

RAPORTY IChTJ. SERIA B nr 2/2019

**WYKORZYSTANIE
PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO
W OBRÓBCE OSADÓW
Z OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW.
„ZEROENERGETYCZNA” TECHNOLOGIA
DO OBRÓBKI OSADÓW ŚCIEKOWYCH**

Marcin Sudlitz, Andrzej G. Chmielewski

Warszawa 2019

AUTORZY

Andrzej G. Chmielewski, Marcin Sudlitz

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Laboratorium Techniki Jądrowych

WYDAWCA

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej

ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa

tel.: 22 811 06 56, fax: 22 811 15 32, e-mail: sekdyrn@ichtj.waw.pl

www.ichtj.waw.pl

Raport został wydany w postaci otrzymanej od Autorów

Wykorzystanie promieniowania jonizującego w obróbce osadów z oczyszczalni ścieków. „Zeroenergetyczna” technologia do obróbki osadów ściekowych

Z roku na rok obserwuje się wzrost ilości osadów ściekowych generowanych w wyniku działania komunalnych biologicznych oczyszczalni ścieków. W Polsce w 2016 roku sumaryczna ilość osadów ściekowych ze ścieków komunalnych i przemysłowych wyniosła 947,2 tys. ton s.m., a w 2017 roku wzrosła do 1035,2 tys. ton s.m. Obowiązujący w Polsce od 2016 roku zakaz składowania osadów ściekowych na składowiskach odpadów sprawia, że konieczne jest opracowanie innych sposobów zagospodarowania tych odpadów. Możliwe jest wykorzystanie osadów ściekowych jako nawozu, jednak konieczna jest ich higienizacja ze względu na obecność jaj pasożytów i bakterii patogenicznych, które mogłyby skazić plony. Metody higienizacji, takie jak pasteryzacja czy termokondycjonowanie, są kłopotliwe ze względu na wysokie koszty zużycia energii. Kompostowanie wymaga czasu i przestrzeni, a ponadto kłopotliwe dla okolicznych mieszkańców mogą być odory. Wapnowanie wiąże się z koniecznością dodawania dużych ilości kosztownych związków chemicznych podnoszących pH, co nie zawsze jest korzystne. Możliwe jest użycie osadów ściekowych jako surowca do produkcji biogazu na drodze fermentacji beztlenowej. Powstały poferment można wykorzystać jako nawóz rolniczy. Jednak proces fermentacji nie eliminuje patogenów, dlatego należy poferment poddać procesowi higienizacji. Do higienizacji osadów ściekowych można wykorzystać promieniowanie jonizujące ze względu na jego destrukcyjne właściwości w stosunku do żywych komórek. Z prowadzonych wcześniej w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej (IChTJ) doświadczeń wynika, że dawka 6 kGy całkowicie eliminuje jaja pasożytów, natomiast dawka 7 kGy zmniejsza ilość bakterii patogenicznych o cztery rzędy wielkości. Promieniowanie powoduje również dezintegrację osadów ściekowych i zwiększenie chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) w cieczy, który to parametr jest wskaźnikiem dostępności składników odżywczych dla bakterii metanogennych. Możliwe jest stworzenie „zeroenergetycznej” instalacji do fermentacji metanowej osadów ściekowych z wykorzystaniem akceleratora elektronów. Zdezintegrowany i zhygienizowany poprzez napromieniowanie wiązką elektronów osad stanowiłby surowiec do fermentacji, natomiast akcelerator mógłby być zasilany energią elektryczną uzyskaną z generatora zasilanego biogazem wyprodukowanym w instalacji, co czyniłoby tę instalację energetycznie samowystarczalną.

Application of ionizing radiation for treatment of sludge from waste water treatment plant. „Zero-energy” technology for sewage sludge treatment

Year by year an increase in the amount of sewage sludge generated as a result of the operation of biological sewage treatment plants is observed. In Poland, in 2016, the total amount of sewage sludge from municipal and industrial sewage was 947.2 thousand tonnes of dry mass. In 2017, this amount increased to 1035.2 thousand tonnes of dry mass. Moreover, in Poland since 2016 it is prohibited to store sewage sludge in waste landfills thus development of other waste management methods is needed. It is possible to use the sewage sludge as a fertilizer, but it is necessary to hygienize them due to the presence of parasite eggs and pathogenic bacteria that could contaminate the crop. Hygienization methods such as pasteurization or thermoconditioning consume high amounts of energy. Composting takes time and space, also odors can be disturbing for local residents. Liming requires the addition of chemicals that raise the pH, which is not always beneficial. It is possible to use the sewage sludge as a raw material for biogas production by anaerobic digestion. The obtained digestate can be used as an agricultural fertilizer. However, the fermentation process does not eliminate pathogens, and further hygienization process is required. Ionizing radiation can be used to hygienize sewage sludge because of its destructive influence on living cells. The previous experiments carried out in the Institute of Nuclear Chemistry and Technology (INCT) proved that irradiation of sewage sludge to 6 kGy dose completely eliminates parasite eggs while irradiation to 7 kGy dose reduces the number of pathogenic bacteria by 4 orders of magnitude. Ionizing radiation also causes disintegration of sewage sludge, and an increase in COD in the liquid and thus better availability of

nutrients for methanogenic bacteria. It is possible to create a 'zero-energy' installation for biogas production equipped with an electron accelerator. Hygienized and disintegrated sludge could be used as a substrate for biogas fermentation process while the electron accelerator would be powered by electric energy produced from biogas. Such a solution can make whole installation selfsufficient in terms of electric energy supplies.

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	7
2. ZAGOSPODAROWANIE OSADÓW NADMIERNYCH	7
2.1. Ilość i sposób wykorzystania osadów ściekowych w Polsce	7
2.2. Biologiczne oczyszczalnie ścieków	8
2.2.1. <i>Oczyszczanie wstępne</i>	8
2.2.2. <i>Oczyszczanie metodami biologicznymi</i>	8
2.3. Fermentacja metanowa osadów nadmiernych	11
2.4. Sposoby obróbki i zagospodarowania osadów ściekowych	13
3. WYSTĘPOWANIE PATOGENÓW W OSADACH ŚCIEKOWYCH	15
4. OBOWIĄZUJĄCE PRZEPISY DOTYCZĄCE MOŻLIWOŚCI ROLNICZEGO ZAGOSPODAROWANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH	16
4.1. Dopuszczalna zawartość metali ciężkich	16
4.2. Dopuszczalna ilość żywych jaj pasożytów i bakterii patogenicznych w osadach ściekowych	17
5. RODZAJE ŹRÓDEŁ PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO	17
5.1. Stosowane izotopowe źródła promieniotwórcze	17
5.1.1. <i>Kobalt-60</i>	18
5.1.2. <i>Cez-137</i>	18
5.2. Akceleratory elektronów	19
6. RADIACYJNA METODA HIGIENIZACJI ORAZ USUWANIA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH Z OSADÓW ŚCIEKOWYCH	20
6.1. Chemia radiacyjna	20
6.1.1. <i>Wydajność radiacyjna</i>	20
6.1.2. <i>Radioliza wody</i>	20
6.2. Podstawy teoretyczne procesu higienizacji radiacyjnej	21
6.3. Badania laboratoryjne	22
7. POZOSTAŁE EFEKTY OBRÓBKI RADIACYJNEJ OSADÓW ŚCIEKOWYCH	22
7.1. Usuwanie związków organicznych	22
7.2. Polepszenie własności osadów nadmiernych po napromieniowaniu	22
7.3. Zwiększenie szybkości sedimentacji osadów ściekowych z użyciem promieniowania jonizującego	23
8. INSTALACJE KOMERCYJNE I PILOTOWE	23
8.1. Instalacje wykorzystujące źródła gamma	23
8.2. Instalacje wykorzystujące akcelerator elektronów	25
9. WYKORZYSTANIE PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO W OBRÓBCE OSADU NADMIERNEGO JAKO SUBSTRATU W PROCESIE FERMENTACJI METANOWEJ	26
10. „ZEROENERGETYCZNA” INSTALACJA DO RADIACYJNEJ OBRÓBKI OSADÓW ŚCIEKOWYCH	26
11. PODSUMOWANIE	27
12. LITERATURA	27

1. WSTĘP

W związku ze wzrostem liczby ludności na świecie, w dużej części zamieszkującej aglomeracje miejskie, ważna z punktu widzenia ochrony środowiska i zasobów wody słodkiej jest rozbudowana sieć oczyszczalni ścieków komunalnych. Powszechnie stosowane są oczyszczalnie biologiczne, w których powstaje tak zwany osad nadmierny. Ilość osadów ściekowych wytwarzanych w Europie stale rośnie. Obowiązujący w Polsce od 1 stycznia 2016 roku zakaz składowania tych osadów na składowiskach odpadów i stale rosnąca ilość osadów z oczyszczalni ścieków powodują, że ich zagospodarowanie jest dużym wyzwaniem dla przedsiębiorstw gospodarki komunalnej. Konieczne do podjęcia działania w tym zakresie posiadają różne aspekty: ekonomiczny, ekologiczny i techniczny. Dotychczas wykorzystywane metody zagospodarowania osadów ściekowych są kosztowne i kłopotliwe, a zdarza się obecnie, że ich zastosowanie nie jest w ogóle możliwe. Składowanie na terenie oczyszczalni jest utrudnione z uwagi na ograniczoną powierzchnię. Z kolei wykorzystanie osadów do nawożenia pól uprawnych jest możliwe tylko wtedy, gdy spełniają one odpowiednie wymagania jakościowe. Ponadto ilość stosowanego osadu nie może przekroczyć 3 ton/ha rocznie. Kompostowanie wymaga dużej powierzchni, inwestycji w infrastrukturę, nakładów energetycznych i czasu. Przykład kompostowni w Radiówku pokazuje, że zakład taki może być uciążliwy dla otoczenia. Spalanie osadów jest procesem energochłonnym ze względu na konieczność odparowania dużej ilości wody, a także nieprzyjawnym dla środowiska ze względu na emisje dioksyn. Przykładem zastosowania tej technologii jest instalacja do przekształcania termicznego osadów ściekowych „Dębogórze” leżąca koło Gdyni, która jest w stanie przetworzyć 60 000 m³ uwodnionych osadów ściekowych dziennie [1]. Osady spalane są także w cementowniach i elektrociepłowniach. Poza tym, zgodnie z Dyrektywą Rady z dnia 21 maja 1991 r. dotyczącą oczyszczania ścieków komunalnych [2], osady ściekowe powinny być użyte zawsze wtedy, kiedy jest to możliwe. Jednak metody zagospodarowania powinny ograniczyć niekorzystne efekty dla środowiska związane z ich stosowaniem. Dlatego też trzeba pamiętać o zagrożeniu, jakie niesie ze sobą stosowanie nieprzetworzonego osadu ściekowego, czyli o skażeniu mikrobiologicznym środowiska bakteriami patogenicznymi i jajami pasożytów oraz o skażeniu chemicznym metalami ciężkimi i toksycznymi substancjami organicznymi pochodzącymi z procesów przemysłowych lub z usuniętych do ścieków leków i ich metabolitów [3, 4]. Szczególnie ważne jest usunięcie zagrożenia biologicznego ze względu na możliwość skażenia owoców i warzyw uprawianych na polach nawożonych osadami biologicznymi, a także zarażenia trzody i ludzi. Pasożyty i mikroorganizmy mogą też być roznoszone z miejsc składowania przez ptaki i inne zwierzęta. Obecnie stosowane metody higienizacji polegają na wapnowaniu osadów (wzrost pH oraz stężenia jonów wapniowych) lub obróbce termicznej (wysokie koszty energii ze względu na dużą zawartość wody w osadzie, emisja ditlenku siarki oraz niszczenie zasobów materii organicznej, tak potrzebnej do użyźniania gleb w erze powszechnego stosowania syntetycznych nawozów nieorganicznych).

2. ZAGOSPODAROWANIE OSADÓW NADMIERNYCH

2.1. Ilość i sposób wykorzystania osadów ściekowych w Polsce

Dane Głównego Urzędu Statystycznego pokazują, że ilość komunalnych osadów ściekowych wyprodukowanych w Polsce na koniec 2012 roku wynosiła w przeliczeniu na suchą masę około 513 tys. ton. W 2016 roku ilość wytworzonych osadów ściekowych ze ścieków komunalnych wyniosła 568,3 tys. ton s.m., a osadów z oczyszczalni ścieków przemysłowych – 378,9 tys. ton s.m., czyli w sumie 947,2 tys. ton s.m. Do rekultywacji, w rolnictwie i do uprawy roślin przeznaczonych na kompost wykorzystano 198,4 tys. ton s.m., 194,7 tys. ton s.m. przekształcono termicznie, a 97,6 tys. ton s.m. składowano na różne sposoby. W 2017 roku ilość osadów

z oczyszczalni ścieków komunalnych wyniosła 584,5 tys. ton s.m., zaś z oczyszczalni ścieków przemysłowych – 450,7 tys. ton s.m., czyli ogółem 1035,2 tys. ton s.m. Do rekultywacji, w rolnictwie i do uprawy roślin przeznaczonych na kompost wykorzystano 185,1 tys. ton s.m., 232,3 tys. ton s.m. przekształcono termicznie, a 101,8 tys. ton s.m. składowano na różne sposoby [5].

Z badań monitoringowych na poziomie europejskim wynika, że ilość wytwarzanych osadów ściekowych na terenie Europy w ostatnim dziesięcioleciu stale rosła, a ich suma w latach 2009-2011 wyniosła około 9,7 mln ton s.m.

2.2. Biologiczne oczyszczalnie ścieków [6]

2.2.1. Oczyszczanie wstępne

Oczyszczanie metodami biologicznymi poprzedzone jest oczyszczaniem wstępnym, na które składają się: cedzenie, sedymentacja i flotacja. W efekcie cedzenia usuwane są większe zanieczyszczenia stałe (np. śmieci, gałęzie), pływające lub wleczone po dnie kanału doprowadzającego ścieki do oczyszczalni. Zanieczyszczenia takie mogą powodować zapychanie kolejno występujących elementów oczyszczalni, jak pompy czy rurociągi. Do cedzenia wykorzystywane są najpierw kraty o odstępach pomiędzy prętami wynoszących 20-100 mm, a następnie kraty o odstępach wynoszących 6-10 mm. Kolejnym działaniem jest usuwanie piasku. Ma to zapobiegać zapychaniu rurociągów, przyspieszonemu zużyciu pomp czy gromadzeniu piasku w komorach fermentacyjnych, co prowadzi do zmniejszenia ich objętości czynnej. W procesie sedymentacji piasek opada szybciej od materii organicznej, co pozwala na rozdział tych składników ścieków. Piasek usuwać można w piaskownikach – wydłużonych w pionie zbiornikach. W tym celu można stosować także hydrocyklony i piaskowniki napowietrzane, które działają na zasadzie ruchu wirowego ścieków wywołwanego przez styczne wprowadzenie sprężonego powietrza.

Odtłuszczenie ścieków jest konieczne z wielu powodów, m.in. uciążliwych zapachów, hamowania procesu fermentacji metanowej (w przypadku obecności olejów mineralnych), toksyczności olejów pochodzących z przerobu ropy naftowej, pogorszenia sprawności napowietrzania itp. Do usuwania tłuszczów stosowany jest odstojnik, w którym następuje zmniejszenie prędkości przepływu ścieków, co pozwala na zbieranie się tłuszczów na powierzchni, lub wykorzystywana jest flotacja prowadzona w specjalnych komorach z przegrodami oddzielającymi część centralną od części bocznej. W części centralnej panuje ruch burzliwy spowodowany napowietrzaniem ścieków za pomocą pęcherzyków wytwarzanych przy użyciu płytek filtrosowych lub rusztów rurowych. Wzburzona zawiesina ściekowa przepływa pod przegrodami do części bocznych, w których tłuszcz zbiera się na górze i jest odprowadzany bocznymi odpływami. Poniżej warstwy tłuszczowej znajduje się odpływ, który umożliwia odpompowanie cięższej fazy wodnej. Czas przebywania w komorze do odtłuszczenia dla ścieków miejskich wynosi na ogół około 15-20 min, a stopień usunięcia tłuszczu sięga 80-90%. Następnie przeprowadzana jest sedymentacja osadu. Jej celem jest zwiększenie ilości suchej masy w ściekach kierowanych do dalszej obróbki w procesie fermentacji oraz obniżenie biologicznego zapotrzebowania na tlen w komorach napowietrzania, do których przepływają ścieki. Proces sedymentacji prowadzony jest w osadnikach prostokątnych, radialnych lub kwadratowych. Zagęszczony osad, który zbiera się na dnie osadnika jest okresowo usuwany i poddawany dalszej obróbce metodami biologicznymi w komorach osadu czynnego, stawach biologicznych i oczyszczalniach hydrobotanicznych lub beztlenowej fermentacji metanowej. Procesy sedymentacji osadu, uśredniania składu ścieków i oddzielania frakcji organicznej mogą być prowadzone w jednym urządzeniu.

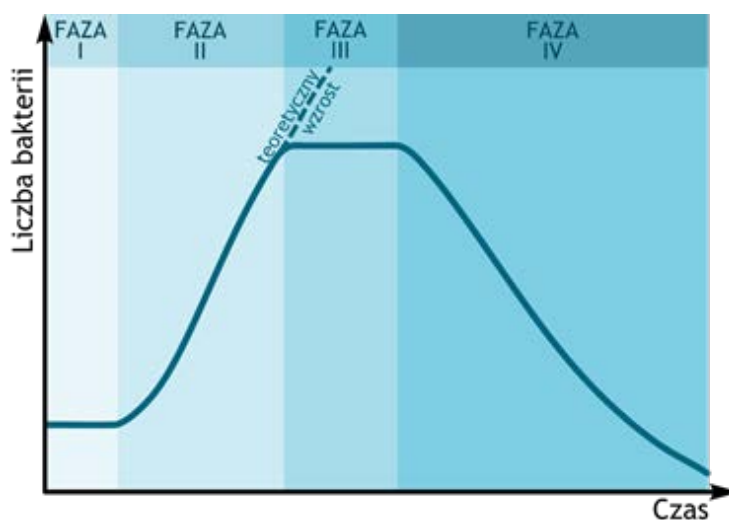
2.2.2. Oczyszczanie metodami biologicznymi

Wody powierzchniowe ulegają naturalnemu i złożonemu procesowi samooczyszczania w wyniku różnych procesów fizyko-biochemicznych. Oddziaływanie odpowiednich mikroorganizmów pełni kluczową rolę podczas samooczyszczania, jednak inne procesy, takie jak adsorpcja, sedymentacja, rozcieńczanie czy pobór tlenu, także odgrywają istotną rolę. Tworząc

odpowiednie warunki, można zintensyfikować zachodzące procesy. Zapewnienie odpowiednim mikroorganizmom właściwych warunków rozwoju (temperatura, pH, zawartość tlenu) i dostępu do pożywienia w postaci materii organicznej obecnej w ściekach powoduje ich szybki rozrost. Można zwiększyć szybkość naturalnego samooczyszczania w oczyszczalniach głównie dzięki zwiększeniu ilości czynnej biomasy w stosunku do jej ilości w zbiornikach wody powierzchniowej. W trakcie biologicznego oczyszczania w reaktorze o charakterze okresowym można wyróżnić cztery fazy:

- Lag-fazę, podczas której mikroorganizmy przystosowują się do nowych warunków. Ich ilość jest niewielka i utrzymuje się na stałym poziomie.
- Fazę wzrostu logarytmicznego, podczas której bakterie zaczynają namnażać się w szybkim tempie w wyniku obfitości pożywienia i braku konkurencji w postaci innych bakterii.
- Fazę stacjonarną, podczas której mikroorganizmy już się nie namnażają ze względu na ich dużą ilość i następuje pogorszenie warunków rozwoju. Ilość mikroorganizmów stabilizuje się i utrzymuje na określonym poziomie do momentu, gdy zaczyna brakować pożywienia.
- Fazę obumierania, podczas której występuje brak pożywienia, co powoduje, że ilość powstających mikroorganizmów jest znacznie mniejsza niż obumierających. Te drugie same stają się pożywieniem.

Etapy życia mikroorganizmów odpowiedzialnych za biologiczne oczyszczanie ścieków przedstawiono na rys. 1.



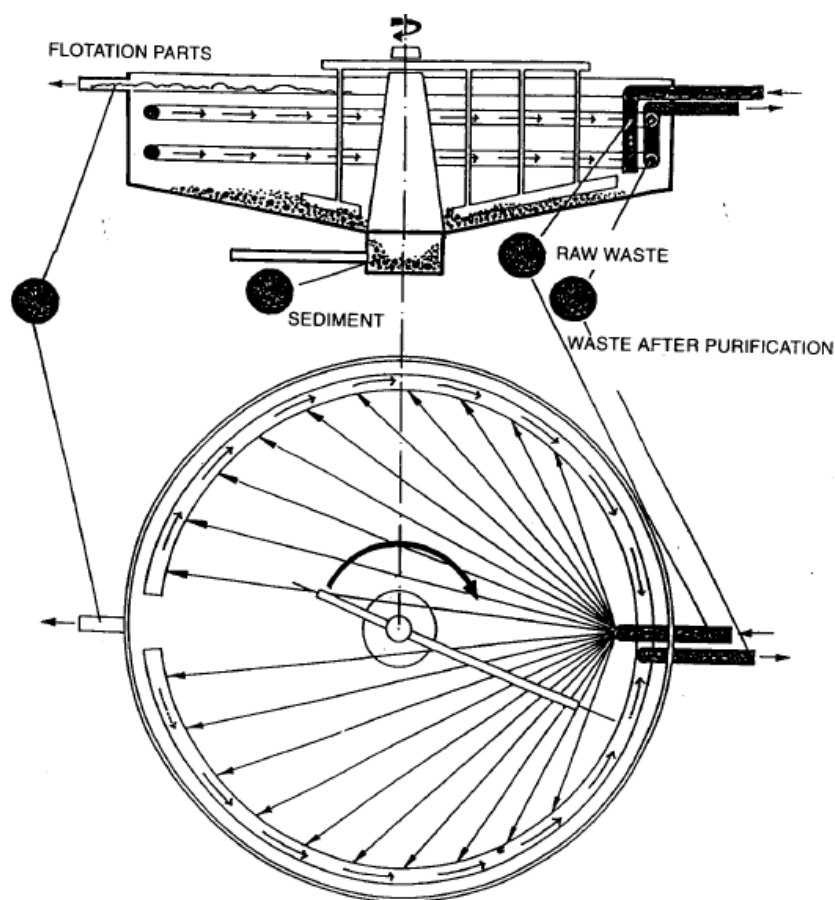
Rys. 1. Fazy rozwoju mikroorganizmów zależnie od czasu przebywania w zbiorniku

W oczyszczalniach ścieków do obróbki biologicznej osadów ściekowych wykorzystywane są: komory osadu czynnego, stawy biologiczne (rozdzielamy stawy: tlenowe, napowietrzane, fakultatywne i beztlenowe), oczyszczalnie hydrobotaniczne i reaktory, w których zachodzi fermentacja metanowa.

Oczyszczanie z wykorzystaniem komory osadu czynnego polega na odprowadzeniu osadu do reaktora z obecnymi w nim bakteriami tlenowymi, które przetwarzają ten osad na dwutlenek węgla i wodę. Dzięki mechanicznemu napowietrzaniu lub wprowadzaniu sprężonego powietrza uzyskuje się warunki tlenowe (aerobowe). Po określonym czasie mieszanina kierowana jest do osadnika wtórnego (rys. 2), gdzie następuje rozdział fazy ciekłej od osadu. Część osadu (osad recyrkulowany) zwracana jest do komory i stanowi źródło mikroorganizmów, pozostała część jako osad nadmierny usuwana jest z układu. Ważne dla prawidłowej pracy oczyszczalni biologicznej jest właściwe dobranie czasów przebywania cieczy i osadu w poszczególnych zbiornikach.

Stawy biologiczne są to płytkie zbiorniki ziemne o głębokość do 1,5 m i dużej powierzchni, w których zachodzi oczyszczanie ścieków. W przypadku stawów tlenowych oczyszczanie zachodzi w warunkach naturalnych, a warunki tlenowe na całej głębokości zapewniają glony, które wytwarzają tlen w wyniku fotosyntezy. Z kolei bakterie rozkładają zanieczyszczenia,

wykorzystując wytworzony tlen (część uwalnia się do atmosfery). Powstaje przy tym dwutlenek węgla i składniki odżywcze, którymi żywią się glony.



Rys. 2. Odstojnik-uśredniacz – przykład osadnika wykorzystywanego do rozdziału faz w oczyszczalniach ścieków; urządzenie zbudowane wg patentu IChTJ w MZRiP Płock (patent PL 147804) [7]

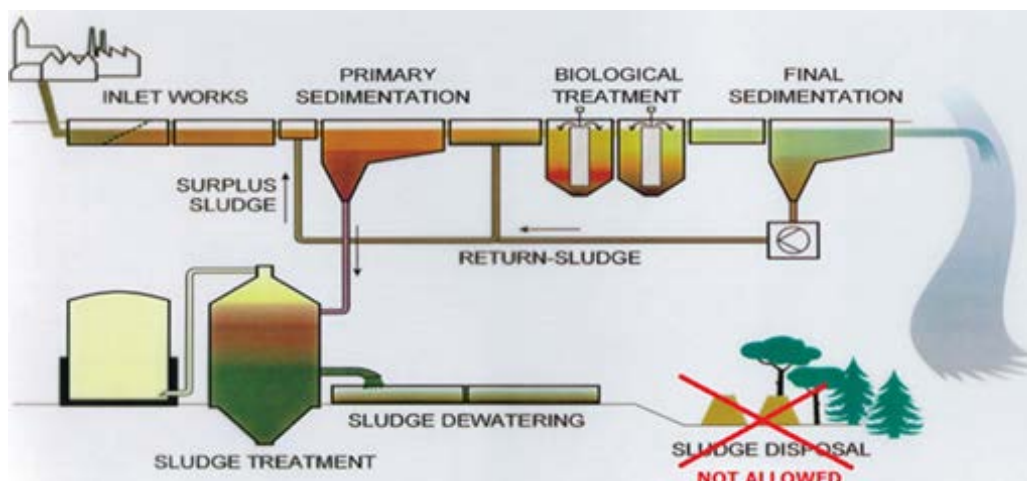
W przypadku stawów napowietrzanych za pomocą urządzeń mechanicznych jest wprowadzany tlen lub wtłaczane jest sprężone powietrze. Stawy takie nie są zależne od fotosyntezy, toteż mogą być głębsze od stawów tlenowych; ich głębokość wynosi 2,5-4,5 m. Jednak z powodu braku glonów oczyszczanie w stawach napowietrzanych daje gorsze efekty w usuwaniu substancji biogenych.

W stawach fakultatywnych występują bakterie tlenowe, glony, bakterie beztlenowe i bakterie fakultatywne (mogące bytować w warunkach tlenowych i beztlenowych). Staw dzieli się na trzy strefy:

- tlenową, która znajduje się najbliżej powierzchni, gdzie bakterie tlenowe i glony rozkładają zanieczyszczenia w procesie tlenowym;
- beztlenową, która znajduje się na samym dnie, gdzie rozkład osadu następuje w warunkach beztlenowych;
- fakultatywną, gdzie są częściowo tlenowe warunki, a rozkład substancji zapewniają bakterie fakultatywne.

Stawy takie mają od 0,9 do 1,8 m głębokości i zasilane są ściekami po wstępnej filtracji z najgrubszych zanieczyszczeń.

Jeżeli oczyszczenia wymagają ścieki stężone, o dużej ilości fazy stałej, to prowadzi się oczyszczanie w stawach beztlenowych. Są to głębokie zbiorniki ziemne o głębokości dochodzącej do 9 m, gdzie niemal na całej głębokości panują warunki beztlenowe. Oczyszczanie następuje w wyniku sedymentacji oraz przemian zachodzących pod wpływem działania bakterii beztlenowych z wytworzeniem dwutlenku węgla, metanu, siarkowodoru, kwasów tłuszczowych i innych.



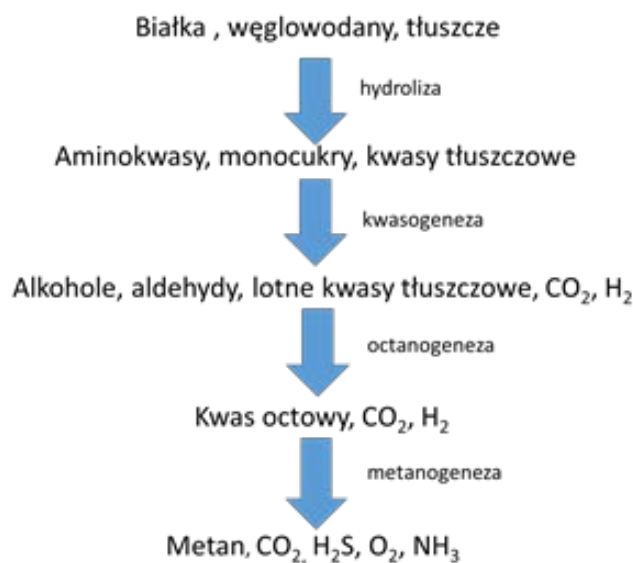
Rys. 3. Schemat oczyszczalni ścieków

Oczyszczalnie hydrobotaniczne wykorzystują roślinność wodną i bagienną do usuwania zanieczyszczeń ze ścieków. Są to instalacje do oczyszczania niewielkich ilości ścieków (małe osiedla, gospodarstwa). Ścieki kierowane są do specjalnych, niezbyt głębokich zbiorników, w których rośnie roślinność zakorzeniona lub pływająca (pałka wodna, trzcina pospolita, rzęsa wodna itp.). Oczyszczalnie te są społecznie akceptowane. Do ich wad należą: sezonowość efektywnego działania, wysokie koszty, wrażliwość na stężenie zawiesin w ściekach.

Schemat typowej oczyszczalni ścieków, w której zastosowano oczyszczanie biologiczne przedstawiono na rys. 3.

2.3. Fermentacja metanowa osadów nadmiernych [8, 9]

Ze względu na dużą zawartość substancji odżywczych osady ściekowe mogą być stosowane jako pożywka dla mikroorganizmów w procesie fermentacji metanowej. Jest to kilkustopniowy proces mikrobiologiczny, w którym ostatecznie powstaje biogaz składający się z metanu i dwutlenku węgla, a także małych ilości: tlenu, tlenku węgla, siarkowodoru, azotu i wodoru. Na rys. 4 przedstawiono etapy procesu fermentacji metanowej.



Rys. 4. Schemat procesu fermentacji metanowej [8]

Pierwszym etapem jest hydroliza, podczas której, dzięki enzymom wytwarzanym przez bakterie, następuje rozpad białek, tłuszczów i węglowodanów na prostsze związki chemiczne,

takie jak: monocukry, kwasy tłuszczowe i aminokwasy. Podczas etapu zwanego kwasogenezą lub acidogenezą w wyniku oddziaływania bakterii acidogennych z produktów hydrolizy powstają: alkohole, lotne kwasy tłuszczowe (kwasy tłuszczowe krótkołańcuchowe: octowy, walerianowy, propionowy, mlekowy, masłowy), aldehydy, dwutlenek węgla i wodór. Kolejnym etapem jest octanogeneza, podczas której w efekcie działania bakterii octanogennych dochodzi do przemiany lotnych kwasów tłuszczowych w kwas octowy, dwutlenek węgla i wodór. Wytworzony kwas octowy jest pożywieniem dla bakterii metanogennych, których działanie w ostatnim etapie pozwala otrzymać metan i dwutlenek węgla. Dodatkowo inne bakterie metanogenne przetwarzają dwutlenek węgla i wodór na metan. Ponadto podczas fermentacji wytwarzane są: siarkowodór, amoniak i woda. Przykładowy skład biogazu przedstawiono w tabeli 1. Procesy ciągle mogą być prowadzone w instalacjach, w których hydroliza i pozostałe etapy fermentacji zachodzą w oddzielnych reaktorach, dzięki czemu uzyskuje się większe ilości biogazu z jednostki biomasy. Jest to spowodowane tym, że optymalna temperatura hydrolizy jest nieco niższa niż w przypadku pozostałych etapów fermentacji metanowej. Rozdzielenie hydrolizy i pozostałych etapów procesu pozwala na zastosowanie odpowiednich temperatur dla każdego z nich [11]. Wytworzony biogaz można wykorzystać do kogeneracji energii elektrycznej, po zateżeniu skierować do sieci lub użyć jako substytutu CNG [12].

Tabela 1. Przykładowy skład biogazu wydzielanego w procesie fermentacji metanowej [10]

Składnik	Stężenie
Metan	50-75%
Dwutlenek węgla	25-45%
Siarkowodór	20-20 000 ppm
Azot	< 2%
Tlen	< 2%
Wodór	< 1%
Tlenek węgla	0-2,1%

Ze względu na warunki temperaturowe wyróżnia się trzy rodzaje fermentacji metanowej: psychrofilną (zakres temperatury: 5-25°C), mezofilną (zakres temperatury: 30-40°C) i termofilną (zakres temperatury: 52-55°C). Praktyka pokazuje, że opłacalne jest stosowanie fermentacji mezofilnej i termofilnej, zaś najbardziej rozpowszechniona jest fermentacja mezofilna. Większość obecnych w osadach ściekowych drobnoustrojów jest mezofilna, co powoduje, że występujące w dużej ilości drobnoustroje łatwo i szybko opanowują środowisko, którym jest wsad do reaktora. Bakterie termofilne musiałyby się namnażać z o wiele mniejszej ilości początkowej, dodatkowo należałoby stworzyć im odpowiednie warunki termiczne, co jest bardziej energochłonne.

Optymalny dla bakterii mezofilnych odczyn pH zawiera się w przedziale 6,8-7,5. Powstające w trakcie fermentacji słabe kwasy (lotne kwasy tłuszczowe) i słabe zasady (wodorotlenek amonu) tworzą bufor, który utrzymuje warunki pH na poziomie około 7.

Jednymi z głównych składników odżywczych są związki: węgla, fosforu, azotu i siarki. Związki azotu są ważne z punktu widzenia produkcji aminokwasów, białek i kwasów nukleinowych. Ważnym parametrem jest wagowy stosunek węgla do azotu (C:N). Stosunek ten powinien wynosić od 10:1 do 25:1. Jeżeli C:N przekroczy wartość 25:1, to bakterie metanowe zaczynają przetwarzać azot, co pogarsza wydajność wydzielania biogazu. Z kolei przy wartości poniżej 10:1 następuje zwiększona produkcja amoniaku, co podnosi wartość pH powyżej optymalnego dla fermentacji metanowej zakresu. Ponadto amoniak jest toksyczny dla bakterii metanowych. Związek ten w stężeniu powyżej 3000 g/m³ działa toksycznie na bakterie metanowe, natomiast w stężeniu 1500-3000 g/m³ inhibuje fermentację metanową. Stosunek C:N można zwiększyć poprzez dodanie do wsadu odpadów zawierających dużo węgla, np. słomy [10].

Fermentację inhibują też jony: miedzi, niklu i chromu, jeżeli występują w stężeniach wyższych niż 100 mg/dm³, oraz antybiotyki. W instalacji do produkcji biogazu, oprócz metanu – odnawialnego źródła paliwa do produkcji energii elektrycznej i ciepłej, powstają odpady w postaci pofermentu, który jest filtrowany. Część tego pofermentu jest wykorzystywana ponownie do fermentacji, a pozostałą część można zastosować w rolnictwie. Podczas fermentacji zachodzi mineralizacja osadu, co prowadzi również do redukcji jego masy. Uzyskany poferment stanowi cenny nawóz, zwłaszcza jeśli jest wzbogacony o dodatkowe składniki mineralne [12].

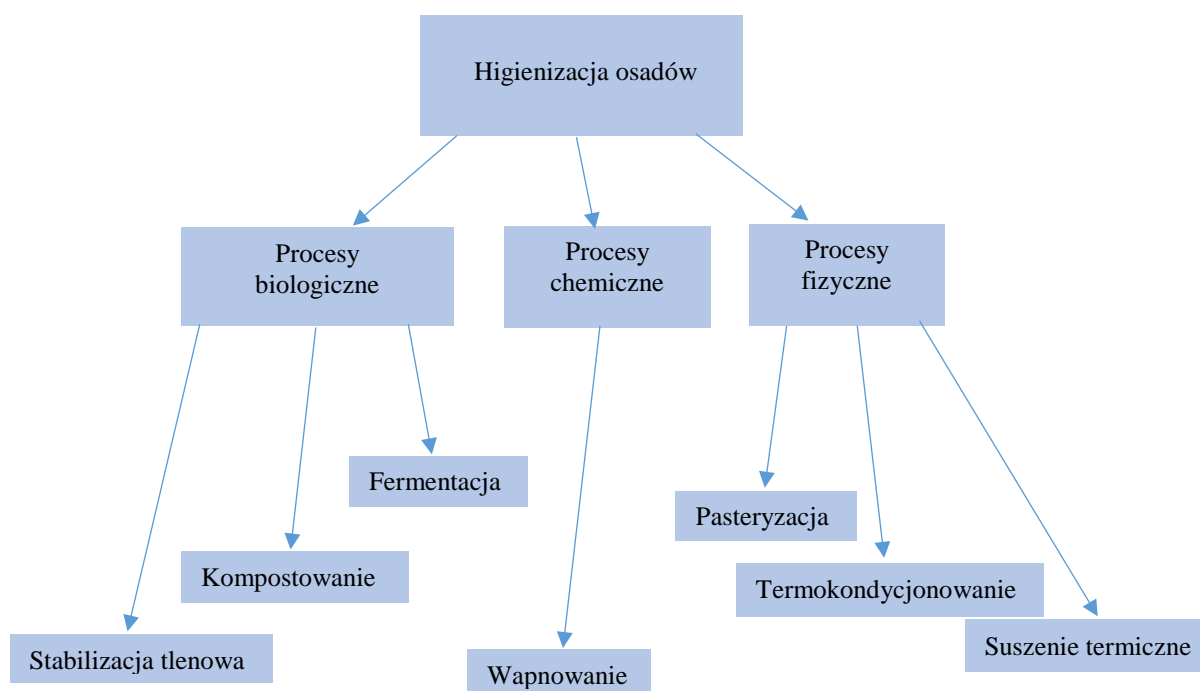
2.4. Sposoby obróbki i zagospodarowania osadów ściekowych [6]

Ścieki mają różne pochodzenie (fermy hodowlane, szpitale, miasta i wsie), stąd obecność w osadach ściekowych bakterii patogenicznych oraz jaj pasożytów, które mogą prowadzić do zakażeń wśród ludzi i zwierząt hodowlanych. Przez wodę lub żywność wyhodowaną na skażonej glebie może dojść do zakażenia wirusem zapalenia wątroby, zatrucia czerwonką bakteryjną i pełzakowatą, chorób pasożytniczych wywołanych glistą ludzką i innych. Przeżywalność bakterii i jaj pasożytów jest różna i zależy od gatunku i warunków środowiskowych (tabela 2). Dlatego osad ściekowy, zanim zostanie wykorzystany jako nawóz, musi zostać zhygienizowany, gdyż proces fermentacji nie eliminuje całkowicie zanieczyszczenia mikrobiologicznego. Higienizację osadów można przeprowadzić metodami: biologicznymi, chemicznymi i fizycznymi. Schemat opisujący różne metody higienizacji przedstawiono na rys. 5.

Tabela 2. Przeżywalność wybranych mikroorganizmów patogenicznych w różnych warunkach środowiskowych [6]

Patogen	Okres przeżywalności / środowisko
Prątki gruźlicy	5-6 miesięcy / woda rzeczna, ścieki 1 rok / osady ściekowe kompostowane 6 miesięcy / gleba (suche lato)
<i>Salmonella sp.</i>	Do 1 roku / ścieki Do 1,5 roku / gleba Do 1,5 miesiąca / rośliny, warzywa
Laseczki węgliką	Powyżej 50 lat/ gleba, ścieki, rośliny
Wirusy i enterowirusy	Kilka tygodni – kilka miesięcy / ścieki
Jaja glisty ludzkiej	Do 6 lat / gleba

Najpowszechniejszą metodą higienizacji termicznej jest pasteryzacja. Została ona opracowana przez Ludwika Pasteura w latach sześćdziesiątych XIX wieku. Poferment, lub rzadziej osad surowy, ogrzewany jest w zbiorniku higienizacyjnym do temperatury 65-90°C za pomocą pary wodnej, czasem gorącej wody lub podgrzanego osadu. Skuteczność pasteryzacji zależy od czasu i temperatury. Czas retencji musi wynosić 30 min przy temperaturze 65°C, 25 min przy temperaturze 70°C i 10 min przy temperaturze 80°C. Ponieważ temperatura pasteryzacji nie niszczy form przetrwalnikowych i zarodnikowych bakterii (do tego potrzebna jest temperatura powyżej 100°C, często 120°C), po pierwszej pasteryzacji osad pozostawia się w temperaturze pokojowej na 24 h. W tym czasie formy przetrwalnikowe przechodzą w formy wegetatywne, możliwe do zabicia podczas kolejnej pasteryzacji. W razie potrzeby pasteryzację można powtarzać kilka razy. Proces ten związany jest z dużym zużyciem energii. Szacuje się, że całkowite zużycie ciepła w trakcie pasteryzacji wynosi 11,9 kWh/m³, bez uwzględniania strat ciepła w reaktorze.



Rys. 5. Podział metod higienizacji osadów ściekowych [6]

Inną metodą przetwarzania osadów jest kompostowanie, czyli ich rozkład z użyciem bakterii tlenowych. Kompostowanie zapewnia higienizację osadów organicznych poprzez podniesienie temperatury do $\sim 60^{\circ}\text{C}$, ich stabilizację oraz produkcję próchnicy. Kompostowanie osadów wymaga uprzedniego zwiększenia w nich zawartości suchej masy przynajmniej do 15%. Aby uzyskać taką zawartość suchej masy w osadach, należy poddać je zagęszczeniu i odwodnieniu, a dodatkowo stosuje się mieszanie z materiałami ściółkowymi, np. suchymi trocinami. Kompostowanie jest procesem długotrwałym (kilkadziesiąt dni) i wymaga dość dużej powierzchni składowania.

Dość często osady ściekowe są poddawane wapnowaniu, do którego używa się związków wapnia – CaO lub Ca(OH)_2 . Osad ściekowy mieszany jest z wapnem, co powoduje zwiększenie odczynu tego osadu do poziomu $\text{pH} > 12$ (w przypadku zastosowania CaO następuje podgrzanie do temperatury $T \leq 70^{\circ}\text{C}$), który utrzymywany jest przez cały czas trwania aktywności biologicznej. Wapnowanie może być stosowane do stabilizacji osadów surowych poddanych fermentacji lub stabilizacji tlenowej. Zwykle do obróbki osadów ściekowych o niskiej zawartości suchej masy (2-4%) wykorzystuje się mleko wapienne (5-10% Ca(OH)_2). Obróbka za pomocą tlenku wapnia jest zwykle stosowana w przypadku osadów ściekowych o wysokiej zawartości suchej masy (20-40%). W celu stabilizacji stosuje się od 0,5 do 1,2 kg wapna (gąszonego lub palonego) na 1 kg s.m., natomiast w celu higienizacji – od 0,15 do 0,25 kg wapna na 1 kg s.m. Ten sposób obróbki osadu pozwala na odkwaszenie gleb w przypadku użycia osadu jako nawozu. Największą część całkowitych kosztów wapnowania stanowią koszty substancji chemicznych, których zużycie może wynieść nawet 300-400 kg CaO/t s.m.

Kolejną metodą obróbki osadów ściekowych jest termokondycjonowanie polegające na ich ogrzewaniu do temperatury $120\text{-}150^{\circ}\text{C}$, pod ciśnieniem 0,5-2,0 MPa i w czasie 0,5-1 h. W trakcie takiej obróbki następuje dezintegracja osadów, co ułatwia odwodnienie i zmniejsza opór właściwy filtracji. Termokondycjonowanie ma wady, jak: duża energochłonność, potrzeba budowy elementów instalacji z materiałów odpornych na korozję, emisja nieprzyjemnych zapachów oraz konieczność częstego czyszczenia instalacji.

3. WYSTĘPOWANIE PATOGENÓW W OSADACH ŚCIEKOWYCH

Zarówno nieprzetwarzane ścieki, jak i osady ściekowe stwarzają poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego i zdrowia ludzkiego ze względu na możliwość występowania w nich bakterii patogenicznych (m.in. *Salmonella spp.*, *Shigella spp.*, *E. coli*, *Bacillus anthracis*, *Mycobacterium tuberculosis*) i pasożytów (m.in. *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.*, *Toxocara sp.*, *Entamoeba histolytica*, *Toxoplasma gondii*), a także wirusów (enterowirusy), drożdży i grzybów (m.in. *Candida spp.*, *Aspergillus spp.*) [13]. Występowanie wymienionych patogenów w ściekach jest zjawiskiem powszechnym. Ze względu na częstość występowania oraz zdolność do przeżywania w osadach ściekowych czy glebie szczególną uwagę zwraca się na bakterie z rodzaju *Salmonella* oraz pasożyty jelitowe: glistę ludzką (*Ascaris sp.*), włosogłówkę (*Trichuris sp.*) i glistę psią/kocią (*Toxocara sp.*). J. Zdybel i in. zbadali próbki z 17 różnych oczyszczalni ścieków z 7 województw w Polsce na obecność jaj pasożytów *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.* i *Toxocara sp.* [14]. Próbki te pobierano na różnych etapach działania oczyszczalni ścieków. Badano ścieki surowe, osad z piaskowników, osad wstępny i nadmierny, poferment i osad odwodniony. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.

J. Zdybel i in. ponownie przeprowadzili badania osadów ściekowych. Tym razem zbadali 92 próbki pobrane z 92 mechaniczno-biologicznych oczyszczalni ścieków z 16 regionów w Polsce. Tak jak poprzednio badano obecność żywych jaj pasożytów *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.* i *Toxocara sp.* 39 próbek pobrano z dużych oczyszczalni ścieków (RLM, równoważna liczba mieszkańców – powyżej 100 000), 36 próbek – ze średniej wielkości oczyszczalni ścieków (RLM – 15 000-100 000), 7 próbek – z mniejszych oczyszczalni (RLM – 10 000-15 000) i 10 próbek – z małych oczyszczalni (RLM – 2000-10 000). W 91 próbkach znaleziono żywe jaja wymienionych pasożytów. Jaja *Ascaris sp.* wykryto w 95% zbadanych próbek, *Toxocara sp.* – w 96% i *Trichuris sp.* – w 60%. Najwięcej jaj znaleziono w osadach z oczyszczalni z południowo-wschodniej i centralnej Polski, a także z oczyszczalni z RLM od 15 000 do powyżej 100 000. Badania te zmieniły wcześniejsze przekonania co do małej liczby żywych jaj pasożytów w osadach ściekowych w Polsce [15].

Tabela 3. Liczba przypadków wykrycia jaj pasożytów *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.* i *Toxocara sp.* w próbkach ścieków i osadów z oczyszczalni ścieków w Polsce [14]

Rodzaj próbki	Ścieki surowe	Osad z piaskowników	Osad wstępny	Osad nadmierny	Poferment	Osad odwodniony
Liczba przypadków wykrycia jaj pasożytów [%]	46	11	76	44	100	82

P.G. Gaspard i in. badali zależność pomiędzy ilością żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.*, *Capillaria sp.* i *Toxocara sp.* a sposobem obróbki osadów ściekowych. Między innymi zbadali dwie próbki osadu wstępnego i w obu znaleźli żywe jaja [16].

E. Lloret i in. badali wpływ fermentacji tlenowej w warunkach termofilnych na przeżywalność bakterii patogenicznych w osadach ściekowych. Zbadali 10 próbek zerowych w postaci osadu surowego z oczyszczalni ścieków i stwierdzili, że w każdej z nich obecne są bakterie z rodzaju *Salmonella* oraz bakterie *E. coli* w ilości średnio $1,4 \cdot 10^6$ CFU/mL [17]. Także K. Budzińska i in., ustalając wpływ czasu składowania osadów ściekowych na ilość bakterii, wykryli pałeczki *Salmonella spp.* we wszystkich badanych przez siebie próbkach, a także natrafili m.in. na bakterie *E. coli* [18].

4. OBOWIĄZUJĄCE PRZEPISY DOTYCZĄCE MOŻLIWOŚCI ROLNICZEGO ZAGOSPODAROWANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Użycie osadów ściekowych jako nawozów zostało prawnie uregulowane. W odpowiednich ustawach wskazane są maksymalne zawartości metali ciężkich, bakterii patogenicznych i żywych jaj pasożytów.

4.1. Dopuszczalna zawartość metali ciężkich

Limity dopuszczalnej zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych przeznaczonych do zastosowań rolniczych i do rekultywacji są różne, w zależności od kraju. Na terenie Unii

Tabela 4. Dopuszczalne zawartości metali ciężkich według unijnej dyrektywy z 12 czerwca 1986 roku [19]

Metal	Dopuszczalne stężenie [mg/kg s.m.]
Cd	20-40
Cu	1000-1750
Ni	300-400
Pb	750-1200
Zn	2500-4000
Hg	16-25

Europejskiej reguluje je Dyrektywa Rady z 12 czerwca 1986 roku [19] (tabela 4). W polskim prawie obowiązuje oparte na tej dyrektywie Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 roku w sprawie komunalnych osadów ściekowych [20] (tabela 5).

Tabela 5. Dopuszczalne stężenia metali ciężkich według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 roku w sprawie komunalnych osadów ściekowych [20]

Metal	Dopuszczalne stężenie [mg/kg s.m.]		
	Zastosowanie w rolnictwie	Zastosowanie przy rekultywacji gleb	Zastosowanie przy dostosowywaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz
Cd	20	25	50
Cu	1000	1200	2000
Ni	300	400	500
Pb	750	1000	1500
Zn	2500	3500	5000
Hg	16	20	25
Cr	500	1000	2500

4.2. Dopuszczalna ilość żywych jaj pasożytów i bakterii patogenicznych w osadach ściekowych

Ze względu na niebezpieczeństwo, jakie niosą ze sobą skażenia jajami pasożytów i bakteriami w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 roku w sprawie komunalnych osadów ściekowych [20] wymieniono gatunki organizmów i dopuszczalne ilości, w jakich mogą występować w osadach ściekowych. Do organizmów tych należą bakterie z rodzaju *Salmonella* oraz pasożyty: włosogłówka (*Trichuris sp.*) – nicien bytujący w ludzkim organizmie, glista ludzka (*Ascaris sp.*) – pasożyt ludzkiego układu pokarmowego i glista kocia/psia (*Toxocara sp.*) – pasożyt jelitowy zwierząt domowych. Dorosłe postacie wymienionych pasożytów pokazano na rys. 6.



Rys. 6. Pasożyty, których jaja występują w osadach ściekowych, wymienione w rozporządzeniu Ministra Środowiska dotyczącym komunalnych osadów ściekowych: A – glista ludzka (*Ascaris sp.*), B – włosogłówka (*Trichuris sp.*), C – glista psia/kocia (*Toxocara sp.*)

W rozporządzeniu przyjęto następujące łączne liczby żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.* i *Toxocara sp.* w 1 kg s.m. osadów przeznaczonych do badań stosowanych:

- w rolnictwie – 0;
- do rekultywacji terenów – nie większą niż 300;
- do dostosowania gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu – nie większą niż 300;
- do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu – nie większą niż 300;
- do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i do produkcji pasz – nie większą niż 300.

W rolnictwie i do rekultywacji gruntów na cele rolne osady ściekowe mogą zostać użyte, gdy nie wyizolowano bakterii z rodzaju *Salmonella* w 100 g osadów przeznaczonych do badań [20].

5. RODZAJE ŹRÓDEŁ PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO

5.1. Stosowane izotopowe źródła promieniotwórcze

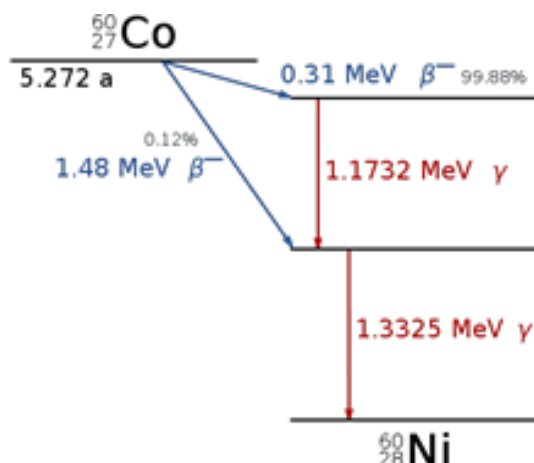
Promieniowanie jonizujące może pochodzić ze źródeł w postaci izotopów, których jądra atomów są niestabilne. Jądra takie, w wyniku zachodzących wewnątrz nich przemian, emitują energię w postaci promieniowania. Emitowane są cząstki α (jądra helu), β (elektrony) oraz wysokoenergetyczne promieniowanie elektromagnetyczne – promieniowanie γ . Źródłami izotopowymi stosowanymi do napromieniowywania w laboratorium bądź przemyśle są izotopy kobaltu – ^{60}Co i cezu – ^{137}Cs .

5.1.1. Kobalt-60 [21]

^{60}Co jest promieniotwórczym izotopem kobaltu otrzymywanym poprzez aktywację neutronową ^{59}Co . Emituje on głównie promieniowanie γ i niskoenergetyczne promieniowanie β . W trakcie rozpadu ^{60}Co przechodzi we wzbudzone jądro ^{60}Ni poprzez wypromieniowanie elektronu o energii 0,31 MeV.



Przechodząc w stan podstawowy, jądro ^{60}Ni emituje dwa kwanty gamma: 1,1732 i 1,3325 MeV. W niewielu przypadkach (0,12%) energia emitowanego elektronu wynosi 1,48 MeV, a emitowany jest jeden kwant gamma o energii 1,3325 MeV. Schemat rozpadu ^{60}Co przedstawiono na rys. 7.

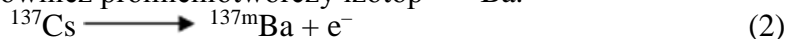


Rys. 7. Schemat rozpadu promieniotwórczego ^{60}Co

Okres półtrwania ^{60}Co wynosi 5,27 roku. Izotop ten stosowany jest w bombach kobaltowych, medycynie oraz do sterylizacji żywności, produktów medycznych itp. Zastosowano go również do higienizacji osadów ściekowych w Niemczech i Indiach.

5.1.2. Cez-137 [21]

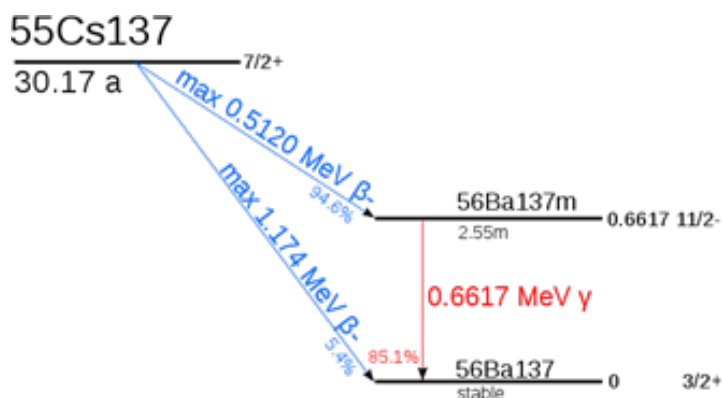
Promieniotwórczy izotop ceszu ^{137}Cs również znajduje zastosowanie w przemyśle i medycynie. W wyniku jego rozpadu w 94,6% przypadków emitowane jest promieniowanie β o energii 0,512 MeV i powstaje również promieniotwórczy izotop $^{137\text{m}}\text{Ba}$.



Ten z kolei przechodzi w stabilny izotop ^{137}Ba poprzez wypromieniowanie kwantu gamma o energii 0,6617 MeV.



W 5,4% przypadków ^{137}Cs rozpada się bezpośrednio do ^{137}Ba , emitując elektron o energii 1,174 MeV.



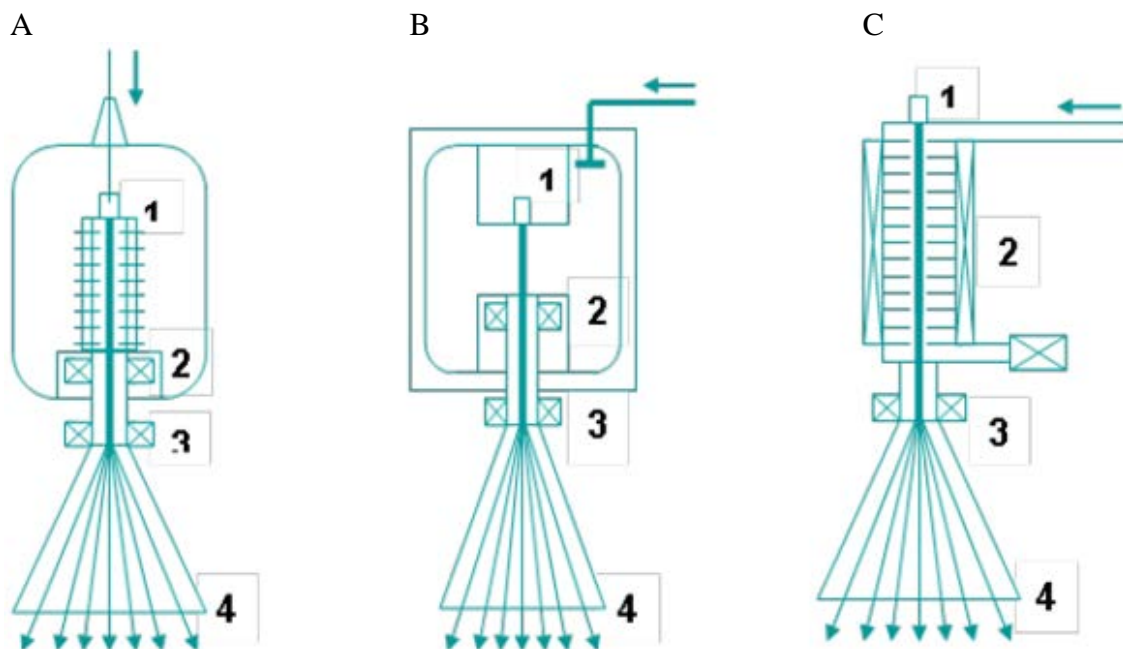
Rys. 8. Schemat rozpadu promieniotwórczego ^{137}Cs

Okres półtrwania tego izotopu wynosi 30,17 roku. Schemat rozpadu ^{137}Cs przedstawiono na rys. 8.

5.2. Akceleratory elektronów [22]

Akceleratorami elektronów nazywa się urządzenia służące do przyspieszania elektronów do wysokich energii i w efekcie otrzymania sztucznego promieniowania β^- . Przyspieszana jest duża liczba elektronów na raz, które tworzą wiązkę (ang. electron beam – EB). Za jej pomocą można napromieniowywać obiekty. Ogólna zasada działania liniowych akceleratorów elektronów polega na przyspieszaniu elektronów wystrzelonych z działa elektronowego w polu elektrycznym w próżni. Elektron przyspieszony różnicą potencjałów równą 1 V osiągnie energię 1 eV. Ponieważ do uzyskania promieniowania jonizującego potrzeba energii co najmniej kilkuset eV, należy uzyskać odpowiednio dużą różnicę potencjałów. Akceleratory można podzielić na: transformatorowe – zasilane napięciem stałym lub impulsowym, rezonansowe – pobudzone falą elektromagnetyczną, liniowe – pobudzone falami mikrofalowymi. Energie elektronów uzyskiwane z akceleratorów wynoszą od 0,1 do 10 MeV. Dolna granica wynika z niskiej głębokości penetracji niskoenergetycznych elektronów, górna – z możliwości wystąpienia promieniotwórczości wzbudzonej, jeżeli elektrony mają energie powyżej 10 MeV. W przypadku akceleratorów transformatorowych do przyspieszania elektronów wykorzystuje się różnicę potencjałów pomiędzy dwiema elektrodami. Akceleratory takie mają dużą sprawność i wysoką moc wiązki (do kilkuset kW), jednak energie elektronów są stosunkowo niewielkie – od 0,1 do 1 MeV. W akceleratorach rezonansowych wykorzystuje się składową elektryczną fali elektromagnetycznej z zakresu mikrofal lub fal o częstotliwości rzędu 100 MHz, formowaną w wielu koncentrycznych rezonatorach. Ten typ akceleratora pozwala na uzyskanie energii elektronów od 5 do 10 MeV. Akceleratory rezonansowe wykorzystujące mikrofałe mają sprawność na poziomie 10% i są drogie ze względu na duży koszt źródeł mikrofal. Możliwe jest zastosowanie tańszych generatorów fal o częstotliwości rzędu 100 MHz, co obniża cenę akceleratora i zwiększa jego sprawność do około 50%.

Na rys. 9 przedstawiono schematy różnych akceleratorów elektronów stosowanych w przemyśle.



Rys. 9. Schematy przemysłowych akceleratorów elektronów: A – akcelerator transformatorowy, B – akcelerator rezonansowy, C – akcelerator liniowy zasilany energią mikrofalową, 1 – działo elektronowe, 2 – cewka ogniskująca, 3 – elektromagnes przemiatający wiązkę, 4 – folia wyjściowa [22]

Zaletami akceleratorów elektronów w porównaniu ze źródłami izotopowymi są brak utraty mocy wiązki z upływem czasu i możliwość wyłączenia, co ułatwia prace konserwacyjne. Wadą natomiast jest niewielka głębokość penetracji wiązki elektronów w porównaniu z zasięgiem promieniowania γ ze źródeł izotopowych.

6. RADIACYJNA METODA HIGIENIZACJI ORAZ USUWANIA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH Z OSADÓW ŚCIEKOWYCH

6.1. Chemia radiacyjna

6.1.1. Wydajność radiacyjna [23]

Promieniowanie jonizujące silnie oddziałuje na cząsteczki wody, w efekcie czego tworzy się wiele bardzo reaktywnych form.

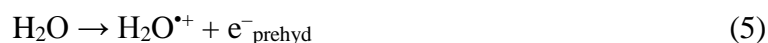
Ważnym parametrem charakteryzującym oddziaływanie promieniowania na materię jest wydajność radiacyjna G . Wielkość ta określa, jaka liczba wzbudzonych cząsteczek, rodników lub jonów jest produkowana bądź ulega rozkładowi na jednostkę energii zaabsorbowaną przez ośrodek.

$$G(x) = \frac{n(x)}{E} \quad (4)$$

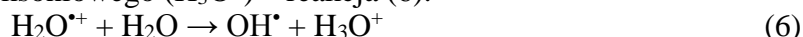
gdzie: $G(x)$ – wydajność radiacyjna [$\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$], $n(x)$ – liczba indywidualów chemicznych (cząsteczek, rodników lub jonów) wytworzonych pod wpływem napromieniowania [mol], E – energia zaabsorbowana przez ośrodek [J].

6.1.2. Radioliza wody [23]

Pierwszym etapem radiolizy jest wytworzenie kationorodnika H_2O^{*+} i wolnego elektronu zgodnie z reakcją (5).



Jest to główna reakcja zachodząca w cieczy podczas napromieniowywania wody. Powstały kationorodnik H_2O^{*+} , jako bardzo silny kwas, dysocjuje w wodzie z utworzeniem rodnika hydroksylowego (OH^{\bullet}) i kationu oksoniowego (H_3O^+) – reakcja (6).



Także wolne elektrony reagują z cząsteczkami wody, co prowadzi do powstania elektronów solwatowanych (e^-_{aq}) – reakcja (7).



Inną reakcją zachodzącą podczas oddziaływania promieniowania jonizującego na wodę jest wzbudzenie cząsteczek wody – reakcja (8).



Wzbudzona cząsteczka wody homolitycznie dysocjuje na rodniki H^{\bullet} i OH^{\bullet} – reakcja (9).



Solwatowane elektrony e^-_{aq} są bardzo silnymi reduktorami, natomiast rodniki hydroksylowe OH^{\bullet} – bardzo silnymi utleniaczami. Wydajności radiacyjne najważniejszych produktów radiolizy wody przedstawiono w tabeli 6.

W miejscach oddziaływania promieniowania jonizującego na środowisko wodne tworzą się niewielkie obszary o większych stężeniach reaktywnych produktów radiolizy wody, które to produkty reagują ze sobą – reakcje (10)-(17).



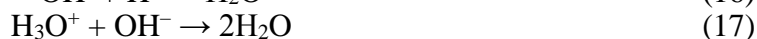


Tabela 6. Wydajności radiacyjne wybranych produktów radiolizy wody [23]

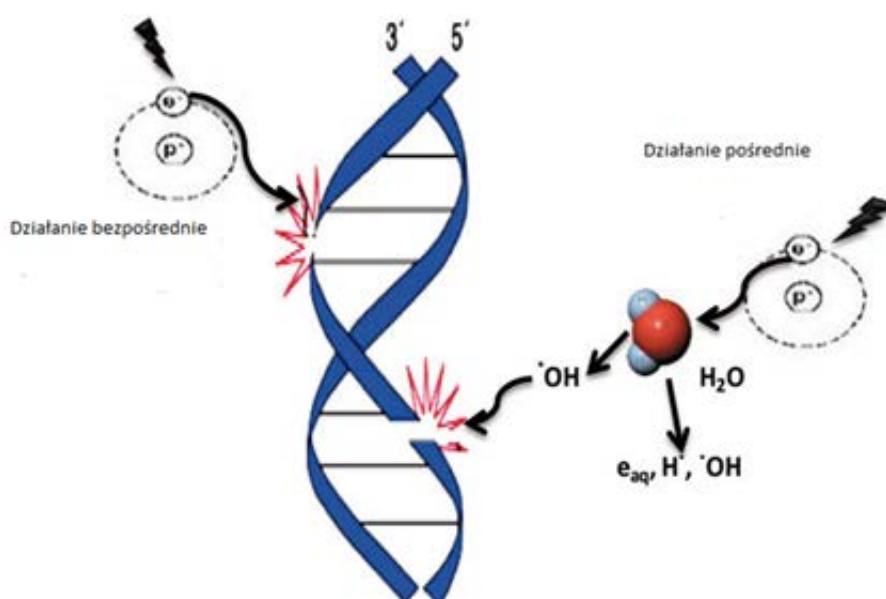
Produkt radiolizy wody	G [$\mu\text{mol}/\text{J}$]
OH^\bullet	0,28
e^-_{aq}	0,28
H^\bullet	0,062
H_2	0,047
H_2O_2	0,073
H_3O^+	0,28

Rodniki otrzymane podczas radiolizy wody reagują z anionami hydroksylowymi w reakcjach kwasowo-zasadowych – reakcje (18) i (19).



6.2. Podstawy teoretyczne procesu higienizacji radiacyjnej [24]

Możliwość niszczenia patogenów występujących w osadach ściekowych przy użyciu promieniowania jonizującego została potwierdzona licznymi badaniami. Obumieranie komórek organizmów żywych wystawionych na działanie promieniowania jonizującego jest wynikiem uszkodzeń DNA spowodowanych bezpośrednim bądź pośrednim działaniem promieniowania. Działanie bezpośrednie polega na kontakcie kwantu lub cząstki promieniowania z nicią DNA. Zależnie od rodzaju promieniowania, a zatem od LET (ang. linear energy transfer), może nastąpić pęknięcie jednej lub obu nici DNA. Działanie pośrednie występuje wtedy, gdy silnie reaktywne produkty radiolizy wody reagują z zasadami, doprowadzając do ich zmian i w konsekwencji uszkodzenia struktury DNA. Działanie promieniowania jonizującego na DNA przedstawiono na rys. 10.



Rys. 10. Schemat pośredniego i bezpośredniego działania promieniowania na DNA

6.3. Badania laboratoryjne

Badania A.G. Chmielewskiego i in. wykazały, że ilość występujących w osadach ściekowych bakterii zmniejsza się o 2 rzędy wielkości przy dawce 5 kGy i 4 rzędy wielkości przy dawce 7 kGy, natomiast liczba żywych jaj pasożytów wynosi 0 po napromieniowaniu dawką 6 kGy [25]. T.T. Naing i K.K. Lay stwierdzili, że dawka 7 kGy całkowicie eliminuje bakterie [26]. W swojej pracy R. El-Motaium i in. podali, że całkowita eliminacja bakterii z osadu ściekowego następowała po napromieniowaniu dawką 6 kGy, natomiast z osadu surowego niepoddanego zagęszczaniu – po napromieniowaniu dawką 1,5 kGy. Zauważyli również, że bakterie mają tendencje do osiadania wraz z cząstkami stałymi zawiesiny stanowiącej ścieki, przez co ich koncentracja w osadzie jest większa niż w surowych ściekach. Z tego powodu do higienizacji osadów należy stosować wyższe dawki promieniowania jonizującego niż do higienizacji surowych ścieków [27].

7. POZOSTAŁE EFEKTY OBRÓBKI RADIACYJNEJ OSADÓW ŚCIEKOWYCH

7.1. Usuwanie związków organicznych

W ściekach występują różne związki organiczne, takie jak polichlorowane bifenyle, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) czy leki przeciwbólowe, m.in. ibuprofen, diclofenak i ich metabolity. Substancje te są trwałe i odporne na procesy stosowane w tradycyjnych oczyszczalniach ścieków. W bardzo wielu pracach opisano destrukcyjny wpływ promieniowania jonizującego na występujące w ściekach szkodliwe związki organiczne. M. Trojanowicz i in. zbadali działanie promieniowania jonizującego na często spotykane leki: ibuprofen, diclofenak i karbamazepinę. Z badań tych wynika, że dawka około 1 kGy powoduje znaczny rozkład wymienionych substancji [28]. Prace M. Trojanowicza pokazały, że dawka zaledwie 30 Gy wystarczyła do skutecznego usunięcia bisfenolu A z wody demineralizowanej. Natomiast do usunięcia bisfenolu A z wody rzecznej potrzeba było dawek rzędu kilkuset Gy, co wynikało z interakcji produktów radiolizy wody z występującymi w wodach rzecznych zanieczyszczeniami [29]. R. El-Motaium i in. badali, jak zachowują się obecne w osadach ściekowych WWA: naftalen, acenaftylen, acenaften, fenantren, antracen, piren, benzo(b)fluoranten, fluoren, benzo(a)piren, lendeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(ah)antracen i benzo(ghi)perylene. W próbkach osadu mokrego po napromieniowaniu dawkami 2, 4, 6, 8 i 10 kGy ilość WWA wynosiła odpowiednio: 13,7, 6,8, 6,1, 10,1 i 7,2 mg/kg, podczas gdy w nienapromieniowanej próbce – 29,0 mg/kg [27].

7.2. Polepszenie własności osadów nadmiernych po napromieniowaniu

W. Park i in. prowadzili eksperymenty z obróbką radiacyjną osadów ściekowych przed przeprowadzeniem fermentacji metanowej. W doświadczeniach użyto akceleratora elektronów o energii wiązki 1 MeV i mocy 40 kW. Umieszczone na tacach warstwy osadu ściekowego różnej grubości – 2,5, 5, 7,5 i 10 mm napromieniowywano dawkami 1, 3, 5, 7, 10 i 20 kGy. Czasy ekspozycji próbek na promieniowanie wynosiły 0,3, 0,6 i 1,2 s. Zaobserwowano znaczny wzrost ChZT w cieczy po napromieniowaniu; parametr ten rósł wraz ze wzrostem dawki promieniowania. Zauważono także zmniejszenie zawartości kwasów: propionowego, masłowego, izomasłowego i walerianowego. Autorzy przyjęli, iż promieniowanie jonizujące rozkłada długocząsteczkowe lotne kwasy tłuszczowe. Zaobserwowali też zwiększoną wydajność wydzielania biogazu w trakcie fermentacji napromieniowanego osadu, najwyższą dla dawki 7 kGy. Przy tej dawce wzrost wydajności wydzielania biogazu jest o 22% większy w stosunku do prób z nienapromieniowanym osadem ściekowym [30].

7.3. Zwiększenie szybkości sedimentacji osadów ściekowych z użyciem promieniowania jonizującego

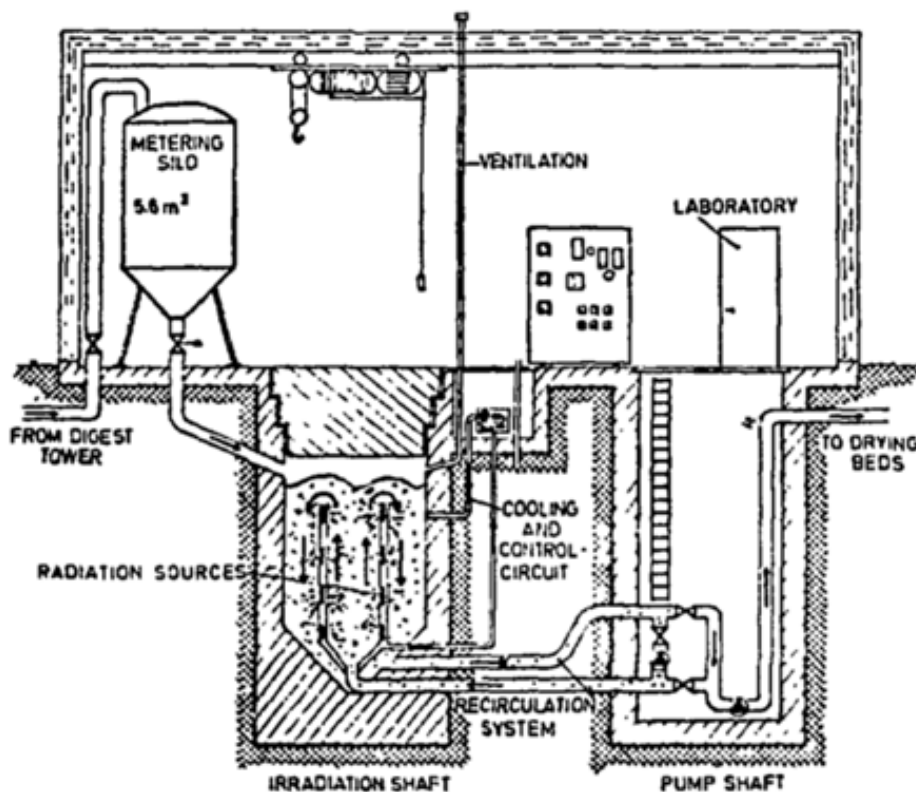
T. Sawai i in. przeprowadzili eksperymenty z napromieniowaniem ścieków w celu poprawienia sedimentacji i tym samym zwiększenia stopnia ich odwodnienia. Do napromieniowania używano źródła gamma ^{60}Co i akceleratora elektronów o energii wiązki 1,5 MeV.

Zaobserwowano znaczny wzrost szybkości sedimentacji po napromieniowaniu ścieków, a następował on wraz ze wzrostem dawki promieniowania. Przy dawce 1,7 kGy po 2 h osiągnięto objętość słupa szlamu wynoszącą około 800 ml, natomiast dla dawki 30 kGy było to już około 300 ml. Ponadto zbadano zmianę potencjału zeta i zauważono jego obniżenie po napromieniowaniu – wartość potencjału spadała wraz ze wzrostem dawki promieniowania. Zauważono też, że filtrowanie próbek i ich odwadnianie poprzez wirowanie było łatwiejsze po napromieniowaniu [31].

8. INSTALACJE KOMERCYJNE I PILOTOWE

8.1. Instalacje wykorzystujące źródła gamma

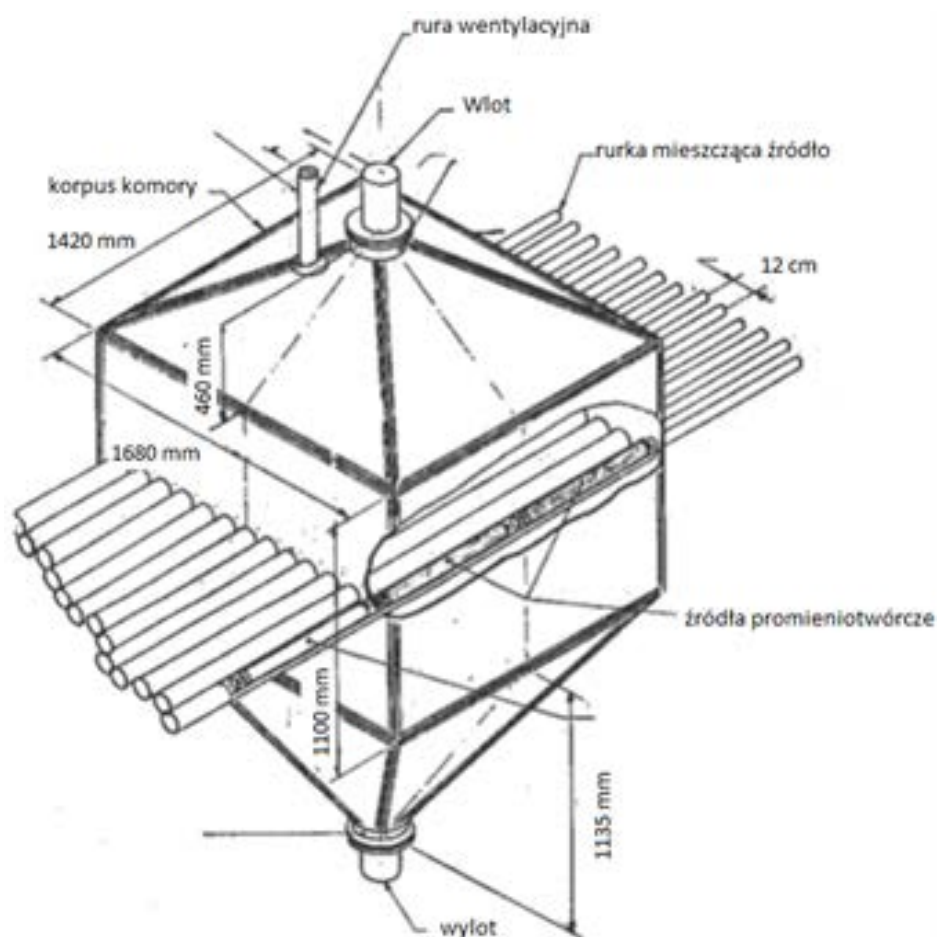
Do tej pory na świecie powstało kilka instalacji do napromieniowywania osadów ściekowych z wykorzystaniem źródeł gamma. Przykładem może być instalacja badawczo-demonstracyjna wybudowana w 1973 r. w Geiselbullach, w Niemczech [32, 33]. Początkowo instalacja ta była zdolna do napromieniowywania 30 m^3 osadów ściekowych dziennie przy użyciu źródła o aktywności 110 000 Ci. W 1975 roku aktywność źródła zwiększono do 450 000 Ci, co pozwalało na obróbkę 120 m^3 osadów na dobę. Instalacja ta działała w trybie okresowym, wykorzystując źródło ^{60}Co , a później również ^{137}Cs i była zdolna do napromieniowywania dawką 3 kGy $5,6\text{ m}^3$ osadów ściekowych w jednym cyklu. Schemat instalacji przedstawiono na rys. 11.



Rys. 11. Schemat instalacji do napromieniowywania osadów ściekowych w Geiselbullach, w Niemczech [32]

Instalacja była umieszczona na dwóch poziomach: naziemnym i podziemnym. Na pierwszym z nich był umieszczony silos o pojemności 5,6 m³ na osady ściekowe przed obróbką radiacyjną, dźwig, urządzenia sterownicze oraz małe laboratorium. Na drugim z poziomów, osiagającym głębokość 8 m, znajdowała się komora o grubych ścianach ze źródłami promieniotwórczymi oraz odizolowana od promieniowania jonizującego komora z pompami, zaworami i inną aparaturą. Taki układ pozwalał na łatwy dostęp do wymienionych elementów w celu ich konserwacji lub wymiany bez narażania pracowników. Źródła promieniotwórcze umieszczone były w centralnej rurze o podwójnych ściankach. Włączenie pomp powodowało cyrkulację poddawane obróbce radiacyjnej osadu, tak że najpierw przepływał on od dołu przez środek rury ze źródłami, przelewał się przez górną jej krawędź i spływał w dół komory, gdzie był odsysany do komory z pompami, skąd trafiał z powrotem do komory do napromieniowywania – cyrkulacja osadu trwająca odpowiednio długi okres czasu, lub, po osiągnięciu żądanej dawki, był wypompowywany osobną pompą na zewnątrz instalacji. Umieszczone w rurze źródła cały czas były chłodzone wodą demineralizowaną. Woda po schłodzeniu źródeł przechodziła przez detektory promieniowania, a następnie była filtrowana i odpompowywana do zbiornika buforowego. Instalacja działała automatycznie 24 h na dobę i wymagała jedynie okazjonalnej obsługi. W 1993 roku instalacja została zamknięta.

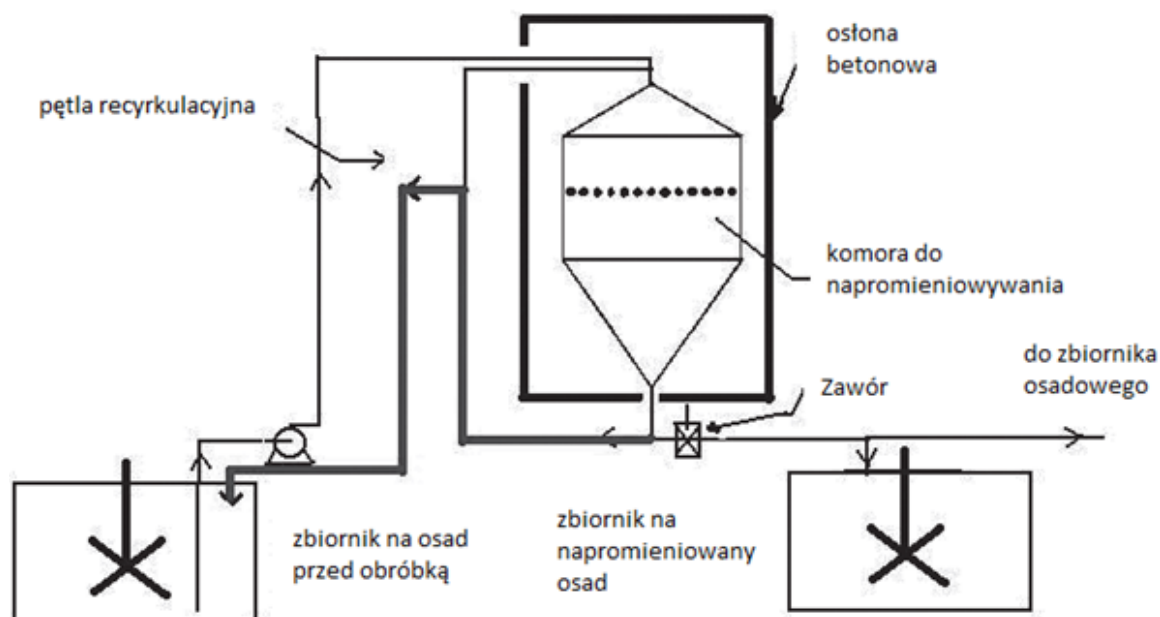
Innym przykładem może być instalacja pilotowa działająca w latach 1979-1985 w Albuquerque, w stanie Nowy Meksyk, w USA. Wykorzystywano w niej źródło ¹³⁷Cs o maksymalnej aktywności 1 MCi. Osad ściekowy w ilości 8 ton dziennie był przesuwany na transporterze taśmowym pod źródłem promieniowania, gdzie otrzymywał dawkę 10 kGy [21, 33].



Rys. 12. Schemat komory do napromieniowywania osadów ściekowych zastosowanej w oczyszczalni ścieków w miejscowości Vadodara, w Indiach [21]

W miejscowości Vadodara, w Indiach od 1992 roku pracuje instalacja do napromieniowywania osadów ściekowych przy użyciu źródła ⁶⁰Co. Jej wydajność wynosi 110 m³ na dzień. Komorę do

napromieniowywania osadów ściekowych (rys. 12) zamontowano w standardowej oczyszczalni ścieków. Jej montaż, demontaż oraz transport są łatwe i bezpieczne. Na rys. 13 przedstawiono ogólny schemat tej instalacji. Napromieniowanie polega na cyklicznym przepompowywaniu osadu ściekowego przez komorę do osiągnięcia pożądanej dawki. Potem osad jest przepompowywany do zbiornika, skąd trafia do zbiorników osadowych [21].



Rys. 13. Schemat instalacji do napromieniowywania osadów ściekowych w miejscowości Vadodara, w Indiach wraz z umiejscowieniem komory do napromieniowywania [21]

8.2. Instalacje wykorzystujące akcelerator elektronów

Do napromieniowywania na skalę przemysłową oprócz źródeł izotopowych generujących promieniowania γ można wykorzystywać akceleratory elektronów.

Jako przykład można podać instalację wybudowaną w 1976 roku w Bostonie, w USA, która pracowała z wydajnością 655 m^3 na dzień. Energia wiązki wynosiła $1,5 \text{ MeV}$, a dawka – 5 kGy . Osad był pompowany w górę, po czym wypływał z dyszy o szerokości 1200 mm i opadał pionowo w postaci warstwy o grubości 4 mm , która była napromieniowywana wiązką emitowaną z umieszczonego poziomo akceleratora elektronów [33].

Podobna, pracująca z maksymalną wydajnością 300 kg/h , instalacja znajdowała się w Takasaki, w Japonii. Tam osad ściekowy napromieniowywano dawką 5 kGy . Osad w postaci warstwy o grubości do 10 mm był podawany z dyszy na podajnik, a następnie przechodził pod akceleratorem. Po napromieniowaniu osad napowietrzano i kompostowano w ustalonych warunkach [21].

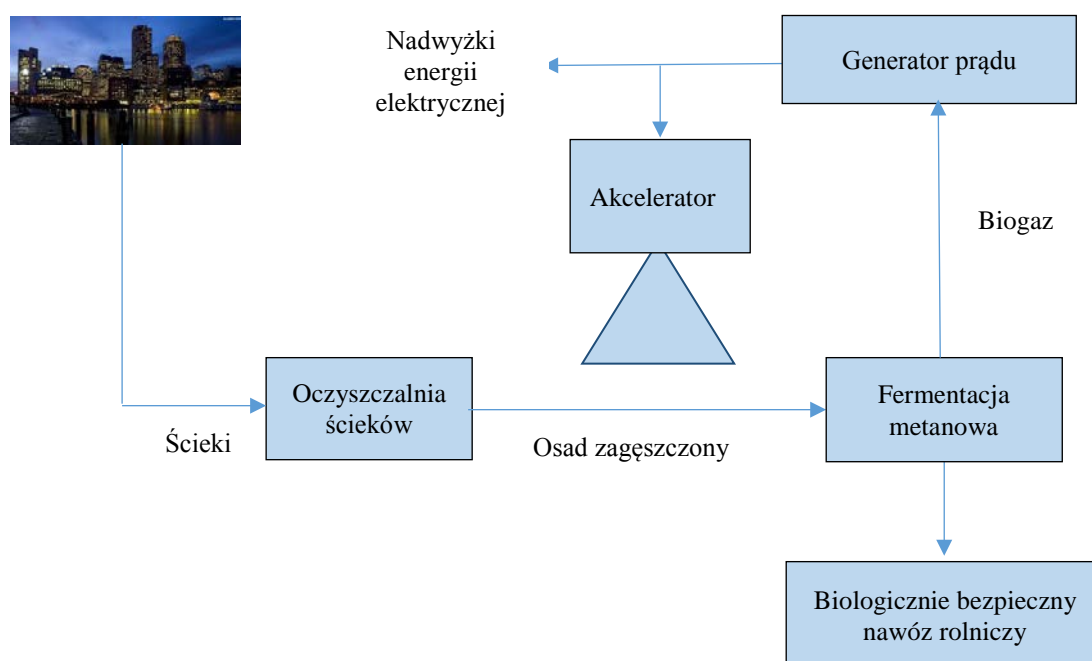
Badania pilotowe wykonano też w 2005 roku w Korei Płd. W tym celu skonstruowano instalację pilotową. Wykorzystano w niej akcelerator o mocy 100 kW , energii wiązki $2,5 \text{ MeV}$ i maksymalnej mocy dawki 40 kGy/s . Na początku instalacji znajdował się podajnik osadu wyposażony w dysze o wymiarach $300 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$, która pozwalała utworzyć ciągłą warstwę osadu o grubości 6 mm . Warstwa osadu po wyjściu z dyszy trafiała na wykonany ze stali nierdzewnej przenośnik taśmowy, nad którym umieszczono akcelerator. Po przejściu pod akceleratorem i napromieniowaniu dawką $1\text{-}3 \text{ kGy}$ kierowana była do zbiornika. Możliwe było napromieniowanie do 500 kg osadu ściekowego/h. Dla dawki 3 kGy uzyskano niemal całkowitą eliminację bakterii z rodzaju *Salmonella* oraz spadek liczby bakterii *E. coli* o 3-4 rzędy wielkości [34].

9. WYKORZYSTANIE PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO W OBRÓBCE OSADU NADMIERNEGO JAKO SUBSTRATU W PROCESIE FERMENTACJI METANOWEJ

Możliwa jest obróbka radiacyjna osadu nadmiernego przed procesem fermentacji metanowej. W rozdziałach 5 i 6 opisano efekty obróbki radiacyjnej osadów ściekowych. Dzięki ich higienizacji w wyniku napromieniowania bakterie odpowiedzialne za wszystkie etapy fermentacji metanowej po wprowadzeniu do sterylnej wsadu mogą bez przeszkód się namnażać. Brak konkurencji ze strony innych szczepów bakterii sprawia, że bakterie metanowe namnażają się szybciej. Dezintegracja fazy stałej osadów sprawia, że uwolnione zostają składniki odżywcze do fazy ciekłej, co w efekcie ułatwia do nich dostęp bakteriom metanowym i przyspiesza proces.

10. „ZEROENERGETYCZNA” INSTALACJA DO RADIACYJNEJ OBRÓBKI OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Obróbka radiacyjna osadów ściekowych daje wiele korzyści w postaci dezintegracji oraz higienizacji, co pozwala używać tych osadów w celach rolniczych. Jednak wykorzystywanie źródeł izotopowych niesie ze sobą pewne niedogodności, jak konieczność stosowania osłon przed promieniowaniem czy utrata aktywności przez źródło wraz z upływem czasu i konieczność jego doładowywania. Wiadomo, że z osadu ściekowego w procesie fermentacji metanowej wytwarza się biogaz. Ciepło wytworzone w wyniku jego spalania może być wykorzystywane do produkcji energii elektrycznej, zatem można mówić o biogazie jako odnawialnym źródle energii. Prąd elektryczny z kolei można wykorzystywać do zasilania akceleratora elektronów. Zasilanie akceleratora elektronów energią elektryczną produkowaną z wytworzonego na miejscu biogazu pozwoliłoby na znaczną redukcję kosztów eksploatacji instalacji. Poddany higienizacji wiązką elektronów wytworzony odpad pofermentacyjny mógłby być sprzedawany jako biologicznie bezpieczny nawóz rolniczy, a nadwyżki wyprodukowanej energii mogłyby być kierowane do sieci [35]. Schemat takiej instalacji przedstawiono na rys. 14.



Rys. 14. Schemat samowystarczalnej biogazowni wyposażonej w akcelerator elektronów zasilany energią elektryczną wyprodukowaną z wytworzonego na miejscu biogazu

11. PODSUMOWANIE

Konieczność zagospodarowania osadów otwiera nowe możliwości dla technik wykorzystujących promieniowanie jonizujące. Obróbka radiacyjna osadów nadmiernych pozwala na usunięcie niebezpiecznych dla życia i zdrowia ludzi i zwierząt bakterii patogenicznych i pasożytów, czego klasyczne metody obróbki ścieków nie zapewniają lub zapewniają za cenę ogromnej energochłonności. Ponadto poprawa parametrów osadów usprawnia przebieg procesu fermentacji metanowej. Istnieje idea stworzenia „zeroenergetycznej” instalacji do produkcji biogazu, gdzie wytworzony metan zostałby wykorzystany do produkcji energii elektrycznej, która z kolei mogłaby zasilać akcelerator elektronów służący do obróbki osadów. Produkcja energii odnawialnej w wyniku spalania pozyskanego z biogazowni metanu oraz zastosowanie wolnego od zagrożeń biologicznych pofermentu jako nawozu rolniczego mogą rozwiązać problem osadów ściekowych, zwłaszcza że został wprowadzony w Polsce zakaz ich składowania.

Badania podstawowe związane z ustalaniem założeń projektowych do stworzenia „zeroenergetycznej” biogazowni wykorzystującej wiązkę elektronów prowadzone są w ramach projektu współfinansowanego pt. „Metoda higienizacji szlamów z oczyszczalni ścieków z wykorzystaniem akceleratora elektronów” (nr 411946, W48/IAEA/2018) i projektu IAEA RC 22642 “A method for hygienisation of sewage sludge based on electron accelerator application” (CRP F23033 “Radiation inactivation of bio-hazards using high powered electron beam accelerators”), a badania przemysłowe i rozwojowe – w ramach projektu NCBR „Zero-energetyczna technologia wytwarzania biologicznie bezpiecznego nawozu organicznego na bazie osadów ściekowych” (BBNawOrg) POIR 04.04-0078/17-00.

12. LITERATURA

- [1]. Latosińska J., & Turdakow, A. (2011). Thermal utilization of municipal sewage sludge – examples of Polish solutions. *Structure and Environment*, 3, 31-35.
- [2]. Rada Wspólnot Europejskich. (1991). *Dyrektywą Rady z dnia 21 maja 1991 r. dotycząca oczyszczania ścieków komunalnych (91/271/EWG)*. Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich L 135/40, 30.5.1991.
- [3]. Ferreira, E.M., & Castro, I.V. (2002). The use of sewage sludge as a fertilizer in pastures. W *Irradiated sewage sludge for application to cropland. Results of a co-ordinated research project organized by the Joint FAO-IAEA Division of Nuclear Techniques in Food and Agriculture* (s. 161-169). Vienna: International Atomic Energy Agency.
- [4]. Bojanowska-Czajka, A., Kciuk, G., Gumieła, M., Borowiecka, S., Nałęcz-Jawecki, G. Koc, A., Garcia-Rejes, J.F., Solpan Ozbay, D., & Trojanowicz, M. (2015). Analytical, toxicological and kinetic investigation of decomposition of the drug diclofenac in waters and wastes using gamma radiation. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 20255-20270.
- [5]. Główny Urząd Statystyczny. (2017). *Ochrona środowiska 2017. Informacje i opracowanie statystyczne*. Warszawa. Pobrano 30 października 2019 r. z <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/srodowisko/ochrona-srodowiska-2017,1,18.html>.
- [6]. Dymaczewski, Z., Oleszkiewicz, J.A., & Sozański, M.M. (1997). *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*. Poznań: Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych.
- [7]. Chmielewski, A., Paca, Z., Osmólski, M., Zwoliński, K., Dobrowolski, A., Rędziński, & W., Turowski, P. (1989). Urządzenie do wstępnej obróbki ścieków, w szczególności pochodzących z przemysłu rafineryjno-petrochemicznego. Patent PL 147804.
- [8]. Czerwińska, E., & Kalinowska, K. (2014). Warunki prowadzenia procesu fermentacji metanowej w biogazowni. *Technika Rolnicza Ogrodnicza Leśna*, 2, 12-14.

- [9]. Ledakowicz, S., & Krzystek, L. (2005). Wykorzystanie fermentacji metanowej w utylizacji odpadów przemysłu rolno-spożywczego. *Biotechnologia*, 3, 165-183.
- [10]. Curkowski, A., Mroczkowski, P., Oniszk-Popławska, A., & Wiśniewski, G. (2009). *Biogaz rolniczy – produkcja i wykorzystanie*. Warszawa: Mazowiecka Agencja Energetyczna Spółka z o.o.
- [11]. Zalewski, M., Chmielewski, A., Palige, J., Roubinek, O., Wierzchnicki, R., & Usidus, J. (2012). Rozwiązania technologiczne instalacji do wytwarzania biogazu z surowców roślinnych. *Instal*, 12, 41-43.
- [12]. Chmielewski, A.G., Urbaniak, A., & Wawryniuk, K. (2013). Membrane enrichment of biogas from two-stage pilot plant using agricultural waste as a substrate. *Biomass and Bioenergy*, 58, 219-228.
- [13]. Strauch, D. (1993). Survival of pathogenic micro-organisms and parasites in excreta, manure and sewage sludge. Part I. *Medycyna Weterynaryjna*, 49, 59-65.
- [14]. Zdybel, J., Cencek, T., Karamon, J., & Kłapeć, T. (2015). Effectiveness of selected stages of wastewater treatment in elimination of eggs of intestinal parasites. *Bulletin of the Veterinary Institute in Pulawy*, 59, 51-57.
- [15]. Zdybel, J., Karamon, J., Dąbrowska, J., Różycki, M., Bilska-Zajac, E., Kłapeć, T., & Cencek, T. (2019). Parasitological contamination with eggs *Ascaris* spp., *Trichuris* spp. and *Toxocara* spp. of dehydrated municipal sewage sludge in Poland. *Environmental Pollution*, 248, 621-626.
- [16]. Gaspard, P.G., Wiart, J., & Schwartzbrod, J. (1995). Urban sludge reuse in agriculture: waste treatment and parasitological risk. *Bioresource Technology*, 52, 37-40.
- [17]. Lloret, E., Pastor, L., Martinez-Medina, A., & Pascual, J.A. (2012). Evaluation of the removal of pathogens included in the Proposal for a European Directive on spreading of sludge on land during autothermal thermophilic aerobic digestion (ATAD). *Chemical Engineering Journal*, 198-199, 171-179.
- [18]. Budzińska, K., Jurek, A., Michalska, M., Berleć, K., & Szejniuk, B. (2009). Dynamika zmian mikroflory bakteryjnej w składowanych osadach ściekowych. *Rocznik Ochrony Środowiska*, 11, 1157-1164.
- [19]. Rada Wspólnot Europejskich. (1986). *Dyrektywa Rady z dnia 12 czerwca 1986 r. w sprawie ochrony środowiska, w szczególności gleby, w przypadku wykorzystywania osadów ściekowych w rolnictwie (86/278/EWG)*. Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich L 181/6, 4.7.1986.
- [20]. Minister Środowiska. (2010). *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych*. Dz.U. 2010 nr 137 poz. 924.
- [21]. Haji-Saeid, M., Sabharwal, S., & Chmielewski, A.G. (2007). *Radiation processing: environmental applications*. Vienna: International Atomic Energy Agency.
- [22]. Chmielewski, A.G., & Zimek, Z. (red.). (2017). *Wytyczne wspomagające działania przedsiębiorstw krajowych w budowie elektrowni jądrowych. Wykorzystanie promieniowania jonizującego w przemyśle*. Warszawa: Ministerstwo Energii. Pobrano 30 października 2019 r. z http://www.ichtj.waw.pl/ichtj/publ/monogr/m2017_2draft.htm.
- [23]. Bobrowski, K. (2017). Radiation chemistry of liquid systems. W Y. Sun & A.G. Chmielewski (red.), *Applications of ionizing radiation in material processing* (T. 1, s. 81-88). Warszawa: Institute of Nuclear Chemistry and Technology.
- [24]. Krajewski P. (2009). *Biologiczne skutki promieniowania jonizującego, Materiał dydaktyczny dla Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej w ramach bloku wykładów pt.: „Podstawy Bezpieczeństwa Jądrowego i Ochrony Radiologicznej”*. Pobrano 23 listopada 2018 r. z http://www.if.pw.edu.pl/~pluta/pl/dyd/POKL33/pdf/mat-wykl/Biologiczne_skutki_promieniowania_jonizujacego.pdf.
- [25]. Chmielewski, A.G., Zimek, Z., Bryl-Sandelewska, T., Kosmal, W., Kalisza, L., & Kaźmierczuk, M. (1995). Disinfection of municipal sewage sludges in installation equipped with electron accelerator. *Radiation Physics and Chemistry*, 46, 1071-1074.
- [26]. Naing, T.T., & Lay K.K. (2015). Utilization of gamma radiation in industrial wastewater treatment. *International Journal of Mechanical and Production Engineering*, 3, 6, 1-5.
- [27]. El-Motaium, R., Ezzat, H.E.M., Et-Batanony, M., Kreuzig, R., & Abo-El-Seoud, M. (2002). *Irradiated sewage sludge for increased crop production – I. Pathogens and polycyclic aromatic hydrocarbons*. Vienna: International Atomic Energy Agency. IAEA-TECDOC-CD-1317. Pobrano 30 października 2019 r. z https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:34010893.

- [28]. Bojanowska-Czajka, A., Fornal, E., Szreder, T., & Trojanowicz, M. (2018). Applications of ionizing radiation for decomposition of bisphenol A in environmental samples. W *INCT Annual Report 2017* (s. 48-52). Warszawa: Institute of Nuclear Chemistry and Technology.
- [29]. Bojanowska-Czajka, A., Borowiecka, S., & Trojanowicz, M. (2014). Radiolytic removal of selected pharmaceuticals and bisphenol A from waters and wastes. W *INCT Annual Report 2013* (s. 64-67). Warszawa: Institute of Nuclear Chemistry and Technology.
- [30]. Park, W., Hwang, M.H., Kim, T.H., Lee, M.J., & Kim, I.S. (2009). Enhancement in characteristics of sewage sludge and anaerobic treatability by electron beam pre-treatment. *Radiation Physics and Chemistry*, 78, 124-129.
- [31]. Sawai, T., Yamazaki, M., Shimokawa, T., Sekiguchi, M., & Sawai, T. (1990). Improvement of sedimentation and dewatering of municipal sludge by radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 35, 456-468.
- [32]. Lessel, T., & Hennig, E. (1976). The pilot plant in Geiselbullach for the gamma irradiation, operation, experience and cost calculations. W *Meeting of the European Society of Nuclear Methods in Agriculture, 8 June 1976, Muenchen, Germany* (s. 165-182). Pobrano 30 października 2019 r. z https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/08/330/8330700.pdf.
- [33]. Janlong, W., & Jazhuo, W. (2007). Application of radiation technology to sewage sludge processing: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 2-7.
- [34]. Kim, Y., Han, B., Kim, J.K., Ben Yaacov, N., & Jeong, K.Y. (2010). Design of electron beam sludge hygienization plant. W *Proceedings of an International Topical Meeting on Nuclear Research Applications and Utilization of Accelerators, 4-8 May 2009, Vienna (SM/EB-25)*. IAEA Proceedings Series IAEA-I3-CN-173 (CD ROM). Pobrano 30 października 2019 r. z <https://pdfs.semanticscholar.org/81ff/f088f4e2fba265d8faa685f83b47c53a800.pdf>.
- [35]. Chmielewski, A.G., Palige, J., Roubinek, O., Zimek, Z., Gryczka, U., Usidus, J., Pietrzak, K., & Edgecock, R. (2016). *Sposób higienizacji odpadów*. Zgłoszenie patentowe P-419131.