

# Prognozowanie stężenia siarkowodoru na końcu rurociągu tłocznego – analiza istniejących modeli w odniesieniu do doświadczenia laboratoryjnego

Predicting hydrogen sulphide concentration at the end of the force main – existing models analysis concerning the laboratory experiment

BARTOSZ BOGUSŁAWSKI

DOI 10.36119/15.2024.11.5

Znanym i powszechnie występującym efektem przemian biochemicznych w ściekach, a zarazem niebezpiecznym, jest powstawanie gazowej formy siarkowodoru. Siarkowodór jest uznawany za główną przyczynę odorów i korozji w systemach kanalizacyjnych. Mimo wielu lat badań, kwestie te pozostają kosztownymi i nie rozwiązanymi problemami. Przeanalizowano modele służące do prognozowania przyrostu stężenia siarczków na końcu rurociągu tłocznego. Celem badań było przetestowanie skuteczności przewidywania wybranych modeli empirycznych na danych uzyskanych w eksperymencie laboratoryjnym. Przeprowadzono doświadczenie laboratoryjne, którego istotą było odzwierciedlenie sposobu pracy kanalizacyjnych rurociągów ciśnieniowych. W tym celu powstało stanowisko doświadczalne o skali „wielkolaboratoryjnej”, o pojemności ok. 80 dm<sup>3</sup> i długości rurociągu 28,65 m. W doświadczeniu wykorzystywano ścieki mechanicznie oczyszczone, pochodzące z miejskiej oczyszczalni ścieków. Porównano wyniki przyrostów stężeń siarczków w ściekach, uzyskane w czasie eksperymentu, z przewidywaniami wynikającymi z zastosowania wybranych modeli. Większość wykorzystanych modeli wielokrotnie zawyżyło wyniki w porównaniu z obserwacjami. Jedynie modele Hvitveda-Jacobsena i in. oraz Nielsena i in. generowały wyniki o podobnym rzędzie wielkości, jednak nie w całym zakresie obserwacji. Model EPA poddano kalibracji poprzez dostosowanie stałej M, do otrzymanych wyników w eksperymencie, za pomocą metody najmniejszej sumy kwadratów. Otrzymana stała jest znacznie mniejsza niż sugerują autorzy modelu. Opracowano własne równanie, kierując się nieco odmiennymi założeniami. Założono nieliniowy wpływ czasu zatrzymania na przyrost stężenia siarczków. Otrzymany model jest istotny statystycznie, ale nie ma znaczącej dokładności. Powstał także na stosunkowo niedużej próbie danych. Nie mniej stanowi on próbę przedstawienia zagadnienia prognozowania stężenia siarczków z nieco innej strony.

*Słowa kluczowe: kanalizacja ciśnieniowa, siarkowodór, korozja betonu*

The formation of hydrogen sulphide is a well-known, common and dangerous effect of biochemical transformations in wastewater. Hydrogen sulphide is recognised as a major cause of odour and corrosion in sewer systems. Despite years of research, these issues remain costly and unresolved problems. Models for predicting the increase in sulphide concentration at the end of the discharge pipeline were analysed. The aim of the study was to test the predictive performance of selected empirical models on data obtained in a laboratory experiment. A laboratory experiment was carried out, the essence of which was to reflect how sewer pressure pipelines work. For this purpose, a 'large-laboratory' scale test bed was set up, with a capacity of several tens of litres and a pipeline length of 28.65 m. The experiment used mechanically treated wastewater from a municipal wastewater treatment plant. The results of the increments in effluent sulphide concentrations obtained during the experiment were compared with the predictions resulting from the selected models. Most of the models used repeatedly overestimated the results compared to observations. Only the models of Hvitved-Jacobsen et al. and Nielsen et al. generated results of a similar order of magnitude, but not over the entire range of observations. The EPA model was calibrated by adjusting the constant M, according to the results obtained in the experiment, using the least sum of squares method. The resulting constant is much smaller than suggested by the model authors. An equation of its own was developed, following slightly different assumptions. A non-linear effect of retention time on the increase in sulphide concentration was assumed. The resulting model is statistically significant but does not have considerable accuracy. It was also created on a relatively small sample of data. It is no less an attempt to present the issue of sulphide concentration forecasting from a slightly different angle.

*Keywords: pressure sewerage system, hydrogen sulphide, concrete corrosion*

## Wprowadzenie

Ścieki zawierają substancje wysoko reaktywne chemicznie i biologicznie, co sprawia, że kanalizacja jest reaktorem, gdzie zachodzą

przemiany tych związków [1]. W trakcie transportu ścieków występują znaczące zmiany ilości i jakości związków organicznych oraz tlenu, azotanów i siarczanów [2]. Znanym i powszechnie występującym efektem przemian biochemicz-

nych w ściekach, a zarazem niebezpiecznym, jest powstawanie gazowej formy siarkowodoru [3]. Problemy z wydzielającym się ze ścieków siarkowodorem, są przedmiotem licznych badań i prac od początku ubiegłego wieku. Gaz ten

uważany jest za główną przyczynę odorów i korozji w systemach kanalizacyjnych [4].

W systemach kanalizacyjnych, w czasie przepływu ścieków, na ściankach przewodów kanalizacyjnych wytwarza się biofilm. Siarkowodor powstaje w wyniku przemian beztlenowych, w procesie rozkładu związków organicznych oraz rozkładu siarczanów, które powszechnie występują w ściekach [5], [6]. Bakterie redukujące siarczany przetwarzają związaną siarkę do postaci zredukowanej (-2), w warunkach beztlenowych. Następnie siarka przenika z biofilmu do ścieków, gdzie w zależności od pH tworzy siarkowodor ( $H_2S$ ), jon  $HS^-$  lub  $S^{2-}$ . Powstające formy siarki (II) są transportowane ze ściekami. W kanalizacji ciśnieniowej, siarkowodor wydziela się w postaci gazowej w studni rozprężnej, gdzie następuje wymieszanie ścieków z powietrzem. Emitowany ze ścieków siarkowodor powoduje odory oraz korozję betonu i elementów metalowych.

Jako główne czynniki wpływające na powstawanie siarkowodoru wymieniane są [7], [8], [9], [10], [11]:

- wysokie wartości BZT<sub>5</sub>, ChZT;
- wysoka temperatura;
- turbulencja przepływu (kanalizacja grawitacyjna);
- długi czas zatrzymania ścieków w układzie;
- mała ilość tlenu rozpuszczonego w ściekach;
- mała prędkość przepływu ścieków (kanalizacja grawitacyjna);
- niskie pH ścieków.

Wysokie stężenie siarczanów w ściekach nie jest czynnikiem warunkującym szybkość powstawania siarkowodoru i zjawisk korozyjnych [12], ponieważ zjawiska te zachodzą przy stosunkowo niskich stężeniach, a wyższe stężenia nie wpływają na szybkość tworzenia siarczków w biofilmie. W raporcie EPA oszacowano, że stężenie siarczanów może być czynnikiem limitującym szybkość powstawania  $H_2S$ , gdzieś w przedziale 20 – 100 mg/dm<sup>3</sup>. Inni badacze podają jako wartość limitującą 10 mg/dm<sup>3</sup> [13] lub zakres 5 – 15 mg/dm<sup>3</sup> [14].

Korozja siarczanowa związana jest z występowaniem biogenicznego kwasu siarkowego (VI). Biorąc w niej udział głównie bakterie redukujące siarczany oraz bakterie utleniające siarkę. Wydzielający się ze ścieków  $H_2S$ , rozpuszcza się w wilgoci na ściankach studni kanalizacyjnych i tam jest utleniany do kwasu siarkowego [7]. Kwas siarkowy wchodzi w reakcję ze składnikami betonu powodując korozję [15]. W wyniku tej reakcji powstają trudno rozpuszczalne sole, które pod wpływem krystalizacji zwiększają swoją objętość i powodują pęknięcia oraz obniżenia spójności betonu [16]. Pomimo szeroko zakrojonych badań, biokorozja pozostaje kosztowną i nierozwiązaną kwestią z ograniczonym wpływem na rzeczywiste praktyki budowlane [17].

Badano wiele technologii, których zastosowanie ma ograniczać powstawanie siarkowo-

doru i korozję. Można je podzielić na prewencyjne i minimalizujące skutki [18]. W literaturze przedmiotu zidentyfikowano co najmniej 20 metod stosowanych w tych celach [4], [19], [20]. Strategie ograniczania powstawania siarkowodoru i korozji siarczanowej powinny być dokładnie przemyślane, biorąc pod uwagę charakterystykę ścieków, układ sieci kanalizacyjnej, a także sposób pracy oczyszczalni ścieków, która znajduje się na końcu układu [21].

Znaczące problemy związane z występowaniem siarkowodoru doprowadziły do rozwoju modeli prognozujących powstawanie  $H_2S$ , co jest istotne zarówno z punktu widzenia procesu projektowania jak i eksploatacji [22].

Celem niniejszych badań było przetestowanie skuteczności przewidywania wybranych modeli empirycznych na danych uzyskanych w eksperymencie laboratoryjnym.

### Modele służące do prognozowania stężenia siarkowodoru

W tabeli 1 przedstawiono równania opisujące powstawanie siarkowodoru w rurociągach tłocznych. Zostały one przekształcone, podobnie jak przedstawił to Dąbrowski W. [23] tak, aby wynikiem był przyrost stężenia siarczków w ściekach, po czasie zatrzymania ścieków, na końcu rurociągu tłoczego.

**Tabela 1. Wzory empiryczne służące do prognozowania stężenia siarkowodoru**  
**Table 1. Empirical formulas used to predict the concentration of hydrogen sulphide**

Wzór	Źródło		Nr równania
$\Delta S = 0,0265 \cdot COD^{0,5} \cdot 1,07^{(T-20)} \cdot t_h \cdot \frac{A}{V}$	Harlina i in. 2011	[24]	(1)
$\Delta S = 10^{-3} BOD \cdot 1,07^{(T-20)} \cdot t_h \cdot \frac{A}{V}$	Pomeroy i Parkhurst 1977	[25]	(2)
$\Delta S = M \cdot 10^{-3} BOD \cdot 1,07^{(T-20)} \cdot \left( \frac{4}{D} + 1,57 \right) \cdot t_h$	EPA 1985	[26]	(3)
$\Delta S = 0,0052 \cdot 10^{-3} COD \cdot 1,07^{(T-20)} \cdot t_h \cdot \frac{A}{V}$	Elamleh i in. 1998	[27]	(4)
$\Delta S = 0,228 \cdot 10^{-3} COD \cdot 1,07^{(T-20)} \cdot (1 + 0,37D) \cdot t_h \cdot \frac{A}{V}$	Boon i Lister 1975	[28]	(5)
$\Delta S = 0,0135 \cdot COD^{0,5} \cdot T^{0,5} \cdot D^{-1} \cdot v^{0,5} \cdot t_h$	Alani i in. 2014	[22]	(6)
$\Delta S = a \cdot \sqrt{COD_s - 50} \cdot 1,07^{(T-20)} \cdot t_h \cdot \frac{A}{V}$	Hvited-Jacobsen i in. 1988	[14]	(7)
$\Delta S = a' \cdot \sqrt{COD_s - 50} \cdot 1,03^{(T-20)} \cdot t_h \cdot \frac{A}{V}$	Nielsen i in. 1998	[6]	(8)
$\Delta S = (a_1 \cdot S_{SO4} \cdot \ln S_{SCOD} + b_1) \cdot t_h \cdot \frac{A}{V}$	Sun i in. 2018	[29]	(9)

W tabeli 1 wprowadzono następujące oznaczenia:

$\Delta S$  – przyrost stężenia siarczków, g/m<sup>3</sup>

COD – wartość ChZT, g/m<sup>3</sup>

COD<sub>s</sub> – wartość ChZT rozpuszczone, g/m<sup>3</sup>

T – temperatura, °C

$t_h$  – czas zatrzymania, h

A – powierzchnia biofilmu, m<sup>2</sup>

V – objętość rurociągu, m<sup>3</sup>

M – stała wyznaczana empirycznie, m/h, jako wyjściową wartość EPA zaleca przyjąć 1.

a – stała

a = 0,0015 dla ścieków bytowych w Danii

a = 0,003 dla ścieków komunalnych i przemysłowych

a = 0,006 dla ścieków głównie z przemysłu spożywczego

a' – stała

a' = 0,001 – 0,002 dla ścieków bytowych w Danii

a' = 0,003 – 0,006 dla mieszaniny ścieków bytowych i przemysłowych

a' = 0,007 – 0,01 dla ścieków głównie z przemysłu spożywczego

a<sub>1</sub> – stała, a<sub>1</sub> = 0,041

b<sub>1</sub> – stała, b<sub>1</sub> = 0,13

S<sub>SO4</sub> – długoterminowe stężenie siarczanów (zakres stosowalności równania wynosi 5 – 30 mg/dm<sup>3</sup>)

S<sub>SCOD</sub> – długoterminowa wartość ChZT rozpuszczone, mg/dm<sup>3</sup> (zakres stosowalności równania 100 – 500 mg/dm<sup>3</sup>)

BOD – wartość BZT<sub>5</sub>, g/m<sup>3</sup>

D – średnica kanału, m

v – prędkość przepływu, m/s

Prezentowane w tabeli 1 modele prognozujące przyrost stężenia siarczków, uzależniają ich produkcję głównie od wartości chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) lub biologicznego zapotrzebowania tlenu (BZT<sub>5</sub>) w ściekach oraz w znaczącym stopniu od

temperatury. We wszystkich równaniach produkcja siarczków jest stała w czasie, co oznacza, że im dłuższy czas przetrzymania ścieków w układzie, tym proporcjonalnie więcej siarkowodoru. Agencja Ochrony Środowiska USA (EPA) podała [26], że od 10% do 20% siarki dwuwartościowej jest zazwyczaj związana w postaci siarczków żelaza. Według Dąbrowskiego W. [23], wartość ta powinna być zmierzona i odjęta od emisji obliczonej za pomocą równań empirycznych.

Wyniki generowane przez równania mają pewne ograniczenia wynikające z warunków

w jakich prowadzone były eksperymenty. Równanie 1 powstało w oparciu o wyniki uzyskane w Malezji, gdzie panują wysokie temperatury (ok. 29°C). Model laboratoryjny miał bardzo małą skalę i nie wytwarzano w nim biofilmu. Ścieki przetrzymywano w laboratoryjnych kolbach o pojemności 250 ml. W przypadku innych prac często nie podawano warunków prowadzenia eksperymentu. Równania są przekształcone tak, aby wyznaczyć stężenie dla całkowicie wypełnionych przewodów, jednak większość z przedstawionych równań nie powstała w oparciu o badania na rurociągach tłocznych. W badaniach Elmaleh S. i in. badany kolektor był wypełniony w całości, jednak przepływ odbywał się w sposób grawitacyjny [27]. Model opracowany przez Sun J. i in. [29] ma ograniczenie związane z zawartością siarczków w ściekach (5-30 mg/dm<sup>3</sup>). W typowych ściekach stężenia są zdecydowanie wyższe i wynoszą od 40 do 200 mg/dm<sup>3</sup> [19].

Inne podejście zaproponowali Shokri R. i in. [30]. Opracowany przez autorów model Z służy określaniu ryzyka wystąpienia siarkowodoru i korozji siarczanowej:

$$Z = \frac{3 \cdot BOD \cdot 1,07^{T-20}}{\sqrt{S} \cdot Q} \cdot \frac{P}{b} \quad (10)$$

gdzie:

- Q – przepływ ścieków
- S – spadek przewodu
- P – obwód zwilżony
- B – szerokość powierzchni wody w kanale

W tabeli 2 przedstawiono ryzyko powstawania siarkowodoru w zależności od wartości Z [30].

**Tabela 2. Przedział wartości Z i związane z tym ryzyko powstawania siarkowodoru.**

**Table 2. Z-score range and associated risk of hydrogen sulphide formation.**

Przedział wartości Z	Ryzyko powstawania H <sub>2</sub> S
do 5 000	Nie ma ryzyka powstawania H <sub>2</sub> S
5 000 – 1 0000	Możliwe powstawanie H <sub>2</sub> S
10 000 – 25 000	Wysokie prawdopodobieństwo powstawania H <sub>2</sub> S
Powyżej 25 000	Gwarantowane powstawanie H <sub>2</sub> S

Model ten jednak dotyczy kanalizacji grawitacyjnej, dlatego nie został uwzględniony w dalszych rozważaniach.

Badania dotyczące powstawania siarkowodoru w kanalizacji ciśnieniowej na rzeczywistych systemach kanalizacyjnych zostały wykonane przez Nielsena P. i in. [31] oraz Hvitveda-Jacobsena T. i in. [14]. Zamiast wartości ChZT lub BZT<sub>5</sub> posłużyli się oni w swoim modelu ChZT rozpuszczonym (ChZT). W wyniku prac terenowych i laboratoryjnych opracowali oni równanie (8). W pracach tych nie podano jakie występowały czasy zatrzymania ścieków w rurociągach. Badania laboratoryjne były prowadzone na ściekach rzeczywistych, ale ich objętość była niewielka i wynosiła 250 ml. Po około 10 latach Nielsen P. i in. [6] podjęli próbę zastosowania

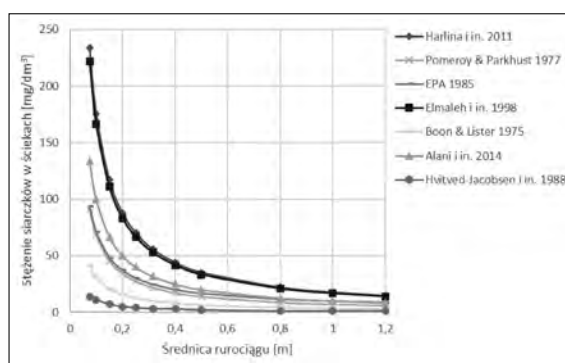
opracowanych modeli w innym systemie kanalizacyjnym. W wyniku tych prac zmodyfikowali oni nieco swoje równanie do postaci (9).

Próbę przewidywania stężeń siarczków w ściekach, w rurociągach ciśnieniowych przeprowadzili również Bertran de Lis F. i in. [32]. Wyniki uzyskane przez nich za pomocą modeli miały podobny rząd wielkości do obserwowanych wartości w 4 rurociągach. Jednak dla innych 3 analizowanych układów wyniki różniły się nawet kilkukrotnie. W pracy tej nie podano szczegółowych parametrów tych rurociągów.

Według przedstawionych modeli stężenie siarkowodoru w ściekach uzależnione jest także od stosunku powierzchni biofilmu do objętości ścieków w rurociągu. Bazując na analizie wykonanej przez Alaniego A. i in. [22] (rys. 1), wykonano obliczenia dla różnych średnic rurociągów, zakładając taki sam czas zatrzymania

**Rys. 1**  
**Stężenie siarczków w ściekach w zależności od średnicy rurociągu, obliczone wybranymi wzorami empirycznymi (źródło: opracowanie własne na podstawie [22])**

**Fig. 1 Sulphide concentration in wastewater depending on pipeline diameter, calculated using selected empirical formulae (source: own elaboration based on [22])**



ścieków. Dla średnic przewodów do ok. 0,5 – 0,6 m stężenie szybko maleje wraz ze wzrostem średnicy. Powyżej tej średnicy stężenia zmniejszają się znacznie wolniej. Dla małych średnic, typowych dla kanalizacji tłocznej, rzędu 75 – 160 mm, stężenia są bardzo duże sięgając setek miligramów na liter, co nie znajduje odzwierciedlenia w badaniach przedstawionych w literaturze przedmiotu oraz badaniach własnych. Obserwowane w badaniach stężenia siarczków zwykle nie przekraczają 30 mg/dm<sup>3</sup>. W przeglądzie literatury wykonanym przez Zhang L. i in. [19] sprawdzono skuteczność 14 różnych metod ograniczania powstawania siarkowodoru. Najwyższe stężenia przedstawione w tej pracy wynosiły ok. 70 mg/dm<sup>3</sup>.

W celu skuteczniejszego prognozowania przemian ścieków Hvitved-Jacobsen T. i in. opracowali model WATS (Wastewater Aerobic/Anaerobic Transformations in Sewers) [33], [34]. Model ten bazuje na równaniach bilansu masy. Ze względu na stopień złożoności nie jest jeszcze postrzegany jako gotowy do implementacji w programie symulacyjnym. Stanowi raczej matematyczną koncepcję zjawisk związanych z przemianą węgla, azotu i siarki, który trzeba dostosować do konkretnych potrzeb [35]. W obecnej formie nie jest możliwe jego zastosowanie do dowolnej zlewni, wykorzystując ustalone wartości poszczególnych parametrów, co spowodowane jest ekstremalnym skomplikowaniem zagadnienia przemian ścieków w kanalizacji [1]. Według autorów modelu, rozwiąza-

niem jest jego rozwój jako elastycznego, konceptualnego modelu, a w przyszłości jako narzędzia prognostycznego. Obecnie zastosowanie i kalibracja modelu wymaga znaczących ilości danych i nakładu pracy, co czyni go nieużytecznym w praktyce inżynierskiej.

Alternatywnym rozwiązaniem dla WATS jest model SeweX opracowany przez Sharmę K. i in. [36], [37]. Zmagają się on aktualnie z podobnymi wyzwaniami i nie jest gotowy do implementacji.

## Opis eksperymentu laboratoryjnego

### Założenia eksperymentu

Zaplanowany eksperyment polegał na modelowaniu warunków jakie panują w układzie kanalizacji ciśnieniowej, uwzględniając kilka

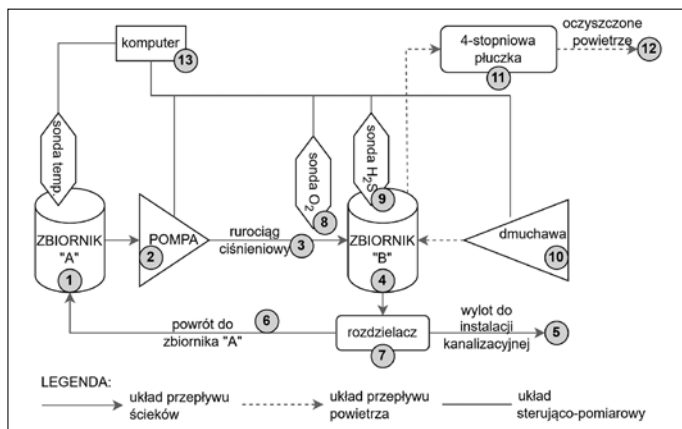
dotychczasowych założeń. Badania prowadzono na ściekach rzeczywistych, ale mechanicznie oczyszczonych. Ścieki pobierano z oczyszczalni ścieków „Pomorzany” w Szczecinie, z kanału prowadzącego z osadnika wstępnego do komór osadu czynnego. Dzięki temu pobierano ścieki o uśrednionym składzie, pozbawione dużych zanieczyszczeń, które mogłyby spowodować awarię układu laboratoryjnego. Przeprowadzono eksperyment w skali wielkolaboratoryjnej, składający się ze zbiornika początkowego o pojemności 43 litrów oraz rurociągu o średnicy wewnętrznej 39 mm i długości 28,65 m. Taka skala modelu pozwoliła na uzyskanie powierzchni biofilmu ok. 3,6 m<sup>2</sup>. Do stanowiska podawano ok. 80 dm<sup>3</sup> ścieków dla każdej serii badawczej.

Bazując na założeniu, że siarkowódor powstaje głównie w biofilmie [20], właściwe badania poprzedzono rozruchem instalacji, który polegał na wytwarzaniu biofilmu na ściankach przewodu. Odnosząc się do badań Nielsena A. i in. [38] ustalono minimalny czas rozruchu biologicznego na 2 miesiące. W praktyce trwał on około 4 miesiące.

## Budowa i sposób działania stanowiska badawczego

Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 2.

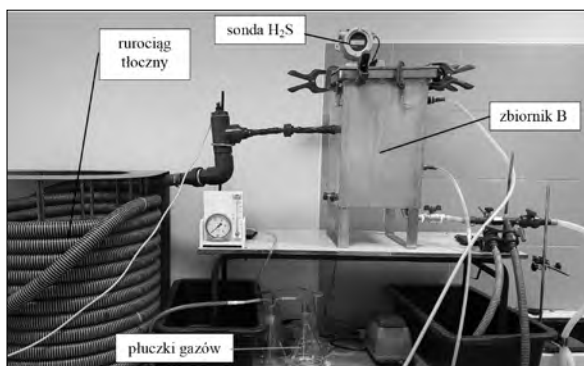
Stanowisko składało się z czterech głównych elementów: zbiornika początkowego (1),



Rys. 2  
Schemat stanowiska badawczego  
Fig. 2 Scheme of laboratory model

pompy (2), rurociągu tłocznego (3) oraz zbiornika końcowego (4) pełniącego funkcję studni rozprężnej. Ze zbiornika B wyprowadzono wylot poprzez rozdzielacz (7) albo do kanalizacji (5) albo z powrotem do zbiornika początkowego (6). W tym drugim przypadku ścieki krążyły w układzie zamkniętym. Rozdzielacz był układem zaworów i trójników, który umożliwiał odpowiednie kierowanie ścieków lub pobór próbki do analiz. Na końcu rurociągu tłocznego umieszczono trójnik, w którym znajdowała się sonda tlenowa (8). Siarkowodor był emitowany do powietrza w zbiorniku B, gdzie zlokalizowano sondę  $H_2S$  (9), która umożliwiała ciągły pomiar stężenia gazu. Po zakończeniu pomiaru, gazy były wyprowadzane z komory i oczyszczane. Pierwszy element tego układu stanowiła dmuchawa (10), z którego doprowadzono przewód powietrza do dolnej części zbiornika B. W górnej części zbiornika znajdował się wylot podłączony do płuczki gazów. Dmuchawa włączała powietrze do komory powodując wydmuchanie gazów wyemitowanych ze ścieków do płuczki gazów, gdzie były oczyszczane. Zastosowano 4-stopniową płuczkę: 1 – pusta płuczka awaryjna, 2 – 0,1 molowy roztwór  $NaOH$ , 3 – 0,1 molowy roztwór  $H_2SO_4$ , 4 – granulowany węgiel aktywny. Z płuczki gazów, oczyszczone powietrze trafiało do pomieszczenia laboratorium. Na wylocie płuczki prowadzono kontrolę przepływu za pomocą rotametu. Uzupełnienie stanowiska stanowił układ sterujący-pomiarowy (13), który zbierał dane z sond oraz sterował pracą pompy i dmuchawy.

Rys. 3 przedstawia fragment stanowiska badawczego.



Rys. 3  
Fragment stanowiska badawczego  
Fig. 3 A section of the laboratory installation

W czasie badań układ pracował według następującego schematu:

Faza 1 – włączenie pompy. Przez cały czas trwania badań pompa pracowała z taką samą wydajnością oraz przez taki sam czas w każdym pojedynczym cyklu. Doświadczalnie ustalono czas pracy pompy jako 126 s.

Faza 2 – przerwa. Miała na celu ustabilizowanie stężenia siarkowodoru po fazie tłoczenia ścieków. Ustalono czas przerwy jako 2,5 minuty. Maksymalne stężenie zaobserwowane w tym czasie, przyjmowano jako stężenie uzyskane w danym cyklu.

Faza 3 – przedmuch komory rozprężnej i usunięcie gazów. Po ustalonym czasie włączała się dmuchawa w celu przedmuchu zbiornika B i oczyszczenia gazów w płuczkach. Dmuchawa powinna pracować, aż stężenie  $H_2S$  w komorze osiągnie wartość 0 ppm. W praktyce ustalono czas przedmuchu jako 12 minut.

Faza 4 – postój. Po zakończonym przedmuchu następowała przerwa, aż do kolejnego załączenia pompy. Czas trwania tej fazy zależał od założonego czasu zatrzymania ścieków w rurociągu i wynosił od 15 minut do ok. 12h.

Ustalone czasy trwania faz od 1 do 3 pozostały niezmiennie przez cały okres badań we wszystkich seriach pomiarowych. W zależności od założonego czasu zatrzymania ścieków w rurociągu, zmieniano czas przerwy pomiędzy kolejnymi włączeniami pompy – faza 4. Im dłuższy czas postoju, tym dłuższy czas zatrzymania uzyskiwano. W tabeli 3 zestawiono obliczone czasy trwania cykli pracy oraz czasy postojów pompy w zależności od założonego czasu zatrzymania ścieków ilość włą-

czeń pompy i czas pracy pompy powinien być taki sam. Dzięki temu można założyć, że pomiary stężenia siarkowodoru odbywały się dokładnie w ten sam sposób za każdym razem. Przyjęto, że pompa będzie włączać się 8 razy. Ilość ścieków przetłoczona w każdym cyklu pracy wynosiła ok.  $4,3 \text{ dm}^3$ . Wydajność pompy wynosiła  $0,034 \text{ dm}^3/\text{s}$ , a prędkość przepływu ok.  $0,03 \text{ m/s}$ .

Tabela 3. Obliczone czasy trwania cykli pracy oraz czasy postojów pompy

Table 3. Calculated duty cycle times and pump off times

Założony czas zatrzymania ścieków	Czas między załączeniami pompy	Czas postoju między załączeniami pompy	Czas przerwy (faza IV)
[h]	[min]	[h:min:s]	[h:min:s]
4	30	0:27:54	0:15:54
8	60	0:57:54	0:45:54
12	90	1:27:54	1:15:54
16	120	1:57:54	1:45:54
24	180	2:57:54	2:45:54
36	270	4:27:54	4:15:54
48	360	5:57:54	5:45:54
96	720	11:57:54	11:45:54

Badania podzielono na 2 etapy: etap podstawowy oraz etap sprawdzający. Badano czasy zatrzymania ścieków w rurociągu tłocznym: 4, 8, 12, 16, 24, 48 oraz 96h. W każdej serii odpowiadającej danemu czasowi zatrzymania oznaczano wartość  $ChZT$  ścieków doprowadzonych do reaktora, pH, stężenie siarczków. Kontrolnie badano również stężenie siarczanów, aby stwierdzić, czy zgodnie z literaturą, nie będą one substancją limitującą proces tworzenia siarkowodoru. W studni rozprężnej mierzone było stężenie siarkowodoru w postaci gazowej oraz oznaczano stężenie siarczków po przepłynięciu ścieków przez reaktor. Prace prowadzone były od czerwca 2021 do października 2022.

## Metodyka wykonywanych oznaczeń i pomiarów

- Pomiar stężenia siarkowodoru w powietrzu  
Głowica G1-ID  
Metoda pomiaru: elektrochemiczna  
Pomiar w sposób ciągły, dane przesyłane do komputera, zapis wyniku co 1 s.  
Zakres pomiarowy: 0-1000 ppm, dokładność  $\pm 1\%$  zakresu pomiarowego
- Temperatura ścieków w zbiorniku A  
Czujnik typu DS18B20 (półprzewodnikowy)  
Pomiar w sposób ciągły, dane przesyłane do komputera, zapis wyniku co 1 s.  
Zakres pomiarowy: od  $-55^\circ\text{C}$  do  $125^\circ\text{C}$ , dokładność  $\pm 0,5^\circ\text{C}$
- Chemiczne zapotrzebowanie tlenu ( $ChZT$ )  
Oznaczenie wykonywane metodą dichromianową, zgodnie z Normą PN-ISO 6060:2006.

4. Stężenie siarczków w ściekach

Testy Spectroquant S2 – 1.14779.0001; metoda analogiczna do ISO 10530 oraz DIN 38405-26

Metoda pomiaru: fotometryczna.

Zakres pomiarowy: 0,02–1,5 mg/dm<sup>3</sup>

5. pH ścieków

Elektroda pH Intellical PHC301 z miernikiem HACH HQ40d

Metoda pomiaru: element referencyjny z możliwością napełniania, zgodne z ASTM Method

D1293-83(90) i USEPA Method 150

Zakres pomiarowy: 0-14

6. Stężenie siarczanów w ściekach (kontrolnie)

Testy Spectroquant SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 1.14791.0001

oraz Testy Spectroquant SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 1.02537.0001

Testy Spectroquant SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 1.14791.0001

Metoda pomiaru: fotometryczna,

Zakres pomiarowy: 25-300 mg/dm<sup>3</sup>

Testy Spectroquant SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 1.02537.0001

Metoda pomiaru: turbidymetryczna

Zakres pomiarowy: 5-300 mg/dm<sup>3</sup>

Wszystkie próbki do oznaczeń ścieków, były przechowywane w plastikowych pojemnikach o objętości 500 ml, w lodówce, w temperaturze 4 °C i oznaczane w ciągu nie więcej niż 7 dni. Oznaczenie każdej próbki wykonywano w 3 powtórzeniach.

**Wyniki badań**

W tabeli 4 przedstawiono wyniki badań ścieków podawanych do instalacji oraz wyniki analizy stężenia siarczków po przepłynięciu ścieków przez układ po założonym czasie zatrzymania. Badanie każdego czasu zatrzymania ścieków określono jako seria badawcza i oznaczono odpowiednią literą, w celu identyfikacji próbek. Podstawowe oznaczenie literowe dotyczą etapu podstawowego badań. Natomiast oznaczenie z symbolem ' – dotyczy serii sprawdzającej, gdzie powtarzano doświadczenia.

**Tabela 4. Wyniki badań właściwości ścieków w czasie badań**

**Table 4. Test results of sewage properties**

Lp.	Seria	Czas zatrzymania ścieków [h]	ChZT [mg/dm <sup>3</sup> ]	Stężenie siarczków początkowe [mg/dm <sup>3</sup> ]	Stężenie siarczków po czasie t [mg/dm <sup>3</sup> ]	Temperatura [°C]	pH [-]
1	B, t=8h	8	466	– *	– *	20,2	7,9
2	C, t=4h	4	292	0,27	0,37	20,5	7,93
3	D, t=12h	12	441	0,06	18,97	20,5	8,1
4	E, t=16h	16	450	0,12	24,16	21,5	7,88
5	F, t=24h	24	354	0,15	20,50	21	7,95
6	G, t=36h	36	474	0,26	20,75	23	7,82
7	H, t=48h	48	372	0,28	27,31	21,5	7,75
8	I, t=96h	96	348	0,36	19,68	22	7,74
9	B', t=8h	8	521	0,94	11,85	21,1	8,32
10	C', t=4h	4	340	0,33	7,06	21,4	8,06
11	D', t=12h	12	412	0,19	14,12	21,2	7,93
12	E', t=16h	16	598	0,28	20,40	21,5	8,07
13	F', t=24h	24	511	0,13	23,54	21,5	8,31
14	G', t=36h	36	269	0,08	13,17	21,7	8,03
15	H', t=48h	48	422	0,18	16,44	21,8	8,06
16	I', t=96h	96	383	0,22	15,63	22,4	7,94

\* w pierwszej serii badań (B) metodyka oznaczenia siarczków okazała się niewłaściwa i prowadziła do zaniżonych wyników, w następnych seriach posługiwano się już zmodyfikowaną metodyką

ChZT ścieków podawanych do reaktora mieściło się w zakresie od 269 do 598 mg/dm<sup>3</sup>, średnia wartość była równa 416 mg/dm<sup>3</sup>, a współczynnik zmienności wynosił 21%. Stężenie siarczków w ściekach było stosunkowo niewielkie i wynosiło od 0,06 do 0,94 mg/dm<sup>3</sup>. Średnie stężenie wynosiło 0,26 mg/dm<sup>3</sup>, a współczynnik zmienności – 81%. Temperatura w czasie prowadzenia prac była mniej więcej stała, równa temperaturze w pomieszczeniu laboratoryjnym i wyniosła ok. 21,5 ± 1 °C. Ścieki miały pH od 7,74 do 8,32. Na tej podstawie można stwierdzić, że jakość ścieków pobieranych z oczyszczalni nie zmieniała się znacząco w czasie prowadzenia badań.

W czasie badań kontrolnie sprawdzano poziom siarczanów w ściekach, aby określić, czy ich zbyt mała ilość nie jest czynnikiem limitującym powstawanie siarczków i H<sub>2</sub>S. Użytkano stężenia siarczanów w zakresie 150 – 266 mg/dm<sup>3</sup>, a więc wystarczająco, aby nie limitowały one procesu.

Po przepłynięciu przez reaktor ilość siarczków w ściekach zwykle znacząco się zwiększała. Najwyższe zaobserwowane stężenie wynosiło 27,31 mg/dm<sup>3</sup>, dla czasu zatrzymania ście-

ków 48 godzin. Po 4 godzinach przebywania w rurociągu, w serii podstawowej stwierdzono niewielki przyrost siarczków (ok. 0,1 mg/dm<sup>3</sup>), natomiast w serii sprawdzającej, przyrost był bardziej znaczący i wynosił 6,73 mg/dm<sup>3</sup>.

Wyniki uzyskane w eksperymentach posłużyły jako dane wejściowe do modeli prognozujących przyrost stężenia siarczków na końcu rurociągu tłoczego. Pozostałe dane do obliczeń zestawiono w tabeli 4.

Ponieważ w czasie badań nie wykonywano oznaczeń BZT<sub>5</sub> oraz ChZTr, przyjęto założenie, że wartości te wynoszą połowę wartości ChZT. Dla wyników przedstawionych w tabeli 3 obliczono średni przyrost stężenia siarczków dla kolejnych czasów zatrzymania.

**Tabela 5. Dane wejściowe do obliczeń**  
**Table 5. Input data for calculations**

Dane do obliczeń	Wartość	Jednostka
Długość rurociągu	28,65	m
Średnica rurociągu	0,039	m
Powierzchnia wewnętrzna rurociągu	3,51	m <sup>2</sup>
Objętość rurociągu	0,034	m <sup>3</sup>
Prędkość przepływu	0,03	m/s

**Tabela 6. Wyniki obliczeń przyrostu stężenia siarczków ΔS w mg/dm<sup>3</sup>, obliczone za pomocą wybranych modeli oraz wyniki uzyskane w eksperymencie w zależności od czasu zatrzymania ścieków w układzie**

**Table 6. Results of the calculation of the increase in sulphide concentration ΔS in mg/dm<sup>3</sup>, calculated using the selected models, and the experimental results as a function of the detention time of the wastewater in the system**

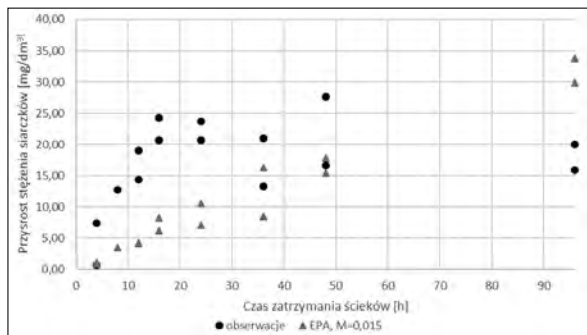
Czas zatrzymania ścieków [h]	4	8	12	16	24	36	48	96
ΔS średnie – eksperyment	4,0	12,8	16,7	22,5	22,2	17,1	22,1	17,9
ΔS Harlina i in. 2011	207	535	716	1102	1480	2220	2916	5793
ΔS Pomeroy i Parkhurst 1977	69	230	279	476	581	808	1096	2091
ΔS EPA 1985	70	234	284	483	589	820	1113	2123
ΔS Elmaleh i in. 1998	128	667	677	1387	1422	1729	2488	4411
ΔS Boon i Lister 1975	32	107	129	220	269	374	507	967
ΔS Alani i in. 2014	21	54	72	108	147	210	284	552
ΔS Hvitved-Jacobsen i in. 1988	7	19	25	40	52	76	101	198
ΔS Nielsen i in. 1998	7	18	24	37	49	69	95	182
ΔS Sun i in. 2018	534	1174	1698	2350	3404	4964	6701	13197

Wykonano obliczenia posługując się przedstawionymi modelami. Wyniki zestawiono w tabeli 6.

Jak wynika z Tabeli 6, większość modeli wielokrotnie zawyża wyniki w porównaniu z obserwacjami z badań laboratoryjnych. Dla czasu zatrzymania ścieków 4 godziny, uzyskano średnio 4 mg/dm<sup>3</sup> przyrostu stężenia siarczków podczas, gdy modele prognozują od 7 do nawet 534 mg/dm<sup>3</sup>. Równanie Sun i in. zostało opracowane w warunkach, gdy stężenie siarczanów wynosiło 5-30 mg/dm<sup>3</sup>, tymczasem obliczenia prowadzono dla wartości zwykle spotykanej w ściekach bytowych – 150 mg/dm<sup>3</sup>. Najbliżej wyników uzyskanych w eksperymencie są wartości generowane przez model Nielsena P. i in., ale powyżej 16 godzin czasu zatrzymania ścieków, różnica między tym modelem a otrzymanymi wynikami zwiększa się. Dla czasu 96 godzin, model ten przewidyuje 182 mg/dm<sup>3</sup>, podczas gdy obserwowano 17,9 mg/dm<sup>3</sup>.

Jednym z powodów, dla których obserwuje się tak znaczące różnice jest podejście do wpływu czasu przebywania ścieków w rurociągu na przyrost stężenia siarczków. Większość z prezentowanych modeli opiera się na założeniu jednostkowej produkcji siarczków przez 1 m<sup>2</sup> powierzchni biofilmu w czasie 1 godziny. Skutkuje to założeniem liniowego przyrostu stężenia siarczków w czasie. W prezentowanych badaniach tendencja ta nie została potwierdzona. Obserwowano dynamiczny przyrost stężenia do czasu ok. 16-24 godziny, natomiast powyżej tego czasu przyrosty nie były już znaczące.

Model EPA 1985 umożliwia dostosowanie stałej M, w zależności od uzyskanych danych i w ten sposób kalibrację modelu. Wykonano próbę dopasowania wartości M, badając sumę kwadratów odchylek wartości generowanych przez model o założonej wartości M od wyników uzyskanych w eksperymencie. W ten sposób wyznaczono wartość M jako 0,015, co jest znacznie mniejszą wartością niż proponowana przez autorów wartość 1. Najniższa wartość podawana przez autorów tego opracowania wynosiła 0,05. Rys. 4 przedstawia wyniki uzyskane w eksperymencie oraz odpowiadające im przewidywania za pomocą modelu EPA, przy stałej M równej 0,015. Tak skalibrowany model nadal jednak generuje znaczące odchylenia od wartości obserwowanych, różnice są nawet kilkukrotne.



**Rys. 4**  
Przyrost stężenia siarczków obserwowany w eksperymencie oraz obliczony za pomocą modelu EPA ze stałą M równą 0,015  
*Fig. 4 Increased sulphide concentration observed in the experiment and calculated using the EPA model with a constant M of 0.015*

Podobne obliczenia wykonano dla przykładowego rurociągu tłoczego, o długości 1000 m, średnicy wewnętrznej 96,8 mm (jak dla rury PE 100, SDR 17). Temperatura ścieków – 14°C, ChZT równe 1600 mg/dm<sup>3</sup>, prędkość przepływu 1 m/s, a czas zatrzymania w rurociągu – 18 h. Wyniki obliczeń według poszczególnych modeli dla powyższych założeń przedstawiono na rys. 5.

Przedstawione na rys. 5 wyniki obliczeń pokazują, że większość modeli przewiduje setki a nawet tysiące miligramów siarczków na dm<sup>3</sup>. Tymczasem w rzeczywistości obserwowane stę-

żenia osiągają dziesiątki miligramów. Jak wspomniano w punkcie 2, najwyższe zarejestrowane stężenia w przeglądzie literatury Zhang L. i in. [19] wynosiły ok 70 mg/dm<sup>3</sup>. Z kolei w badaniach wykonywanych przez Bering S. i in. [39] dla rurociągu o podobnej charakterystyce stwierdzono maksymalnie ok. 18 mg/dm<sup>3</sup>. W tym przypadku jedynie modele Hvitveda-Jacobsena T. i in. oraz Nielsena P. i in. generują rezultaty o podobnym rzędku wielkości. Pierwszy z tych modeli przewiduje 20 mg/dm<sup>3</sup>, a drugi 26 mg/dm<sup>3</sup>, co okazuje się być niedalekie od rzeczywistych maksymalnych obserwowanych stężeń.

Podjęto próbę dopasowania własnej krzywej, która uwzględniałaby nieliniowy wpływ czasu na przyrosty stężenia siarczków. Bazując na danych z eksperymentu, zdecydowano się pominąć wpływ temperatury, ponieważ była ona niemal stała we wszystkich seriach badawczych. Przyjęto następującą, wyjściową postać równania:

$$\Delta S = M \cdot \text{ChZT}^X \cdot t_h^Y \cdot \frac{A}{V} \quad (11)$$

gdzie:

M – stała

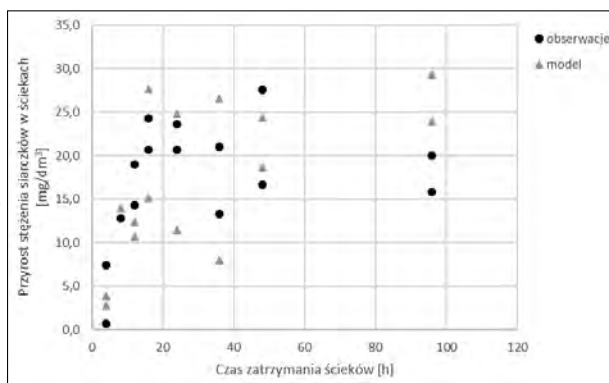
ChZT – wartość ChZT, mg/dm<sup>3</sup>

t<sub>h</sub> – czas zatrzymania ścieków w rurociągu tłoczonym, h

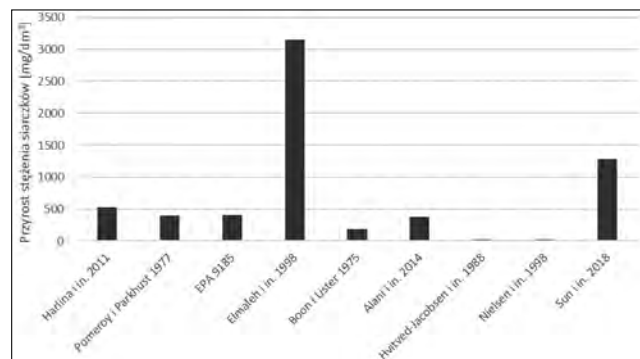
A/V – stosunek powierzchni ścian rurociągu (A) do jego objętości (V)

**Rys. 6**  
Obserwowane oraz przewidywane przyrosty stężenia siarczków otrzymane za pomocą opracowanego modelu

*Fig. 6 Observed and predicted increments of sulphide concentration obtained with the developed model*



**Rys. 5.**  
Prognozowany przyrost stężenia siarkowodoru na końcu przykładowego rurociągu tłoczego  
*Fig. 5. Predicted increase in hydrogen sulphide concentration at the end of an example force main*



Następnie obliczono wykładniki potęg oraz statystyki, metodą najmniejszych kwadratów. Uzyskana w ten sposób funkcja ma postać:

$$\Delta S = 7,41 \cdot 10^{-8} \cdot \text{ChZT}^{2,12} \cdot t_h^{0,56} \cdot \frac{A}{V} \quad (12)$$

Współczynnik determinacji zależności (12) wynosi ok. 0,64, co wskazuje, że model nie jest szczególnie dobrze dopasowany do danych. Statystyka testowa F (test Fishera) wynosi 6,43, podczas, gdy F krytyczne wynosi 3,59. Wynika z tego, że model jest istotny statystycznie przy założonym poziomie istotności p = 0,05. Jednak różnica między statystyką testową, a wartością krytyczną nie jest znacząca, co potwierdza, że model nie jest precyzyjny. W kontekście niezwykle trudnego zagadnienia – przewidywania stężeń siarkowodoru, nie jest to zaskoczeniem. Sprawdzone również, czy obie zmienne (ChZT i t<sub>h</sub>) są użyteczne przy prognozowaniu stężenia siarczków. Posłużono się testem t, gdzie wartość krytyczna wynosi 2,20 (dla 11 stopni swobody i p = 0,05). Wartość t, dla ChZT wynosi 2,79, natomiast dla t<sub>h</sub> wynosi 3,35. Oznacza to, że obie zmienne są użyteczne w modelu, jednak wartości t są niewiele wyższe od t krytyczne, zatem podobnie jak w przypadku wartości F, trudno uznać ten model za dokładny.

Na rys. 6 przedstawiono obserwowane wartości stężenia siarczków oraz obliczone za pomocą opracowanego modelu.

Model ten opracowano na stosunkowo niewielkiej próbie badawczej – 15 zestawów wyników pomiarów. Warunki eksperymentu również były szczególne – stała temperatura, ścieki wstępnie oczyszczone, niewielka prędkość przepływu ścieków. To wszystko sprawia, że model ten nie jest w pełni wiarygodny i niezbędna jest jego weryfikacja w kolejnych eksperymentach, w szczególności terenowych. Stanowi on jedynie próbę odpowiedzi na pytanie, dlaczego istniejące modele empiryczne tak dalece odstają od obserwowanych wyników. Być

może przyczyną jest założenie stałego przyrostu siarkowodoru w czasie, co w przeprowadzonym doświadczeniu laboratoryjnym nie było obserwowane i znalazło odzwierciedlenie w proponowanym równaniu.

Przedstawiony model nie zawiera informacji na temat temperatury, która dla procesów biologicznych jest kluczowa. Wynika to z faktu, że w prowadzonych badaniach temperatura była stała. Można proponowane równanie rozszerzyć o moduł uwzględniający wpływ temperatury, podobnie jak zostało to zrobione

w innych modelach. Wtedy przyjęło by ono postać:

$$\Delta S = 7,41 \cdot 10^{-8} \cdot ChZT^{2,12} \cdot t_h^{0,56} \cdot 1,07^{(T-20)} \cdot \frac{A}{V}$$

Kwestią poruszoną w badaniach jest również znaczący wpływ średnicy kanału na prognozowane stężenie siarczków. Jak wynika z rys. 1, dla rurociągów o podobnej długości, ale mniejszej średnicy, stężenia powinny być znacznie większe, ze względu na większą powierzchnię biofilmu przypadającą na jednostkę objętości ścieków. Ponieważ nie podjęto tej kwestii w badaniach, to przyjęto do modelu wyjściową postać taką jak inne równania. Wydaje się jednak, że aspekt ten wymaga sprawdzenia, ponieważ może się okazać, że w rurociągach tłocznych, nie ma to tak znaczącego wpływu na stężenia siarczków.

## Wnioski

W literaturze przedmiotu istnieje wiele metod prognozowania stężenia siarkowodoru. Jednak większość modeli nie powstała w oparciu o badania terenowe na rurociągach tłocznych. Z kolei eksperymenty laboratoryjne były zwykle prowadzone w niewielkiej skali i nie wytwarzano biofilmu w reaktorach.

Przeprowadzono eksperyment laboratoryjny, którego celem było odzwierciedlenie sposobu pracy kanalizacji ciśnieniowej. Badania były poprzedzone rozruchem biologicznym, w trakcie którego wytwarzano biofilm na ściankach przewodu. Doświadczenie prowadzono dla różnych czasów zatrzymania ścieków w układzie od 4 do 96h. Istniejące modele empiryczne znacząco zawyżyły przewidywane wartości w stosunku do obserwacji stężeń siarczków w przeprowadzonym eksperymencie laboratoryjnym.

W przypadku rzeczywistych rurociągów, przeprowadzone obliczenia pokazały, że modele te również znacząco, wielokrotnie zawyżają przewidywane wartości w porównaniu do obserwacji. Jedynie modele Hvitveda-Jacobsena T. i in. oraz Nielsena P. i in. generowały wartości bliskie rejestrowanym oraz występującym w literaturze. W przeciwieństwie do innych, modele te były opracowane w oparciu o badania na rurociągach tłocznych.

Wszystkie modele zakładają stały przyrost stężenia siarczków w zależności od czasu. Z kolei w przeprowadzonych badaniach taka zależność nie była obserwowana. Początkowo, dla krótszych czasów zatrzymania stężenia szybko rosły, natomiast dla dłuższych czasów dynamika ta zmniejszała się.

Zaproponowano własny model służący do przewidywania stężeń siarkowodoru, który przyjmuje postać:

$$\Delta S = 7,41 \cdot 10^{-8} \cdot ChZT^{2,12} \cdot t_h^{0,56} \cdot 1,07^{(T-20)} \cdot \frac{A}{V}$$

Statystyki modelu wskazały, że jest on istotny statystycznie, chociaż nie jest dokładny. Nie był on testowany na danych pochodzących z eksperymentów terenowych, zatem

jego opracowanie nie stanowi rozwiązania problemu, a raczej następny krok i próbę ukazania zjawiska z odmienną niż dotychczas perspektywą. Potwierdzenie postawionych tezę, takich jak nieliniowy wpływ czasu zatrzymania ścieków oraz nie tak znaczący wpływ średnicy rurociągu na końcowe stężenia siarkowodoru, wymaga dalszych badań.

## LITERATURA

- [1] T. Hvitved-Jacobsen, J. Vollertsen, i A. Nielsen, *Sewer Processes – Microbial and Chemical Process Engineering of Sewer Networks*, 2. wyd. CRC Press, 2013.
- [2] Per Halkjaer Nielsen, K. Raunkjaer, N. H. Norsker, N. A. Jensen, i T. Hvitved-Jacobsen, „Transformation of wastewater in sewer systems – a review”, *Water Sci. Technol.*, t. 25, nr 6, s. 17–31, 1992.
- [3] M. Maciejewska i Z. Dymaczewski, „Sieć kanalizacyjna jako reaktor przemian biochemicznych”, *Technol. Wody*, nr 6, s. 50–53, 2020.
- [4] A. Talaiekhazani, M. Bagheri, A. Goli, i M. R. T. Khoozani, „An overview of principles of odor production, emission, and control methods in wastewater collection and treatment systems”, *J. Environ. Manage.*, t. 170, s. 186–206, 2016.
- [5] Z. Podraza, „Korozja siarczanowa jako realny problem sieci przewodów kanalizacyjnych”, *Acta Sci. Pol. Tech. Agrar.*, t. 13, nr 1–2, s. 41–48, 2014.
- [6] P. Nielsen, K. Raunkjaer, i T. Hvitved-Jacobsen, „Sulfide production and wastewater quality in pressure mains”, *Water Sci. Technol.*, t. 37, nr 1, s. 97–104, 1998.
- [7] „Hydrogen Sulfide Corrosion In Wastewater Collection And Treatment Systems”, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water (WH-595), Washington, Technical Report, maj 1991.
- [8] G. Ayoub, N. Azar, M. El Fadel, i B. Hamad, „Assessment of hydrogen sulphide corrosion of cementitious sewer pipes: A case study”, *Urban Water J.*, nr 1, s. 39–53, 2004.
- [9] D. Apgar i J. Witherspoon, *Minimization of Odors and Corrosion in Collection Systems*, t. 7. w WERF Research Report Series, vol. 7. IWA Publishing, 2008.
- [10] T. Wells, R. Melchers, i P. Bond, „Factors involved in the long term corrosion of concrete sewers”, zaprezentowano na 49th Annual Conference of the Australasian Corrosion Association, 2009.
- [11] M. O’Connell, C. McNally, i M. G. Richardson, „Biochemical attack on concrete in wastewater applications: A state of the art review”, *Cem. Concrete Compos.*, nr 32, s. 479–485, 2010.
- [12] W. Dąbrowski, „Czy stężenie siarczanów ma istotny wpływ na korozję siarczanową? Część 1. Podstawy prognozowania”, *Gaz Woda Tech. Sanit.*, nr 11/2010, s. 25–28, lis. 2010.
- [13] P. Lens i H. Pol, *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution*. Londyn: IWA Publishing, 2000.
- [14] T. Hvitved-Jacobsen, B. Jutte, P. Nielsen, i N. Jensen, „Hydrogen Sulphide Control in Municipal Sewers”, w *Pretreatment in Chemical Water and Wastewater Treatment*, H. Hahn i R. Klute, Red., 1988.
- [15] E. Stanaszek-Tomal i M. Fiertak, „Biological Corrosion in The Sewage System and The Sewage Treatment Plant”, *Procedia Eng.*, nr 161, s. 116–120, 2016.
- [16] W. Węglewski, „Modelowanie zniszczenia betonu wywołanego korozją siarczanową”, Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, 2008.
- [17] S. K. Pramanik i in., „Bio-corrosion in concrete sewer systems: Mechanisms and mitigation strategies”, *Sci. Total Environ.*, t. 921, 2024, doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.171231.
- [18] D. Frier, E. Friedler, i O. Lahav, „Control of sulfide in sewer systems by dosage of iron salts: Comparison between theoretical and experimental results, and practical implications”, *Sci. Total Environ.*, nr 392, s. 145–156, 2008.
- [19] L. Zhang, P. De Schryver, B. De Gussemé, W. De Muynck, N. Boon, i W. Verstraete, „Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: A review”, *Water Res.*, nr 42, s. 1–12, 2008.
- [20] W. Dąbrowski, „Nieporozumienia dotyczące korozji siarczanowej kanałów”, *Instal.*, nr 1/2013, s. 33–36, 2013.
- [21] L. Zhang i in., „Hydrogen sulfide control in sewer systems: A critical review of recent progress”, *Water Res.*, t. 240, nr 15, 2023, doi: https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120046.
- [22] A. M. Alani, A. Faramarzi, M. Mahmoodian, i K. Fah Tee, „Prediction of sulphide build-up in filled sewer pipes”, *Environ. Technol.*, t. 35, nr 14, s. 1721–1728, 2014.
- [23] W. Dąbrowski, „Prognozowanie korozji siarczanowej w kanałach betonowych”, *Instal.*, t. 11, s. 65–69, 2017.
- [24] A. Harlina, A. K. Mohd Omar, I. Norli, i I. Azni, „Empirical prediction on sulphide generation in Malaysian sewage”, zaprezentowano na International Conference on Environment Science and Engineering, Singapore: IACSIT Press, 2011, s. 255–257.
- [25] R. D. Pomeroy i J. D. Parkhurst, „The forecasting of sulfide build-up rates in sewers”, *Prog Water Technol.*, t. 9, s. 621–628, 1977.
- [26] R. P. G. Bowker, J. M. Smith, i N. A. Webster, „Odor and Corrosion Control in Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plants”, U.S. Environmental Protection Agency, Design Manual, paź. 1985.
- [27] S. Elmaleh, S. Delgado, M. Alvarez, L. E. Rodriguez-Gomez, i E. Aguiar, „Forecasting of H2S build-up in a reclaimed wastewater pipe”, *Water Sci. Technol.*, t. 38, nr 10, s. 241–248, 1998.
- [28] A. G. Boon i A. R. Lister, „Formation of sulphide in rising main sewers and its prevention by injection of oxygen”, *Prog Water Technol.*, nr 7, s. 289–300, 1975.
- [29] J. Sun, B.-J. Ni, K. Sharma, Q. Wang, S. Hu, i Z. Yuan, „Modelling the long-term effect of wastewater compositions on maximum sulfide and methane production rates of sewer biofilm”, *Water Res.*, nr 129, s. 58–65, 2018.
- [30] R. Shokri, E. Derikvand, A. Souri, A. Mahvi, i M. Hashemi, „Prediction of H2S production rate in sewer systems using the Z model: a case study in Dehloran city, Iran”, *J. Adv. Environ. Health Res.*, t. 6, nr 3, s. 152–159, 2018, doi: 10.22102/JAEHR.2018.130842.1078.
- [31] P. Nielsen i T. Hvitved-Jacobsen, „Effect of Sulfate and Organic Matter on the Hydrogen Sulfide Formation in Biofilms of Filled Sanitary Sewers”, *J. – Water Pollut. Control Fed.*, t. 60, nr 5, s. 627–634, 1988, doi: 10.2307/25043547.
- [32] F. Bertran de Lis, E. Saracovic, i N. Matsche, „Control of sulphide problems in pressure sewers”, *Novatech*, s. 965–972, 2007.
- [33] T. Hvitved-Jacobsen, J. Vollertsen, i P. Nielsen, „A process and model concept for microbial wastewater transformations in gravity sewers”, *Water Sci. Technol.*, t. 37, nr 1, s. 233–241, 1998.
- [34] T. Hvitved-Jacobsen, J. Vollertsen, i N. Tanaka, „An integrated aerobic/anaerobic approach for prediction of sulfide formation in sewers”, *Water Sci. Technol.*, t. 41, nr 6, s. 107–115, 2000.
- [35] Z. Dymaczewski, *Kanalizacja grawitacyjna jako system transportu oraz przemian biochemicznych ścieków*, 1. wyd. Poznań: Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2015.
- [36] K. Sharma, Z. Yuan, D. de Haas, G. Hamilton, i J. Keller, „Dynamics and dynamic modeling of H2S production in sewer systems”, t. 42, s. 2527–2538, 2008.
- [37] K. Sharma, D. de Haas, S. Corrie, K. O’Halloran, J. Keller, i Z. Yuan, „Predicting hydrogen sulfide formation in sewers: a new model”, *Aust. Water Assoc.*, s. 60–65, 2008.
- [38] A. Nielsen, T. Hvitved-Jacobsen, i J. Vollertsen, „Kinetics and stoichiometry of sulfide oxidation by sewer biofilms”, *Water Res.*, t. 39, s. 4119–4125, 2005.
- [39] S. Bering, J. Mazur, K. Tarnowski, B. Bogusławski, i A. Głowacka, „Czynniki fizykochemiczne wskazujące na korozję betonu i odory w kanalizacji na obszarach wiejskich”, *Przem. Chem.*, t. 98, nr 9, s. 1384–1387, 2019.