

Usuwanie farmaceutyków ze ścieków – obecny stan wiedzy a skuteczność technologii ozonowania stosowanej w Jaworznie

Removal of pharmaceuticals from wastewater – current state of knowledge versus the effectiveness of ozonation technology applied in Jaworzno

TOMASZ BERGEL, ROBERT MUSZAŃSKI, MICHAŁ KOSINIAK

DOI 10.36119/15.2025.12.17

Farmaceutyki obecne w ściekach stanowią istotne zagrożenie dla środowiska wodnego, ponieważ mogą wpływać negatywnie na organizmy, prowadząc do zaburzeń hormonalnych, odpornościowych czy rozrodczych. Tradycyjne metody oczyszczania ścieków nie są skuteczne w usuwaniu tych zanieczyszczeń, dlatego konieczne jest wprowadzenie dodatkowych rozwiązań. Nowa Dyrektywa Unii Europejskiej zaleca wdrożenie czwartego stopnia oczyszczania ścieków, który pozwoli na znacznie skuteczniejsze usuwanie pozostałości farmaceutyków. Może także odegrać kluczową rolę w ochronie środowiska wodnego oraz zdrowia ludzi, poprzez ograniczenie wprowadzania szkodliwych związków do ekosystemów. Wśród proponowanych technologii znajdują się procesy, takie jak ozonowanie oraz filtracja z użyciem węgla aktywnego. Metody te nie tylko redukują stężenia farmaceutyków w wodzie, ale również – przy prawidłowym prowadzeniu procesu – wpływają na obniżenie ogólnej toksyczności ścieków. Wyniki badań prowadzonych w Polsce nad skutecznością tych rozwiązań potwierdzają konieczność i efektywność wprowadzenia zaawansowanych technologii oczyszczania. W pracy przedstawiono wyniki badań prowadzonych z wykorzystaniem przewoźnej, a następnie kontenerowej stacji pilotowej wykorzystującej nowatorski system ozonowania, w oczyszczalni ścieków Jaworzno-Dąb w woj. śląskim. Analiza sprawności usuwania farmaceutyków, takich jak diklofenak, sulfametaksazol oraz karbamazepina ze ścieków oczyszczonych i uzyskane efekty na średnim poziomie odpowiednio 96,4, 92,6 oraz 96,3%, jak również niższe dawki ozonu w przeliczeniu na OWO niż w przypadku technologii stosowanych za granicą, rekomendują stosowanie technologii wykorzystanej w Jaworznie do implementowania jej w pełnoskalowych oczyszczalniach ścieków w Polsce.

Słowa kluczowe: farmaceutyki, oczyszczanie ścieków, toksyczność ścieków, ozonowanie, węgiel aktywny

Pharmaceuticals present in wastewater pose a significant threat to the aquatic environment, as they can adversely affect organisms, leading to hormonal, immune and reproductive disorders. Traditional wastewater treatment methods are not effective in removing these pollutants, so additional solutions are needed. The new European Union Directive recommends the implementation of a fourth stage of wastewater treatment, which will allow for much more effective removal of pharmaceutical residues. It can also play a key role in protecting the aquatic environment and human health by reducing the introduction of harmful compounds into ecosystems. The proposed technologies include processes such as ozonation and filtration using activated carbon. These methods not only reduce the concentration of pharmaceuticals in water, but also, when the process is carried out correctly, reduce the overall toxicity of the wastewater. The results of research conducted in Poland on the effectiveness of these solutions confirm the necessity and effectiveness of introducing advanced treatment technologies. The paper presents the results of research conducted using a mobile station and then a container pilot station utilising an innovative ozonation system at the Jaworzno-Dąb sewage treatment plant in the Silesian Province. The analysis of the efficiency of removing pharmaceuticals such as diclofenac, sulfamethoxazole and carbamazepine from treated wastewater and the results obtained at an average level of 96.4, 92.6 and 96.3%, respectively, as well as lower ozone doses in terms of TOC than in the case of technologies used abroad, recommend the use of the technology used in Jaworzno for implementation in full-scale wastewater treatment plants in Poland.

Keywords: pharmaceuticals, wastewater treatment, wastewater toxicity, ozonation, activated carbon

Wprowadzenie

Farmaceutykami nazywane są substancje aktywne biologicznie, stosowane w medycynie i weterynarii. Do tej grupy należą tysiące związków chemicznych o specyficznych właściwościach biologicznych i fizykochemicz-

nych [1] oraz złożonej budowie chemicznej. Ich cechy powodują, iż związki te są trudne do wykrycia, a następnie usunięcia ze środowiska [2]. Głównymi źródłami przedostawiania się tych substancji do środowiska są ścieki komunalne, przemysłowe oraz rolnicze, jak i odcieki ze składowisk odpadów [3]. Stoso-

wane obecnie metody oczyszczania nie zapewniają wysokiej efektywności usuwania farmaceutyków ze ścieków.

Zarówno w Polsce, jak i na świecie obserwuje się wzrost konsumpcji leków. Badania rynku aptecznego w Polsce wskazują, że w okresie pomiędzy rokiem 2021 a marcem

dr hab. inż. Tomasz Bergel, prof. URK: tomasz.bergel@urk.edu.pl <https://orcid.org/0000-0003-0475-112X>, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie

dr inż. Robert Muszański: r.muszanski@wofil.pl, mgr inż. Michał Kosiniak: m.kosiniak@wofil.pl – Wofil Robert Muszański

2023 nastąpił 8% wzrost sprzedaży leków refundowanych, 22% wzrost sprzedaży produktów dostępnych bez recepty oraz 23% wzrost sprzedaży leków nier refundowanych [4]. Wzrost konsumpcji leków przekłada się następnie na stopniowy wzrost stężeń wykrywanych farmaceutyków w ściekach. Długotrwały efekt narażenia organizmów nawet na niewielkie ilości tych substancji, może wywoływać niekorzystne zmiany w komórkach mikroorganizmów, zwierząt oraz człowieka [1]. Dodatkowo, zwiększone spożycie farmaceutyków oraz występowanie określonych substancji w środowisku naturalnym, może potęgować problem lekooporności bakterii. Z tego powodu konieczne staje się wprowadzanie nowych, zaawansowanych metod oczyszczania, które zapewnią wysokie efekty usuwania tych związków.

W roku 2024 przedstawiony został projekt rewizji dyrektywy oznaczonej numerem 91/271/EWG, dotyczącej oczyszczania ścieków komunalnych, która potocznie nazywana jest dyrektywą ściekową. Został on opublikowany przez Komisję Europejską, a następnie prowadzone były konsultacje w formie dialogu z Parlamentem Europejskim oraz Radą Unii Europejskiej [5]. Nowelizacja europejskiej dyrektywy ściekowej wprowadziła konieczność implementacji czwartego stopnia oczyszczania ścieków, który będzie miał na celu usuwanie określonych mikrozanieczyszczeń, do których należą m. in. farmaceutyki. Zgodnie z zapowiedziami, nowelizacja europejskiej dyrektywy ściekowej wprowadzi konieczność wdrożenia do 31 grudnia 2033 r. czwartego stopnia oczyszczania ścieków dla 20% aglomeracji powyżej 150 000 RLM, natomiast do końca 2045 r. dla wszystkich pozostałych. Dodatkowo, obowiązkiem tym zostaną objęte wszystkie oczyszczalnie ścieków, w których analiza ryzyka wykaże zagrożenie jakości wód odbiornika [5]. Projekt dyrektywy przewiduje ograniczenie zakresu analiz farmaceutyków do 12 związków. Jednak na podstawie wyników badań [6] można mieć wątpliwość, czy proponowany zakres jest wystarczający dla skutecznej ochrony środowiska wodnego. Przeprowadzone badania dowiodły bowiem, że oprócz proponowanych farmaceutyków, w ściekach obecne były również inne związki, jak np. pochodne benzodiazepiny, leki antydepresyjne, hormony, β -blokery, leki przeciw Pasożytnicze i przeciwgrzybicze w równie wysokich, jak w przypadku farmaceutyków stężeniach.

Usuwanie farmaceutyków w Europie Zachodniej

Obecnie krajem o największym zaawansowaniu prac nad wprowadzaniem

nowoczesnych metod oczyszczania ścieków w celu redukcji stężeń farmaceutyków jest Szwajcaria. Jest to jedyny kraj z regulacjami prawnymi uchwalonymi w tym zakresie. Wdrożenie czwartego stopnia oczyszczania ścieków w Unii Europejskiej oparte będzie na przepisach funkcjonujących w tym kraju od kilku lat. W celu zapewnienia skuteczności stosowanych metod oczyszczania, wyszczególniono 12 substancji wskaźnikowych z grupy farmaceutyków, których uśredniona dla wszystkich substancji skuteczność usuwania musi wynosić co najmniej 80%. W grupie tej znajduje się m.in. diklofenak oraz karbamazepina, które są w niewielkim stopniu eliminowane w konwencjonalnych procesach oczyszczania ścieków, z uwagi na ich niską biodegradowalność [7]. Dodatkowo, w krajach takich jak Niemcy czy Francja, pomimo braku odpowiednich przepisów, są już wdrożenia systemów mających na celu eliminację farmaceutyków w pełnej skali w funkcjonujących oczyszczalniach ścieków.

Jak podaje Schachtler [8], w Szwajcarii do roku 2023 funkcjonowało 9 oczyszczalni ścieków z wdrożonym ozonowaniem, które łącznie obsługiwały ok. 750 tys. mieszkańców, a w budowie oraz procesie projektowania było kolejne 13, które docelowo obsługiwać będą ok. 850 tys. osób. W przypadku instalacji wykorzystujących węgiel aktywny istnieją różne warianty, które różnią się między sobą rodzajem węgla (pylisty lub granulowany) oraz miejscem i sposobem jego wykorzystania. Do 2023 r. zrealizowano w Szwajcarii łącznie 12 takich oczyszczalni, a planowanych jest kolejne 30. łącznie będą one obsługiwać ok. 2,1 mln osób [9]. W Niemczech istnieje bardzo duże zróżnicowanie pomiędzy poszczególnymi landami w podejściu do wdrożenia czwartego stopnia oczyszczania. Są takie landy, w których nie ma żadnej instalacji lub jest tylko jedna, np. Hesja, z jedną oczyszczalnią opartą na kombinacji ozonowania i pylistego węgla aktywnego.

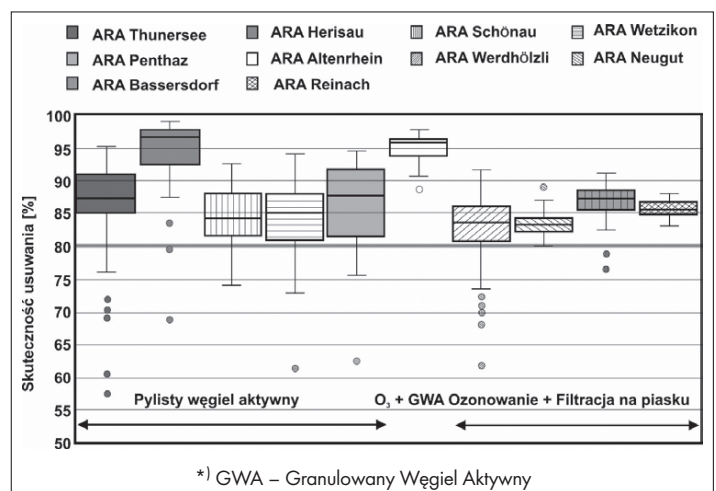
Z drugiej strony są landy jak np. Badenia-Wirtembergia, na terenie której działa aż 30 instalacji, a planowanych jest kolejne 27 obiektów do usuwania mikrozanieczyszczeń ze ścieków, czy Nadrenia Północna-Westfalia, gdzie działa 20 instalacji i planowanych jest kolejne 11 [10].

Technologie wykorzystywane do usuwania farmaceutyków ze ścieków

Głównymi metodami stosowanymi do eliminacji farmaceutyków ze ścieków są: ozonowanie połączone z filtracją na złożu piaszkowym lub na granulowanym węglu aktywnym, stosowanie samych filtrów z granulowanym węglu aktywnym czy dozowanie pylistego węgla aktywnego w połączeniu z procesami separacji, filtracji lub sedymentacji. Rodzaj stosowanej technologii jest uwarunkowany takimi czynnikami, jak: rodzaj odbiornika ścieków oczyszczonych, właściwości fizykochemiczne oczyszczanych ścieków oraz wyniki testów ich toksyczności. Dodatkowymi czynnikami wpływającymi na dobór procesu są m. in.: wielkość oczyszczalni ścieków, rodzaj aktualnie wykorzystywanych technologii do oczyszczania ścieków czy ilość dostępnego miejsca na nowe urządzenia.

Dla przykładu, na rycinie 1 przedstawiono rezultaty usuwania wspomnianych dwunastu farmaceutyków w wybranych 10 oczyszczalniach ścieków w Szwajcarii, różniących się między sobą stosowaną technologią oraz wielkością. Wszystkie oczyszczalnie osiągnęły stawiane przed nimi wymagania jakościowe. Zauważono, że kombinacja technologii ozonowania i filtracji na granulowanym węglu aktywnym miała po uśrednieniu najwyższe wyniki skuteczności usuwania farmaceutyków. Ozonowanie połączone z filtracją na piasku osiągało niewiele niższą skuteczność pracy, jednakże cele jakościowe zostały zrealizowane. Dodatkowo, odchylenie od mediany wyników

Ryc. 1. Skuteczność usuwania farmaceutyków w wybranych obiektach w Szwajcarii [11]
Fig. 1. Pharmaceutical removal efficiency at selected facilities in Switzerland [11]



*1) GWA – Granulowany Węgiel Aktywny

było stosunkowo niewielkie, co wskazuje na stabilną pracę takich układów w czasie. Instalacje wykorzystujące pylisty węgiel aktywny również osiągały średnią skuteczność działania na wymaganym poziomie. Była ona zbliżona do efektywności ozonowania połączonego z filtrem piaskowym lub tak jak w przypadku oczyszczalni w Herisau, efektywność była niemalże taka jak w przypadku kombinacji ozonu z granulowanym węglem aktywnym. Jednakże w przypadku każdego obiektu występowały sytuacje, w których efektywność usuwania farmaceutyków była mniejsza od 80%. Odchylenia od mediany były znacznie większe niż w przypadku kombinacji ozon + filtr piaskowy, co wskazuje na mniejszą stabilność prowadzenia procesu. Było to spowodowane zmianami jakości ścieków i trudnościami w kontroli procesu dozowania pylistego węgla aktywnego, przy jednoczesnym dążeniu do optymalizacji ilości dozowanego węgla.

Podczas stosowania pylistego węgla aktywnego rozpoczęto także badania nad dodatkowym czynnikiem wpływającym na skuteczność pracy, który związany jest z mechanizmem usuwania farmaceutyków przy wykorzystaniu tej technologii. Z uwagi na właściwości adsorpcyjne, węgiel aktywny wiąże farmaceutyki na swojej powierzchni.

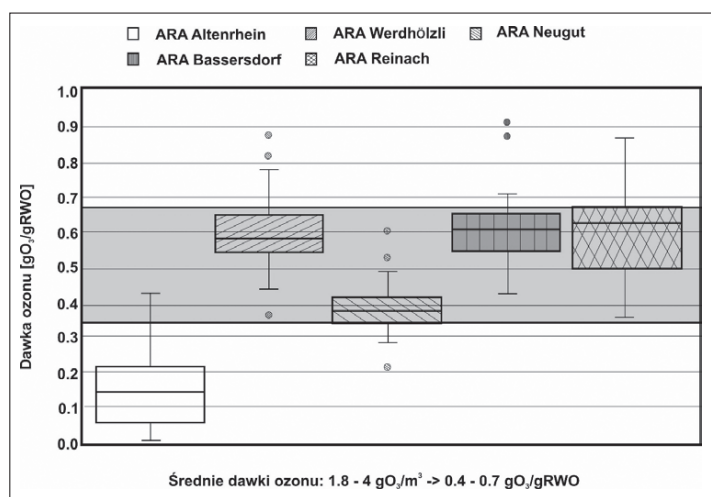
W badaniach wykazano, że około 95% dozowanego węgla pylistego jest separowane od wody w kolejnych procesach, natomiast 5% pozostaje w ściekach. Zatem określona część zaadsorbowanych na powierzchni węgla farmaceutyków, przedostaje się razem z nim do odbiornika, zamiast do części osadowej oczyszczalni [12]. Stąd w oczyszczalni, która wykazywała 95% skuteczność usuwania hydrochlorotiazidu, ostateczna skuteczność po uwzględnieniu powyższego zjawiska wyniosła około 92,5% [12]. Z uwagi na fakt, że ustawa wymaga efektywności usuwania farmaceutyków na poziomie 80% wydaje się zasadne, że w przypadku stosowania procesu z wykorzystaniem pylistego węgla aktywnego, operatorzy powinni starać się osiągnąć skuteczności na poziomie o kilka procent wyższym, który zapewni spełnienie stawianych wymagań.

Kolejnym aspektem wskazywanym przez eksploatatorów oczyszczalni wykorzystujących pylisty węgiel aktywny, były różnice w jakości dostarczanego węgla w przypadku zmiany dostawców. Za każdym razem konieczna była rekonfiguracja wypracowanych wcześniej metod dozowania celem dostosowania ich do nowych warunków pracy. Ilość dozowanego węgla aktywnego różniła się pomiędzy ww. oczyszczalniami. Obiekt w Herisau stosował najwyższe dawki z zakresu dochodzącego do 4,0 g AC/g RWO,

podczas gdy średnie zużycie w innych oczyszczalniach mieściło się w zakresie 1,3-3,0 g AC/g RWO [11]. Jest to prawdopodobnie jeden z czynników, który wpływał na najwyższą w tej oczyszczalni skuteczność usuwania farmaceutyków spośród wszystkich stosujących pylisty węgiel aktywny. Należy jednak pamiętać, że wraz ze zwiększeniem ilości dozowanego węgla pylistego, zwiększają się koszty eksploatacyjne oczyszczalni ścieków, potęgowane kosztami utylizacji większej ilości osadu. Z tego powodu konieczna jest optymalizacja czwartego stopnia oczyszczania z uwzględnieniem wszystkich czynników wpływających na skuteczność pracy oraz koszty eksploatacyjne.

Na rycinie 2 przedstawiono wielkość dawek ozonu w obiektach stosujących technologię ozonowania do usuwania farmaceutyków ze ścieków.

Ryc. 2. Wielkość dawek ozonu w wybranych oczyszczalniach ścieków w Szwajcarii [11]
Fig. 2. Magnitude of ozone doses at selected wastewater treatment plants in Switzerland [11]



Stosowane dawki ozonu różniły się między poszczególnymi oczyszczalniami, głównie z uwagi na zróżnicowaną jakość ścieków. Wraz ze wzrostem ChZT w ściekach oraz stężeniem azotanów, zużycie ozonu automatycznie wzrastało, niezależnie od stężenia farmaceutyków. Najniższe dawki były stosowane w oczyszczalni, w której czwarty stopień oparty był na dwóch technologiach – ozonowaniu i filtracji na granulowanym węglu aktywnym. Uśrednione dawki ozonu były w zakresie 0,4-0,7 gO₃/RWO [11].

Dobranie optymalnej dawki ozonu ma bardzo duży wpływ nie tylko na skuteczność procesów usuwania farmaceutyków, ale także na kontrolę procesów powstawania ubocznych produktów ozonowania, a ostatecznie na energochłonność procesu. Z uwagi na to, iż proces ozonowania nie jest zależny od zewnętrznych dostaw półproduktów (co występuje w procesie dozowania pylistego węgla aktywnego), jest on często uważany za bardziej niezawodny. Potwierdzeniem tego faktu był okres pandemii COVID-19, podczas którego ograniczenia z nią

związane spowodowały duże problemy z dostępnością węgla aktywnego.

Toksyczność ścieków

Ważnym czynnikiem, który powinien być uwzględniany przy planowaniu czwartego stopnia oczyszczania jest toksyczność ścieków. W badaniach prowadzonych w Szwajcarii, w wielu oczyszczalniach toksyczność była wykazywana w ściekach surowych. Po procesie ozonowania znaczna liczba próbek wykazywała mniejszą toksyczność, natomiast po następującej po ozonowaniu filtracji niemalże w każdej z tych próbek toksyczność nie wystąpiła. Tylko w jednej oczyszczalni w Szwajcarii, ścieki wykazywały toksyczność po całym procesie oczyszczania, jednakże w dalszym ciągu była ona mniejsza niż w przypadku tych samych ścieków przed procesem oczyszczania. Dlatego

w przypadku stosowania procesu ozonowania do usuwania mikrozanieczyszczeń, celem jak najlepszej jakości oczyszczonych ścieków, bardzo ważny jest etap filtracji występujący po procesie utleniania, niezależnie od tego, czy wykorzystywane do tego są filtry piaskowe czy z granulowanego węgla aktywnego [13].

Usuwanie farmaceutyków w Oczyszczalni Ścieków Jaworzno-Dąb

Stacja pilotowa

Pierwszą oczyszczalnią ścieków w Polsce, w której w skali technicznej prowadzone były badania nad usuwaniem farmaceutyków ze ścieków była oczyszczalnia Jaworzno-Dąb, zlokalizowana w województwie śląskim. Jest to oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna pracująca w układzie Bardenpho. Charakteryzuje się dopływem średnim dobowym na poziomie 25 000 m³/d oraz obciążeniem wyrażonym wartością RLM na poziomie 125 000. Pierwsze prace

dotyczące wdrożenia czwartego stopnia oczyszczania były zrealizowane w 2018 roku. Wykonano w tym celu badania z wykorzystaniem przełożonej stacji pilotowej opartej na technologii ozonowania, dla przepływu ścieków oczyszczonych wynoszącego 1 m³/h. W przeprowadzonych badaniach uwzględniono wpływ takich czynników, jak: temperatura ścieków, ChZT_{Cr}, BZT₅, stężenie azotynów oraz OWO w ściekach. Dodatkowo, kontroli poddano proces ozonowania pod względem powstawania bromianów. Badania wykazały bardzo wysoką skuteczność usuwania diklofenaku [14], co było początkiem do kontynuacji prac nad opracowaniem polskiej technologii usuwania farmaceutyków ze ścieków oczyszczonych.

Kolejnym etapem prac była realizacja kontenerowej stacji pilotowej usuwania farmaceutyków ze ścieków w skali utamkowo-technicznej, wykorzystującej system ozonowania, który umożliwiał pracę przy zmierzonych przepływach ścieków w zakresie 2-5 m³/h. W tym przypadku technologia wykorzystująca ozon różniła się od spotykanych w innych krajach tym, że uwzględniała proces kondycjonowania ścieków poprzez zastosowanie powietrza zjonizowanego, produkowanego z desorbującego ozonu w kolumnach kontaktowych. Umożliwiała to wstępną destabilizację układów koloidalnych [15] oraz wstępne utlenienie związków łatwo utleniających, które następnie były zatrzymywane na filtrze. Ponowne wykorzystanie desorbującego ozonu wspomaga ozonowanie właściwe, umożliwiając optymalizację dawki dozowanego ozonu do ścieków oraz jest zgodne z ideą gospodarki obiegu zamkniętego, w związku z jednoczesnym ograniczeniem energochłonności procesu ozonowania. Na podstawie wieloletnich badań i doświadczeń we wdrażaniu ozonowania w technologii wody i ścieków

należy stwierdzić, iż ograniczenie ilości ozonu wykorzystywanego w procesie, ogranicza możliwość powstawania potencjalnych związków szkodliwych lub toksycznych. Z uwagi na silny związek między ilością materii organicznej a skutecznością usuwania farmaceutyków, procesy te pozwalają też na wstępne usunięcie części OWO przed głównym procesem ozonowania [15].

W układzie technologicznym stacji wydzielono trzy stopnie, na których są usuwane farmaceutyki ze ścieków (ryc. 3.). Pierwszy z nich, nazywany także modułem kondycjonowania ścieków przed procesem ozonowania to ten, w którym utlenianie prowadzone jest przy wykorzystaniu recykulowanego ozonu, a następnie utlenione związki są zatrzymywane na złożu piaskowym. W drugim stopniu redukcja farmaceutyków prowadzona jest w wielostopniowych kolumnach kontaktowych ozonowania przy wykorzystaniu wody wysokoozonowanej. W trzecim stopniu farmaceutyki są usuwane poprzez filtrację na złożu piaskowym oraz na filtrze z węglem aktywnym.

Wyniki badań

Między czerwcem 2020 roku a lutym 2021 roku w stacji pilotowej prowadzone były badania efektywności usuwania trzech farmaceutyków – diklofenaku, sulfametoksazolu i karbamazepiny, przy wykorzystaniu ozonu. Stosowano trzy dawki ozonu: 6,0; 6,4 oraz 7,2 g O₃/m³. Próbkę ścieków pobierane były raz dziennie, przez pięć dni w tygodniu w sześciu punktach układu technologicznego [15]. Miało to na celu weryfikację pracy całego układu oraz poszczególnych jego elementów składowych. Oprócz stężeń farmaceutyków badane były także parametry takie jak BZT₅, ChZT, azotyny oraz OWO, które mają wpływ na skuteczność prowadzenia procesu ozonowania. Jak wynika z tabeli 1, wraz ze wzrostem

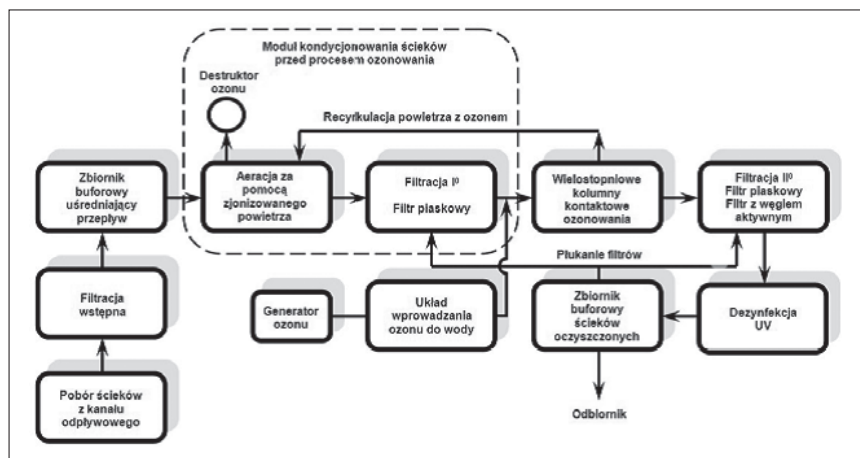
Tab. 1. Usunięcie farmaceutyków w ściekach przy różnych dawkach ozonu, % [15]
Tab. 1. Reduction of pharmaceuticals in wastewater at different ozone doses, % [15]

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

dawki ozonu wzrastała redukcja zawartości każdego z badanych farmaceutyków. Najlepsze wyniki usunięcia farmaceutyków osiągnięto dla diklofenaku, a nieco gorsze dla karbamazepiny, jednak w dalszym ciągu spełniające wymogi szwajcarskie oraz dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2024/3019. Najtrudniej usuwalnym związkiem był sulfametoksazol, gdzie do osiągnięcia min. 80% skuteczności jego usuwania konieczne było zastosowanie dawki 6,4 g O₃/m³ [15].

Badania parametrów dodatkowych, takich jak ChZT czy BZT₅ wykazały korzystny wpływ instalacji usuwania farmaceutyków ze ścieków w oczyszczalni ścieków Jaworzno-Dąb na spadek wartości tych parametrów. W trakcie trwania badań, wartości tych parametrów w ściekach oczyszczonych dopływających do stacji pilotowej mieściły się w charakterystycznych zakresach dla podobnych, prawidłowo funkcjonujących obiektów oczyszczających ścieki [15]. Średnio, w okresie prowadzenia badań, uzyskano około 42% BZT₅ oraz około 19,7% ChZT. Stężenia azotynów były bardzo zróżnicowane i mieściły się w zakresie 0,04-5,4 gNO₂/m³. Skuteczność redukcji azotynów była na bardzo wysokim poziomie, jednakże zauważalny był ich wpływ na skuteczność redukcji farmaceutyków. Zauważono, że wzrost stężenia azotynów w lipcu 2020 roku oraz w styczniu 2021 roku, z jednoczesnym wzrostem ChZT wywołał niższą skuteczność usuwania farmaceutyków.

Największy wpływ na skuteczność procesu ozonowania miało stężenie materii organicznej w ściekach. Jak wykazano w innych pracach naukowych, efekty procesów usuwania farmaceutyków, zależne są od stosunku ilości dozowanego ozonu do stężenia RWO [16]. Wielkości dawki ozonu podane w literaturze dla usuwania diklofenaku



Ryc. 3. Schemat technologiczny stacji pilotowej do usuwania farmaceutyków ze ścieków oczyszczonych [15]
Fig. 3. Technological scheme of the pilot station for removing pharmaceuticals from treated wastewater [15]

wynoszą przykładowo 0,67 gO₃/RWO, dla sulfametoksazolu 0,77 gO₃/RWO, natomiast dla karbamazepiny 0,61 gO₃/RWO [17]. Wyższa niż w przypadku dwóch pozostałych farmaceutyków wielkość dawki ozonu dla sulfametoksazolu, została potwierdzona także podczas badań przeprowadzonych w oczyszczalni ścieków Jaworzno-Dąb. Powyższe wartości były podane w przypadku, gdy RWO w ściekach wynosiło 6,5–13,7 g/m³ [17]. Jest to znaczna różnica w stosunku do oczyszczalni Jaworzno-Dąb, w której zbadane OWO było nawet trzykrotnie wyższe [17], co automatycznie przekładało się na konieczność zastosowania większych dawek ozonu w przeliczeniu na m³ oczyszczanych ścieków. Zastosowanie technologii ozonowania wraz z opisanym wcześniej procesem kondycjonowania, umożliwiło ograniczenie dawki ozonu na g OWO w porównaniu do technologii stosowanych za granicą. W Jaworznie dawka kształtowała się na poziomie 0,26–0,46 gO₃/OWO, ze średnią równą 0,35 ± 0,06 gO₃/OWO [17]. Dawki te pozwalały nie tylko na spełnienie wymogów szwajcarskiej ustawy i dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2024/3019, ale także na redukcję stężenia OWO na poziomie 90%. Wszystkie te czynniki wskazują, iż OWO na etapie konwencjonalnych metod oczyszczania ścieków ma znaczący wpływ na późniejsze funkcjonowanie czwartego stopnia oczyszczania. Dodatkowo można wnioskować, iż celowe jest stosowanie kondycjonowania ścieków przy wykorzystaniu powietrza zjonizowanego oraz filtracja, co powinno doprowadzić do zmniejszenia stężenia OWO [17], a co za tym idzie – obniżenia późniejszych kosztów eksploatacyjnych związanych z produkcją i wprowadzeniem ozonu do ścieków, przy jednoczesnym zwiększeniu bezpieczeństwa prowadzenia procesów.

Ważnym parametrem w kontekście procesu ozonowania ścieków, jak już wcześniej wykazano jest badanie ich toksyczności. W instalacji badawczej w Jaworznie, badanie ekotoksyczności było wykonywane przy wykorzystaniu testu Microtox. W przeważającej większości przypadków wynik testu był ujemny, co wskazuje, że ścieki nie zawierały związków toksycznych wykrywanych zastosowanym testem. [17]. Podobnie jak w przypadku instalacji w Szwajcarii, należy podkreślić, że ścieki wpływające na instalację ozonowania mogą zawierać związki tok-

syczne. W takim przypadku, zastosowanie utleniania ozonem w połączeniu z procesami filtracji na złożach piaskowych i węglowych może skutecznie zmniejszyć toksyczność ścieków.

Podsumowanie

Po zakończeniu prac badawczych zarządca oczyszczalni Jaworzno-Dąb podjął decyzję o dalszym funkcjonowaniu instalacji pilotowej. Umożliwiła ona dalsze oczyszczanie części ścieków z farmaceutyków, a odzyskana w ten sposób woda spełniała parametry określone w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 25 maja 2020 r. w sprawie minimalnych wymogów dotyczących ponownego wykorzystania wody. Zgodnie z ideą gospodarki obiegu zamkniętego, przedsiębiorstwo komunalne ogranicza w ten sposób zużycie wody, poprzez wykorzystanie jej do celów technologicznych oczyszczalni ścieków po czwartym stopniu oczyszczania. Analiza sprawności technologicznej usuwania farmaceutyków, takich jak diklofenak, sulfametaksazol oraz karbamazepina ze ścieków oczyszczonych i uzyskane efekty na średnim poziomie odpowiednio 96,4, 92,6 oraz 96,3%, jak i niższe dawki ozonu w przeliczeniu na OWO niż w przypadku technologii stosowanych za granicą, rekomendują stosowanie technologii wykorzystanej w Jaworznie do implementowania jej jako pełnoskalowej w oczyszczalniach ścieków w Polsce.

LITERATURA

- [1] Węgrzyn A., Machura M., Żabczyński S., Możliwości usuwania środków cieniujących ze ścieków. *Ochr. Środ.* 2015, 37, 55-63. [bwm-eta1.element.baztech-c4643c36-e097-46ef-96f2-8a30900cd2f7](https://doi.org/10.1515/oc-2015-0027).
- [2] Wydro U., Wołejko E., Struk-Sokołowska J., Puchlik M., Pozostałości farmaceutyków w środowisku oraz możliwości ich usuwania, in: *Interdyscyplinarne zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska*, Wrocław, 2016, 286-299.
- [3] Dudziak M., Substancje aktywne biologicznie w środowisku człowieka. Wybrane problemy, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2018, 45.
- [4] Thornton G., Rynek apteczny w Polsce. Jak zmienił się rynek apteczny w kontekście zmian otoczenia makroekonomicznego oraz sytuacji geopolitycznej?, <https://grantthornton.pl/wp-content/uploads/2023/06/Rynek-apteczny-2023.pdf>, 2023, 14 [accessed 24 July 2024].
- [5] Łuszczek B., Dyrektywa ściekowa na ostatniej prostej, *Wod. Pol.* 27, 2024, 81, 34-35.
- [6] Włodarczyk-Makuła M., Kamizela T.: Farmaceutyki w ściekach z małej oczyszczalni ścieków

w kontekście nowelizacji Dyrektywy ściekowej INSTAL 9/2024, 42-44. DOI: 10.36119/15.2024.9.5.

- [7] Bourgin M., Beck B., Boehler M., Borowska E., Fleiner J., Salhi E., Teichler R., Von Gunten U., Siegrist H., McArdell C. S., Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products, *Water Res.* 2018, 129, 486-498. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.036>.
- [8] Schachtler M., Ozonation plants in Switzerland. Findings and experiences since 2014 – paper from “Micropollutants in WWTPs” Conference, Luzern, 12.03.2024.
- [9] Leikam K., (Operating) Experience of Activated Carbon in Swiss facilities – paper from “Micropollutants in WWTPs” Conference, Luzern, 12.03.2024.
- [10] Kohlgrüber V., Operating Experience of Activated Carbon in German Facilities – paper from “Micropollutants in WWTPs” Conference, Luzern, 12.03.2024.
- [11] Bitterwolf S., Verifying Removal of Micropollutants by Means of Operating Data. VSA platform Process Engineering Micropollutants – paper from “Micropollutants in WWTPs” Conference, Luzern, 12.03.2024.
- [12] Thomann M., MIPAC to Determine Activated Carbon in WWTP Discharge – paper from “Micropollutants in WWTPs” Conference, Luzern, 12.03.2024.
- [13] A. Piazzoli, Latest insights in lab scale ozone testing methods and comparison with large-scale ozonation – paper from “Micropollutants in WWTPs” Conference, Luzern, 12.03.2024.
- [14] Kosiniak M., Usuwanie farmaceutyków ze ścieków za pomocą ozonowania (praca badawcza) – Master Thesis, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Zaopatrzenia w Wodę i Ochrony Środowiska, 2018.
- [15] Pawełek J., Bergel T., Siedlecka E., Biń A.K., Szatkowska B., Muszański R., Kosiniak M., Techniczne i ekonomiczne aspekty zastosowania innowacyjnej metody ozonowania do usuwania wybranych farmaceutyków ze ścieków – badania w skali ułamkowo-technologicznej w oczyszczalni ścieków Jaworzno Dąb, *Instal* 2021, 7-8, 33-38. <https://doi.org/10.36119/15.2021.7-8.5>.
- [16] Kharel S., Stapf M., Miehle U., Ekblad M., Cimbritz M., Falås P., Nilsson J., Sehlén R., Bester K., Ozone dose dependent formation and removal of ozonation products of pharmaceuticals in pilot and full-scale municipal wastewater treatment plants, 2022., *Sci. Total Environ.* 731, 139064. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139064>.
- [17] Siedlecka E., Biń A.K., Pawełek J., Bergel T., Szatkowska B., Muszański R., Kosiniak M., Efektywność usuwania wybranych leków na przykładzie instalacji ozonowania oczyszczanych ścieków komunalnych w Jaworznie – badania w skali pilotowej, *Gaz Woda Tech. Sanit.* 2021, 7-8, 28-34. <https://doi.org/10.15199/17.2021.7-8.6>.