



(54) **Środek do rekultywacji powierzchniowych wód śródlądowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

20.12.2010 BUP 26/10

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.07.2013 WUP 07/13

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA,
Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

ANDRZEJ GRUZA, Starachowice, PL
MATEUSZ KRYZIŃSKI, Brody, PL
STANISŁAW PODSIADŁOWSKI, Poznań, PL
RYSZARD GOLDYN, Poznań, PL
RENATA DONDAJEWSKA, Poznań, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Wojciech Lisiecki

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest środek do rekultywacji powierzchniowych wód śródlądowych, w szczególności do redukcji nadmiaru rozpuszczalnych związków fosforu, jak również jonów amonowych.

Jednym z głównych zanieczyszczeń wód śródlądowych stymulujących nadmierny rozwój fitoplanktonu, w tym w szczególności sinic, powodującego tzw. zakwitły wody, jest nadmierna zawartość rozpuszczalnych w wodzie związków fosforu i azotu. Ich źródłem jest spływ niedostatecznie oczyszczonych ścieków oraz wód zawierających zanieczyszczenia przestrzenne, zwłaszcza pochodzące z terenów użytkowanych rolniczo m.in. wpływ nawozów sztucznych i gnojowicy. Obecność wysokich stężeń w wodzie azotu amonowego jest szczególnie niebezpieczna dla fauny wodnej, w tym ryb, ponieważ wzrost odczynu pH występujący w trakcie zakwitów wody powoduje przechodzenie jonów amonowych w wolny amoniak, bardzo toksyczny dla zwierząt. Wysoki stosunek azotu amonowego do azotanowego w wodzie sprzyja też dominacji sinic nad innymi grupami fitoplanktonu, co jest niekorzystne dla użytkowników wody, ze względu na produkcję toksyn przez wiele gatunków sinic.

Znane są metody obniżania zawartości rozpuszczalnych związków fosforu, co wpływa na ograniczenie rozwoju fitoplanktonu i poprawę jakości wody. Polegają one na wprowadzaniu do toni lub na dno zbiornika wodnego rozтворów substancji przyczyniających się do inaktywacji fosforu. Zastosowanie znalazły tutaj w szczególności związki żelaza, których mechanizm działania jest dwójakiego rodzaju. Pierwszy mechanizm polega na hydrolizie związków żelaza do wodorotlenków, czemu sprzyja pH typowe dla zbiorników eutroficznycych. Wodorotlenki żelaza przy odpowiednim potencjale redox sorbują związki fosforu oraz tworzą nierozpuszczalne połączenia opadające na dno zbiorników wodnych. Po zsedymantowaniu związki te tworzą na osadach dennych warstwę pokrywającą o dużym kompleksie sorpcyjnym, umożliwiającym immobilizację fosforanów wydzielanych z osadów dennych.

Sorpcja jonów fosforanowych na wodorotlenku żelaza Fe^{3+} zachodzi pod warunkiem, że potencjał redox środowiska jest wyższy niż 200 mV. Najkorzystniejsze warunki dla sorpcji występują przy potencjale redox powyżej 300 mV. Przy potencjale redox pomiędzy 200 a 300 mV następuje częściowa desorpcja jonów fosforanowych na skutek częściowej przemiany nierozpuszczalnego wodorotlenku żelaza Fe^{3+} do rozpuszczalnego wodorotlenku Fe^{2+} , co w zależności od stanu początkowego hamuje sorpcję jonów fosforanowych lub przyspiesza częściową ich desorpcję. Potencjał redox utrzymuje się na poziomie powyżej 200 mV w obecności odpowiedniej ilości tlenu lub jonów azotanowych.

Obniżenie wartości potencjału oksydo-redukcyjnego następuje w wyniku zużywania tlenu rozpuszczonego w wodzie w procesie rozkładu materii organicznej, prowadzonego przez mikroorganizmy. Im większa jest zżyźność zbiornika, tym większa w nim ilość materii organicznej, a co za tym idzie większa ilość tlenu jest zużywana na procesy rozkładu, co w dalszym ciągu powoduje obniżenie potencjału redox.

Drugi mechanizm sorpcji jonów fosforanowych polega na wytrącaniu się nierozpuszczalnych fosforanów żelaza Fe^{3+} , przy czym ilość wiązanej w ten sposób fosforu jest wielokrotnie mniejsza niż fosforu sorbowanego przez wodorotlenki.

W opisie patentowym nr DE 1 907 359 ujawniono zastosowanie między innymi chlorków Fe (II), Fe (III) i siarczanów Fc (II) i Fc (III) jako źródeł jonów żelaza, które na skutek hydrolizy tworzą flocy $Fc(OH)_3$, na których adsorbowane są jony fosforanowe. Flocy te tworzą koloidalny osad. Chlorki i siarczany Fc (II) można stosować tylko w przypadku gdy potencjał redox, w którym są stosowane, jest wysoki.

Do uzdatnienia wody pitnej i oczyszczania ścieków, powszechnie stosowany jest chlorowany siarczan żelaza $FeClSO_4$ jako koagulant wiążący nadmiar fosforu. Jest on również wykorzystywany jako koagulant w zabiegach rekultywacji zbiorników wodnych, łącznie z natlenianiem wody, na przykład w roku 1992 zastosowano go w rekultywacji jeziora Krupunder w Niemczech (Jaeger D., 1994, Effects of hypolimnetic water aeration and iron-phosphate precipitation on the trophic level of Lake Krupunder, Hydrobiologia 275-276, 1: 433-444). Rekultywacje zbiorników wodnych prowadzi się również znaną metodą Riplox. Metoda Riplox (Ripl W., 1976, Biochemical oxidation of polluted lake sediment with nitrate - a new restoration method. Ambio 5:132-135) polega na stworzeniu w osadach dennych warunków gwarantujących sorpcję jonów fosforanowych poprzez dostarczenie odpowiedniej ilości jonów azotanowych. W tym celu wprowadza się do osadów rozтвор $Ca(NO_3)_2$ - stymulującą denitryfikację i utrzymujący podwyższony potencjał redox, jednakże w przypadku niedoboru jonów żelaza wprowadza się równocześnie rozтвор $FeCl_3$, który w wyniku hydrolizy tworzy $Fe(OH)_3$, natomiast

w przypadku zbyt niskiego pH stosuje się dodatek zawiesiny $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - dla podwyższenia pH do optimum dla mikrobiologicznej denitryfikacji.

W opisie patentowym nr EP 1 242 315 ujawniono sposób i kompozycję do rekultywacji zbiorników wodnych w postaci koloidu o wzorze $(\text{FeOOH})_n$, otrzymywanym na drodze reakcji między azotanem żelaza (III) oraz wody utlenionej w obecności zasady, którą stanowią wodorotlenki jedno-, dwu- lub trójwartościowych metali. Preferowane jest użycie wodorotlenków wapnia i magnezu ze względu na ich zdolności do wiązania węglanów, siarczanów i fosforanów w związku trudno rozpuszczalne.

Koloid zawiera jon azotanowy NO_3^- oraz tlen, które są następnie powoli uwalniane, regulując potencjał redox na powierzchni osadu dennego. Zapobiega to:

(i) powstawaniu siarkowodoru w warunkach beztlenowych i

(ii) redukcji żelaza z Fe^{3+} na Fe^{2+} , a przez to rozpuszczaniu związków z fosforem, a ponadto stwarza warunki do wiązania fosforanów z żelazem i jego wodorotlenkami.

W odmianie tego wynalazku obok azotanu żelaza (III) stosuje się azotany glinu.

We wszystkich znanych metodach w których stosowane są hydrolizujące związki żelaza powstające floczki wodorotlenku Fe szybko sedimentują i tworzą na powierzchni osadu utrudniającą wymianę gazów zwartą warstwę, która stanowi barierę zapobiegającą wydzielaniu się fosforanów i wiążącą je ze związkami żelaza, jednakże warstwa ta wywiera niekorzystny wpływ na życie organizmów w strefie przydennej, a ponadto po zgromadzeniu się pod nią nadmiernej ilości gazów może nastąpić wynoszenie jej ku powierzchni wody.

W opisach patentowych nr EP 1 012 123 i nr US 6 350 383 ujawniono środek do rekultywacji zbiorników wodnych, znany pod nazwą handlową Phoslock®. Preparat ten jest zmodyfikowaną gliną, będącą mieszaniną bentonitu (95%) oraz związanego z nim lantanu (5%), na drodze wymiany kationów na kation lantanowy La^{3+} . Połączenia lantanu z fosforem, w szczególności rabdofan $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wykazują wyjątkową stabilność chemiczną i niewrażliwość na zmiany potencjału oksydo-redukcyjnego w warunkach naturalnych, co immobilizuje fosfor w osadzie dennym, czyniąc go niedostępnym dla fitoplanktonu. Preparat jest wprowadzany do powierzchniowej warstwy wód zbiorników jako proszek lub jako zawiesina i opadając tworzy na powierzchni osadu barierę uniemożliwiającą wydzielanie fosforu i jednocześnie wiążącą go z wody. Wadą tego środka są wysokie koszty oraz ograniczony dostęp do związków lantanu.

Celem wynalazku było opracowanie środka do rekultywacji wód śródlądowych o dużej efektywności i długotrwałości działania oraz umożliwiającego proste i łatwe wprowadzanie do toni zbiorników wodnych.

Środek według wynalazku jest granulatem lub posiada postać pasty i zawiera nośnik zmieszany z rozpuszczalnymi solami żelaza trójwartościowego, azotanami oraz ewentualnie z dodatkiem środków zlepiających oraz soli wapnia i magnezu.

Na 100 części wagowych nośnika przypada od 5 do 40 części wagowych jonów Fe^{3+} w postaci soli wybranych z grupy: chlorek, siarczan, azotan oraz ich mieszaniny oraz od 1 do 100 części wagowych jonu azotanowego NO_3^- w postaci soli wybranych z grupy $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, NaNO_3 , KNO_3 oraz ich mieszaniny. Środek w postaci pasty zawiera dodatkowo od 5 do 28% wody.

Środek według wynalazku może zawierać dodatkowo inne, niż wyżej wymienione, sole wapnia i/lub magnezu wybrane z grupy CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgCl_2 i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ w ilości od 0 do 70 części wagowych na 100 części nośnika.

Jako nośnik stosuje się minerały wybrane z grupy: naturalne glinokrzemiany, perlit ekspandowany, ziemia okrzemkowa lub ich mieszaniny. Spośród naturalnych glinokrzemianów szczególnie korzystne jest stosowanie minerałów zawierających jako główne składniki jeden lub kilka minerałów z grupy: kaolin, montmorylonit, illit, halozyt. W szczególności korzystne jest stosowanie bentonitów.

Jako środek zlepiający można stosować dowolną substancję umożliwiającą zlepienie poszczególnych składników przy czym najkorzystniejsze jest stosowanie środków wybranych z grupy: wodorotlenek wapnia, skrobia naturalna, skrobia modyfikowana, celuloza modyfikowana, polimery akrylowe, poliuretany lub ich mieszaniny. Środek zlepiający stosuje się w ilości nie większej niż 3% wagowych środka.

W zbiornikach eutroficznych gdzie występują duże ilości związków amonowych, korzystne jest stosowanie środka według wynalazku zawierającego azotan magnezu lub dodatkowo inny z wyżej wyszczególnionych związków magnezu.

Wprowadzenie jonów magnezowych do środowiska w którym występują jony amonowe umożliwia wytrącanie fosforanu amonowo-magnezowego $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, który jest jednym z najefektywniejszych związków wiążących jony amonowe w formie nierozpuszczalnych kompleksów.

Środek według wynalazku w postaci granulatu uzyskuje się znanymi metodami.

Odpowiednią ilość zmielonego bentonitu o wielkości ziarna nie większej niż 1,5 mm umieszcza się w mieszalniku bebnowym, a następnie dodaje się kolejno zmielone sole żelaza oraz azotan o cząstkach mniejszych niż 0,5 mm. W przypadku stosowania wysuszonych składników dodaje się niewielką ilość wody w celu ułatwienia granulacji.

Po dokładnym wymieszaniu i uzyskaniu jednorodnej mieszaniny, przenosi się ją do urządzenia granulującego. W zależności od wielkości granul i innych parametrów fizyko-mechanicznych stosuje się różne urządzenia granulujące. Na przykład, urządzenie do granulacji metodą ciśnieniową przez wyciskanie i odcinanie powstających peletów.

Granule o średnicy od 10 do 20mm po odsianiu na sicie o oczku 4 mm pakuje się do pojemników transportowych (np. worków z folii).

Również środek w postaci pasty uzyskuje się znanymi metodami.

Odpowiednią ilość zmielonego bentonitu o granulacji nie większej niż 1,5 mm umieszcza się w mieszarce i dodaje kolejno roztwór lub roztwór z zawiesiną soli żelaza III w recepturowej ilości wody oraz sole magnezu i azotany zmielone do granulacji poniżej 0,5 mm. Po dokładnym wymieszaniu otrzymaną pastą umieszcza się w pojemnikach transportowych.

Środek według wynalazku rozsiewa się na powierzchni zbiornika wodnego. Granulat stosunkowo szybko opada na dno zbiornika i dopiero wówczas rozpoczyna się zasadniczy etap rozpuszczania soli zawartych w granulacji. Tylko niewielka część soli zawartych w granulacji ulega rozpuszczeniu w trakcie opadania/sedymentacji. Granulki opadają na dno i w wyniku wysycania się wodą z otoczenia tracą swój pierwotny kształt, przyjmując postać kopczyka, w okolicy którego występuje duże stężenie soli wprowadzonych w granulację.

Środek w postaci pasty dozowany jest do toni zbiornika wodnego z urządzenia pływającego, zaopatrzonego w aplikator, metodą wyciskania przez kalibrowane otwory o odpowiedniej długości pelety są odcinane urządzeniem odcinającym lub odrywają się od wstęgi wyciskanej pasty pod wpływem siły grawitacji i opadają do wody. Pelety pasty podobnie jak granule opadają na dno i dalszy mechanizm działania jest podobny.

Ze względu na większy ciężar właściwy pasty jej pelety sedymentują szybciej niż granulaty, co jest korzystne, zwłaszcza w przypadku jezior głębokich.

W wyniku reakcji pomiędzy związkami żelazowymi uwolnionymi z granulatu lub pasty a wodą, wytrącają się nierozpuszczalne wodorotlenki żelazowe oraz w mniejszym stopniu nierozpuszczalne sole żelazowe kwasów fosforowych, w szczególności kwasu ortofosforowego.

Nierozpuszczalne związki żelaza adsorbują związki fosforanowe, obniżając zawartość rozpuszczalnych związków fosforu w toni zbiornika wodnego.

Wytrącone flokuły związków żelaza z zaadsorbowanymi związkami fosforu wchodzi w skład kompleksu sorpcyjnego osadów dennych.

Stabilność adsorpcji związków fosforanowych przez kompleks sorpcyjny osadów dennych zależy od potencjału redox. Im wyższy potencjał redox tym stabilniejsze są nierozpuszczalne związki żelaza (III), gwarantujące adsorpcję fosforanów. W miarę jego spadku poniżej wartości 300 mV wzrasta stopień desorpcji związków fosforu do toni wodnej.

Dzięki powolnemu uwalnianiu azotanów, ze środka według wynalazku, potencjał redox w pobliżu flokuł związków żelaza z zaadsorbowanymi związkami fosforu utrzymuje się przez długi okres na poziomie gwarantującym brak lub niewielką desorpcję związków fosforu.

Działania środka według wynalazku przedstawiono w przykładach, które obrazują mechanizm działania środka ale nie ograniczają zakresu jego stosowania.

P r z y k ł a d 1

W mieszalniku rozpuszczono w wodzie:

- 1) 26,1 g chlorku żelaza III FeCl_3 ,
- 2) 18,1 g azotanu wapnia $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (w tym 13,7 g NO_3),
- 3) 3,7 g chlorku magnezu MgCl_2 ,

a następnie dodano partiami 40 g bentonitu stale mieszając aż do uzyskania jednorodnej masy o konsystencji pasty. Po wysuszeniu produkt rozdrobniono na granule wielkości 3-5 mm.

Przykład 2

W mieszalniku rozpuszczono w wodzie:

- 1) 21,7 g chlorku żelaza III FeCl_3 ,
- 2) 15,1 g azotanu wapnia $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (w tym 11,4 g NO_3),
- 3,1 g chlorku magnezu MgCl_2 ,

a następnie dodano partiami 50 g bentonitu stale mieszając aż do uzyskania jednorodnej masy o konsystencji pasty zawierającej 20% wody. Po wysuszeniu produkt rozdrobniono na granule o wielkości 3-5 mm.

Przykład 3

W mieszalniku rozpuszczono w wodzie:

- 1) 17,4 g chlorku żelaza III FeCl_3 ,
- 12,1 g azotanu wapnia $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (w tym 9,1 g NO_3),
- 2,5 g chlorku magnezu MgCl_2 ,

a następnie dodano partiami 40 g bentonitu stale mieszając aż do uzyskania jednorodnej masy o konsystencji pasty zawierającej 20% wody. Przy pomocy szpatułki formowano granule pasty o wielkości 3-5 mm.

Przykład 4

W mieszalniku rozpuszczono w wodzie:

- 21,7 g chlorku żelaza III FeCl_3 ,
- 15,1 g azotanu wapnia $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (w tym 11,4 g NO_3),

a następnie dodano partiami 50 g bentonitu stale mieszając aż do uzyskania jednorodnej masy o konsystencji pasty. Po wysuszeniu produkt rozdrobniono na granule wielkości 3-5 mm.

Przykład 5

W mieszalniku rozpuszczono w wodzie:

- 17,4 g chlorku żelaza III FeCl_3 ,
- 12,1 g azotanu wapnia $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (w tym 9,1 g NO_3),

a następnie dodano partiami 40 g bentonitu stale mieszając aż do uzyskania jednorodnej masy o konsystencji pasty zawierającej 20% wody. Przy pomocy szpatułki formowano granule wielkości 3-5 mm.

Przykład 6

W mieszarce bębnowej umieszczono 58,4 kg bentonitu a następnie dodano rozdrobnione do wielkości cząstek nic większych niż 1 mm pozostałe składniki $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ w ilości 35,2 kg, 5,4 kg MgCl_2 oraz 1 kg NaNO_3 . Mieszano około 15 minut do uzyskania jednorodnej mieszaniny, a następnie poddano granulacji w granulatorze sitowym o wielkości oczek 10 mm. Po granulacji odsiano na sicie o wielkości oczek 4 mm. Przesiew zawrócono do ponownej granulacji, a gotowy granulát zapakowano w worki foliowe.

Przykład 7

Krótkoterminowy wpływ środka na stężenie fosforu w wodzie nadosadowej przetestowano w laboratorium z zastosowaniem środka według przykładu 1, w stałych warunkach termicznych (16°C), bez dostępu światła. Test prowadzono w zlewkach o objętości 1,0 l, o średnicy 10 cm, w których umieszczano 200 ml ujednorodnionego osadu dennego pobranego z profundalu jeziora Rusałka (z głębokości 7 m), zalewanego 600 ml wody pobranej z tego samego jeziora z głębokości 1 m nad dnem. Przeprowadzono cztery równoległe testy w trzech równoczesnych powtórzeniach.

D1 - 0,05 g środka (6,4 g/m² powierzchni dna),

D2 - 0,15 g środka (19,2 g/m²),

D3 - 0,50 g środka (64 g/m²),

K - bez środka.

Przygotowane próbki osadów i wody pozostawiono na 24 godziny bez dostępu światła i w temperaturze 16°C. Test rozpoczynano następnego dnia po nałożeniu osadów i zalaniu ich wodą, pobierając wyjściowe próbki wody i oznaczano stężenie początkowe fosforanów.

Następnie, na powierzchni wody rozsiano odpowiednią ilość środka w postaci granulatu.

W kolejnych dniach oznaczano stężenie fosforanów rozpuszczonych w wodzie (po pobraniu próbki uzupełniano wodę taką samą objętością wody jeziornej, o znanym stężeniu fosforu rozpuszczonego). Wyniki przeliczono na 1 m² powierzchni dna. Kolejne wartości stężeń fosforanów porównywano z wartością początkową. Na diagramie 1 przedstawiono różnice pomiędzy wartością początkową, a oznaczoną w danym dniu.

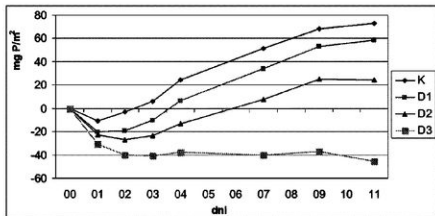


Diagram 1

Przez cały czas trwania testu stężenie tlenu w wodzie wszystkich zlewek utrzymywało się od 2 do 3 mg O₂/l, zapewniając utrzymywanie się warunków utleniających na powierzchni osadów. W części próbek wody, od 2 dnia, zaobserwowano wzrost stężenia fosforanów spowodowany uwalnianiem się fosforanów z osadów.

Po 11 dniach stężenie fosforu rozpuszczonego w teście kontrolnym (K) wyraźnie wzrosło w stosunku do stężenia wyjściowego, wskazując na jego uwalnianie się z osadów dennych w ilości średnio 72,8 mg P/m².

W tym samym czasie w teście z pierwszą dawką środka (D1) z dna uwalniała się mniejsza ilość fosforu - średnio 58,2 mg P/m², z drugą dawką środka (D2) jedynie 24,4 mg P/m², natomiast z trzecią dawką (D3) - stężenie w wodzie wyraźnie zmalało, świadcząc o pobraniu i skumulowaniu przez osady 45,4 mg P/m².

Wyniki testu wskazują na ograniczenie prac środków możliwości uwalniania fosforu z osadów do toni wodnej. Intensywność oddziaływania środka uzależniona była od zastosowanej dawki na jednostkę powierzchni dna.

Przykład 8

Krótkoterminowy wpływ środka na stężenie fosforu w wodzie nadosadowej przetestowano w laboratorium z zastosowaniem środka według przykładu 2, w stałych warunkach termicznych (16°C), bez dostępu światła.

Test prowadzono w zlewkach o objętości 1,0 l, o średnicy 10 cm, w których umieszczano 200 ml ujednorodnionego osadu dennego pobranego z litoralu jeziora Rusałka (z głębokości 2 m), zalewanego 600 ml wody pobranej z tego samego jeziora z głębokości 1 m nad dnem.

Przeprowadzono cztery równoległe testy w trzech równoczesnych powtórzeniach.

D1 - 0,05 g środka (6,4 g/m² powierzchni dna),

D2 - 0,15 g środka (19,2 g/m²),

D3 - 0,50 g środka (64 g/m²),

K - bez środka.

Test oraz oznaczenia stężenia fosforu przeprowadzono analogicznie jak w przykładzie 7.

Wyniki przedstawiono na diagramie 2.

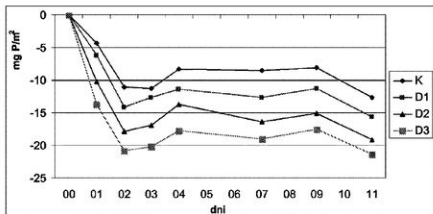


Diagram 2.

Stężenie tlenu w wodzie utrzymywało się przez cały czas trwania testu na dość ustabilizowanym poziomie, między 3 i 4 mg O₂/l.

Od początku trwania testu stężenie fosforanów rozpuszczonych we wszystkich zlewkach zaczęło ulegać zmniejszeniu, wskazując na ich pobieranie i kumulowanie w osadach dennych.

W teście kontrolnym bez środka (K) skumulowaniu uległo 12,7 mg P/m², w teście z dawką pierwszą środka (D1) - 15,6 mg P/m², z dawką drugą (D2) - 19,1 mg P/m², natomiast z dawką trzecią (D3) 21,4 mg P/m².

Zastosowanie środka wyraźnie zwiększyło więc zdolność kumulowania fosforu w osadach dennych, przy czym zdolność ta rosła wraz ze wzrostem zastosowanej dawki środka.

Osady pobrane ze zbiornika z niewielkiej głębokości (2 m) posiadają naturalne właściwości sorpcyjne względem fosforu, co skutkuje spadkiem stężenia fosforu również w wodzie testu kontrolnego.

Przykład 9

Krótkoterminowy wpływ środka na stężenie fosforu w wodzie nadosadowej przetestowano w laboratorium z zastosowaniem środka według przykładu 3, w stałych warunkach termicznych (16°C), bez dostępu światła.

Test prowadzono w zlewkach o objętości 1,0 l, o średnicy 10 cm, w których umieszczano 200 ml ujednorodnionego osadu dennego, pobranego z Jeziora Prawego nie poddanego negatywnym wpływom antropopresji, z głębokości 4,5 m.

Osad zalewano 600 ml wody pobranej z tego samego jeziora z głębokości 1 m nad dnem.

Przeprowadzono cztery równoległe testy w trzech równoczesnych powtórzeniach.

D1 - 0,05 g środka (6,4 g/m² powierzchni dna),

D2 - 0,15 g środka (19,2 g/m²),

D3 - 0,50 g środka (64 g/m²),

K - bez środka.

Test oraz oznaczenia stężenia fosforu przeprowadzono analogicznie jak w przykładzie 7.

Wyniki przedstawiono na diagramie 3.

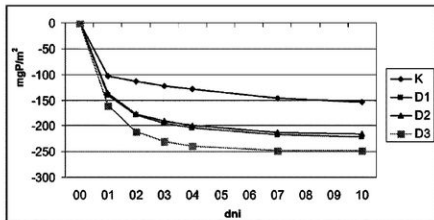


Diagram 3.

Stężenie tlenu w wodzie utrzymywało się przez cały czas trwania testu na ustalonym poziomie, między 6 i 7 mg O₂/l. Stężenie fosforanów w wodzie nadosadowej we wszystkich przypadkach uległo bardzo silnemu obniżeniu, wskazując na bardzo dobrą sorpcję i kumulację fosforu w osadach dennych. W teście kontrolnym bez środka (K) skumulowaniu w ciągu 10 dni trwania testu uległo średnio 153,7 mg P/m², w zlewkach z dawką pierwszą (D1) - 221,6 mg P/m², z dawką drugą (D2) - 216,5 mg P/m², z trzecią (D3) - 248,6 mg P/m². Test wykazał, że dawka pierwsza i druga nie różniły się wyraźnie między sobą w efektywności oddziaływania na zdolność kumulacji fosforu w osadach dennych. Efektywność ta była jednak wyraźnie większa niż w przypadku kontroli. Największą efektywnością charakteryzowała się dawka trzecia (diagram 3). Osady pochodzące z tego zbiornika, pobrane z niewielkiej głębokości (4,5 m), którego wody nie są zanieczyszczone ściekami pochodzenia bytowego, rolniczego ani przemysłowego, posiadają naturalne właściwości sorpcyjne względem fosforu, co skutkuje spadkiem stężenia fosforu również w wodzie testu kontrolnego.

Przykład 10

Długoterminowe badania oddziaływania środka na zawartość fosforu w wodzie przeprowadzono w warunkach terenowych, w oczku wodnym o głębokości wody 1,8 m. Test prowadzony był w zagrodach, odcinających powierzchnię 1 m² dna, przechodzących przez toń wodną i wystających 40 cm ponad powierzchnię wody. Zagrody wykonane były z azurowej konstrukcji stalowej, okrągłej w przekroju poprzecznym, obciągniętej rekwem foliowym PE o grubości 0,15 mm. Zostały one wbite w dno na głębokość min. 10 cm. W dniu dodatkowo mocowały je 3 metalowe pręty, o dł. 20 cm, wystające pionowo z konstrukcji stalowej. Testowano dwa środki, pierwszy uzyskany w przykładzie 2 (oznaczone na diagramie 4 jako „środek 1”) oraz drugi uzyskany w przykładzie 3 (oznaczone na diagramie 4 jako „środek 2”) w ilości, odpowiadającej środkowej wartości w przykładach 8 i 9, tzn. 19,2 g/m². Oddziaływanie środka porównywano z kontrolą (K), do których nie dodano środka. Wszystkie testy prowadzono w trzech równoległych powtórzeniach. W pobieranych próbkach wody z poszczególnych zagród oznaczano stężenie fosforu ogólnego oraz azotu amonowego, a wyniki przeliczano na litr wody.

Na diagramie 4 przedstawiono wyniki długoterminowego oddziaływania środków 1 i 2 na ogólne stężenie fosforanów w wodzie w zagrodach ze środkami w porównaniu z zagrodą kontrolną (K). Oznaczano stężenie ogólne tzn. fosfor rozpuszczony oraz fosfor zawarty w zawieszynie (ale nie fosfor zawarty w osadach). We wszystkich przypadkach stwierdzono niższe stężenia fosforu niż na początku testu, co świadczy o jego kumulacji w osadach dennych. W kontroli obniżenie fosforu w wodzie było niewielkie, ok. 0,08 mg P/l. W zagrodach ze środkami 1 obniżenie to wynosiło ok. 0,23 mg P/l. Było ono intensywniejsze od kontroli o 0,146 ± 0,061 mg P/l. Analiza statystyczna wykazała, że wartości w zagrodach kontrolnych różniły się istotnie od zagród z środkiem (test prób zależnych t = 7,57, p < 0,001). W zagrodach ze środkiem 2 stężenie fosforu uległo obniżeniu o ok. 0,25 mg P/l w stosunku do stężenia

nia wyjściowego. Obniżenie stężeń było intensywniejsze niż w kontroli o $0,166 \pm 0,059$ mg P/l. Również w tym przypadku różnica w stosunku do kontroli była bardzo istotna statystycznie ($t = 8,86$, $p < 0,001$). W pierwszym miesiącu obniżenie stężeń fosforu pod wpływem obydwu środków było silniejsze, w drugim miesiącu ulegało stopniowemu osłabieniu.

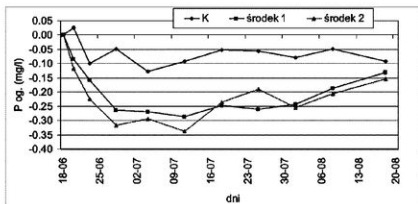


Diagram 4.

W przypadku azotu amonowego stwierdzono wyraźne obniżenie jego stężeń w wodzie wszystkich zagród w pierwszym miesiącu trwania testu. W zagrodach kontrolnych (K) obniżenie to było jednak mniejsze niż w zagrodach do których dodano testowany środek (środek 1 i środek 2). Na diagramie 5 przedstawiono porównanie długoterminowej zmiany stężenia azotu amonowego w zagrodach, w których zastosowano środek według wynalazku z zagrodami kontrolnymi (K). W drugim miesiącu prowadzenia testu zaobserwowano stopniowe zwiększanie się stężeń azotu amonowego we wszystkich testowych zagrodach. Stężenie to było zbliżone do obserwowanego w zagrodach kontrolnych (K), choć w zagrodach do których dodano środek 1 było ono wyraźnie niższe niż w zagrodach do których dodano środek 2. Wniosek - test wykazał wyraźny wpływ środka na obniżenie stężenia azotu amonowego w wodzie w ciągu miesiąca od jego zastosowania.

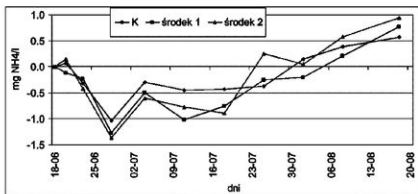


Diagram 5.

Przykład 11

Krótkoterminowy wpływ środka na stężenie fosforu w wodzie nadosadowej przetestowano w laboratorium z zastosowaniem środka według przykładu 4, w stałych warunkach termicznych (16°C), bez dostępu światła. Test prowadzono w zlewkach o objętości 1,0 l, o średnicy 10 cm, w których umieszczano 200 ml ujednorodnionego osadu dennego pobranego z profundaiu Jeziora Durowskiego (z głębokości 10 m), zalewanego 600 ml wody pobranej z tego samego jeziora z głębokości 1 m nad dnem. Przeprowadzono cztery równoległe testy w trzech równoczesnych powtórzeniach.

D1 - 0,05 g środka ($6,4 \text{ g/m}^2$ powierzchni dna),

D2 - 0,15 g środka ($19,2 \text{ g/m}^2$),

D3 - 0,50 g środka (64 g/m^2),

K - bez środka.

Test oraz oznaczenia stężenia fosforu przeprowadzono analogicznie jak w przykładzie 7.

Wyniki przedstawiono na diagramie 6.

Stężenie tlenu w wodzie na początku testu wynosiło 3,9-5,6 $\text{mg O}_2/\text{l}$, w trakcie testu zaobserwowano stopniowy wzrost stężenia tlenu do 5,7-6,2 $\text{mg O}_2/\text{l}$. W ciągu całego testu były więc zapewnione dobre warunki utleniające. Po początkowym silnym obniżeniu się stężeń fosforu we wszystkich testach zaobserwowano na ogół sukcesywny wzrost stężeń. Największy wzrost stężenia fosforu zaobserwowano w teście kontrolnym (K), co wskazując wyraźnie na uwalnianie fosforu z osadów do toni wodnej, które po 11 dniach wyniosło średnio $22,4 \text{ mg P/m}^2$. W teście z dawką pierwszą środka (D1) wzrost ten po 11 dniach był ponad 2-krotnie mniejszy niż w teście kontrolnym - $9,5 \text{ mg P/m}^2$. W teście z dawką drugą (D2) zaobserwowano zmniejszenie stężenia fosforu w wodzie w stosunku do początku testu, które po 11 dniach wyniosło $15,6 \text{ mg P/m}^2$, natomiast z dawką trzecią (D3) - obniżenie to było znacznie większe, wynosząc po 11 dniach $38,4 \text{ mg P/m}^2$. Zastosowanie środka wyraźnie zwiększyło więc zdolność kumulowania fosforu w osadach dennych, przy czym zdolność ta była dodatnio zależna od zastosowanej dawki. Na diagramie 6 przedstawiono zmiany stężenia fosforanów rozpuszczonych w wodzie nadosadowej w kolejnych dniach testu.

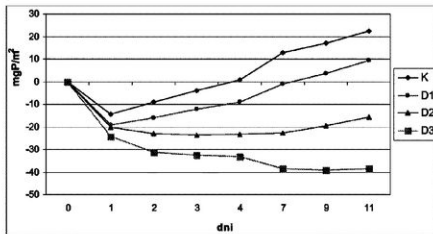


Diagram 6

Przykład 12

Krótkoterminowy wpływ środka na stężenie fosforu w wodzie nadosadowej przetestowano w laboratorium z zastosowaniem środka według przykładu 5, w stałych warunkach termicznych (16°C), bez dostępu światła. Test prowadzono w zlewkach o objętości 1,0 l, o średnicy 10 cm, w których umieszczano 200 ml ujednorodnionego osadu dennego, pobranego z profundaiu Jeziora Durowskiego

(z głębokości 10 m). Osad zalewano 600 ml wody pobranej z tego samego jeziora z głębokości 1 m nad dnem.

Przeprowadzono trzy równoległe testy w trzech równoczesnych powtórzeniach.

D1 - 0,05 g środka (6,4 g/m² powierzchni dna),

D2 - 0,15 g środka (19,2 g/m²),

K - bez środka.

Test oraz oznaczenia stężenia fosforu przeprowadzono analogicznie jak w przykładzie 7.

Wyniki przedstawiono na diagramie 7.

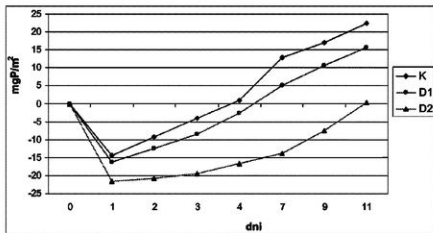


Diagram 7.

Stężenie tlenu w wodzie na początku testu wynosiło 2,3-5,9 mg O₂/l, ulegając w trakcie jego trwania stopniowemu zwiększeniu do 5,7-6,3 mg O₂/l. W ciągu całego testu były więc zapewnione dobre warunki utleniające (wysoki potencjał redox). Stężenie fosforanów w wodzie nadosadowej w początkowej fazie testu we wszystkich przypadkach uległo silnemu obniżeniu, wskazując na bardzo dobrą sorpcję fosforu przez osady dennie. W kolejnych dniach trwania testu ulegało ono jednak stopniowemu podwyższeniu. W teście kontrolnym bez środka (K) w ciągu 11 dni trwania testu uwolnieniu uległo średnio 22,4 mg P/m², w zlewkach z dawką pierwszą (D1) - 15,7 mg P/m², z dawką drugą (D2) - tylko 0,4 mgP/m². Test wykazał, że środek wyraźnie wpływał na zwiększenie sorbowania fosforu przez osady dennie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do rekultywacji powierzchniowych wód śródlądowych, w szczególności do redukcji nadmiaru rozpuszczalnych związków fosforu jak również jonów amonowych zawierający związki żelaza oraz azotany, **znamienny tym**, że posiada postać granulatu lub pasty i zawiera nośnik wybrany z grupy: naturalne glinokrzemiany, perlit ekspandowany, ziemia okrzemkowa lub ich mieszaniny; zmieszany z rozpuszczalnymi solami żelaza trójwartościowego i azotanami wybranymi z grupy Ca(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, NaNO₃, KNO₃ lub ich mieszaniny; oraz ewentualnie środek zlepiający, przy czym na 100 cz. w. nośnika środek zawiera w postaci odpowiednich soli od 5 do 40 cz. w. jonów Fe³⁺ oraz od 1 do 100 cz. w. jonu azotanowego NO₃⁻.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodatkowo zawiera sole wapnia i/lub magnezu inne niż azotany.

3. Środek według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że jako nośnik stosuje się glinokrzemiany zawierające jako główne składniki jeden lub kilka minerałów z grupy: kaolin, montmorillonit, illit, haloizyt.

4. Środek według zastrz. 1 albo 2, albo 3, **znamienny tym**, że zawiera sole żelaza wybrane z grupy: chlorek, siarczan, azotan lub ich mieszaniny.

5. Środek według zastrz. 1 albo 2, albo 3, albo 4, **znamienny tym**, że zawiera dodatkowo sole wapnia i/lub magnezu w ilości do 70 cz. w. na 100 cz. w. nośnika.

6. Środek według zastrz. 5, **znamienny tym**, że zawiera sole wybrane z grupy CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgCl_2 i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ lub ich mieszaniny.

7. Środek według zastrz. 1 albo 2, albo 3, albo 4, albo 5, albo 6, **znamienny tym**, że zawiera nie więcej niż 3% wagowych środka zlepijącego.

8. Środek według zastrz. 8, **znamienny tym**, że środkiem zlepijącym jest substancja wybrana z grupy: wodorotlenek wapnia, skrobia naturalna, skrobia modyfikowana, celuloza modyfikowana, polimery akrylowe, poliuretany lub ich mieszaniny.