

Efficiency of natural zeolite in removing selected pollutants from wastewater from the poultry industry

Skuteczność zeolitu naturalnego w usuwaniu wybranych zanieczyszczeń ze ścieków z przemysłu drobiarskiego



DOI: 10.15199/62.2024.10.9

Poultry industry wastewater was mixed with natural zeolite of clinoptilolite type from Turkey, at room temp. for 30 min and then filtered. The effect of variable zeolite doses (1–5% by mass) on parameters such as COD, Kjeldahl N concn., Ca, Fe, Pb, Zn, Mn, Cd, Ni content, color, turbidity, pH and perceptible odor impressions from treated wastewater samples was detd. The zeolite used showed greater effectiveness in reducing the parameters detd. with increasing dose. At the highest dose (5% by mass), it reduced COD and Kjeldahl N by about 82% and 76%, completely reduced turbidity (100%) and reduced the color of treated wastewater by about 92%. At doses of 4% and 5%, a significant reduction in odorous substances emission from treated wastewater samples was observed.

Keywords: wastewater, natural zeolites, Kjeldahl nitrogen, COD

Przedstawiono wyniki badań oczyszczania ścieków z przemysłu drobiarskiego za pomocą zeolitu naturalnego typu klinoptylolitu pochodzącego z Turcji. Proces oczyszczania prowadzono przy zmiennych dawkach zeolitu, w zakresie 1–5% mas. (w stosunku do masy oczyszczanego ścieku) oraz przy stałym czasie mieszania wynoszącym 30 min. Zastosowany zeolit naturalny wraz ze wzrostem dawki wykazywał coraz większą skuteczność w obniżaniu oznaczanych parametrów. Przy najwyższej dawce 5% mas. umożliwił obniżenie ChZT i azotu Kjeldahla o odpowiednio ok. 82% i 76%, całkowicie zredukował mętność oraz zredukował barwę oczyszczanego ścieku o ok. 92%. Stwierdzono, że przy dawkach wynoszących 4 i 5% występuje wyraźne zmniejszenie emisji substancji zapachowych zbadanych próbek ścieków.

Słowa kluczowe: ścieki, zeolity naturalne, azot Kjeldahla, ChZT

Zeolity naturalne są minerałami wykorzystywanymi w technologiach szeroko pojętej ochrony środowiska i znajdują zastosowanie w oczyszczaniu wody i ścieków, w adsorpcji wody i gazów, a także w rolnictwie i wielu innych gałęziach przemysłu¹. Znanych jest ponad 40 rodzajów zeolitów naturalnych, ale tylko 7 z nich (klinoptylolit, chabazyt, ferieryt, filipsyt, mordenit, erionit, analcym) występuje w złożach nadających się do eksploatacji^{2–4}. W środowisku naturalnym zeolity powstają w niskiej temperaturze i przy niskim ciśnieniu, przy reakcji płynów wodnych ze skałami⁵, a naturalne złoża stanowią heterogeniczną mieszaninę zeolitu wraz z minerałami, takimi jak

kwarc, skalenie, skaleniowce i krzemiany warstwowe⁶. Proces powstawania zeolitu w warunkach naturalnych trwa dziesiątki do tysięcy lat². Główne zasoby naturalnych zeolitów znajdują się w Słowacji, Grecji, Włoszech, Bułgarii i Stanach Zjednoczonych⁷. Zeolity naturalnie występujące to uwodnione minerały glinokrzemianowe, które składają się z krystalicznego szkieletu o otwartej strukturze, utworzonego przez tetraedry SiO_4 i AlO_4 . Częściowe podstawienie Si^{4+} przez Al^{3+} powoduje nadmiar ładunku ujemnego, który jest kompensowany przez wymienne kationy alkaliczne i ziem alkalicznych, które powodują właściwości jonowymienne zeolitu i znajdują się wraz z cząsteczkami



Prof. dr hab. inż. Agnieszka MAKARA (ORCID: 0000-0001-7468-0270) w roku 2007 ukończyła studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. W 2012 r. uzyskała stopień doktora na tym samym wydziale, a w 2018 r. stopień doktora habilitowanego nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie. W 2024 r. otrzymała tytuł profesora. Jest profesorem w Katedrze Technologii Chemicznej i Analityki Środowiskowej na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Specjalność – technologia chemiczna nieorganiczna, biotechnologia środowiska i inżynieria środowiska.



Mgr inż. Karolina ŁOPATA w roku 2019 ukończyła studia I stopnia na kierunku biotechnologia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, a w 2020 r. ukończyła studia II stopnia na Wydziale Biotechnologii i Ogrodnictwa Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kollątaja w Krakowie. W 2022 r. ukończyła także studia podyplomowe z zakresu kryminalistyki i psychologii kryminalistycznej. Obecnie jest pracownikiem laboratorium na Politechnice Krakowskiej. Specjalność – biotechnologia, analityka biotechnologiczna.

* Adres do korespondencji:

Katedra Technologii Chemicznej i Analityki Środowiskowej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, tel.: (12) 628-27-78, e-mail: agnieszka.makara@pk.edu.pl

wody we wnękach i kanałach, wewnątrz struktury makroanionów glinokrzemianowych⁸⁻¹⁰).

Trzy podstawowe właściwości charakteryzujące zeolity to: sorpcja, wymiana jonowa i kataliza¹¹. Zastosowanie naturalnych zeolitów w remediacji środowiska opiera się głównie na ich właściwościach wymiany jonowej, które mogą być wykorzystywane do różnych celów^{12, 13}. Struktura naturalnego klinoptylolitu najlepiej sprawdza się w procesach sorpcji i wymiany jonowej^{11, 14}, sprawiając, że jest on najczęściej stosowanym naturalnym zeolitem do usuwania metali ciężkich, skutecznym w usuwaniu As, Cd, Cr, Pb, Hg i Ni¹⁵. Naturalne zeolity poddane działaniu kwasu, zasady lub soli mają wyższą adsorpcję kationów i wydajność usuwania metali ciężkich¹⁶, przy czym ważną rolę odgrywają czynniki, takie jak właściwości metali i zeolitów oraz warunki adsorpcji, takie jak pH, temperatura, szybkość mieszania i początkowe stężenie metalu¹³. Oczyszczanie ścieków przemysłowych i komunalnych to ważny obszar zastosowań naturalnych materiałów zeolitycznych. Naturalne zeolity były głównie badane i stosowane jako sorbenty amoniaku ze ścieków miejskich, a także metali ciężkich i barwników ze ścieków przemysłowych. Zakłady oczyszczania ścieków wykorzystujące naturalne zeolity pracują w wielu krajach^{13, 17-19}. Dzięki swojej strukturze i właściwościom klinoptylolit, będący naturalnym, obojętnym i nietoksycznym materiałem, może być stosowany jako wolno uwalniający nośnik nawozów, a także innych związków aktywnych agrochemicznie, farmaceutycznie i biochemicznie, w tym środków dezynfekcyjnych. Może być również stosowany do poprawy właściwości fizycznych gleb i do oczyszczania gleb zanieczyszczonych, a w bardzo małych ilościach jako dodatek do pasz dla zwierząt¹¹.

Dostępne są różne techniki oczyszczania ścieków z przemysłu drobiarskiego, a ich efektywność może być bardzo zmienna w zależności od stopnia zanieczyszczenia ścieku, zastosowanej metody oczyszczania lub kombinacji kilku metod, a także dawek reagentów, które powinny być dobrane w sposób doświadczalny²⁰⁻²³. Zakłady przemysłowe, by sprostać stawianym wymaganiom środowiskowym, muszą wprowadzać właściwe strategie działania poprzez wdrażanie odpowiednich rozwiązań technologicznych, które umożliwiają odzyskiwanie zasobów, ograniczają wykorzystanie surowców, spełniają standardy środowiskowe, oraz są akceptowalne pod względem ekonomicznym²⁴⁻²⁶. Naturalne zeolity przyciągają uwagę w wielu dziedzinach przemysłu ze względu na ich ogólnosiątkową dostępność w postaci

różnych struktur, ciągłą eksploatację, właściwości, takie jak łatwość wymiany jonowej, adsorpcji, odwodnienia i rehydratacji, a także przyjazność dla środowiska, niski koszt, regenerowalność i łatwa dostępność sprawiają, że są one doskonałym wyborem jako adsorbent^{15, 27}.

Celem pracy było zbadanie możliwości zastosowania tureckiego zeolitu naturalnego do oczyszczania ścieków z przemysłu drobiarskiego. Turcja ma duże rezerwy złóż zeolitu, szacowane na ok. 50 mld t, składające się głównie z rud klinoptylolitu, ale o różnej zawartości Na, K i Ca, co sprawia, że właściwości zeolitu powinny być dokładnie badane przed określonym zastosowaniem¹⁴.

Część doświadczalna

Surowce

Procesowi oczyszczania poddano ściek pobrany z zakładu zajmującego się ubojem i przetwórstwem drobiu (woj. małopolskie). Ściek został w zakładzie wstępnie oczyszczony metodą chemiczną i charakteryzował się następującymi parametrami fizykochemicznymi: ChZT 1510 mg O₂/L; azot Kjeldahla 194 mg/L; Ca 58,7 mg/L; Fe 0,753 mg/L; Mn 0,082 mg/L; Pb < 0,7 mg/L; Zn < 0,015 mg/L; Cd < 0,04 mg/L; Ni < 0,11 mg/L; barwa 1317 mg Pt/L; mętność 323 NTU; pH 6,02; temp. 21,9°C. Do oczyszczania zastosowano zeolit naturalny typu klinoptylolit, pochodzący z Turcji, który występował w postaci proszku o barwie kremowej i zawierał następującą ilość tlenków w % mas.: SiO₂ 66,62%, Al₂O₃ 11,26%, Fe₂O₃ 0,92%, CaO 3,10%, MgO 0,89%, Na₂O 0,11%, K₂O 2,37%, Cr₂O₃ < 0,01%, TiO₂ 0,07%, MnO < 0,01%, P₂O₅ 0,015%, SrO 0,06%, BaO 0,06%, a straty prażenia wynosiły 14,5%. Wygląd stosowanych surowców, czyli ścieku i zeolitu przedstawiono na rys. 1 i 2, a zdjęcia mikrostruktury zeolitu (powiększenia 1500× i 3000×) wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym Hitachi TM3000 zamieszczono na rys. 3.

Metodyka badań

Proces oczyszczania ścieków z przemysłu drobiarskiego prowadzono poprzez dodanie do stałej objętości ścieku, wynoszącej 50 mL, zmiennych dawek zeolitu naturalnego w ilościach 1, 2, 3, 4 i 5% w stosunku do masy oczyszczanego ścieku i mieszanie otrzymanych zawiesin za pomocą mieszadła magnetycznego (przy obrotach 50 rpm) przez 30 min. Następnie zawiesiny ścieków z zeolitem odstawio-



Prof. dr hab. inż. Zygmunt KOWALSKI (ORCID: 0000-0003-2884-710X) w roku 1969 ukończył studia na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. W 1978 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych na Wydziale Chemii i Fizyki Technicznej Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie, a w 1992 r. stopień doktora habilitowanego na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. W 2001 r. uzyskał tytuł profesora nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej. Od 2004 r. do 2016 r. był profesorem zwyczajnym Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki, w latach 2008–2016 dziekanem Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej tej uczelni. Obecnie pracuje w Instytucie Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN w Krakowie. Specjalność – technologia związków nieorganicznych i inżynieria środowiska.



Prof. dr hab. inż. Agnieszka GENEROWICZ (ORCID: 0000-0002-8219-0340) w roku 1995 ukończyła studia na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Krakowskiej. W 2002 r. uzyskała stopień doktora, a w 2013 r. stopień doktora habilitowanego na tym samym wydziale. W 2022 r. prezydent RP nadał jej tytuł profesora nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka. Jest autorką lub współautorką ponad 200 artykułów naukowych i ponad 100 opracowań dla przemysłu z zakresu gospodarki odpadami i zarządzania środowiskiem.

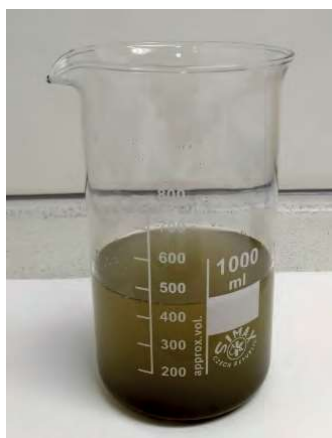


Fig. 1. Image of wastewater from the poultry industry

Rys. 1. Zdjęcie ścieku z przemysłu drobiarskiego



Fig. 2. Image of natural zeolite (clinoptilolite) from Turkey

Rys. 2. Zdjęcie naturalnego zeolitu (klinoptylolitu) z Turcji

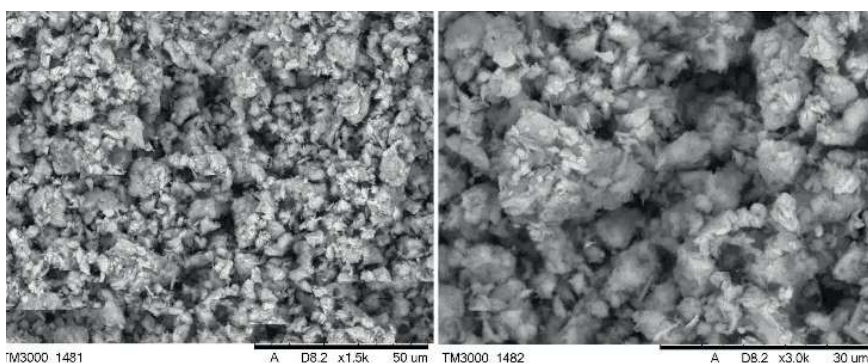


Fig. 3. SEM images of natural zeolite from Turkey (magnifications 1500× and 3000×)

Rys. 3. Zdjęcie SEM powierzchni zeolitu naturalnego z Turcji (powiększenia 1500× i 3000×)

no na 15 min w celu sedymentacji i poddano sączeniu przez sączonek jakościowy średni. Otrzymaną po przesączeniu frakcję ciekłą poddano analizie, oznaczając parametry, takie jak: chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), azot Kjeldahla, stężenie wybranych pierwiastków (Ca, Fe, Mn, Pb, Zn Cd, Ni), mętność, barwa, pH i temperatura. Dodatkowo za pomocą zmysłu węchu starano się ocenić, jak zmienia się intensywność emitowanych substancji zapachowych wraz z wzrastającą dawką zeolitu²⁸⁾.

Zawartość związków organicznych oznaczono metodą dwuchromianową wg normy²⁹⁾, prowadząc mineralizację w mineralizatorze M9 firmy WSL. Oznaczenie azotu Kjeldahla po mineralizacji z selenem wykonano wg normy³⁰⁾, do mineralizacji zastosowano mineralizator elektryczny DK6 firmy VELP, a do destylacji amoniaku wykorzystano aparat



Mgr Marcin MALA w roku 2010 ukończył studia na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Rzeszowskiego. W 2012 r. ukończył studia podyplomowe w zakresie gospodarowania odpadami i substancjami niebezpiecznymi w Centrum Szkolenia i Organizacji Systemów Jakości Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki. Jest doktorantem na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki tej uczelni. Od 2015 r. jest wykładowcą na studiach podyplomowych z zakresu inżynierii środowiska w Centrum Szkolenia i Organizacji Systemów Jakości PK. Specjalność – gospodarowanie odpadami i substancjami niebezpiecznymi oraz zarządzanie środowiskowe.

do destylacji z parą wodną UDK 132 firmy VELP. Stężenia wybranych pierwiastków oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA), stosując aparat Perkin Elmer 370. Pomiary mętności przy długości fali $\lambda = 860$ nm przeprowadzono wg normy³¹⁾, stosując nefelometr wbudowany w spektrofotometrze Nanocolor UV/VIS firmy Macherey-Nagel. Barwę oznaczono w skali platynowo-kobaltowej przy długości fali $\lambda = 436$ nm zgodnie z normą³²⁾, a jej pomiary przeprowadzono za pomocą spektrofotometru Nanocolor UV/VIS firmy Macherey-Nagel. Temperaturę oraz pH mierzono pehametrem Seven Easy S20-K firmy Mettler Toledo, stosując elektrodę Ionode IJ44C. Intensywność emitowanych zapachów z nad oczyszczonych próbek ścieków określano jedynie poprzez ocenę sensoryczną, która polegała na wąchaniu każdej z próbek oczyszczonego ścieku przez dwóch probantów i określeniu intensywności emitowanego zapachu w dwustopniowej skali jako zapach intensywny i zapach wyraźnie mniej intensywny.

Wyniki badań i ich omówienie

W tabeli zamieszczono dawki zeolitu naturalnego z Turcji stosowanego do oczyszczania ścieków z przemysłu drobiarskiego oraz wyniki analiz fizyczno-

-chemicznych frakcji ciekłych otrzymanych po procesie oczyszczania.

Analiza parametrów oczyszczonych ścieków z przemysłu drobiarskiego wskazała, że zastosowany zeolit naturalny wykazywał bardzo dobrą skuteczność w obniżaniu oznaczanych parametrów, przy czym jego skuteczność wyraźnie wzrastała wraz z dawką zeolitu. Parametr ChZT, który odgrywa istotną rolę przy określaniu ilości związków organicznych w ścieku, ulegał systematycznemu obniżeniu wraz z wzrastającą dawką zeolitu, do poziomu 49–82%. Przy najniższej dawce zeolitu, czyli 1% mas. w stosunku do masy oczyszczanego ścieku, wartość ChZT oczyszczonego ścieku wynosiła 774 mg O₂/L, a przy najwyższej dawce 5% mas. ChZT wynosiło 274 mg O₂/L i zostało obniżone o 33% w porównaniu z najniższą dawką zeolitu (tabela). Należy zauważyć, że już przy najniższej dawce zeolitu uzyskano bardzo wysoki stopień usunięcia związków organicznych, na poziomie ok. 49%. Badania autorów w zakresie oczyszczania ścieków z przemysłu drobiarskiego (ściek również po wstępnym podczyszczeniu w zakładzie, wartość ChZT 1100 mg O₂/L) przy zastosowaniu koagulantu PIX 113 (w zakresie dawek 1–6 mL/L) oraz etapu neutralizacji mlekiem wapiennym wykazały obniżenie wartości ChZT od ok. 55% (przy najniższej dawce koagulantu, 1 mL/L) do ok. 69% (przy dawce koagulantu 5 mL/L)³³⁾. Porównując skuteczność

Table. Process parameters and results of physicochemical analyses of wastewater from the poultry industry treated with natural zeolite from Turkey

Tabela. Parametry procesu i wyniki analiz fizyczno-chemicznych ścieków z przemysłu drobiarskiego oczyszczanych za pomocą zeolitu naturalnego z Turcji

Dawka zeolitu naturalnego, % mas.	1	2	3	4	5
Oznaczone parametry fizyczno-chemiczne					
ChZT, mg O ₂ /L	774	692	578	352	274
Azot Kjeldahla, mg/L	171	136	89	59	47
Mętność, NTU	9	4	2	1	0
Barwa, mg Pt/L	301	192	142	115	101
pH	7,20	7,18	7,14	7,11	7,08
Temperatura, °C	22,2	22,1	22,2	22,2	22,4
Ca, mg/L	69,9	55,0	58,1	51,3	116,0
Fe, mg/L	0,533	0,265	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Pb, mg/L	< 0,7	< 0,7	< 0,7	< 0,7	< 0,7
Zn, mg/L	0,019	< 0,015	< 0,015	< 0,015	< 0,015
Mn, mg/L	0,082	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Cd, mg/L	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Ni, mg/L	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11
Intensywność emitowanych zapachów	**	**	**	*	*
Obliczone stopnie obniżenia parametrów, %					
ChZT	48,74	54,17	61,72	76,69	81,85
Azot Kjeldahla	11,86	29,9	54,12	69,59	75,77
Mętność	97,21	98,76	99,38	99,69	100
Barwa	77,14	85,42	89,22	91,27	92,33

*zapach wyraźnie mniej intensywny, **zapach intensywny

działania naturalnego zeolitu tureckiego w usuwaniu związków organicznych ze ścieków z przemysłu drobiarskiego z koagulantem PIX 113, można stwierdzić, że zastosowanie zeolitu pozwalało na uzyskanie zbliżonych lub nawet lepszych wyników w usuwaniu ChZT w zależności od dawki i umożliwiało oczyszczanie ścieków w krótszym czasie bez stosowania etapu neutralizacji oraz bez generowania dużych ilości osadów.

Stężenie azotu Kjeldahla, który stanowi sumę azotu amonowego oraz azotu organicznego, zostało obniżone o ok. 12% (171 mg/L) przy najniższej dawce zeolitu (1% mas.) i o ok. 76% (47 mg/L) przy jego najwyższej dawce (5% mas.). Uzyskane wyniki pokazują, jak zasadniczą rolę odgrywa dawka użytego zeolitu, gdyż w tym przypadku zwiększenie dawki zeolitu o 4% mas. umożliwiło wzrost stopnia usunięcia azotu Kjeldahla aż o 64% w porównaniu z najniższą dawką zeolitu. Czas prowadzonych eksperymentów był stały i wynosił 30 min, dlatego uzyskane wyniki można odnieść jedynie do zmiany dawki zeolitu. Dane literaturowe dotyczące usuwania jonów amonowych z roztworu

wodnego, będącego syntetycznym roztworem amoniaku, za pomocą naturalnego tureckiego klinoptylolitu wykazały, że wymiana amoniaku przez zeolit była silnie zależna od początkowego stężenia i czasu kontaktu, a niska temperatura sprzyjała wychytowi amoniaku przez klinoptylolit. Badania kinetyczne pozwalają stwierdzić, że model Langmuira daje znacznie lepsze dopasowanie niż model Freundlicha, a wychyt amoniaku przez klinoptylolit przebiegał zgodnie z pseudodrugorzędowym modelem kinetycznym. Wymiana amoniaku przez klinoptylolit obejmowała dwa etapy, które sugerują, że proces ten przebiegał przez sorpcję powierzchniową i dyfuzję wewnątrzcząsteczkową³⁴). Wydajność usuwania amoniaku ze źródeł wodnych wynosiła 76,5%, co czyni naturalny klinoptylolit obiecującym adsorbentem do usuwania tego zanieczyszczenia ze źródeł wodnych¹⁷).

Wartości pH oczyszczonych frakcji ciekłych zmieniały się w przedziale 7,20–7,08 i ulegały stopniowemu zmniejszeniu wraz ze wzrastającą dawką zeolitu. Zwiększenie dawek zeolitu tureckiego powodowało systematyczne zmniejszenie mętności w zakresie 97–100% (9–0 NTU) oraz redukcję barwy od ok. 77% (301 mg Pt/L) do ok. 92% (101 mg Pt/L). Uzyskane stopnie obniżenia tych parametrów są bardzo wysokie i świadczą o dużej zdolności zeolitu do usuwania zanieczyszczeń nadających mętność ściekom, m.in. związków koloidalnych, oraz substancji rozpuszczonych wpływających na intensywność barwy. Zastosowanie do oczyszczania tego typu ścieków koagulantu PIX 113 (1–6 mL/L) oraz etapu neutralizacji pozwoliło obniżyć mętność o co najmniej 94% (< 1 NTU) w całym zakresie stosowanych dawek oraz zmniejszyć barwę ścieków od 85% do 89%, przy czym ważną rolę w obniżeniu barwy odgrywał etap neutralizacji mlekiem wapiennym, podczas którego nie tylko zachodziła korekta pH, ale także m.in. strącenie żelaza³³). Zdjęcie próbek ścieków po procesie oczyszczania zamieszczono na rys. 4.

Bardzo dużą zaletą tureckiego zeolitu naturalnego jest także zdolność do usuwania substancji złoonych. By określić tę właściwość zeolitu, nie przeprowadzono pomiaru stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej³⁵), lecz przeprowadzono analizę sensoryczną jedynie przy wykorzystaniu zmysłu węchu. Zastosowano dwustopniową skalę, która miała jedynie określić, czy wraz ze wzrostem dawek zeolitu wyczuwalne są zmiany w emisji substancji złoonych z powierzchni oczyszczonych próbek ścieków. Stwierdzono, że w przypadku zastosowania zeolitu w ilości 1–3% mas. z nad oczyszczonych próbek ścieków nadal wyczuwalny był intensywny zapach substancji złoonych, niemalże porównywalny z zapachem emitowanym z nad surowego ścieku. Przy dawkach zeolitu wynoszących 4% i 5% mas. stwierdzono już wyraźne zmniejszenie intensywności emisji zapachów, przy czym odczuwalne wrażenia zapachowe wyraźnie korelowały ze zmianami stężenia azotu Kjeldahla.

Analiza pierwiastkowa obejmowała oznaczenie zarówno w ścieku przed oczyszczaniem, jak i w oczyszczonych próbkach ścieków kilku wybranych pierwiastków, takich jak wapń, żelazo, ołów, cynk, mangan, kadm i nikiel (tabela).



Fig. 4. Images of wastewater samples from the poultry industry treated with variable doses of natural zeolite from Turkey (doses of 1–5% by mass)

Rys. 4. Zdjęcie próbek ścieków z przemysłu drobiarskiego oczyszczonych zmiennymi dawkami zeolitu naturalnego z Turcji (dawki 1–5% mas.)

Stężenie Mn i Zn w próbce ścieku oczyszczanego najniższą dawką zeolitu (1% mas.) wynosiło odpowiednio 0,082 mg/L i 0,019 mg/L, a w próbkach oczyszczonych dawkami zeolitu 2–5% mas. uzyskano wyniki poniżej oznaczalności aparatu. Zawartość żelaza w surowym ścieku była na poziomie 0,753 mg/L i wyraźnie uległa zmniejszeniu w próbkach oczyszczanych zeolitem w dawkach 1% i 2% mas., gdyż uzyskano stężenia żelaza wynoszące odpowiednio 0,533 mg/L i 0,265 mg/L, a przy dawkach zeolitu 3% mas. i wyższych uzyskano wyniki poniżej 0,02 mg/L, czyli poniżej oznaczalności aparatu. Największe różnice zaobserwowano w przypadku stężenia wapnia w oczyszczonych próbkach ścieków, przy czym nie stwierdzono tendencji ani malejącej, ani rosnącej, a w próbce oczyszczanej najwyższą dawką zeolitu uzyskano największe stężenie wapnia wynoszące 116,0 mg/L, czyli prawie dwukrotnie większe niż w oczyszczonym ścieku. W przypadku oznaczeń Pb, Cd i Ni zarówno w ścieku surowym, jak i w próbkach oczyszczonych uzyskano wyniki poniżej oznaczalności aparatu. Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że wraz ze wzrastającymi dawkami zeolitu obserwowano w mniejszym lub większym stopniu zmiany stężeń oznaczanych pierwiastków i zauważalne zmniejszenie się stężenia manganu i żelaza wraz z dawką zeolitu, natomiast stężenie wapnia ulegało pewnym fluktuacjom, lecz w efekcie znacznie wzrosło przy najwyższej dawce zeolitu. Literatura podaje, że selektywność wymiany jonowej naturalnego zeolitu jest następująca^{2, 36)}: $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$, a w przypadku jonów metali ciężkich podano następującą kolejność^{2, 37)}: $Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$.

Podsumowanie

Skuteczność oczyszczania ścieków zależy od wielu czynników, takich jak rodzaj i stężenie zanieczyszczeń, wybór techniki oczyszczania oraz przyjętych standardów. Coraz bardziej zaostrzające się wymagania środowiskowe zmuszają do wdrażania rozwiązań technologicznych bezpiecznych dla środowiska. Można stwierdzić, że bardzo dobrym surowcem do usuwania wybranych zanieczyszczeń ze ścieków są zeolity naturalne, które są dostępne w wielu krajach i konkurencyjne ze względu na niski koszt, oraz wykazują odpowiednie właściwości, by można je zastosować jako adsorbent.

Wyniki analiz fizyczno-chemicznych oczyszczonych ścieków z przemysłu drobiarskiego zmiennymi dawkami (1–5% mas.) zeolitu naturalnego pochodzącego z Turcji wskazują na dużą skuteczność tego zeolitu w obniżaniu takich parametrów, jak ChZT, stężenie azotu Kjeldahla, barwa i mętność. Niezbędne są jednak badania, aby dokładniej określić możliwości wymiany jonowej testowanego zeolitu.

Otrzymano: 28-08-2024

Zrecenzowano: 10-09-2024

Zaakceptowano: 14-09-2024

Opublikowano: 21-10-2024

LITERATURA

- [1] K. Piaskowski, A. Anielak, *Ekol. Tech.* 2000, nr 2, 31.
- [2] J. Szerement, A. Szatanik-Kloc, R. Jarosz, T. Bajda, M. Mierzwa-Hersztek, *J. Clean. Prod.* 2021, **311**, 127461.
- [3] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of zeolite framework types*, Elsevier, 2007.
- [4] G. Gottardi, E. Galli, *Natural zeolites (minerals and rocks)*, Springer Berlin, Heidelberg 1985.
- [5] T. Weisenberger, S. Spürgin, *Geol. Belg.* 2009, **12**, nr 1–2, 75.
- [6] G.D. Gatta, P. Lotti, *Systematics, crystal structures, and occurrences of zeolites. Modified clay and zeolite nanocomposite materials*, Elsevier, 2019.
- [7] P. Cappelletti, A. Colella, A. Langella, M. Mercurio, L. Catalanotti, V. Monetti, B. de Gennaro, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2017, **250**, 232.
- [8] R. Schöllhorn, [w:] *Inclusion compounds* (red. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. Mac Nicol), t. 1, Academic Press, London 1984.
- [9] N. Karapinar, *J. Hazard. Mater.* 2009, **170**, nr 2–3, 1186.
- [10] R.T. Pabalan, F.P. Bertetti, *Rev. Mineral. Geochem.* 2001, **45**, nr 1, 453.
- [11] M. Reháková, S. Čuvanová, M. Dživák, J. Rimár, Z. Gaval'ová, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2004, **8**, nr 6, 397.
- [12] C. Colella, [w:] *Application of natural microporous materials in environmental technology* (red. P. Misaelides, F. Macasek, T.J. Pinnavaia, C. Colella), NATO Science Series vol. E362, Dordrecht 1999.
- [13] P. Misaelides, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2011, **144**, 15.
- [14] B.E. Alver, M. Sakizci, E. Yörükoğullari, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010, **100**, 19.
- [15] L. Velarde, M.S. Nabavi, E. Escalera, M.L. Antti, F. Akhtar, *Chemosphere* 2023, **328**, 138508.
- [16] S. Wang, Y. Peng, *Chem. Eng. J.* 2010, **156**, nr 1, 11.
- [17] V. Yadav, L. Kumar, N. Saini, M. Yadav, N. Singh, V. Murugasen, E. Varathan, *Water Air Soil Pollut.* 2023, **234**, 435.
- [18] Y.I. Tarasevich, V.E. Polyakov, I.G. Polyakova, [w:] *Natural zeolites for the third millennium* (red. C. Colella, M.F. Mumpton), A. De Frede, Napoli 2000.
- [19] N. Widiastuti, H. Wu, M. Ang, D. Zhang, *Desalination* 2008, **218**, nr 1–3, 271.
- [20] A. Makara, Z. Kowalski, A. Generowicz, M. Mala, *Przem. Chem.* 2023, **102**, nr 9, 934.
- [21] A. Makara, Z. Kowalski, P. Radoski, P. Olczak, *Pol. J. Chem. Technol.* 2022, **24**, nr 4, 51.
- [22] A. Makara, Z. Kowalski, A. Saeid, *Open Chem.* 2015, **13**, nr 1, 1275.
- [23] Z. Kowalski, A. Makara, K. Fela, *Przem. Chem.* 2016, **95**, nr 10, 1876.
- [24] Z. Kowalski, A. Generowicz, A. Makara, *Przem. Chem.* 2012, **91**, nr 5, 811.
- [25] Z. Kowalski, A. Makara, M. Banach, M. Kowalski, *Przem. Chem.* 2010, **89**, nr 4, 434.
- [26] Z. Kowalski, A. Generowicz, A. Makara, J. Kulczycka, *Environ. Prot. Eng.* 2015, **41**, nr 4, 167.
- [27] L. Tran, P. Wu, Y. Zhu, L. Yang, N. Zhu, *J. Colloid Interface Sci.* 2015, **445**, 348.
- [28] K. Łopata, *Zastosowanie zeolitów w oczyszczaniu ścieków z przemysłu drobiarskiego*, praca inżynierska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków 2019.
- [29] PN-ISO 6060:2006, *Jakość wody. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu*.
- [30] PN-EN 25663:2001, *Jakość wody. Oznaczanie azotu Kjeldahla. Metoda po mineralizacji z selenem*.
- [31] PN-EN ISO 7027-1:2016-09, *Jakość wody. Oznaczanie mętności. Cz. 1. Metody ilościowe*.
- [32] PN-EN ISO 7887:2012, *Jakość wody. Badanie i oznaczanie barwy*.
- [33] A. Makara, Z. Kowalski, *Przem. Chem.* 2023, **102**, nr 4, 390.
- [34] D. Karadag, Y. Koc, M. Turan, B. Armagan, *J. Hazard. Mater.* 2006, **B136**, 604.
- [35] A. Makara, Z. Kowalski, I. Sówka, *Desalination Water Treat.* 2016, **57**, nr 3, 1543.
- [36] Y.F. Wang, F. Lin, W.Q. Pang, *J. Hazard. Mater.* 2007, **142**, nr 1–2, 160.
- [37] M. Abatal, M.T. Olguin, Y. Abdellaoui, A.E.L. Bouari, *Environ. Protect. Eng.* 2018, **44**, 41.