenia Ch Z T z nadmanganianem potasu daje znacznie pełniejsze utlenienie, podobnie jak i metoda szybka i z tego względu stosowano tą ostatnią do oznaczeń kontrolnych.

3.2. Próby oczyszczania ścieków w skali ćwierć-technicznej

Doświadczenia w skali ćwierć-technicznej przeprowadzano w Zakładach Koksochemicznych "X", w których udostępniono i przystosowano do celów biologicznego oczyszczania istniejące złoże doświadczalne. Ze względu na odrębność produkcji Zakładu (destylacja smoły koksowniczej) ścieki te miały inny skład chemiczny niż ścieki koksownicze, co utrudniało w znacznym stopniu prowadzenie doświadczeń i uniemożliwiało w efekcie odwzorcowanie na większą skalę opisanych poprzednio doświadczeń nad oczyszczaniem ścieków koksowniczych, w skali laboratoryjnej.

Jak wykazały oznaczenia fenoli metodą chromatografii bibułowej, przykładowo ścieki te przy zawartości monofenoli 187,0 mg/l, w tym 53,7% fenolu to jest 100,4 mg/l, 46,3% p - i m-krezoli, to jest 86,6 mg/l, zawierają także znaczne ilości polifenoli (stwierdzono 1655 mg/l). W skład oznaczonych polifenoli wchodziło 230 mg/l pyrogallolu, 255 mg/l hydrochinonu, 450 mg/l rezorcyny i 720 mg/l pirokatechiny. Ponadto według danych Zakładu ścieki te zawierały od 14,0 -

169,0 mg/l smół, co nie powinno mieć miejsca przy biologicznym oczyszczaniu, który to proces wymaga ścieków pozbawionych smół i olejów.

Doświadczenia prowadzono w warunkach niezbyt korzystnych, gdyż rozpoczęto je w październiku. Mimo to, po 21 - 25 dniach od momentu wpracowywania uzyskane efekty oczyszczania były zachęcające, gdyż spadek fenoli w oczyszczonych ściekach wynosił 60,7 - 76,6% (tablica 2). Już w tym czasie nastąpiło pewne zasmolenie złoża, co prawdopodobnie powodowało bardzo mały spadek wielkości Ch Z T, mimo znacznego spadku zawartości fenoli.

Po dalszych dwóch tygodniach pracy osiągnięto spadek fenoli nawet o 86,7% i zmniejszenie Ch Z T o 28,5%. Poprawa efektów oczyszczania mimo niskiej temperatury otoczenia, od + 3 do + 11° w ciągu dnia, rokowała nadzieję dalszego podniesienia uzyskiwanych efektów. W tych warunkach pracę złoża przerwano, na okres przeszło miesiąca czasu, gdyż ścieki mimo pH w granicach 6,2 - 7,6 okazały się korozyjne dla pompy, którą należało wymienić. Przerwa ta nie zniszczyła błonki biologicznej, gdyż w 4 dni po wznowieniu doświadczeń spadek fenoli wynosił 66,4%, a Ch Z T 22,2% przy temperaturze otoczenia od -2 do -10°. Dalsze obniżenie się temperatury do kilkunastu stopni poniżej zera wywołało konieczność zużytkowania całej wydajności pompy dla uniknięcia zamarznięcia. W ten sposób przez złoże przepuszczano przez okres 50 dni, to jest od połowy stycznia do 6 marca ścieki w ilości 8 - 10 m^3/m^3/dobę, zamiast normalnie stosowanego obciążenia 2 - 3 m^3/m^3/dobę. Pozwoliło to wprawdzie na natychmiastowe uruchomienie normalnej pracy złoża zaraz po podwyższeniu się temperatury otoczenia powyżej zera stopni, to jednak spowodowało osadzenie znacznej ilości olejów i smół na porowatej powierzchni wypełnienia i jak to opisano już w części doświadczalnej zaszła konieczność wymiany części wypełnienia i zastosowania środków zaradczych w postaci złoża koksowego jako odsmalacza. Po tych zmianach złoże pracowało 72 dni, w czasie których spadek fenoli wahał się w granicach 11,8 - 72,8% przy zmiennym stężeniu od 58,8 do 146,4 mg/l fenoli oznaczanych z p-nitroaniliną. Zmniejszenie się Ch Z T w wycieku było w granicach od 12,8 do 74,3% przy jego wartości 227,1 do 2225,2 mg/l O_2 (tablica 2). Tak niewspółmiernie wysoka wartość Ch Z T, wobec niewielkiej stosunkowo zawartości monofenoli, świadczyła o dużej zawartości nie wykazywanych tą metodą polifenoli, olejów i smół, które zużywały tlen na swoje utlenienie.

Po tym czasie stwierdzono, że mimo zastosowania środków zapobiegawczych zasmolenia wypełnienia i samej błonki, ilość osadzonej smoły była tak duża, że nie pozwalała na dalszą poprawę efektów oczyszczania.

Doświadczenia na Zakładzie przerwano, a podjęto badania laboratoryjne mające na celu stwierdzenie możliwości oczyszczania tych ścieków w bardziej dogodnych warunkach, to jest przy temperaturze 18° przy wahaniach w granicach ± 5°, stężeniu mniej więcej stałym w poszczególnych okresach, stałym obciążeniu objętościowym 2 m^3/m^3/dobę i starannym odsmoleniu uzyskiwanym drogą filtracji przez materiały porowate, tak że preparaty z błonki biologicznej nie wykazywały obecności w niej kropelek smoły.

W czasie trzymiesięcznych doświadczeń, przy stężeniu monofenoli w granicach 47,7 - 187,5 mg/l efekt usunięcia fenoli wahał się w granicach 66,7 - 99,3%, zmniejszenie Ch Z T w końcowym etapie doświadczeń o 95,8%, a B Z T_5 o 90,8% (tablica 3).

Na uzyskanie takich efektów niewątpliwie wpłynęło również dodawanie do oczyszczanych ścieków koniecznych mikroelementów, w postaci ścieków mineralnych, co nie miało miejsca w czasie pracy złoża na Zakładzie, gdyż istniejący układ kanalizacji nie pozwalał na mieszanie się ścieków bytowych ze ściekami produkcyjnymi, natomiast ścieki produkcyjne zawierały bardzo nieznaczne ilości amoniaku (4,0 - 12,0 mg/l NH_3) i nie zawierały wcale fosforanów.

Stosunek między zawartością fenoli w ściekach a Ch Z T tych ścieków (tablica 3) był w tym etapie znacznie mniejszy niż w czasie doświadczeń na terenie Zakładu, mimo to wielkość Ch Z T w wyraźny sposób świadczyła o tym, że oprócz monofenoli w ściekach zawarte były również inne substancje organiczne.

Drugi etap badań w skali ćwierćtechnicznej można by uważać za oczyszczanie biochemiczne, gdyż złoże wpracowywano mieszaniną kultur wyodrębnionych z błonki złoża laboratoryjnego (tablica 20-21), mimo to efekty oczyszczania nie były tu lepsze niż w pierwszym etapie doświadczeń. Chociaż doświadczenia uruchomiono, gdy temperatura dzienna przekraczała 12° spadek fenoli był w granicach 25,0 - 73,2%, Ch Z T 8,5 - 48,2%, B Z T_5 22,8 - 67,2% (tablica 4). Wprawdzie uległo tu podwyższeniu stężenie monofenoli i wahało się w granicach od 133,3 do 333,0 mg/l (tablica 4), a co się z tym wiąże prawdopodobnie wzrosła i nieoznaczana w tym czasie ilość polifenoli. Ze względu jednak na dodawanie do ścieków dawkowanych na złoże

soli amonowych i fosforowych, spodziewano się uzyskać lepsze wyniki oczyszczania.

Zahamowanie procesów oczyszczania daje się wytłumaczyć bardzo wysokim Ch Z T w całym okresie tej serii doświadczeń. Wahało się ono w granicach 464,0 - 1320,0 mg/l O_2 i czasami było nawet 6-krotnie wyższe od zawartości fenoli. Biorąc pod uwagę, że na biologiczne utlenienie 1 mg fenolu potrzeba od 1,1 - 1,7 mg O_2, reszta tlenu zużywana była przez inne substancje organiczne zawarte w ściekach. Wobec nieobecności w ściekach cyjanków i rodanków w znaczących ilościach, mogących wyraźnie hamować proces biologicznego oczyszczania, należy przypuszczać, że zwolnienie procesu powodował benzol i pirydyna, które to substancje są wydzielane w czasie destylacji smoły [162], posiadają stosunkowo znaczną rozpuszczalność w wodzie, i jak to już przedstawiono w p. 1.5. same słabo podlegają procesom biochemicznego utleniania, natomiast mogą procesy te hamować.

Jeżeli chodzi o benzen, to Bazjakina [163] na podstawie przeprowadzonych doświadczeń nad biologicznym rozkładem tego związku stwierdziła, że rozkłada się on bardzo słabo, nie powoduje przyrostu błonki biologicznej i bez dodatku innych substancji nie może być biologicznie utleniany. Maksimowskij natomiast podaje [120], że przy dodatku benzenu do ścieków miejskich w ilości 100 mg/l, związek ten nie hamuje jeszcze procesów oczyszczania. Benzen przy chemicznym utlenianiu potrzebuje 3,07 mg/l O_2 na 1 mg związku, co niewątpliwie podwyższa wyniki oznaczenia Ch Z T ścieków, w których on występuje.

Ze względu właśnie na wyjaśnienie wpływu benzenu na proces biologicznego oczyszczania ścieków fenolowych na złożu wieżowym i wobec tego, że po 4 miesiącach pracy na złoże doświadczalne w Z.K. "X" dostało się w sposób awaryjny około 7 ton benzolu, przeprowadzono próby laboratoryjne nad wpływem tej substancji na wskaźniki procesu oczyszczania. Przy dodawaniu do ścieków koksowniczych o stężeniu do 150 mg/l fenoli wprowadzanych na złoże, wzrastających dawek benzolu motorowego, dopiero przy dawce 150 mg/l zaobserwowano zmniejszenie się wielkości B Z T_5, mimo dużej wartości Ch Z T, co świadczyłoby o pewnym zahamowaniu procesów biochemicznego utlenienia. Benzol motorowy zawiera przeciętnie od 60 - 80% benzenu - co by dawało 90 - 120 mg/l benzenu jako dawkę mogącą wpływać na procesy biochemiczne, a ponadto toluen, ksylen i trójmetylobenzeny [162], które niewątpliwie również podwyższały rozpatrywaną wielkość Ch Z T i wpływały na procesy biologicznego oczyszczania.

Benzol wpuszczony awaryjnie na złoże doświadczalne w Z.K. "X" wyraźnie obniżył efekty pracy złoża do 26,0 - 50,0% spadku fenoli i tylko do 12,5 - 37,5% zmniejszenia Ch Z T (tablica 4), które to wyniki uzyskano po miesięcznej pracy złoża licząc od awarii. Można przypuszczać, że wydajność pracy złoża wróciłaby do normy, gdyby nie wpuszczenie na złoże żywic, co znacznie pogorszyło pracę złoża i wobec nadchodzącej zimy, uniemożliwiło na skutek niskich temperatur jego szybką regenerację.

Jeżeli chodzi o wpływ pirydyny na biologiczne oczyszczanie ścieków fenolowych na złożach wieżowych, wpływ tego związku wymaga osobnego rozpracowania.

Reasumując wyniki oczyszczania ścieków z Zakładów Koksochemicznych "X", należy stwierdzić, że mimo znacznie bardziej złożonego składu chemicznego (monofenole, polifenole, pirydyna itp.) niż posiadają ścieki koksownicze, związki zawarte w ściekach, a szczególnie fenole ulegają w dużym stopniu rozkładowi. Mimo bardzo prymitywnych warunków prowadzenia doświadczeń, to jest zmiennej temperatury, w bardzo szerokich granicach zmieniającego się stężenia substancji w ściekach (co stwierdzono przede wszystkim dla monofenoli), wskutek braku zbiornika wyrównawczego, dużej zawartości olejów i smół, jako substancji przeciwwskazanych przy tego rodzaju oczyszczaniu, uzyskane wyniki są więcej niż zadowalające i udowadniają możliwość oczyszczania również i takich ścieków metodą biologiczną, przy pomocy złóż. Twierdzenie to w zupełności uzasadniają doświadczenia laboratoryjne, w których po usunięciu głównych trudności jakie występują na zakładzie, jak uśrednianie ścieków, wpływ bardzo niskich i zmiennych temperatur, wreszcie usunięcie smół i olejów, wykazały daleko posunięty stopień rozkładu nie tylko fenoli, ale także pozostałych substancji organicznych, zawartych w ściekach, co stwierdzono przez oznaczanie Ch Z T i B Z T_5.

3.3. Badania nad procesami mineralizacji związków azotowych ze szczególnym uwzględnieniem amoniaku

W pierwszym etapie doświadczeń (2.1. i 3.1.) przy kontroli pracy złóż główny nacisk położono na zbadanie i ilościowe ujęcie procesów rozkładu fenoli i ogółu substancji organicznych charakteryzowanych przez oznaczenie Ch Z T i B Z T_5 w ściekach doprowadzanych na złoża i w ściekach oczyszczonych. Dla lepszego poznania mineralizacji badania te rozszerzono o

oznaczenie również produktów mineralizacji organicznych związków azotowych i mineralizacji amoniaku.

W procesie oczyszczania ścieków na złożach biologicznych fenole i inne węglowe związki organiczne ulegają utlenieniu do wody i dwutlenku węgla, natomiast połączenia azotowe (białko, amoniak itp.) na azotyny i azotany.

Jak podaje Zaczyński [106] zasadniczym zadaniem złóż biologicznych jest usuwanie ze ścieków szkodliwych zanieczyszczeń organicznych, z tym że mineralizacja całej ilości połączeń azotowych aż do azotanów okazała się niewskazana, a może nawet szkodliwa, dla odbiornika mimo małego B Z T_5. Azotany bowiem ze względu na swoją wartość nawozową powodują w odbiorniku nadmierny wzrost glonów, po czym następuje ich obumieranie i wtórne zanieczyszczenie wody w odbiorniku.

Przeprowadzone oznaczenia, dzięki pobieraniu prób z czterech punktów, pozwoliły na dokładniejsze zbadanie z jaką szybkością zachodzi rozkład fenoli i związków azotowych [164].

Badania przeprowadzono w okresie, w którym temperatura wahała się w granicach 16 - 24°. Złoża zasilane były ściekami zawierającymi odpowiednią ilość substancji pożywkowych, oraz posiadały pH w granicach 7,4 - 8,0.

Podzielenie obserwacji na dwa etapy, a mianowicie dla 100 mg/l fenoli i 200 mg/l fenoli oraz przy obciążeniu 1 m^3/m^3/dobę i 2 m^3/m^3/dobę pozwoliły dokładniej zaobserwować zachodzenie procesów oczyszczania w poszczególnych punktach.

W opisanych warunkach doświadczeń (p. 2.3.) na złożu I pracującym przy obciążeniu 1 m^3/m^3/dobę ściekami o zawartości fenoli 100 mg/l i amoniaku od 40,0 do 85 mg/l, już po 14 dniach pracy wykazywało wyraźny efekt oczyszczenia, a mianowicie, zawartość fenoli po przejściu przez I warstwę (poziom II, tablica 5 p.2) wykazywała tu 41,0% spadku, utlenialność 18,0% spadku, Ch Z T 36,5%, a również nastąpił już, chociaż niewielki spadek zawartości amoniaku z 85,0 mg/l NH_3 do 80,0 mg/l NH_3, przy podwyższeniu się zawartości azotynów z 0,001 mg/l NO_2' do 0,1 mg/l NO_2' i azotanów z 0,05 mg/l NO_3' do 0,08 mg/l NO_3. Po przejściu przez drugą warstwę (poziom III tablica 5 p.2.) efekt ten znacznie się podwyższył, gdyż zawartość fenoli spadła już o 96,4%, a utlenialność i Ch Z T odpowiednio 53,0% i 63,0%. Natomiast zawartość amoniaku uległa dalszemu zmniejszeniu kosztem podniesienia się zawartości azotynów i azotanów. W ten sposób po przejściu ścieków przez złoże końcowy efekt oczyszczania wyrażał się

spadkiem fenoli o 97,3%, utlenialności i Ch Z T o 53,0 i 66,0%, amoniaku do 68 mg/l i zwiększeniem ilości azotynów i azotanów do 21,2 mg/l NO_2' i 0,21 mg/l NO_3'. Przedstawione wyniki wyraźnie świadczą, że w tym czasie złoże było już w znacznym stopniu wpracowane, a ponadto, że proces utlenienia fenoli zachodził już w pierwszej warstwie złoża, gdy mineralizacja związków azotowych wymagała dłuższego czasu. Przy dalszej pracy złoża w tych warunkach (74 dni) efekty uzyskiwanego oczyszczania znacznie się podwyższyły, gdyż po przejściu ścieków przez I warstwę (poziom II) spadek fenoli wynosił już od 53,4 - 70,0%, utlenialności od 33,7 do 53,0%, Ch Z T od 33,0 do 53,2%, B Z T_5 od 37,0 - 46,0%. Ilość amoniaku spadała odpowiednio z 40,0 - 85,0 mg/l NH_3 do 9,0 - 18,0 mg/l NH_3, a ilość azotynów i azotanów podwyższała się z 0,001 - 0,01 mg/l NO_2' do 1,2 - 18,0 mg/l NO_2' i z 0,01-0,4 mg/l NO_3 do 10,0 - 33,4 mg/l NO_3. Również i w czasie dalszej pracy złoża widać było wyraźnie, że rozkład węglowych związków organicznych, a szczególnie fenoli zachodzi już w pierwszej górnej warstwie złoża, z dużą efektywnością, gdy natomiast związki azotowe ulegają powolnej mineralizacji (tablica 5).

Równolegle ze złożem I pracowało złoże II zasilane ściekami o tym samym stężeniu, ale przy zastosowaniu podwójnego obciążenia tj. 2 m^3/m^3/dobę. Wybrane wyniki pracy złoża II zebrane w tablicy 6, okazały się nieco niższe niż analogiczne wyniki uzyskane w czasie pracy złoża I (po 70 dniach), gdyż spadek fenoli wynosił 98,2%, gdy po złożu I 99,5%. Jeszcze większe różnice zaobserwowano w zmniejszaniu się utlenialności Ch Z T i B Z T_5, które to wyniki po złożu II wynosiły odpowiednio 89,0%, 77,9% i 89,8%, gdy po złożu I wszystkie wyniki były odpowiednio 91,7%, 90,5% i 92,7%.

Mineralizacja związków azotowych, a przede wszystkim amoniaku, była również znacznie słabsza i nie przekraczała w tym przypadku 50,0%, wobec średnio ponad 60,0% dla złoża I. Także tworzenie się azotynów i azotanów wykazało zwolnione tempo (tablica 5 i 6).

Drugi etap pracy różnił się tym od pierwszego, że złoża pracowały wprawdzie przy tych samych obciążeniach, to jednak stężenie fenoli podwyższono do 200 mg/l.

Stopień rozkładu fenoli po złożu I przy obciążeniu 1 m^3/m^3/dobę, po przejściu warstwy I wypełnienia (poziom II) systematycznie wzrastał od 27,0% do 76,2%. Po przejściu dalszej II warstwy (poziom III) efekty spadku fenoli były już

bardzo bliskie efektom końcowym tj. dla ścieków oczyszczonych (tablica 7 poz. 5-7). Efekty te podobnie wyglądały dla utlenialności, Ch Z T i B Z T_5, gdyż zmniejszenie się tych wielkości po przejściu ścieków przez I warstwę wynosiło ponad 50%, a po II warstwie (poziom III) i w tym również przypadku, wyniki były bliskie ich wartościom końcowym.

Jeżeli chodzi o mineralizację amoniaku, to wobec większego stężenia fenoli, a co za tym idzie i amoniaku do 100-130 mg/l, proces ten zachodził jeszcze wolniej niż w pierwszym etapie doświadczeń, gdyż po złożu pozostawało go jeszcze 85,0 - 110 mg/l NH_3. Ilość azotynów i azotanów wzrastała tu w sposób widoczny, nawet w granicach wyższych niż to miało miejsce w I etapie dla złoża II (tablica 6 i 7).

Zwiększanie obciążenia do 2 m^3/m^3/dobę przy stężeniu 200 mg/l fenoli (złoże II, tablica 8) nie wykazało specjalnych zahamowań w rozkładzie fenoli zawartych w ściekach. Uzyskane efekty końcowe tego rozkładu były w analogicznym czasie tego samego rzędu (99,2% dla złoża I i 99,1% dla złoża II). Podobnie wyglądały odnośne wyniki oznaczania utlenialności, Ch Z T, B Z T_5, a również i mineralizacji związków azotowych. A więc w tym przypadku podwyższenie obciążenia nie wywarło widocznego wpływu na procesy mineralizacji (tablica 7 - 8).

Na badane procesy biologicznego oczyszczania ścieków fenolowych w wyraźny sposób wpływało obciążenie złóż, ale wpływ ten był również większy w przypadku mineralizacji związków azotowych niż rozkładu fenoli (tablice 5 - 8). Tak więc w pierwszym etapie doświadczeń (stężenie fenoli 100 mg/l, stężenie amoniaku 40,0 - 85,0 mg/l NH_3) ilość azotanów powstałych w końcowej fazie doświadczeń była przeszło dwukrotnie większa dla złoża I, niż dla analogicznego okresu złoża II, dwukrotnie bardziej obciążonego (tablica 5 poz. 7, tablica 6 poz. 7). Różnice te nie były tak bardzo widoczne dla drugiego etapu doświadczeń (stężenia fenoli 200 mg/l, stężenie amoniaku 100 - 130 mg/l NH_3) co miało prawdopodobnie swoją przyczynę w dość wysokiej temperaturze (22 - 26°) prowadzenia doświadczeń dla złoża II, w tym właśnie etapie (tablica 8).

3.4. Badania nad rozkładem cyjanków i rodanków

Doświadczenia przeprowadzone nad rozkładem cyjanków i rodanków w czasie biochemicznego oczyszczania ścieków fenolowych dzieliły się na dwie serie, z których każda obejmowała 3-miesięczne badania. Dzięki zastosowaniu odbierania prób z różnych poziomów dla obu złóż, można było stwierdzić w którym punkcie złoża najintensywniej zachodzą procesy rozkładu. Jak to już podano we wstępie szczególnie cyjanki wyraźnie wpływają na procesy biologiczne dezaktywując procesy wewnątrz komórkowego oddychania. Wiele organizmów żywych posiada dużą czułość na bardzo nawet małe dawki tych związków, z tym, że ich toksyczność zależna jest nie tylko od anionu (CN^-), ale także od kationu. Cytowane dane wpływu cyjanków na biologiczne oczyszczanie dotyczyły przeważnie ścieków miejskich, które niewątpliwie dzięki posiadaniu w swym składzie substancji koloidalnych, mogących działać jako koloidy ochronne do pewnego stopnia zmniejszały toksyczność tych substancji. W ściekach z koksowni należy się liczyć zgodnie z twierdzeniem Czerkińskiego [32] z sumowaniem się, a przez to potęgowaniem toksycznego wpływu substancji zawartych w ściekach. Ponieważ w Zakładzie przemysłowym nie zawsze można zmieszać oczyszczane ścieki w odpowiednim stosunku ze ściekami bytowo-gospodarczymi zawierającymi substancje koloidalne, wtedy dodaje się konieczne ilości soli mineralnych. Doświadczenia prowadzono właśnie w warunkach dodawania nie ścieków miejskich, ale odpowiednich ilości soli mineralnych, co wykluczało ochronne działanie koloidów.

Stosowana dawka cyjanków, to jest 30 mg/l CN^- była takiego rzędu w jakiej to ilości występują cyjanki w średnio stężonych ściekach koksowniczych.

Obserwując proces rozkładu cyjanków na złożach I i II (tablica 9 i 10, wykresy 6 i 8) należy stwierdzić, że ulegały one stosunkowo łatwo rozkładowi, na dobrze uprzednio wpracowanych i stopniowo aklimatyzowanych złożach (wpracowywanie około 4 miesięcy, aklimatyzacja 7 - 12 dni). Proces ten zachodził stopniowo w poszczególnych warstwach złóż i był znacznie bardziej efektywny niż to miało miejsce przy mineralizacji amoniaku.

Rozpatrując sumarycznie pracę obydwu złóż jako całości należy stwierdzić, że już po przejściu ścieków przez stosunkowo cienką warstwę I (200 mm) złoża ilość cyjanków zmniejszała się o 24,0 - 66,6%. Po dalszych 300 mm (poziom II, złoże II) ilość cyjanków zmniejszała się już o 59,1 - 88,9%, a więc proces zachodził bardzo efektywnie i wyniki były bliskie

wynikom rozkładu cyjanków po II warstwie złoża I (1300 mm licząc od górnego poziomu złoża), gdzie rozkład wynosił od 72,9 - 89,8%. W podobnych granicach mieścił się stopień rozkładu cyjanków po II warstwie złoża II (1000 mm od górnego poziomu), gdyż wynosił 78,4 - 92,8% ogólnej ilości cyjanków.

Końcowy efekt oczyszczania (poziom IV złóż I i II) wynosił od 80,6 - 94,3%, co wyrażało się stężeniem cyjanków od 1,6 - 4,7 mg/l CN^- w oczyszczonych ściekach, a więc ilością jeszcze dość znaczną. Biorąc jednak pod uwagę obowiązujące normy wpuszczania ścieków do odbiornika [1] i konieczny stopień rozcieńczenia ścieków 1:6 do 1:20, oraz stosunkowo szybki rozkład tych związków w warunkach odbiornika [22], [26], nie będą to już ilości mogące w sposób widoczny wpływać na biocenozę odbiornika.

Przedstawione badania dotyczyły głównie cyjanków potasu i amonu, gdyż przede wszystkim w tej postaci mogły one wystąpić, ze względu na obecność w roztworze w znacznych ilościach tych właśnie kationów.

W znacznie słabszym stopniu, w czasie biologicznego oczyszczania ulegały rozkładowi rodanki zawarte w ściekach (tablice 9 - 10, wykresy 7 i 9). Jak to wykazano na wstępie, związki te posiadają znacznie mniejszą toksyczność niż cyjanki, to jednak nie są pożądane w odbiorniku, tym bardziej, że w pewnych warunkach mogą one ulec odszczepieniu siarki i zamienić się w cyjanki.

Rozkład rodanków przy początkowym stężeniu tych związków w ściekach 12,8 - 36,2 mg/l CNS^- po przejściu I warstwy złoża I (200 mm od górnego poziomu) zachodziła zaledwie w 4,4 - 21,7% (tablica 9 poz. 1 i 6). Po przejściu I warstwy, złoża II (500 mm) zmniejszenie ilości rodanków wahało się w szerokich granicach 3,3 - 70,4% (tablica 10 poz. 5 i 11). Dalsze zmniejszenie ilości tych związków po przejściu II warstwy złoża II (1000 mm od górnego poziomu złoża) wynosiło już od 19,1 - 91,9% (tablica 10, poz. 2 i 10). Po przejściu dalszych 300 mm (poziom III, złoża I) efekt usunięcia rodanków wynosił już od 69,2 - 94,4%. Końcowy efekt rozkładu rodanków wyraził się zmniejszeniem ich ilości o 62,8 - 96,5% (tablica 9 poz. 4, tablica 10, poz. 9). Słabe efekty rozkładu rodanków dotyczą cyklu doświadczeń przy obniżonej do 14 - 16° temperaturze otoczenia, który to parametr miał ogromne znaczenie również w procesach biochemicznego utleniania cyjanków i rodanków, gdyż jak stwierdził Ware [116] w temperaturze poniżej 10° proces rozkładu stopniowo ustaje.

Pozostałe w oczyszczonych ściekach ilości rodanków były rzędu 0,8 - 11,6 mg/l CNS^-, a więc w bardzo szerokich granicach, ale nawet przy najwyższym pozostałym stężeniu, po rozcieńczeniu wodą odbiornika, nie powinny być szkodliwe (biorąc pod uwagę znacznie mniejszą ich toksyczność niż cyjanków) dla jego równowagi biologicznej, chociaż tak jedne jak i drugie związki będą zużywały pewne ilości tlenu na swoje utlenianie.

Jak to już stwierdzono na początku, należy się liczyć również z wpływem cyjanków i rodanków na biologiczne procesy oczyszczania zachodzące na złożach wieżowych. Jeżeli chodzi o wpływ na efekt końcowy rozkładu fenoli to obecność cyjanków i rodanków spowodowała obniżenie tego rozkładu zaledwie w dziesiątych procentu (tablica 1, 9 i 10). Natomiast pewien wpływ zaznaczył się przez nieznaczne obniżenie efektu rozkładu po I warstwie złoża I, który to rozkład w analogicznych warunkach przy badaniu mineralizacji wynosił ponad 50,0% spadku fenoli (tablica 5 - 8), a tu obniżył się do 12,0 - 44,0%. Było to niewątpliwie spowodowane wpływem dodawanych cyjanków, gdyż rodanki o podobnym stężeniu znajdowały się również i w cytowanej fazie doświadczeń. Podobne działanie można było zaobserwować i na inne wskaźniki stopnia oczyszczania jak Ch Z T i B Z T_5 i to także w pierwszej fazie oczyszczania, gdyż efekty końcowe były w zasadzie tego samego rzędu.

Reasumując opisane powyżej badania należy stwierdzić, że cyjanki ulegają w czasie biochemicznego oczyszczania na złożu wieżowym w znacznym stopniu rozkładowi, bardziej odporne na biochemiczne działanie okazały się rodanki, ale i one przy odpowiednio prowadzonym procesie ulegały w bardzo znacznym stopniu rozkładowi.

Natomiast wpływ cyjanków i rodanków w stosowanych stężeniach na procesy rozkładu fenoli i innych zanieczyszczeń organicznych był minimalny. Pozostałe jeszcze w oczyszczonych ściekach ilości cyjanków i rodanków wprowadzone do odbiornika, nie powinny wpływać na równowagę biochemiczną odbiornika i powodować szkód gospodarczych.

3.5. Badania fizykochemiczne i mikrobiologiczne błonki biologicznej

W doświadczeniach przeprowadzanych nad biologicznym oczyszczaniem ścieków fenolowych na 7 modelach złóż, przy stężeniu fenoli 200 - 600 mg/l, jak również przy badaniu mineralizacji substancji organicznych stwierdzono, że zarówno pod względem ilości wytworzonej błony biologicznej jak i jej składu chemicznego (zawartości związków mineralnych i organicznych) można było wydzielić wyraźnie odcinające się trzy warstwy, zgodne z podziałem ze względu na wypełnienie.

Badając błonę biologiczną jaka wytworzyła się na żużlu stanowiącym wypełnienie złoża, stwierdzono, że ilość jej była największa w górnych (I) warstwach złóż i właśnie w tych warstwach najaktywniej przebiegały procesy oczyszczania związków organicznych zawartych w ściekach, z wyjątkiem mineralizacji związków azotowych, który to proces zachodził bardziej powoli i wymagał jeszcze udziału warstw głębszych. Stwierdzono między innymi, że w zależności od stężenia fenoli w ściekach doprowadzanych na złoże ilość błonki wahała się w pierwszej warstwie od 75 - 600 ml/litr wypełnienia, co odpowiadało również odpowiednim ilościom suchej masy błonki, a więc i zwiększoną zawartością substancji organicznych (0,98 - 6,67 g/litr wypełnienia). W porównaniu z odpowiednimi wielkościami dla warstwy II i III były te ilości kilkakrotnie wyższe (tablica 11), gdyż w dalszych warstwach ilość błonki stopniowo zmniejszała się i dla warstwy II wypełnienia wynosiła już tylko 20 - 225 mg/l, a dla III 20 - 80 ml/l.

Przy badaniu procesów mineralizacji stwierdzono ponadto, że ilość błonki jaka wytwarza się na wypełnieniu zależała od obciążenia złoża, a co za tym idzie od szybkości przepływu. Z jego podwyższeniem ilość ta malała, co jest w pełni uzasadnione wymywaniem błonki przy większych szybkościach.

Na takie zróżnicowanie ilości błonki w pierwszych warstwach złóż niewątpliwie wpływa lepsze niż w dalszych warstwach natlenienie oraz stały dopływ świeżej pożywki, w postaci ścieków. Zależność tę potwierdza również ilość i układ organizmów występujących w poszczególnych warstwach, gdyż były one przeważnie znacznie liczniejsze w górnych niż dalszych warstwach złóż (tablice 12 i 13).

Jak podają autorzy cytowanej już pracy "Promyszlennyje stocznyje wody i ich obrabotka" [28] przy biologicznym oczyszczaniu ścieków z chemicznej przeróbki węgla brunatnego 50% dostarczanego fenolu zużywały drobnoustroje na budowę

komórki, a drugie 50% utleniały. W tych warunkach zrozumiałym było, że narastanie błonki w głębszych warstwach złóż sukcesywnie malało, dochodząc w dolnych warstwach do około 1/5 (tablica 11, złoże V) do 1/10 (tablica 11, złoże IV) objętościowej zawartości błonki w porównaniu z górnymi warstwami poszczególnych złóż.

Wyraźnie zaznacza się również zależność ilości błonki od stężenia, gdyż w miarę podwyższania zawartości fenoli, a więc ilości substancji odżywczych (ilość dodawanych ścieków syntetycznych lub mineralnych pozostawała bez zmian) wzrastała ilość błonki. Przy stężeniu 200 mg/l fenoli stwierdzono jej w I warstwie tylko 75 ml/l wypełnienia, natomiast przy wzroście fenoli do 600 mg/l ilość błonki wzrosła również do 600 ml/l wypełnienia, a więc 8-krotnie, mimo że czas pracy tego złoża był tylko 1,5 razy dłuższy niż złoża I. Dla innych warstw zależności te kształtują się w podobny sposób. Zjawisko to można tłumaczyć silnym namnożeniem się drobnoustrojów, przy zwiększonym dopływie substancji odżywczych. Analizując biologiczny skład błonki pod względem jakościowym stwierdzono, że występujące tam organizmy jak: wiciowce, wymoczki, korzenionóżki, nicienie, Zooglea, Begiatoa, Spirillum, bakterie i pleśnie w różnych stosunkach, a okresowo także larwy muchówek, nie były wcale organizmami specyficznymi dla biologicznego oczyszczania ścieków fenolowych. Wiele z nich cytuje Starmach [165] charakteryzując procesy zachodzące przy biologicznym oczyszczaniu ścieków miejskich. Występowanie tych grup w różnych do siebie stosunkach ilościowych stwierdziła Rogowskaja [119], opisując procesy biologicznego oczyszczania ścieków z ekstrakcji i produkcji kalafonii. Obecność tych samych grup organizmów jakie spotykamy przy biologicznym oczyszczaniu ścieków miejskich, również i przy przeprowadzaniu oczyszczania ścieków fenolowych, była w zupełności uzasadniona w odniesieniu do złóż I - V opisanych w p. 3.1. wpracowywanych ściekami miejskimi. Natomiast obecność tych samych organizmów również w błonie złóż VI i VII, wpracowywanych mieszaniną kultur drobnoustrojów wyodrębnionych ze złóż I - V, a więc mieszaniną kultur bakterii promieniowców i pleśni, wykazuje wspólność również innych wyższych organizmów występujących przy biologicznym oczyszczaniu (wiciowce, wymoczki, korzenionóżki, nicienie, larwy muchówek itp.) zarówno dla ścieków miejskich jak i przemysłowych.

Z tego względu przeprowadzone badania biologiczne miały na celu wykazanie stosunków ilościowych pomiędzy poszczególnymi rodzajami i stwierdzenie współzależności występowania tych samych organizmów w różnych warstwach złóż (tablica 12).

Niektóre rodzaje organizmów występowały okresowo, ewentualnie ich obecność była uzależniona od składu ścieków. Chodzi tu przede wszystkim o nicienie, Spirillum, Begiatoa i larwy muchówek.

Ponieważ przy biologicznym oczyszczaniu ścieków fenolowych specjalne znaczenie mają drobnoustroje, a szczególnie bakterie, dalsze badania dotyczyły składu błonki pod względem mikrobiologicznym.

Mikrobiologiczna charakterystyka ilościowa błonki przedstawiona w tablicy 13 była bardzo przybliżona, gdyż w normalnych warunkach na agarze bulionowym wyrastają nie wszystkie drobnoustroje, a więc wyniki te są zwykle bardzo zaniżone [166]. Ponieważ jednak w tych samych warunkach wyhodowane ilości drobnoustrojów powinny być porównywalne, w oznaczeniach tych znalazł potwierdzenie fakt, że ilości drobnoustrojów w górnych warstwach poszczególnych złóż były kilkakrotnie większe niż w warstwach niższych, co ściśle wiąże się z omawianymi już stosunkami ilościowymi błonki biologicznej (tablica 11). Charakterystyka jakościowa wyodrębnionych kultur drobnoustrojów wykazała znaczną ilość rodzajów. Pośród 144 wyodrębnionych kultur przeważały nie wytwarzające przetrwalników bakterie z rodzaju Bacterium (63 kultury) oraz Pseudomonas (22 kultury). Rodzaje te wg danych literaturowych stanowią stałą mikroflorę występującą w glebie, wodzie, powietrzu, na roślinach itp., a więc obecność ich w błonie biologicznej była w pełni uzasadniona. Natomiast bakterie te muszą niewątpliwie cechować się znacznymi zdolnościami adaptacyjnymi, gdyż warunki istniejące na złożach zasilanych ściekami fenolowymi w znacznym stopniu odbiegają od warunków w jakich spotykamy je w przyrodzie. Inne rodzaje bakterii były tu reprezentowane mniej licznie z wyjątkiem Pseudobacterium, które stwierdzono 6-krotnie na złożu I, a także kilkakrotnie na innych (tablica 14). Obecność tego rodzaju bakterii występujących często w gnijących materiałach mogła tu być w pełni uzasadniona wpracowywaniem złóż ściekami miejskimi i szczepieniem następnych złóż kulturami wyodrębnionymi z poprzednich złóż. Znacznie mniejszą częstotliwością cechowało się występowanie zarodnikujących laseczek z rodzaju Bacillus, gdyż wystąpiły one 11 razy, co stanowi 7,6% ogólnej ilości kultur. Można by z tego wnioskować, że bakterie należące do tego rodzaju mają mniejsze zdolności do rozkładania fenoli. Bakterie te wystąpiły jednak w znacznej ilości (prawie 25% wyodrębnionych kultur) w błonce biologicznej złoża VII, gdzie stężenie fenoli było już dość wysokie -

600 mg/l, a więc mógł to być początkowy moment toksycznego działania fenoli. Tym też prawdopodobnie może być uzasadnione wystąpienie grupy bakterii zdolnych do wytworzenia przetrwalników, jak wiadomo znacznie odporniejszych na niekorzystne warunki niż komórki wegetatywne, tym bardziej, że jak podano w pracy "Promyszlennyje stocznyje wody i ich obrabotka" [28] optymalny zakres stężenia fenoli w procesie biologicznego rozkładu mieści się w granicach 200 - 500 mg/l fenoli.

Jeżeli chodzi o dalsze rodzaje bakterii i drożdżaki, to występowały one w sposób sporadyczny z wyjątkiem Chromobacterium i Micrococcus, których procentowy udział wynosił po 3,5% (tablica 15), a więc widocznie rodzaje te odgrywały mniejszą rolę w procesach oczyszczania.

Jak wiadomo zresztą drożdże z rodzaju Torulopsis mają w ściekach fenolowych raczej znaczenie przy rozkładzie kwasów tłuszczowych [68], których to kwasów ścieki fenolowe z chemicznej przeróbki węgla kamiennego zawierają stosunkowo niewiele w porównaniu np. ze ściekami powstającymi przy chemicznej przeróbce węgla brunatnego.

W błonce biologicznej stosunkowo w znacznych ilościach wystąpiły pleśnie, gdyż stanowiły one 8,3% ogólnej ilości wyodrębnionych drobnoustrojów (tablica 15).

Z nich pleśnie z rodzaju Oospora (66,6% ogólnej ilości wyodrębnionych pleśni) znane są ze zdolności efektywnego rozkładu fenoli [64], [65], [67] i z tego względu brano je pod uwagę w dalszym etapie badań.

Ze względu na grupy fizjologiczne wyodrębnione z błonki poszczególnych złóż drobnoustroje wykazywały zdolności proteolityczne (upłynniania żelatyny) w 15,0 - 47,8%, zdolność redukcji azotanów do azotynów (denitryfikacja) 5,0 - 50,0% zdolność wzrostu na pożywce z azotanem, jako jedynym źródłem azotu (przyswajanie azotu mineralnego) 50,0 - 80,0%. Silny wzrost na pożywce z fenolem jako jedynym źródłem węgla wykazywało 10,0 - 47,7% kultur z tym, że ilość drobnoustrojów wykazujących te zdolności zwiększała się stopniowo na każdym następnym złożu (zwiększanie zdolności adaptacyjnych kultur), także na złożu VII, zdolność tę posiadało już 47,7% bytujących tam rodzajów kultur (tablica 16).

Z omawianych kultur ogromna większość należała do tlenowców, a tylko niektóre kultury z rodzaju Pseudobacterium można by zaliczyć do względnych tlenowców.

3.6. Badania nad zdolnością rozkładu fenoli przez poszczególne drobnoustroje

Wyodrębnione kultury - jak to opisano w punkcie 2.6. szczepiono na pożywkę ze ściekami fenolowymi jako jedynym źródłem węgla. Na pożywce tej w seriach drobnoustrojów wyodrębnionych z poszczególnych złóż, stwierdzono szybki i obfity rozwój niektórych wyodrębnionych kultur. Były to mianowicie: ze złoża I - 2 kultury Bacterium, że złoża II - po jednej kulturze z rodzajów Bacterium, Pseudomonas, Micrococcus, Sarcina i Oospora, ze złoża III kultury Bacterium i Chromobacterium, ze złoża IV - Bacterium, Pseudomonas i Oospora, ze złoża V - po dwie kultury Bacterium, Pseudomonas, Oospora i jedna kultura Bacillus, ze złoża VI - Bacillus, Bacterium, Pseudomonas i wreszcie ze złoża VII trzy kultury Micrococcus i 2 kultury Penicillium, oraz po jednej kulturze Bacterium, Pseudobacterium, Micrococcus, Bacillus, Actinomyces i Oospora.

Charakterystycznym było to, że spośród kultur wyodrębnionych ze złoża VII prawie połowa, bo 10 na 21 wyodrębnionych wykazywało zdolność dobrego wzrostu na pożywce ze ściekami fenolowymi.

Poszczególne rodzaje drobnoustrojów mające tę zdolność wystąpiły w następujących stosunkach: Bacillus w 9,1%, Bacterium w 27,3%, Chromobacterium 3,0%, Pseudomonas 15,3%, Pseudobacterium 3,0%, Micrococcus 12,3%, Sarcina 3,0%, Actinomyces 3,0%, Penicillium 6,1%, Oospora 18,0%, (tablica 17).

Opisany układ drobnoustrojów mających zdolność wzrostu na pożywce z fenolem, wyodrębnionych z błonki biologicznej przy oczyszczaniu ścieków fenolowych był bardzo zbliżony do układu drobnoustrojów wyodrębnionych przez Rogowską i Lazarewę [56] z osadu czynnego - przy oczyszczaniu ścieków fenolowych.

Ponadto przy badaniach nad mikroflorą południowej Wisły i jej dopływów Karaskiewicz i Margiel [167] wymieniają rodzaje bakterii Pseudomonas, Micrococcus i Bacillus, jako rozkładające fenole.

Sheets [53] wyodrębnił z błonki złóż biologicznych przy oczyszczaniu ścieków fenolowych trzy kultury z rodzaju Bacillus, Bacterium i Streptococcus. W swoich badaniach Lynn i Powers [54] wykazali, że spośród wyodrębnionych przez nich kultur rodzaj Bacillus stanowił 15,6%, Achromobacter (Bacterium wg Krasilnikowa) 31,3%, Flavobacter (Chromobacterium wg Krasilnikowa) 3,1%, Alcaligenes 3,1%, Pseudomonas 18,7% i Streptococcus 3,1%.

Labinskaja i Ponomarewa [57] stwierdzają, że pośród kultur biorących udział w biologicznym rozkładzie fenoli 55,0% należało do rodzaju Pseudomonas, które to bakterie były odporne na duże dawki fenolu dochodzące do 2,0 g/l.

Również Ewans i współprac. (loc.cit) w licznych pracach nad mechanizmem rozkładu fenoli wykorzystywali bakterie z rodzaju Pseudomonas.

Wyodrębnione więc w badaniach własnych drobnoustroje nie różniły się w zasadzie rodzajem od drobnoustrojów spotykanych w czasie biologicznego oczyszczania ścieków fenolowych, natomiast częstotliwość występowania (podana zresztą tylko przez Lynna i Powersa) była nieco odmienna, co tłumaczy się specyficznością oczyszczanych ścieków i stosowanych warunków procesu.

Pod względem jakościowym drobnoustroje występujące w ściekach są dość dobrze scharakteryzowane, natomiast brak jest ilościowych danych w jakim stopniu i z jaką szybkością poszczególne drobnoustroje przeprowadzają te procesy. Z tego względu wszystkie drobnoustroje, dla których stwierdzono zdolność dobrego wzrostu na pożywce z fenolem, poddano specjalnym badaniom ilościowym, mającym również oprócz charakterystyki drobnoustrojów, znaczenie dla przyśpieszenia procesów wpracowywania złóż.

Już badania przy zastosowaniu pożywek z czystym fenolem wykazały, że nawet w obrębie tego samego rodzaju dla rozłożenia takich samych dawek fenolu poszczególne kultury wymagały różnego okresu czasu. Szczególnie okres ten różnił się w obrębie pierwszych stosunkowo niskich dawek fenolu w granicach 98,7 - 136,3 mg/l fenolu. Okazało się mianowicie, że wyodrębnione i zbadane drobnoustroje przechowywane na normalnych skosach agarowych (agar bulionowy) po pewnym czasie traciły nabyte drogą adaptacji zdolności rozkładu fenoli i wymagały dopiero wtórnej adaptacji. Okres ten dla poszczególnych kultur był bardzo różny, gdyż wynosił od 3 do 20 dni (tablica 18, poz. 6 i 33). Rozkład dalszych dawek miał już stosunkowo bardziej wyrównany czas, gdyż wynosił od 3 do 12 dni.

W ramach jednego rodzaju rozkład dawek fenolu w granicach od 100 - 400 mg/l był także różny i np. dla Bacterium wynosił od 13 - 45 dni. Podobnie działo się w drugiej co do liczebności grupie, a mianowicie u Oospora, gdzie 6 różnych kultur wymagało dla rozłożenia takich samych dawek fenolu od 13 do 39 dni. Inne rodzaje jak Pseudomonas (5 kultur) spełniały te zadania w ciągu 17 - 29 dni, Micrococcus (4 kultury)

w czasie 18 - 35 dni, Bacillus od 14 - 22 dni. Pozostałe rodzaje Chromobacterium i Pseudobacterium po 21 dni, Sarcina 13 dni, Penicillium 24 - 32 dni i Actinomyces 28 dni (tablica 19).

U przeważającej liczby przedstawionych drobnoustrojów rozłożenie pierwszej najmniejszej dawki 100 mg/l fenolu z okresem wtórnej adaptacji zużywało od 21 do 62,5% czasu potrzebnego do rozłożenia wszystkich 4 dawek.

Wszystkie te kultury przeszczepione na ścieki koksownicze o stężeniu około 200 mg/l fenoli potrzebowały również dalszego okresu adaptacji po przeniesieniu z pożywki o zawartości prostych fenoli na pożywkę o bardziej złożonym składzie, w porównaniu z roztworami czystego fenolu, o zawartości substancji mniej lub więcej toksycznych jak polifenole, cyjanki, rodanki itp.

Czas ten był również bardzo zróżnicowany i wynosił od 7 dni dla pleśni Oospora (kultura 98, tablica 19) do 25 dni u innej kultury Oospora (kultura 41), Bacterium (kultura 53) i Sarcina (kultura 35, tablica 19, poz. 28, 7, 30, 24).

Jak wynika z przedstawionych badań zdolności adaptacyjne drobnoustrojów były nabyte i przejściowe. Jednak wyodrębnione kultury były znacznie bardziej aktywne i szybciej przystosowywały się do warunków oczyszczania ścieków fenolowych o różnych stężeniach, niż to podaje Putilina [54], gdyż wyhodowane przez nią kultury po utracie zdolności rozkładania fenoli (przechowywane na pożywce bez fenolu) wymagały ponad miesiąc na powtórną adaptację, gdy w warunkach przedstawionych tu badań wystarczało - jak to już podano poprzednio - 3-20 dni dla czystego fenolu i 7 - 25 dni dla ścieków fenolowych.

O dużej aktywności wyodrębnionych kultur może również świadczyć cytowany już fakt, że zastosowanie tych kultur do wpracowywania złóż w bardzo znacznym stopniu skracało okres ich wpracowywania. Ponadto kultury te zachowywały zdolność do szybkiej adaptacji nawet po stosunkowo długim okresie ich przechowywania (2 - 3 lat), w temperaturze pokojowej na zwykłym agarze bulionowym, przy zastosowaniu okresowego przeszczepiania na świeżą pożywkę.

Jednak stwierdzenie właściwej ich aktywności w bardziej dokładnej skali porównawczej mogłyby dać przede wszystkim badania ich aktywności enzymatycznej, co jednak wybiega poza zakres pracy mającej przede wszystkim charakter technologiczny.

3.7. Badania nad zdolnością rozkładu fenoli przez drobnoustroje wyodrębnione z błonki złoża zasilanego ściekami z Z.K. "X"

Spośród drobnoustrojów zawartych w błonce biologicznej złoża doświadczalnego, zasilanego ściekami z Zakładów Koksochemicznych "X", wyodrębniono tylko te drobnoustroje, które wykazywały na sterylnej pożywce agarowej z tymi ściekami wzrost przynajmniej dobry, a przeważnie bardzo dobry. Dla tych 16 wyodrębnionych kultur nie przeprowadzano identyfikacji, natomiast każdą z nich poddano badaniu jej zdolności i szybkości rozkładu fenoli.

Badania te przeprowadzano w dwóch seriach (tablica 20-21), w których pojedyncze kultury zaszczepiano na sterylne ścieki i napowietrzano, kontrolując w serii pierwszej dotyczącej kultur "a - h" rozkład fenoli przez okres 28 dni, natomiast w drugiej serii dotyczącej kultur "i - o" przez 24 dni.

Już po pierwszych trzech dniach doświadczeń poszczególne kultury wykazywały różny stopień rozkładu fenoli od 2,5 dla kultury "e" do 78,6% dla kultury "d" (tablica 20).

W dalszym toku doświadczeń okazało się, że kultura "e" potrzebowała znacznego czasu na swoją adaptację, ale po okresie 28 dni wykazywała wyższy stopień rozkładu fenoli niż kultura "d", gdyż efekt rozkładu wynosił odpowiednio 98,5% i 93,5%.

Zdolność rozkładu fenoli przykładowo przedstawiono dla tych dwóch kultur wykazujących w pierwszym okresie doświadczeń skrajne szybkości rozkładu fenoli. Inne kultury również przeprowadzały ten proces z różną szybkością, to jednak po okresie 6-10 dni stopień ten był mniej więcej wyrównany i mieścił się w granicach 16,7 - 82,3% rozkładu zawartych w ściekach fenoli.

W końcowej fazie doświadczeń (24 - 28 dni) okazało się jednak, że z wyjątkiem kultur "i" i "j", które wykazały rozkład fenoli w 82,7 i 63,9% pozostałe kultury spowodowały w tym czasie spadek zawartości fenoli o 93,1 - 99,3% (tablice 20 - 21).

Chcąc zastosować wyodrębnione kultury do wpracowywania złoża pracującego na Zakładzie, w skali ćwierć technicznej, przeprowadzono próby zdolności szybkości rozkładu fenoli zawartych w tych ściekach dla dwóch mieszanin opisanych powyżej kultur. Były to mianowicie mieszaniny składające się z kultur "a - h" i "i - o", dla których doświadczenia te prowadzono analogicznie jak dla pojedynczych kultur, ale tylko w czasie 10 dni.

Wyniki tych oznaczeń obrazuje poniższe zestawienie:

	kontrola	mieszanina kultur a - h		mieszanina kultur i - o	
	ilość fenoli	mg/l	% sp.	mg/l	% sp.
2 dni	214,0	34,1	84,1	125,0	42,6
4 dni	200,0	5,3	97,3	93,8	53,1
7 dni	166,0	4,0	97,6	25,0	85,0
10 dni	150,0	3,0	98,0	15,0	90,0

Jak widać z powyższego zestawienia szybkość procesu rozkładu fenoli niewątpliwie zależała od układu mikroflory, gdyż zestaw kultur "a - h" dawał w znacznie krótszym czasie, bo już po dwóch dniach działania dwukrotnie lepsze efekty usunięcia fenoli.

Wyniki te tym bardziej należy uznać za wiele obiecujące, ponieważ jak to stwierdzono już w p. 3.6., kultury przeszczepiano z agaru bulionowego na pożywkę ze ściekami o złożonym składzie, gdyż w tym przypadku obok monofenoli, dla których przeprowadzano oznaczenia, ścieki zawierały również polifenole, jak to opisano w p. 3.2. Tak więc uzyskanie spadku zawartości fenoli o 84,1% po dwóch dniach działania kultur było niewątpliwie bardzo dobrym wynikiem. Również i drobnoustroje w układzie kultur "i - o" dawały dobre efekty rozkładu fenoli, ale po znacznie dłuższym czasie, bo po 10 dniach spadek fenoli wynosił 90,0%.

Być może zestawienie wyodrębnionych kultur w innych jeszcze kombinacjach dałoby jeszcze lepsze efekty.

Tymczasem po zaszczepieniu złoża tymi kulturami (etap II badań w skali ćwierć technicznej p. 3.2.) wpracowywanie złoża można było zastąpić przepuszczaniem ścieków z tymi kulturami.

3.8. Badania porównawcze nad rozkładem cyjanków i rodanków przez drobnoustroje

Cyjanki i rodanki wywierają wpływ nie tylko na życie organizmów bytujących w odbiorniku, ale także na procesy oczyszczania. Co do wpływu cyjanków zdania są mniej więcej zgodne, że zwalniają one procesy biologicznego oczyszczania [60],

[114], [115] przez oddziaływanie na enzymy uczestniczących w tych procesach organizmów.

Jeżeli chodzi o rodanki - jak to już podano we wstępie - wpływ ten jest znacznie mniejszy i daje się zauważyć dopiero w wysokich stężeniach rzędu ponad 1000 mg/l.

W przeprowadzonych badaniach wykazano, że związki te w stężeniach 30 mg/l każdy w obecności znacznych ilości fenoli (180 - 250 mg/l) nie uniemożliwiały biologicznego oczyszczania (punkt 3.4.), gdyż drobnoustroje w aktywny sposób utleniały te związki.

Wykazano to w sposób ilościowy stosując do badań bakterie wyodrębnione z błonki biologicznej złóż, które zasilano ściekami zawierającymi te związki. Niewątpliwie bakterie te dzięki 3-miesięcznemu działaniu cyjanków i rodanków uległy adaptacji, umożliwiającej ich aktywny udział w procesach rozkładu.

Jak podaje Putilina [54] w badaniach nad drobnoustrojami zdolnymi utleniać fenole, udało się jej przystosować je do rozkładania fenoli, przyswajania azotu z połączeń amonowych i uodpornić na działanie połączeń cyjankowych i rodankowych. Dopiero niektóre z nich wykazywały zdolność utleniania tych połączeń, po uprzednim utlenieniu fenoli.

Natomiast kultury wyodrębnione w czasie badań z błonki złóż wieżowych wykazywały nie tylko zdolności do rozkładu fenoli i dopiero w efekcie końcowym utlenienia cyjanków i rodanków, ale proces ten zachodził równolegle z utlenianiem fenoli, jak to widać z tablic 9 i 10 obrazujących pracę złóż w ich poszczególnych warstwach. Potwierdzają to również szczegółowe badania kultur, gdyż jak to przedstawiono w tablicach 22 - 24 w nieobecności fenoli w pożywce i jedynym źródle węgla i azotu jakim były cyjanki i rodanki rozkład ten zachodził efektywnie.

Wszystkie kultury wyodrębnione ze złóż I i II (p. 2.8.) w ilości 63 (33 kultury ze złoża I, 30 kultur ze złoża II) okazały się kulturami bakteryjnymi, zdolnymi rozkładać cyjanki i rodanki. Rozkład cyjanków zachodził już po 3 dobach hodowli, w bardzo znacznym stopniu, bo w granicach od 79,6% (tablica 22, kultura 33) aż do 98,0% (tablica 22 kultura 3). Ponieważ hodowle prowadzone były bez napowietrzania, w czasie którego cyjanki mogłyby być utleniane tlenem powietrza i ewentualnie wydmuchiwane z pożywki, cały efekt zmniejszenia się ilości cyjanków należy przypisywać działaniu bakterii, ponieważ wynik podawany był w odniesieniu do sterylnej próby kontrolnej, którą przechowywano w identycznych warun-

kach jak badane hodowle kultur. Mimo więc znacznych błędów oznaczenia, ze względu na używanie do analizy bardzo małych ilości prób i bardzo rozcieńczonych odczynników, wyniki są w granicach wykluczających możliwość, aby różnice te były skutkiem błędu pomiarowego.

Rozkład cyjanków przez bakterie nie może być w tym przypadku identyfikowany z przyswajaniem cyjanków, gdyż jak widać z tablic 22 - 24, wzrost kultur na agarze z cyjankiem nie dla wszystkich kultur był proporcjonalny do ich zdolności rozkładu cyjanków.

Ciekawym było to, że również drobnoustroje wyodrębnione poprzednio ze złóż, które były zasilane ściekami bez dodatku cyjanków i ponadto przez długi czas przechowywane na bulionowej pożywce agarowej, wykazały zdolność aktywnego rozkładu cyjanków, gdyż jak to widać z tablicy 24, w której przedstawiono wyniki badań nad rozkładem cyjanków i rodanków przez kultury wyodrębnione w I etapie badań technologicznych, rozkład cyjanków pod wpływem tych kultur zachodził w granicach 63,9 - 95,3%.

Jeżeli chodzi o rozkład rodanków to zachodził on znacznie słabiej mimo mniejszej toksyczności tych związków dla drobnoustrojów.

Proces ten zachodził zaledwie z 33,3 - 66,6% wydajności pod działaniem bakterii wyodrębnionych w tym etapie doświadczeń (tablica 22 - 23), a tylko w sporadycznym przypadku bakterii z rodzaju Bacterium (kultura 1, tablica 24) wynosił 83,3%. Efektywność procesu była jeszcze słabsza, gdyż - jak to już podano w części 2.8. - uzyskane wyniki dotyczą bakterii pasażowanych na agarze z rodankami, a dopiero później szczepionych na pożywkę płynną.

Również i w tym przypadku rozkład rodanków nie zawsze był proporcjonalny do ich przyswajania przez drobnoustroje, podobnie jak to już stwierdzono przy rozkładzie cyjanków.

Charakterystycznym było to, że wszystkie drobnoustroje wyodrębnione w tym etapie z błonki biologicznej okazały się bakteriami, w przeciwieństwie do analogicznych badań nad rozkładem fenoli, gdzie wystąpiła znaczna różnorodność drobnoustrojów, bo obok bakterii stwierdzono także promieniowce i kilka rodzajów pleśniaków.

Wyodrębnione i wykorzystane w przedstawionych badaniach bakterie należały do następujących rodzajów: ze złoża I 19 kultur zarodnikujących laseczek "gram +", 7 pałeczek "gram -", 7 niezarodnikujących pałeczek "gram +". W złożu II wystąpił nieco odmienny układ, a mianowicie: 17 kultur zarodnikujących

laseczek "gram +", 7 niezarodnikujących pałeczek "gram +", 3 pałeczki "gram -" i 3 rodzaje ziarniaków.

Szczególną uwagę zwróciła tu bardzo liczna grupa bakterii zarodnikujących (19 dla złoża I, 17 dla złoża II), stanowiących 57,2% ogółu bakterii. Gdyby nie aktywny udział w rozkładzie cyjanków i rodanków (51,0 - 98,0% spadku ilości cyjanków i 33,3 - 60,0% ilości rodanków) analogiczny do rozkładu tych związków przez inne rodzaje bakterii, można by przypuszczać, że dzięki zdolności wytwarzania przetrwalników, były one tylko przypadkowym składnikiem mikroflory błonki biologicznej. Ze względu jednak na masowe występowanie tego rodzaju bakterii i to w obydwu badanych złożach i ich aktywnym udziale w procesach rozkładu, należy je uznać za właściwy składnik mikroflory uczestniczącej w rozkładzie cyjanków i rodanków, znajdujących się w ściekach fenolowych, mimo że ich zdolność wzrostu na pożywce z fenolami, a więc przyswajania fenoli mieściła się w bardzo szerokich granicach.

Stosunkowo szybki rozkład cyjanków i rodanków przez bakterie poddawane długotrwałemu (około 3 miesięcy) działaniu ścieków zawierających te związki można przypisać zdolnościom adaptacyjnym kultur działających w tym stadium doświadczeń.

Natomiast okazało się, że cechy te w stosunku do cyjanków są łatwo nabywane o czym świadczyłyby wyniki przedstawione w tablicy 24, dotyczące rozkładu cyjanków i rodanków (te ostatnie zawarte były w ściekach również w poprzednich etapach badań).

Okazało się ponadto, że i inne rodzaje drobnoustrojów opisane w p. 3.6., a przede wszystkim pleśnie mają zdolność rozkładu zarówno cyjanków jak i rodanków (tablica 24, kultury 41, 76, 98, 103, 124, 137, 140 i 145) w granicach 73,0 - 94,3% w odniesieniu do cyjanków i 46,7 - 60,0% do rodanków.

Jak widać z przedstawionego przykładu adaptacja drobnoustrojów zachodzi stosunkowo szybko w odpowiednich warunkach uzależnionych przede wszystkim od temperatury [116] i obecności substancji pożywkowych. Z tego względu cecha ta może być efektywnie wykorzystana do intensyfikacji procesów technologicznych przy biologicznym oczyszczaniu ścieków przemysłowych, po odpowiednim dobraniu parametrów.

W wyniku przeprowadzonych badań należy stwierdzić, że zawarte w ściekach fenole do stężenia 500 mg/l, ulegają stosunkowo łatwo i szybko rozkładowi. W przeciwieństwie do nich związki azotowe, a przede wszystkim amoniak ulegają w tym procesie znacznie powolniejszej mineralizacji, podobnie jak zawarte w ściekach rodanki. Natomiast cyjanki w stężeniu

około 30 mg/l CN utleniają się dość łatwo i nie powodują zahamowań procesu oczyszczania, jeśli złoża były uprzednio przystosowane do działania tych związków. W procesach biologicznego oczyszczania ścieków fenolowych na złożach wieżowych aktywny udział biorą drobnoustroje, stosunkowo pospolite w przyrodzie, wymagające jednak odpowiedniej adaptacji.

Przedstawione powyżej badania, analizujące zachodzenie procesów odbudowy poszczególnych związków zawartych w ściekach fenolowych, mogą być podstawą do wykorzystania tych procesów przy oczyszczaniu ścieków przemysłowych z chemicznej przeróbki węgla, po uwzględnieniu wpływu poszczególnych parametrów, jak: pH, temperatura, stężenie zanieczyszczeń, a szczególnie stężenie fenoli ujednolicone przez stosowanie zbiorników wyrównawczych, całkowite pozbawienie ścieków olejów i smół, mogących oblepiać wypełnienie złoża, wytworzenie odpowiedniej biocenozy, zdolnej rozkładać zawarte w ściekach zanieczyszczenia i obecność odpowiedniej ilości substancji pożywkowych.

IV. W N I O S K I

1) Biologiczne oczyszczanie na złożach wieżowych ścieków z koksowania węgla kamiennego o zawartości 220 - 600 mg/l fenoli dało znacznie lepsze efekty niż to podają inni autorzy, gdyż spadek fenoli wynosił 97,2 - 99,1%, Ch Z T 97,2 - 99,5% i B Z T_5 88,7 - 98,2%. Uzyskano to dzięki starannemu doborowi parametrów oczyszczania jak pH, temperatura, ilość substancji pożywkowych i tlenu, obciążenie oraz układ drobnoustrojów w błonce biologicznej złóż.

2) Biologiczne oczyszczanie ścieków fenolowych z Zakładów Koksochemicznych "X" w skali ćwierć-technicznej dało słabsze wyniki oczyszczenia ze względu na odmienny skład fizykochemiczny tych ścieków, ich duże zasmolenie oraz znaczne wahania stężenia i temperatury w czasie procesu.

3) Uśrednienie składu tych ścieków, ich odsmolenie, dodawanie soli mineralnych oraz zmniejszenie wahań temperatury pozwoliło na podwyższenie efektów oczyszczania charakteryzujących się obniżeniem ilości monofenoli o 99,3%, Ch Z T o 95,8% a B Z T_5 o 90,8%.

4) Związki węglowe, a przede wszystkim fenole ulegają stosunkowo łatwo rozkładowi zachodzącemu efektywnie już w pierwszych warstwach złóż, w przeciwieństwie do związków azotowych - wymagających więcej czasu na mineralizację.

5) Zwiększenie obciążenia objętościowego tylko nieznacznie obniża rozkład fenoli, utlenialność, Ch Z T i B Z T_5, natomiast wpływ ten jest wyraźny na procesy mineralizacji związków azotowych.

6) Cyjanki i rodanki w ilości 30 mg/l CN i 30 mg/l CNS^- wpływają hamująco na efektywność procesów oczyszczania tylko w pierwszej ich fazie. Związki te ulegają również mineralizacji przy czym rozkład cyjnaków zachodzi znacznie szybciej niż rodanków o tym samym stężeniu.

7) Proces oczyszczania ścieków fenolowych zachodzi przy współudziale drobnoustrojów szeroko rozpowszechnionych w przyrodzie, wymagających jednak odpowiedniego okresu adaptacji.

8) Górne warstwy złóż posiadają największą ilość błonki biologicznej i zawartych w niej drobnoustrojów z czym wiążą się najintensywniej zachodzące procesy oczyszczania.

9) W błonce biologicznej stwierdzono dużą różnorodność drobnoustrojów, z przewagą rodzajów Bacterium, Pseudomonas i Oospora, którym to organizmom można przypisać kierujące znaczenie w procesach oczyszczania ścieków fenolowych.

10) Adaptacja kultur drobnoustrojów do rozkładania fenoli, cyjanków i rodanków oraz innych substancji zawartych w ściekach koksowniczych zachodzi stosunkowo łatwo, a wytworzone zdolności są zachowywane przez dłuższy okres czasu.

11) Drobnoustroje uczestniczące w rozkładaniu fenoli wykazują również zdolności do rozkładu cyjanków i rodanków.

12) Mieszaniny kultur w znacznie krótszym czasie rozkładają te same dawki fenoli, niż pojedyncze kultury drobnoustrojów.

V. LITERATURA

[1] Rozporządzenie Prezesa Rady Ministrów z dnia 28 lutego 1962, Dziennik Ustaw Nr 17 z dnia 16 marca 1962 r.

[2] Grossman A.: Wielka chemia jako źródło zasolenia wód. Materiały Syposium poświęconego zasoleniu wód w Polsce, Kraków, 1962.

[3] Żukow A.I., Mongait I.L.: Predprijatja termiczeskoj piererabotki twierdowo topliwa, Proizwodstwiennyje stocznyje wody, Moskwa 1948.

[4] Mały Rocznik Statystyczny, Warszawa 1937, 1962.

[5] Kałabina M.M., Rogowskaja C.I., Szneerson L.L.: Biochimiczeskaja oczistka fenolnych stocznych wod połuczajuszczichsia pri termiczeskoj piererabotke burowo ugla i słancew, - Oczistka promyszlennych stocznych wod, Moskwa 1960.

[6] Agroskin A.A.: Chimija i tiechnołogia ugla, Moskwa 1961.

[7] Roga B.: Węgiel kamienny, przeróbka i użytkowanie, Katowice 1954.

[8] Clough G.F.G.: Biological oxidation of phenolic waste liquor, Chem. and Process Enging. 42, 11 (1961).

[9] Southgate B.A.: Treatment and disposal of industrial waste waters, London 1948.

[10] Kałabina M.M.: Razpad fenoła w stojaszczich i tekuczich wodojomach, Moskwa-Leningrad 1934.

[11] Niesmiejanowa M.S.: O predielno dopustimych koncentracjach fenoła w wodojomach, Gigiena i Sanitaria, Nr 7, 11, 1953.

[12] Swietłakowa M.N.: Wlijanie rozlicznych fenołow na organolepticzeskije swoistwa wody pri obezzarażiwaniju jewo chłorom, Gigiena i Sanitaria, Nr 2, 11, 1955.

[13] Christ W.: Phenole im Trinkwasser, Zeitschrift Gesamte Hygiene, 2 Nr 2-3, (1956).

[14] Bringmann G., Kühn R.: Vergleichende wasser-toxikologische Untersuchungen an Bakterien, Algen und Kleinkrebsen, Gesundheits Ingenieur, 80, 115, (1959).

[15] Cabejszek I., Just J.: Badania nad wpływem fenoli na biocenozę wodną przy zastosowaniu Daphnia magna jako wskaźnika, Roczniki PZH, X, 1, (1959).

[16] Weber E.: Toxikologische Untersuchungen mit Wasserorganismen, Österreichische Wasserwirtschaft, 9, 164, (1957),

[17] Gusiew A.G.: Predielno dopustimyje koncentracji wrednych wieszczestw w rybochaziajstwiennych wodojomach - w zbiorze "Oczistka promyszlennych stocznych wod", Moskwa, 1960.

[18] Zadubin M.N.: Ochrana rybochaziajstwiennych wodojomow ot zagriaznienija promyszlennymi stocznymi wodami i drugimi sbrosami, Moskwa, 1958.

[19] Meinck F., Stoff H., Kohlschütter H.: Industrie Abwässer, Stuttgart, 1956.

[20] Beer W.D.: Untersuchungen die toxische Wirkung von Phenolen und phenolhaltigen Industrieabgängen auf Wasser und Landorganismen - Wissenschaftliche Zeitschrift der Karl-Marx Universität, Leipzig, 8, 67, (1958/59).

[21] Petru A.: Prumysłowé odpadni wody, Praha, 1961.

[22] Cabejszek I., Just J.: Badania nad wpływem cyjanków na biocenozę wodną przy zastosowaniu Daphnia magna jako wskaźnika, Roczniki PZH X, 403, (1959).

[23] Czensny R.: Wasser - Abwasser - und Fischereichemie Berlin, 1960.

[24] Kapustina N.P.: O predielno dopustimoj koncentracji cjanistowo natria w wodojomach, w zbiorze "Ochrana prirody Sybirii" Irkutsk, 1959, wg Ref. Żurn. "Chimija" Nr 12, 1962.

[25] Smirnowa R.D.: Nowyje dannyje k obosnowaniju predielno dopustimoj koncentracji prostych cjanidow w wodzie wodojomow, w zbiorze "Sanitarnaja ochrana wodojomow ot zagrjaznienija promyszlennymi stocznymi wodami, wyp. 4, Moskwa, 1960.

[26] Łurie J.J., Panowa W.A.: Powiedienije cjanistych sojedinienij w wodojomie, Inf. Materiały WNII "Wodgeo", Moskwa, 1956.

[27] Gurfein L.N., Pawłowa Z.K.: Predielno dopustimaja koncentracja benzoła w wodie wodojomow, w zbiorze: "Sanitarnaja ochrana wodojomow ot zagriaznienija promyszlennymi stocznymi wodami", wyp. 4, Moskwa 1960.

[28] Zbiorowe "Promyszlennyje stocznyje wody i ich obrabotka", Moskwa, 1948.

[29] Kałabina M.M., Rogowskaja C.J.: Wlijanije uksusnoj kisłoty, metylowowo spirta i pirydyna na razwitie mikroorganizmow. Trudy NII "Wodgeo", Moskwa, 1934.

[30] Zjabbarowa S.A.: Predielno dopustimaja koncentracja pirydyna w wodie wodojomow. W zbiorze San. ochrona wod, ot zagrjaz. prom. stocznymi wodami, wyp. 4, Moskwa, 1960.

[31] Czerkinskij S.N.: Teoreticzeskije osnowy gigieniczeskowo normirowanija pri odnowremiennom zagriaznieniju wodojomow nieskolkimi wrednymi wieszczestwami - Gigiena i Sanitaria, Nr 8, 3, (1957).

[32] Czerkinskij S.N.: Gigieniczeskoje normirowanije pri odnowremiennom zagrjaznieniji wodojomow nieskolkimi wrednymi wieszczestwami - w zbiorze "San. ochrana wodojomow ot zagriaz. prom. stocznymi wodami" wyp. 4, Moskwa, 1960.

[33] Dierichs A., Kubička R.: Fenoly a zásady z uhli, Praha, 1956.

[34] Kałabina M.M.: Biochimiczeskaja oczistka fenolnych stocznych wod - Naucznyje soobszczenija WNII "Wodgeo", Moskwa, kwiecień, 1960.

[35] Jurkiewicz J., Janczur J.: Sorbcja roztworów wodnych fenolu i pirydyny na wymieniaczu Eskarbo i na węglu aktywnym, GW i TS, 32, 143, (1958).

[36] Nowotnyj I.: Predwaritielnaja oczistka i dooczistka fenolnych wod na ionoobmiennikach, szlakie i letuczej zole - Sbornik prednašek na konferenci o fenolowych odpadnich wodach, Praha-Moskwa, 1960.

[37] Anders H.: Versuche zur Entphenolung von Schwellwasser mittels Wofatit, GWF 92, 238, (1951).

[38] Dawankow A.B., Ogniewa N.E.: O nowych metodach obesfenoliwanija proizwodstwiennych stocznych wod, Gigiena i Sanitaria, Nr 2, 9, 1954.

[39] Sacharnow A.W., Bogatyriew P.M., Szendorowicz S.I.: Metody obesfenoliwanija stocznych wod, Lakokrasocznyje materiały i ich primienienie Nr 5, 37, 1960.

[40] Wiśniewski W.: Próby sorbcji na anionicie silnie zasadowym - materiały archiwalne I.Ch.O.

[41] Łurie J.J., Krasnow B.P.: K woprosu sorbcji fenoła jonoobmiennymi smołami - Materiały konf. po oczistkie fenolnych stocznych wod, Moskwa, 1960.

[42] Meissner B.: Zusammensetzung der Stärkewässer der Schwelereien, Gas und Hydriewerke - Wasserwirtschaft - Wassertechnik, 4, 218, (1954).

[43] Dierichs A.: Heutiger Stand und Ausblick in der Phenolwasserreinigung, Wasserwirtschaft - Wassertechnik, 5, 52, (1955).

[44] Kuszakowskij L.N.: O sposobach oczistki fenolnych stocznych wod, Gigiena i Sanitaria Nr 2, 78, 1957.

[45] Kononowa E.F.: Ob oczistkie fenolnych stocznych wod, Gigiena i Sanitaria, Nr 2, 3, 1962.

[46] Drabek B., Mazel L.: Reinigung der Phenolabwässer mit Hilfe des Schlackenfilters, Freiberger Forschungshefte, A-170, 97, 1960.

[47] Rybnikowa A.I., Panowa W.A.: Oczistka stocznych wod ot fenołow metodom pierechlorirowanija, w zbiorze "Oczistka promyszlennych stocznych wod", Moskwa, 1957.

[48] Ettinger M.B., Ruchhoft C.C.: Removal of Phenol and Cresols from Natural Waters, Ind. and Eng.Chem. 41, 1422 (1943).

[49] Ettinger M.B., Moose W.A., Leshka R.J.: Anaerobic Persistance of Phenol and o-Cresol, Ind.and Eng.Chem. 43, 1132, (1951).

[50] Kebler P.W.: Selection and adaptation of mikroorganismus in waste treatment, Amer. J.Public Health, 50, 215, (1960).

[51] Kałabina M.M., Rogowskaja C.I.: Rozpad fenoła pod wlijaniem mikroorganismow, Moskwa-Leningrad, 1934.

[52] Sheets W.D., Hamdy M.K., Weiser H.H.: Microbiological Studies on the Treatment of Petroleum Rafinery Phenolic Wastes, Sew. and Ind. Wastes, 26, 862, (1954).

[53] Lynn G.E., Powers T.Y.: Bacterial Studies in oxydation of phenolic wastes - Sew. and Ind. Wastes, 27, 61, (1955).

[54] Putilina N.T.: Mikroby primieniajemyje na promyszlennych oczistnych sooruženijach dlja obesfenoliwanija stocznych wod, Mikrobiołogia, XXVIII, 757, (1959).

[55] Rogowskaja C.I., Lazarewa M.F.: Mikrobiologiczeskaja charakterystyka aktiwnych iłow oczyszczajuszczich razlicznyje stocznyje wody, Mikrobiołogia, XXVIII, 565, (1959).

[56] Labinskaja A.S., Ponomarewa E.P.: Widowoj sostaw i srawnitielnaja charakterystyka fenolokislajuszczich bakterij. Ucz. zap. Moskow. n-iin-ta san. i gigieny, Nr 4, 37, 1960.

[57] Luchterowa A., Perkowska E., Czapikówna A.: Z badań nad mikroorganizmami złoża zraszanego, GW i TS 34, 342, (1960)

[58] Zdybiewska M.: Badania nad biologicznym oczyszczaniem ścieków fenolowych na złożach zraszanych, GW i TS 35, 309, (1961).

[59] Šolin W.: Biologicke odbouravani fenolu B. coli a plisnemi, Vodni hospod. 5, Nr 7,23, (1955).

[60] Landa S., Eliašek J.: Biologicke odbouráváni fenolu - k mechanismu asimilace pyrokatechinu plisnemi, Vodni hospod 5, Nr 8, 284, (1955).

[61] Landa S.: Biologiczne oczyszczanie wód fenolowych, GW i TS 33, 431, (1959).

[62] Friedrich H.: Der Abbau von phenolischen Substanzen durch Aspergillus niger, Archiv Mikrobiologie, 25, 297, (1956).

[63] Palaty J.: Biologické čistěni generátorových odpadnich vod za použití Oospory, Sb.Wys.Sk.Chem.Techn., Praha 1958.

[64] Bringmann G.: Biologische Reinigung phenolhaltiger Abwässer durch Strahlpilze, Gesundheits Ingen. 76, 106, (1955).

[65] Bringmann G.: Zum biologischen Abbau mehrwertiger Phenole und Nitrophenole. Gesundh. Ingen. 76, 239, (1955).

[66] Bringmann G., Schröder W.: Grosstechnische biologische Entphenolung der Abwässer eines Kunstharzbetriebes nach den Nocardia Verfahren. Gesund.Ing. 81, 205, (1960).

[67] Higetag G.: Biologische Verarbeitung nachentphenolierter Phenosolvanabwässer - Freiberger Forschungshefte, A-170, 81, 1960.

[68] Ewans W.C., Smith B.S., Linstead R.P.: Chemistry of the Oxidative Metabolism of certain Aromatic Compounds by Microorganismus, Nature, 168. 772, (1951).

[69] Ewans W.C., Parr W.H., Ewans R.A.: The bacterial oxidation of aromatic compounds, Biochem. J. 44, VIII, (1949).

[70] Nickerson W.J.: Transformations of Carbon Compounds by Microorganismus, Ind. and Eng. Chem. 48. 1411, (1956).

[71] Tausson W.O.: Osnownyje położenija rastitielnoj bioenergetyki, Moskwa-Leningrad, 1950.

[72] Parr W.H., Ewans R.A., Ewans W.C.: The Mechanism of the Bacterial Oxidation of Certain Aromatic and Properties of a Cell-free Enzyme System, Biochem. J. 45, XXIX, (1949).

[73] Sleeper B.P., Stanier R.V.: The bacterial oxidation of aromatic compounds, I Adaptive Patters with Respect to Polyphenolic Compounds, J.Bact. 59, 117, (1950).

[74] Sleeper B.P., Tsuchida M., Stanier R.V.; The bacterial oxidation of aromatic compounds, II The Preparation of Enzymatically Activ Dried Cells, J.Bact. 59. 129, (1950).

[75] Stanier R.V., Sleeper B.P., Tsuchida M., Mac Donald D.L.: The bacterial oxidation of aromatic Compounds III The Enzymatic Oxidation of Catechol, J.Bact. 59. 137, (1950).

[76] Stanier R.V.: The bacterial Oxidation of Aromatic Compounds, IV Studies on the Mechanizm of Enzymatic Degradation of Protocatechumic Acid, J.Bact. 59. 527, (1950).

[77] Dagley S., Patel M.D.: Oxidation of p-cresol and related Compounds by a Pseudomonas, Biochem. J. 66. 227, (1957).

[78] Jones J.D., Smith B.S.W., Ewans W.C.: Homogenic Acid an Intermediate in the Metabolism of Tyrosine by the Aromatic Ring-Splitting Microorganismus, Biochem. J. 51, XI, (1952).

[79] Kleinzeller A.: Mechanismus biologickych oxidaci, Chemicke Listy, 49, 376, (1955).

[80] Kůstka M.: Biologické oxydace fenola, Praha, praca kand. niepublikowana.

[81] Putilina N.S.: Mikroby okisl ajuszczije rodanistyje i cjanistyje sojedinienija w stocznych wodach koksochimiczeskich zawodow, Mikrobiołogia, 30, 294, (1961).

[82] Fowler G., Ardern E., Lockett W.: The bacterial purification of Ammonia Recoveri Liquor, Journ. Soc. Chem. Ind. 30, 174 (1911).

[83] Sierp F.: Die gewerblichen und industriellen Abwässer, Berlin, 1953.

[84] Meissner B.: Untersuchungen über die Beseitigung phenolhaltiger Abwässer durch biologische Reinigungs-Verfahren, Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 5, 82, (1955).

[85] Crotogino H.: Erfahrungen mit dem biologischen Abbau von phenolhaltigen Industrie Abwässer, Gesundheits Ingenieur, 70, 10, (1949).

[86] Badger E.H.M., Jackmann M.G.: Loadings and efficiencies in the biological oxidation of spent gas liquor, Coke and Gas, 20, 316, (1958), cz. II tamże 22, 426, (1960).

[87] Harlow I.F., Powers T.J.: Pollution Control at a large Chemical Works, Ind. and Eng. Chem 39, 572, (1947).

[88] Jenkins S.H., Slim J.A., Cook G.W.: The biological filtration on Coal carbonisation plant effluents, Int. Conf. on Water Pol. Research, Scent. 2, paper 22, London, 1962.

[89] Jeffery J.: Experiments on the biological treatment of phenolic effluents, Gas World, 153, Nr 3994, Coking, March, 23, (1961).

[90] Putilina N.T.: Obesfenoliwanije stocznych wod koksochimiczeskich zawodow putiem primienienija czistych kultur fenolrasruszajuszczich mikrobow, Gigiena i Sanitaria, Nr 12, 8, 1952.

[91] Putilina N.T.: Mikrobnyj metod obesfenoliwanija stocznych wod i jewo primienienije na promyszlennych ustanowkach, Woprosy komunalnoj i szkolnoj gigieny, Kiew, 1956.

[92] Gan G.S., Jurowskaja E.M., Teplicka L.G.: Zastosuwanija mikrobnowo metodu dlja oczisziczenija fenolnych sticznych wod gazogeneratornich stancyj, w zbiorze Sanitarna ochrona wodoimiszcz i oczistka promisłowych sticznych wod, Kiiew, 1959.

[93] Labinskaja A.S.: O mikrobiologiczeskom metodie obesfenoliwanija stocznych wod, Ucz. zap. Mosk. n-i. in-t. san. i gigieny, Nr 4, 34, 1960.

[94] Jurowskaja E.M.: Eksperimentalnyje issledowanija po obesfenoliwaniju stocznych wod gazogeneratornych stancji fenolrazruszajuszczimi mikrobami, Gigiena i Sanitaria, Nr 4, 8, 1962.

[95] Kljunkow W.W., Rogowskaja C.J., Szneerson L.J.: K woprosu obesfenoliwanija stocznych wod koksochimiczeskich zawodow putiem primienienija czistych kultur fenolrazruszajuszczich mikrobow, Gigiena i Sanitaria, Nr 7, 36, 1954.

[96] Grigoruk N.O.: O sposobach oczistki fenolnych stocznych wod, Gigiena i Sanitaria. Nr 7, 8, 1956.

[97] Żukow A.I., Kałabina M.M., Rogowskaja C.I.: K woprosu ob oczistkie fenolnych stocznych wod. Gigiena i Sanitaria, Nr 5, 68, 1957.

[98] Putilina N.T.: O biologiczeskich metodach oczistki fenolnych stocznych wod, Gigiena i San. Nr 1, 74, 1959.

[99] Nenicz W.N. i współpr.: Obesfenoliwanije stocznych wod cechow uławliwanija mikrobnym mietodom, Koks i Chimija, Nr 1, 38, 1960.

[100] Zdybiewska M.: Badania nad biologicznym oczyszczaniem ścieków fenolowych na złożach zraszanych, GW i TS 35, 234, (1961).

[101] Karaskiewicz J., Margiel E.: Oczyszczanie wód zawierających fenol i kresole metodą biologiczną. Nafta, 15, 136, (1959).

[102] Zieliński S.: Odfenolowanie ścieków na złożach zraszanych, Prace IGK Nr 14, (1960).

[103] Hamady M.K., Sherrer G.L., Weiser H.H.: Microbiological factors in the treatment of phenolic wastes, Applied Microbiol. 2, 143, (1954).

[104] Noack W.: Ergebnisse von Untersuchungen für biologische Reinigung von Kokereiabwässer nach dem Belebungsverfahren, Wasser Luft und Betrieb, 5, 319 (1961).

[105] Graves B.S.: Treatment of phenols with sewage, Water and Sewage Works, 106, 544, (1959).

[106] Zaczyński E.: Oczyszczanie ścieków na złożach biologicznych typu wieżowego - Materiały konf. "Postęp techn. w dziedzin. oczyszcz. ścieków", Katowice, 1958.

[107] Schulz G.: Der Turmtropfkörper des Weisselsterverbandes, WWT 2, 179, (1952).

[108] Charitonow S.F.: Baszennyje biofiltry dlja oczistki stocznych wod, W zbiorze Gorodskaja kanalizacja, wyp. 6, Moskwa-Leningrad, 1961.

[109] Liebmann H.: Über die Existenzbedingungen der Organismen im Tropfkörper und Belebungsbecken, Münchener Beitrage, Band 5, 11, 1958r.

[110] Kucharski J.: Złoża wieżowe w zastosowaniu do odfenolowania ścieków przemysłowych, GW i TS 35, 179, (1961).

[111] Kucharski J. i współpr.: Badania nad odfenolowaniem ścieków na złożach wieżowych, Przemysł Chemiczny 40, 656, (1961).

[112] Götze A., Richter J.: Erfahrungen und Ergebnisse beim Betrieb einer hochbelasteten Türmtropfkörperanlage zur Reinigung vorentphenolter Abwässer der BHT.- Verkohlung im Braunkohlenkombinat Lauchhammer, Freiberger Forschungshefte, A-170, 28, (1960).

[113] Richter H.; Friedrich R.: Die biologische Abwässerreinigungsanlage der Grösskokerei Lauchhammer, WWT 11, 152, (1961).

[114] Pettet A.E.H., Mills E.V.: Biological treatment of Cyanides with and without sewage, Jour. of Appl. Chem. (Brit.), 4, 434, (1954).

[115] Knie K.: Cyan im Wasser und Abwässer. Österreichische Wasserwirtschaft, 9, 162, (1957).

[116] Ware G.: Effect of temperature on the biological destruction of cyanide, Water and Waste Treatment J. 6, 537, (1958).

[117] Bucksteeg W.: Zur Frage des mikrobiellen Abbaues von Cyaniden in Abwässern. Schweiz. Z.Hydrol. 22, 407, (1960).

[118] Weinberger L.: Thesis Massachusetts of Technology, Cambridge Mass., 1949.

[119] Rogowskaja C.I., Biochimiczeskaja oczistka stocznych wod kalifolnoekstrakcjonnych zawodow - w zbiorze "Oczistka promyszlennych stocznych wod", Moskwa, 1957.

[120] Maksimowskij N.S.: Oczistka stocznych wod, Moskwa, 1961.

[121] Winogradowa E.: Metody opredielenija koncentracji wodorodnych jonow, Moskwa, 1956.

[122] Łurie J.J., Rybnikowa A.I.: Chimiczeskij analiz proizwodstwiennych stocznych wod, Moskwa, 1958.

[123] Bogatyriew O.: Opredielenije bichromatnym metodom chimiczeskowo potreblenija kisłoroda w zbiorze "Oczistka promyszlennych stocznych wod, Moskwa, 1960.

[124] Zdybiewska M.: Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu w ściekach, GW i TS 34, 254, (1960).

[125] Zbiorowe "Standart Methods for the Examination Water, Sewage and Industrial Wastes, wyd. 10, New York, 1955.

[126] "Metodyka oznaczania zawartości fenoli w wodzie i ściekach". Min.Gosp.Kom.-Inst.Gosp.Kom. Warszawa 1954.

[127] Borkowski B., Pasynkiewicz J.: Porównawcze badania nad oznaczaniem całkowitej zawartości fenoli w ściekach metodą bromometryczną, Koks, smoła, gaz, 5, 91, (1959).

[128] Oziganow I.N., Martynienko W.G.: Kolorimetriczeskoje opredielenije fenołow w koncentrirowannych fenolnych stocznych wodach koksochimiczeskich zawodow z pomoszcziju piramidona, Koks i chimija, Nr 2, 41, 1961.

[129] Miedwiediew W.M., Petropolskaja K.A.: Mnogoatomnyje fenoły wysokotemperaturnowo koksowanija, Koks i chimija, Nr 10, 33, 1962.

[130] Leibnitz E., Behrens U., Gabert A.: Die papierchromatographische Bestimmung von Monophenolen in Schwellwässern, WWT 8, 69, (1958).

[131] Leibnitz E., Behrens U., Ringpfeil M.: Die Papierchromatographische Trennung der im Schwellwasser vorkommenden Polyphenole, WWT 6, 205 (1956).

[132] Leibnitz E., Behrens U., Ringpfeil M.: Die qualitative papierchromatographische Bestimmung der im Schwellwasser vorkommenden Polyphenole..., WWT 6, 299, (1956).

[133] Leibnitz E., Behrens U., Ringpfeil W.: Die quantitative papierchromatographische Bestimmung der Polyphenole in Schwellwässern. WWT 7, 266, (1957).

[134] Epsztein A., Żakowski J.: Zastosowanie chromatografii bibułowej do oznaczania fenoli w wodach ściekowych, Chemia anal. 7, 635, (1962).

[135] Hais I.M., Macek K. a kolektiv.: Papirova chromatografie, Praha, 1959.

[136] Zbiorowe "Chromatografia", Warszawa, 1957.

[137] Cramer F.: Papierchromatographie, Weinheim, 1958.

[138] Epsztein A., Żakowski J.: Praktyczne sposoby zatężania fenoli w roztworach do celów chromatografii bibułowej, Chemia analityczna, 7, 683, (1962).

[139] Rieche A., Seeboth H.: Über die Entfernung von Phenolen und Amoniak aus Phenolsolvandünnwässern mittels Ausancherharzen. WWT 11, 342, (1961).

[140] Anderson R.E., Hansen R.D.: Sorption of Phenols on Ion Exchange Resins. Ind.Eng.Chem. 47, 71, (1955).

[141] Kunin R., Chasanow M.G., Garvey Mc.: Sorption of Phenols by Anion Exchange Resins, Ind.Eng.Chem. 48, 305, (1956).

[142] Nachod F.C., Schubert J.: Ion Exchange Technology, New York, 1956.

[143] Archangiełow M.N.: Sanitarno-gigieniczeskije Issledowanija, Moskwa, 1950.

[144] Kunin R.Mc., Garvey F.X.: Equilibrium and Column, Behavior of Exchange Resins. Ind.Eng.Chem. 41, 1265, (1949).

[145] Magda M., Chwaszcza R., Chmielowski J.: Zastosowanie silnie zasadowych anionitów w oznaczaniu małych stężeń fenoli w wodzie. GW i TS 36, 313, (1962).

[146] Grudzień J.: Aparat do wyczerpującej ekstrakcji wód fenolowych, Koks, smoła, gaz, 7, 117, (1962).

[147] Standart Methods for the Examination Water and Sewage, wyd. 9, New York, 1946.

[148] Just J., Hermanowicz W.: Fizyczne i chemiczne badania wody do picia i celów gospodarczych, Warszawa, 1955.

[149] Dożańska W.: Występowanie i oznaczanie cyjanków w ściekach, Roczniki PZH 8, 517, (1957).

[150] Horakova M.: Prispevek ke stanoveni kyanidu we fenolnych wodach - w zbiorze Analytika fenoli a fenolnych wod, Praha, 1959.

[151] Maděra V. a kolektiv: Prirucka pro analyzu wody, Praha, 1961.

[152] Liebmann H.: Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie, München, 1951.

[153] Hanuška L.: Biologicke metody skumania a hodnotenia wod. Bratislava, 1956.

[154] Putilina N.F.: Primienienije czistych kultur fenolrazruszajuszczich mikrobow dlja obesfenoliwanija stocznych wod koksochimiczeskich zawodow. Materiały archiwalne Inst.Kom.Hig. Kijów, 1951.

[155] Krasilnikow N.: Opredielitiel bakterij i aktinomycetow, Moskwa-Leningrad, 1949.

[156] Raper B.B., Thom Ch.: A manual of the Penicillia, Baltimore, 1949.

[157] Lempke A.: Ergebnisse der theoretischen und angewandten Mikrobiologie, Bd. 1. Kiel, 1943.

[158] Lodder J., Kreger van Rij N.J.: The Yeasts - a taxonomic Study, Amsterdam, 1952.

[159] Beyer H.J., Kirsten M.: Leistungen der Türmtropfkörpers bei der Reinigung phenolhaltiger Abwässer, Mitteilungen des Institutes für Wasserwirtschaft, 2 Mitt. Berlin, 1957.

[160] Kałabina M.M., Szneerson L.G.: Laboratoryjnyje opyty po biologiczeskoj dooczistkie stocznych wod ot termiczeskoj piererabotki słancew. - Konf. po oczistkie fenolnych stocznych wod, Moskwa, 1960.

[161] Meissner B.: Über den biologischen Abbau der Phenole, WWT 3, 470, (1953).

[162] Szuba J.: Technologia przerobu smoły węglowej (koksowniczej), Kraków-Gliwice, 1955.

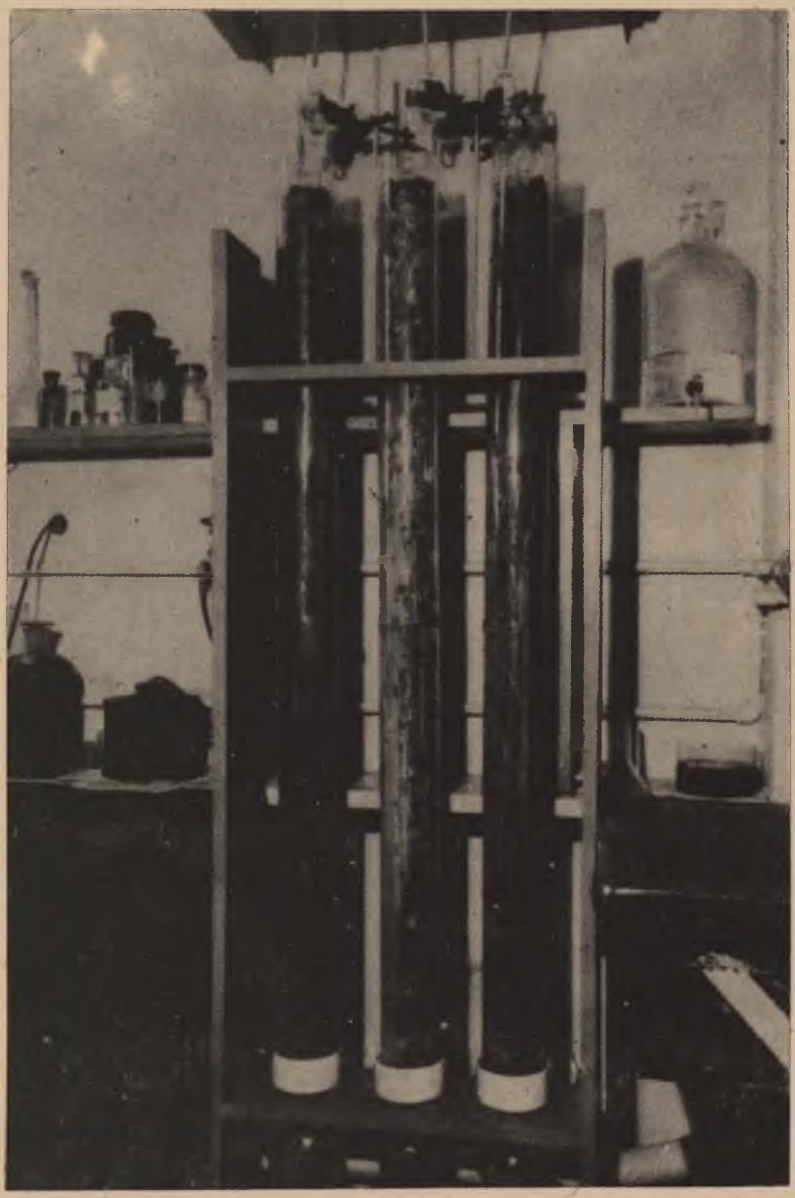
[163] Bazjakina N.A. i współprac.: Biologiczeskaja oczistka stocznych wod sodierżaszczich organiczeskije zagrjaznitieli - praca archiwalna WNBI Wodgeo, Nr 2984, Moskwa, 1948.

[164] Zdybiewska M., Bursztynowicz L.: Badania nad procesami mineralizacji zachodzącymi przy biologicznym oczyszczaniu ścieków fenolowych na złożach wieżowych, GW i TS 36, 304, (1962).

[165] Starmach K.: Biologia sanitarna, Kraków, 1960.

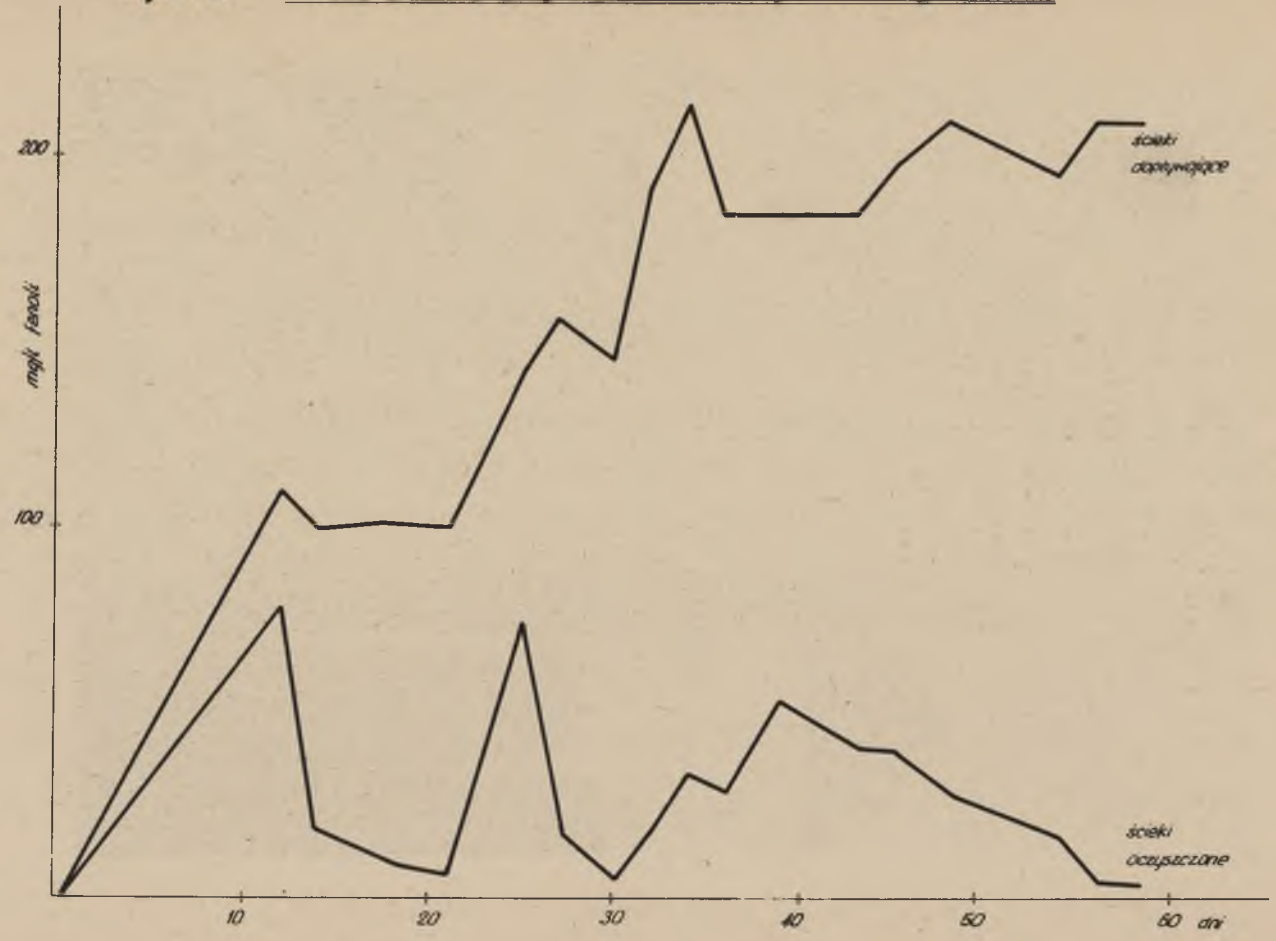
[166] Zdybiewska M.: Badania porównawcze nad ilościowym oznaczaniem drobnoustrojów w ściekach, GW i TS 36, 242, (1962).

[167] Karaskiewicz J., Margiel E.: Mikroflora południowej Wisły i jej dopływów, GW i TS 32, 491, (1958).

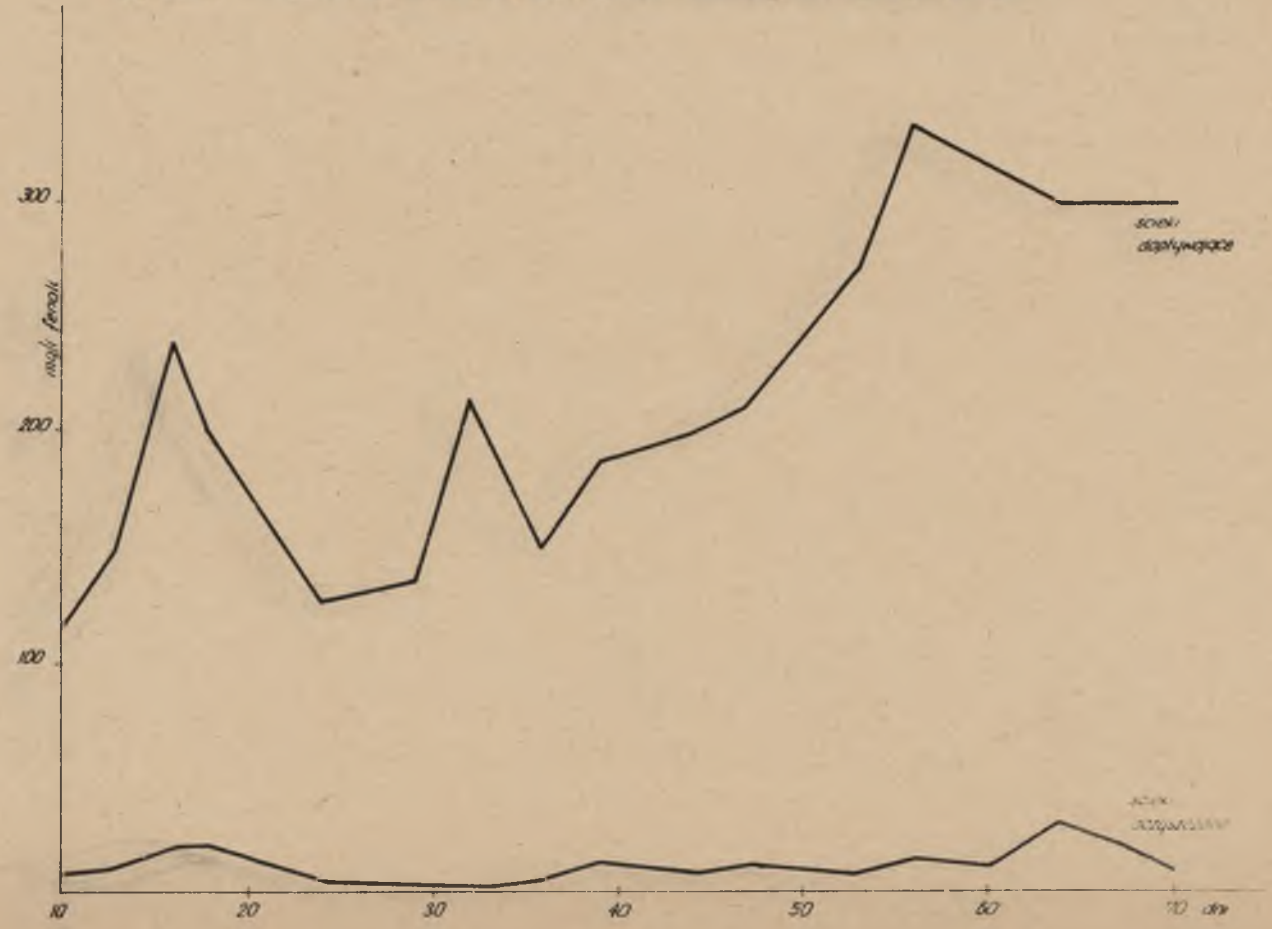


Modele laboratoryjnych złóż wieżowych

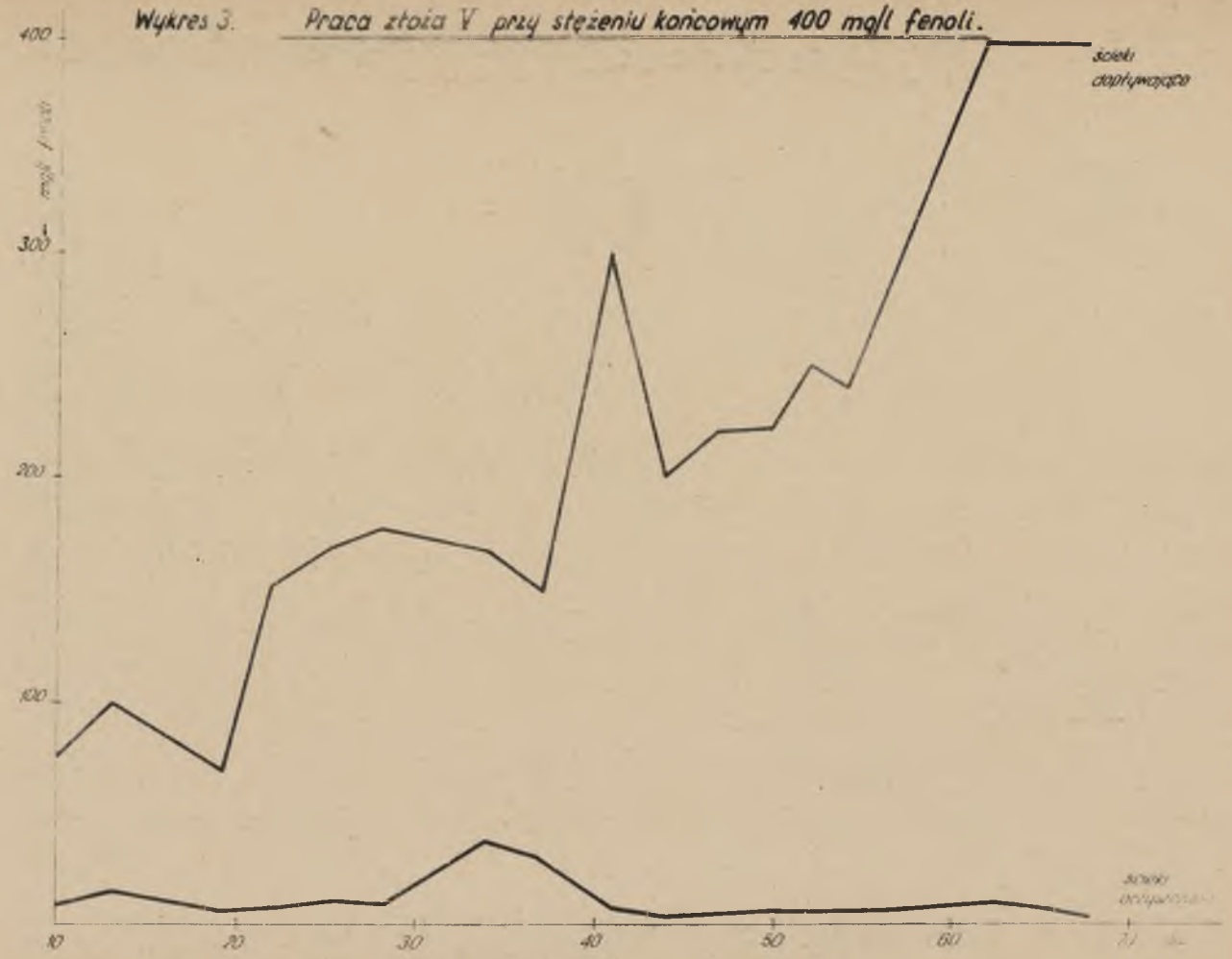
Wykres 1. Praca złoża I przy stężeniu końcowym 200 mg/l fenoli



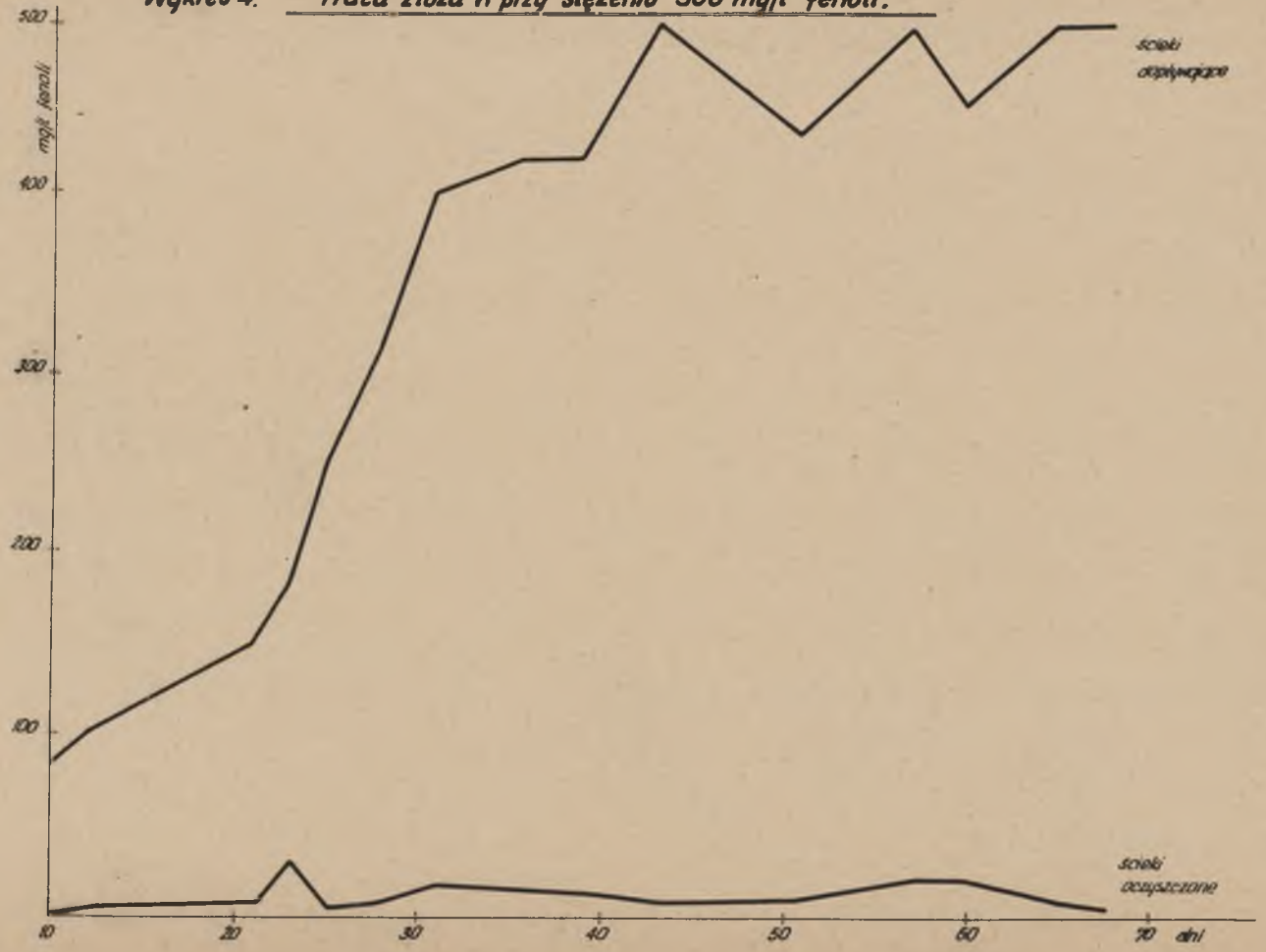
Wykres 2. Praca złoża III przy stężeniu końcowym 300 mg/l fenoli.



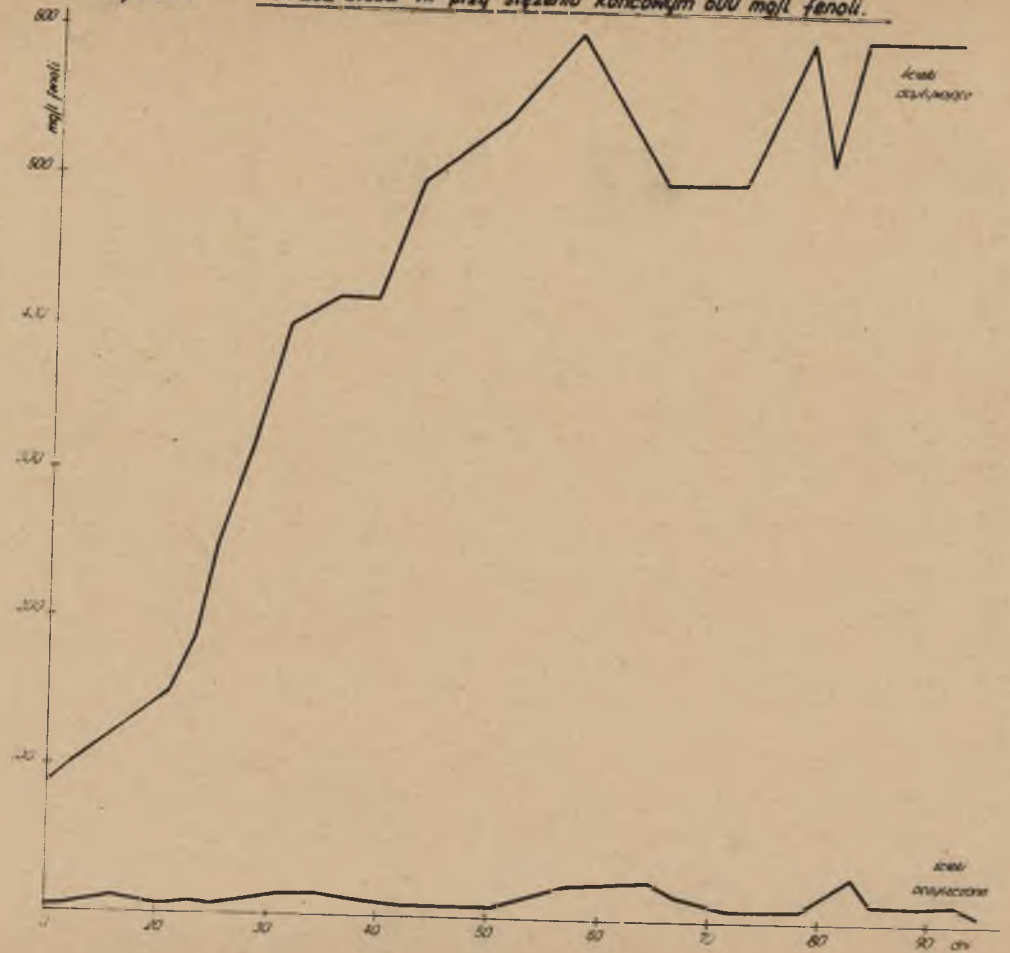
Wykres 3. Praca złoża V przy stężeniu końcowym 400 mg/l fenoli.



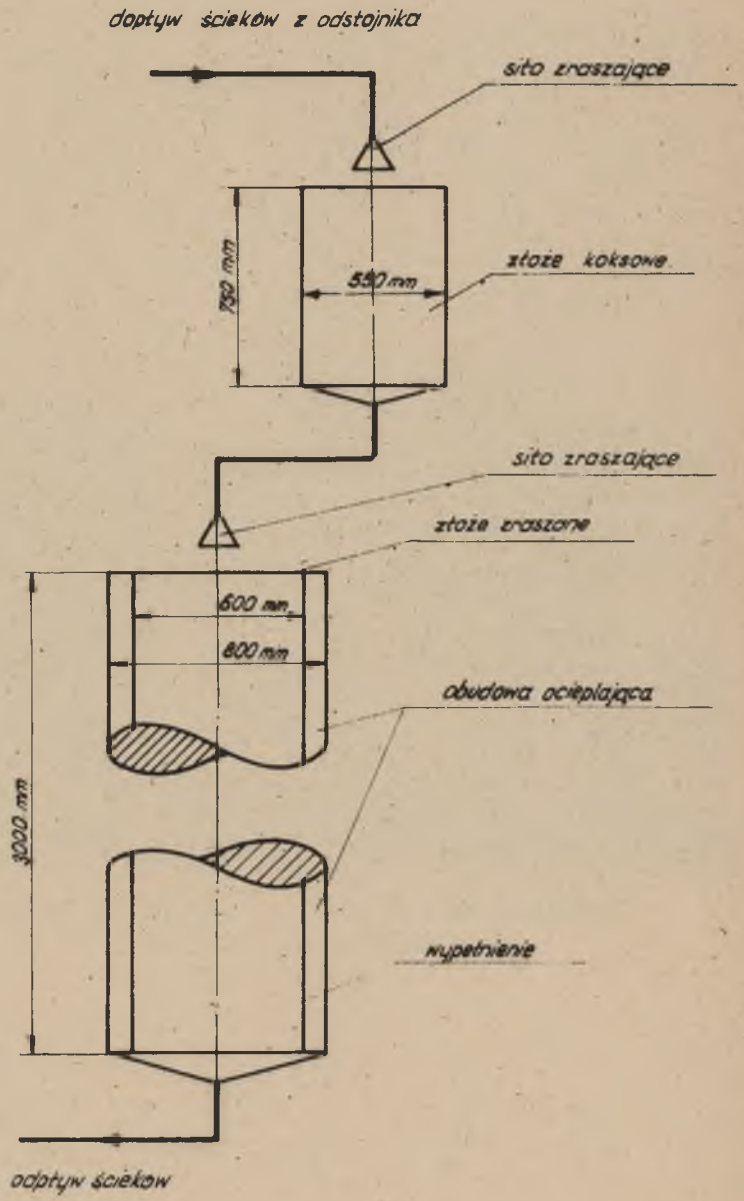
Wykres 4. Praca złoża VI przy stężeniu 500 mg/l fenoli.



Wykres 5. Praca złoża VII przy stężeniu końcowym 600 mg/l fenoli.

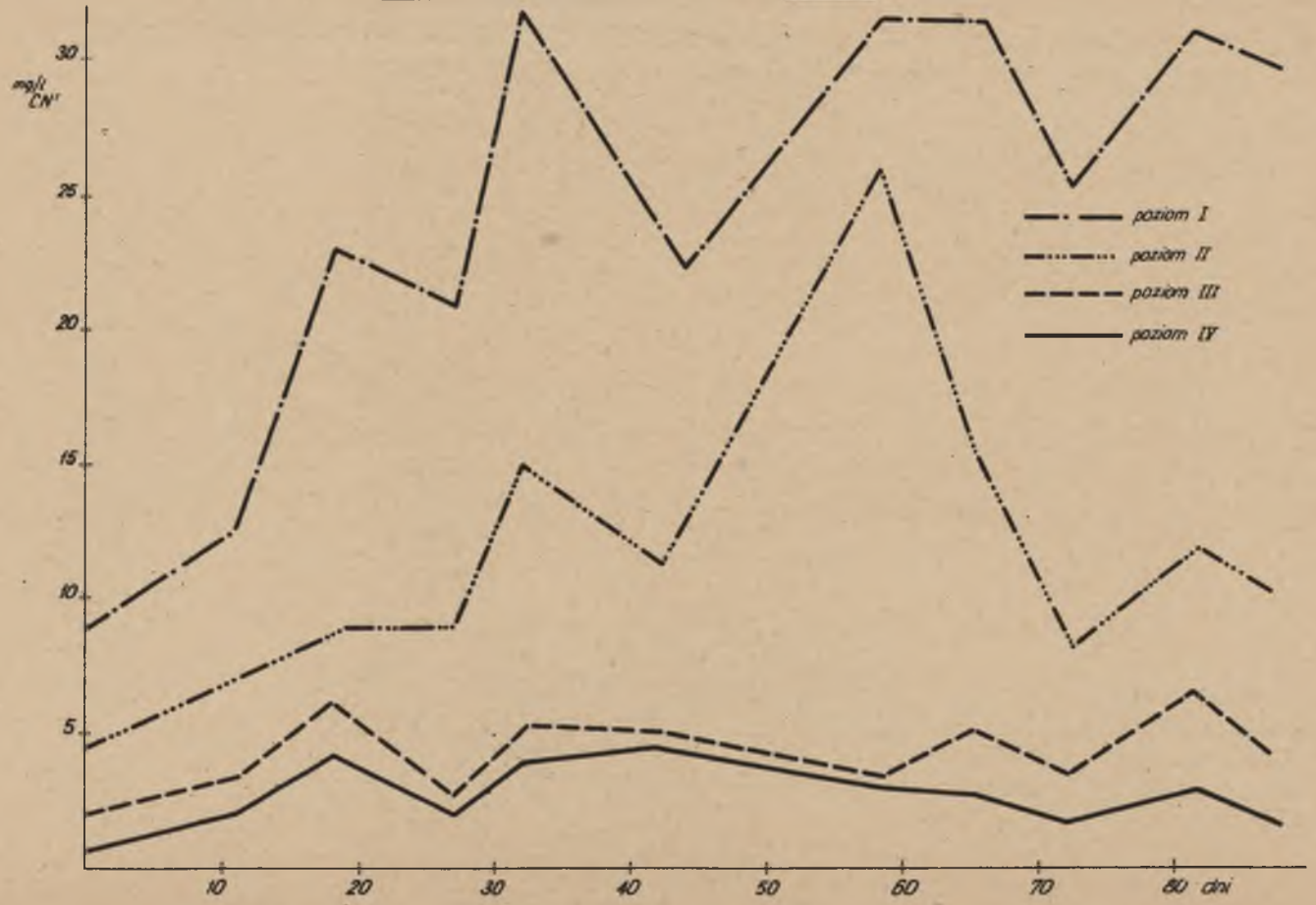


Schemat złoża zraszanego i koksowego w zakładach Koksochemicznych „X"

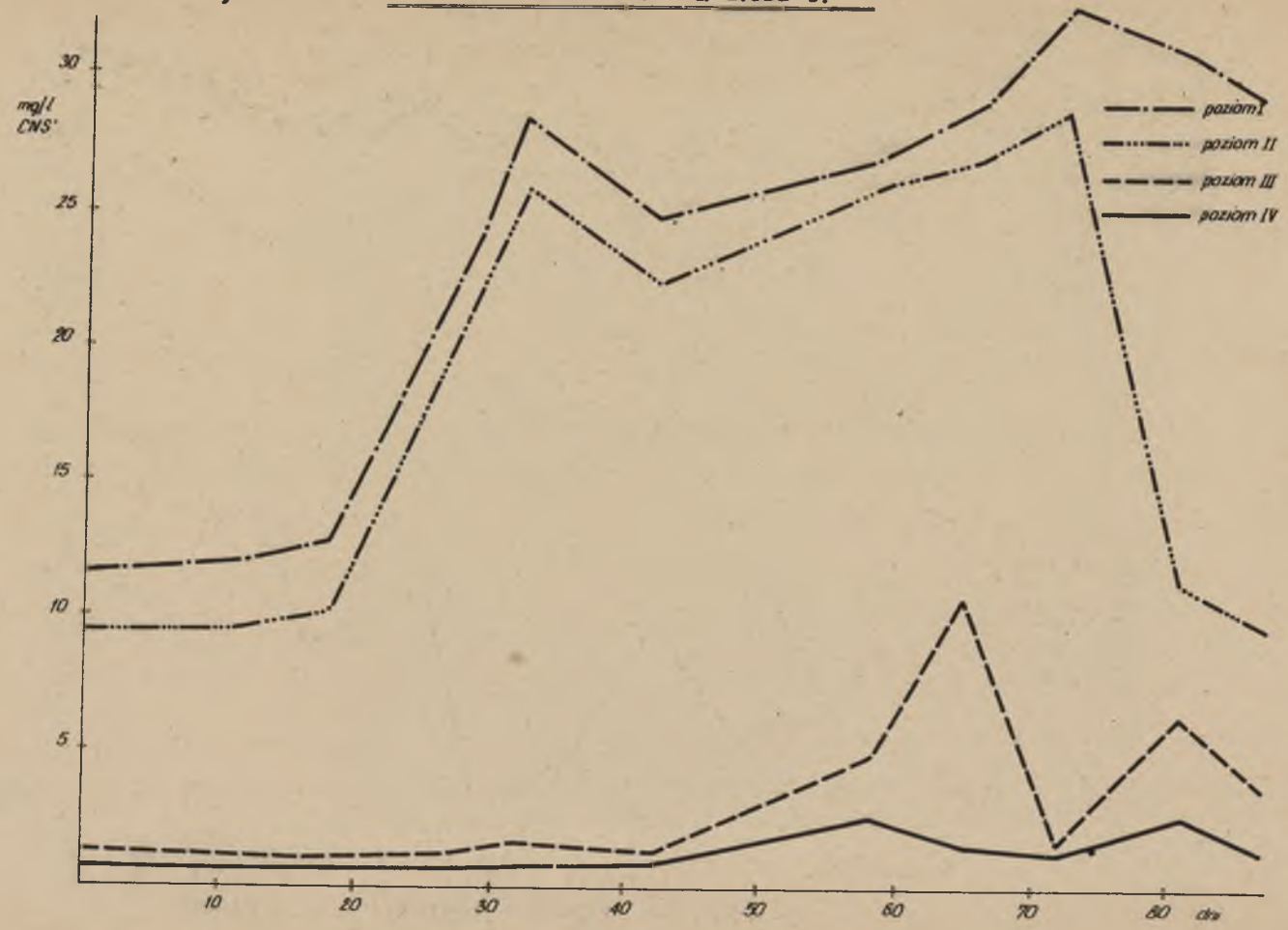


Doświadczalne złoże zraszane w Zakładach Koksochemicznych "X"

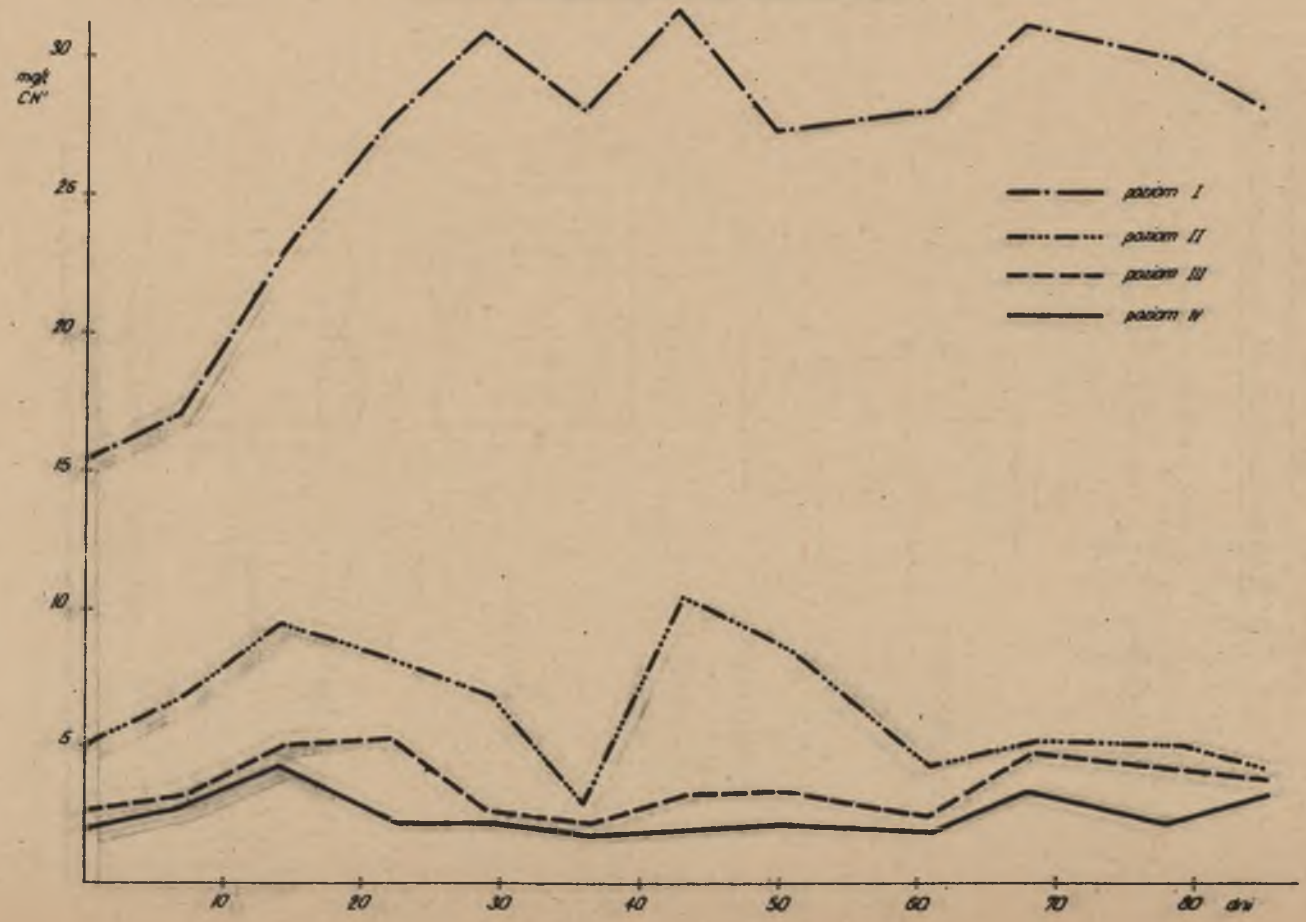
Wykres 6. Rozkład cyjanków na złożu I.



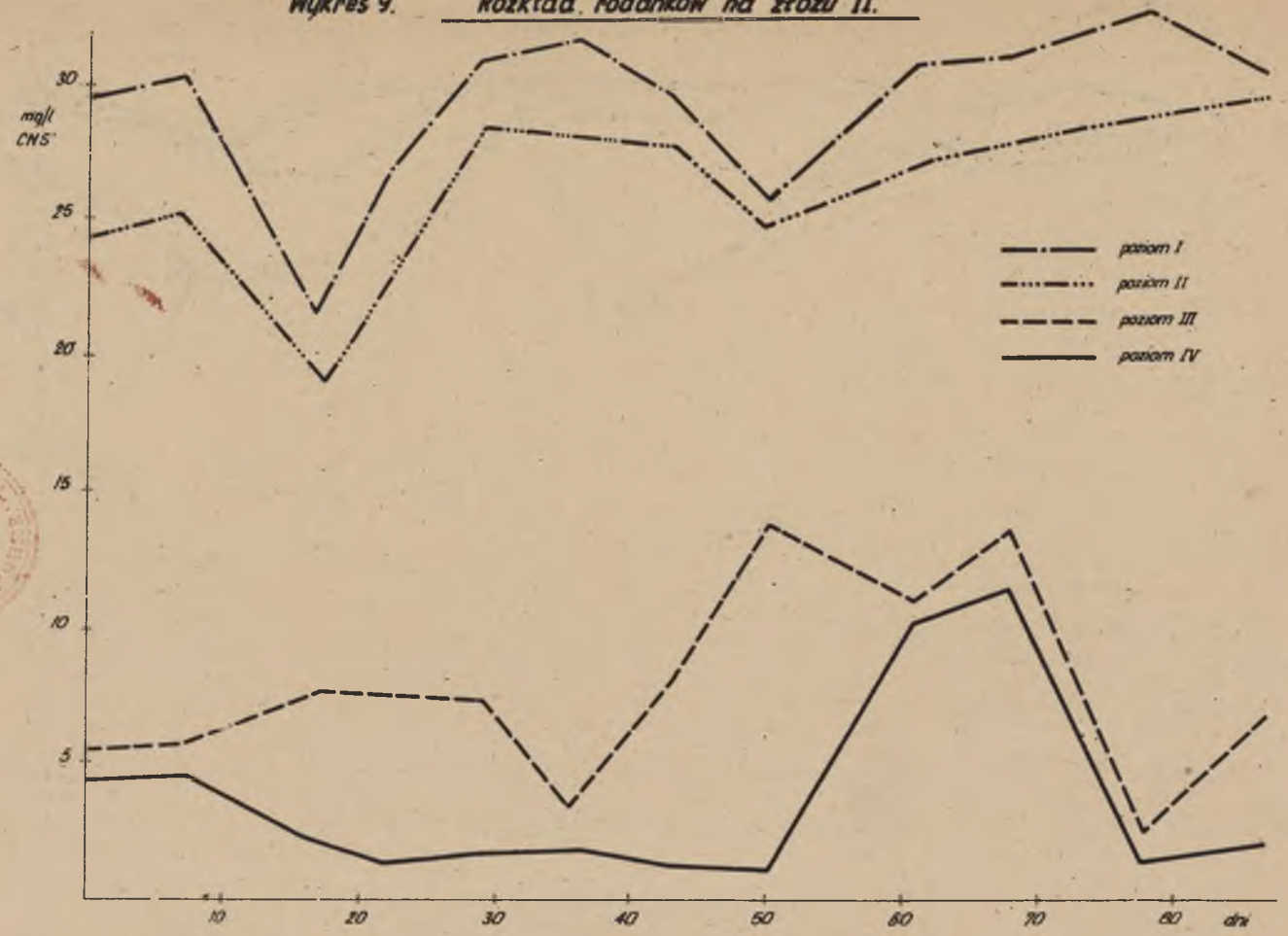
Wykres 7. Rozkład rodanków na złożu I.



Wykres 8. Rozkład cyjanków na złożu II.



Wykres 9. Rozkład rodanków na złożu II.



ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ukazują się w następujących seriach:

A. AUTOMATYKA
B. BUDOWNICTWO
Ch. CHEMIA
E. ELEKTRYKA
En. ENERGETYKA
G. GÓRNICTWO
IS. INŻYNIERIA SANITARNA
MF. MATEMATYKA-FIZYKA
M. MECHANIKA
NS. NAUKI SPOŁECZNE

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty serii Ch:

Chemia z. 1, 1954 r., s. 87, zł 13,—
Chemia z. 2, 1957 r., s. 140, zł 29,25
Chemia z. 3, 1959 r., s. 110, zł 24,20
Chemia z. 4, 1961 r., s. 30, zł 2,80
Chemia z. 5, 1961 r., s. 165, zł 34,—
Chemia z. 6, 1961 r., s. 33, zł 3,15
Chemia z. 7, 1961 r., s. 62, zł 10,—
Chemia z. 8, 1961 r., s. 58, zł 6,30
Chemia z. 9, 1962 r., s. 119, zł 9,—
Chemia z. 10, 1962 r., s. 58, zł 5,80
Chemia z. 11, 1962 r., s. 110, zł 8,40
Chemia z. 12, 1962 r., s. 148, zł 11,50
Chemia z. 13, 1963 r., s. 82, zł 4,70
Chemia z. 14, 1963 r., s. 73, zł 5,—
Chemia z. 15, 1963 r., s. 81, zł 4,40
Chemia z. 16, 1963 r., s. 92, zł 5,30
Chemia z. 17, 1963 r., s. 119, zł 7,50

P.3345/63/18

Cena zł 7.65