

# Kompozyty polimerowo-drzewne w technologii zawieszonego złoża ruchomego

Izabela Kruszelnicka<sup>1),\*</sup>, Dobrochna Ginter-Kramarczyk<sup>1)</sup>, Michał Michałkiewicz<sup>1)</sup>, Arkadiusz Kloziński<sup>2)</sup>, Stanisław Zajchowski<sup>3)</sup>, Paulina Jakubowska<sup>2)</sup>, Jolanta Tomaszewska<sup>3)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.739](http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.739)

**Streszczenie:** Podstawą nowoczesnej technologii oczyszczania ścieków, wykorzystującej metodę zawieszonego złoża ruchomego (MBBR, *Moving Bed Biofilm Reaktor*), jest błona biologiczna, tzw. biofilm, narastająca na specjalnie zaprojektowanych elementach z tworzywa polimerowego, zanurzonych w całej objętości bioreaktora. Obecnie w technologiach oczyszczania ścieków stosuje się ruchome złoża biologiczne wykonane wyłącznie z materiałów polimerowych, m.in. polietylenu i polipropylenu. Nowatorskim rozwiązaniem w tej dziedzinie są kompozyty polimerowo-drzewne (WPC) (*Wood Polymer Composites*). W przedstawionych badaniach wytworzono kompozyty polimerowo-drzewne na osnowie z poli(chloroku winylu) napełnionej wiórami drzewnymi (stosowanymi na skalę przemysłową do produkcji płyt wiórowych). Określono wpływ długotrwałego (3–12 miesięcy) działania mikroorganizmów osadu czynnego, o znanych parametrach technicznych i technologicznych, na właściwości wytrzymałościowe badanych kompozytów. Dokonano analizy ilościowej i jakościowej powstałych na ich powierzchni biofilmów. Wykazano bezpośredni wpływ rodzaju napełniacza oraz wymiarów jego cząstek na podatność kompozytów do tworzenia się na ich powierzchni biofilmu oraz na wartość modułu sprężystości. Oceniono, że WPC na osnowie PVC można wykorzystać jako materiał do wytworzenia podłoża dla błony biologicznej w metodzie zawieszonego złoża ruchomego (MBBR).

**Słowa kluczowe:** poli(chlorek winylu), technologia złoża ruchomego, MBBR, kompozyty polimerowo-drzewne, technologie oczyszczania ścieków.

## Wood – polymer composites in moving bed technology

**Abstract:** Modern water treatment technology utilizing the Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR) is based on the principle of a biological membrane — so-called biofilm — growing on the specially designed plastic parts that are immersed in the entire volume of the reactor. Currently, moving bed biofilters made solely of polymeric materials, among others polyethylene and polypropylene, are used in wastewater treatment. Wood-polymer composites (WPC) are an innovative solution in this field. In the present study, poly(vinyl chloride) was examined as a matrix of polymer-wood composites and wood chips (used on an industrial scale for the production of chipboards) as a filler. The effect of prolonged exposure to the microorganisms of activated sludge, with well-known technical and technological parameters, on the mechanical properties of composites was determined. A quantitative and qualitative analysis of newly formed biofilms was carried out. The study showed a direct effect of the filler and its particle size on the modulus of elasticity of composites as well as on the susceptibility of their surfaces to the formation of biofilm. These preliminary studies have demonstrated the applicability of WPC with PVC matrix as a material in the manufacture of substrates for biological membranes in the MBBR method.

**Keywords:** poly(vinyl chloride), moving bed technology, MBBR, wood-polymer composites, wastewater treatment technologies.

Stale zwiększające się ilości ścieków o bardzo złożonym składzie chemicznym, a także coraz ostrzejsze prze-

pisy dotyczące ich oczyszczania stwarzają konieczność opracowywania nowych, bardziej wydajnych technolo-

<sup>1)</sup> Politechnika Poznańska, Instytut Inżynierii Środowiska, Zakład Zaopatrzenia w Wodę i Ochrony Środowiska, ul. Piotrowo 3A, 60-965 Poznań.

<sup>2)</sup> Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Polimerów, Pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań.

<sup>3)</sup> Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Polimerów, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz.

\*) Autor do korespondencji; e-mail: [izabela.kruszelnicka@put.poznan.pl](mailto:izabela.kruszelnicka@put.poznan.pl)

gii oczyszczania ścieków. Niezbędna jest również modernizacja już istniejących lub budowa nowych systemów kanalizacji i oczyszczalni. Przepisy prawne Unii Europejskiej w zakresie odprowadzania i oczyszczania ścieków komunalnych określono w dyrektywie 91/271/EWG i uporządkowano w Ramowej Dyrektywie Wodnej 2000/60/WE. Głównym celem przyjęcia dyrektywy 91/271/EWG było ograniczenie zrzutów niedostatecznie oczyszczonych ścieków, co w konsekwencji powinno wpłynąć na właściwą ochronę środowiska wodnego. Polska w Traktacie Akcesyjnym zobowiązała się dostosować do wymogów wspomnianej dyrektywy w terminie do końca 2015 r., co jest zbieżne z Ramową Dyrektywą Wodną, która zakłada osiągnięcie dobrego stanu wód do końca 2015 r. Niedotrzymanie zapisanych w Traktacie Akcesyjnym zobowiązań w zakresie wdrażania ww. dyrektywy, może skutkować nałożeniem na Polskę sankcji po 2015 r. w postaci kar UE, podwyższeniem opłat oraz kar za szczególne korzystanie z wód, problemami finansowymi przedsiębiorstw, podwyższeniem przez usługodawcę taryf za usługi kanalizacyjne oraz trudnościami z uzyskaniem pozwoleń wodno-prawnych na odprowadzanie ścieków komunalnych. Aby spełnić unijne wymogi do końca 2015 r. trzeba wybudować w Polsce jeszcze 300 nowych oczyszczalni ścieków, a ponad 600 należy zmodernizować lub rozbudować. Już wkrótce trzeba będzie rozdysponować nową pulę środków z UE na inwestycje, na lata 2014–2020, oraz rozliczyć wykonane działania. Dzięki funduszom pomocowym wybudowano ponad 60 tys. km sieci kanalizacyjnej, zmodernizowano lub rozbudowano 90 tys. km, a od podstaw zbudowano 324 oczyszczalnie ścieków. Z danych wynika jednak, że ok. 34 % mieszkańców Polski nadal nie ma dostępu do oczyszczalni, a 8 % ścieków komunalnych nie poddaje się oczyszczaniu! Koszty planowanych do 2015 r. inwestycji obliczono na 29,36 mld zł. Do dyspozycji branży wodno-kanalizacyjnej przewidziano tylko ok. 4 mld euro [1]. W tej sytuacji konieczne jest szybkie wdrażanie nowych, bardziej wydajnych i tanich technologii oczyszczania, zmierzających do minimalizacji objętości reaktorów i zmniejszenia zużycia energii [2, 3].

Wyniki analiz wielu grup badawczych jednoznacznie dowodzą, że jednym z rozwiązań stosowanych w oczyszczaniu ścieków, zasługujących na szczególną uwagę, jest technologia złoża ruchomego. Oczyszczanie ścieków w reaktorach z ruchomym złożem zawieszonym warunkują procesy biologicznego rozkładu materii organicznej z udziałem drobnoustrojów tworzących błonę biologiczną (tzw. biofilm) [4–6]. W technologii złoża ruchomego biofilm powstaje na powierzchni ruchomego wypełnienia. To przykład wykorzystania naturalnej immobilizacji biomasy w celu zwiększenia efektywności oczyszczania ścieków. Kolonizacja różnych powierzchni przez mikroorganizmy jest możliwa dzięki ich właściwościom adhezyjnym, a strukturę wytworzonego biofilmu stabilizują substancje polimeryczne wydzielane pozakomórkowo, tzw. EPS (*extra cellular polymeric substances*). Biofilm two-

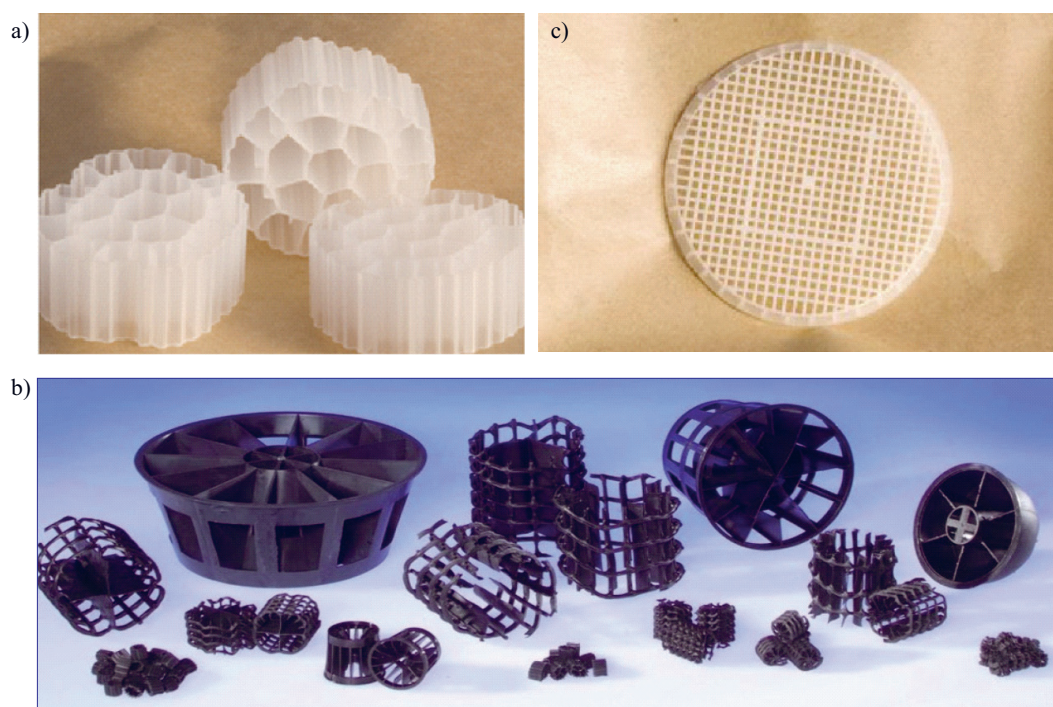
rzę złożone struktury wielokomórkowe, w których liczne komórki drobnoustrojów otacza warstwa śluzu [7, 8]. Komórki mikroorganizmów wchodzących w skład biofilmu specjalizują się w pełnieniu różnych funkcji w procesach enzymatycznych i wykazują odmienne cechy niż wyodrębnione w postaci wolnej żyjące komórki. Konstrukcja takich skupisk chroni mikroorganizmy przed niekorzystnym wpływem czynników zewnętrznych, a mikroorganizmy w biofilmie są znacznie bardziej odporne na zmiany pH i temperatury, dlatego też biofilm może funkcjonować w warunkach, w których przetrwanie pojedynczych komórek byłoby trudne, a w wielu przypadkach nawet niemożliwe [9, 10].

We współczesnych reaktorach jako nośniki biofilmu stosuje się elementy wykonane z tworzyw polimerowych. Kształt nośników powinien zapewnić jak największą powierzchnię dostępną do rozwoju i bytowania mikroorganizmów. Powierzchnia właściwa obecnie używanych kształtek nośnikowych (rys. 1) mieści się w przedziale 100–1200 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> objętości nasypowej złoża [11–14].

Błona biologiczna rzadko rozwija się na całej powierzchni nośników [11]. Zakłada się, że biofilm w zależności od rodzaju kształtek, rozwija się głównie na ich wewnętrznych częściach, gdzie nie jest narażony na ścieranie wynikające z ciągłego uderzania o siebie poszczególnych elementów złoża, lub na zewnętrznej powierzchni kształtki, gdzie następuje ciągłe ścieranie biofilmu. Uwzględniając powyższe założenia, przyjmuje się nieco mniejszą czynną powierzchnię właściwą, z przedziału 80–1100 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Zastosowanie technologii MBBR umożliwia uzyskanie wysokiego stopnia biologicznego oczyszczenia, co wiąże się z eliminacją związków biogenych [7, 11, 14–18].

Nowatorskim rozwiązaniem jest wykorzystanie w technologii oczyszczania ścieków kompozytów polimerowo-drzewnych (*Wood Polymer Composites*, WPC) ze względu na dużą powierzchnię czynną dostępną dla błony biologicznej. Najbardziej precyzyjna definicja kompozytów WPC określa je jako dające się przetwarzać termoplastycznie kompozyty złożone z drewna, tworzywa polimerowego i środków pomocniczych [19–26]. W ostatnich latach na świecie rośnie zainteresowanie kompozytami polimerowo-drzewnymi, o czym świadczy m.in. zwiększająca się liczba producentów granulatów i wyrobów końcowych z WPC. Dynamiczny rozwój produkcji WPC wynika m.in. z ich dobrych właściwości użytkowych będących efektem korzystnego połączenia cech składników kompozytu – polimeru i drewna [18–26].

W niniejszym artykule przedstawiono wybrane wyniki badań mających na celu określenie możliwości zastosowania kompozytów polimerowo-drzewnych jako materiału do wytworzenia elementów złoża ruchomego. Wstępne prace obejmowały charakterystykę populacji mikroorganizmów bytujących na nośnikach z WPC oraz, pośrednio ocenę trwałości kompozytów w środowisku



Rys. 1. Różne typy kształtek stosowanych w technologii MBBR: a) kształtka K3 o powierzchni właściwej  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , b) kształtki oferowane przez 2H Plast Polska o powierzchni właściwej  $78\text{--}884 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , c) BiofilmChip P o powierzchni właściwej  $900 \text{ m}^2/\text{m}^3$  [12, 13]

Fig. 1. Different types of fittings used in the MBBR technology: a) fitting K3 having a surface area of  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , b) fittings with a surface area of  $78$  to  $884 \text{ m}^2/\text{m}^3$  offered by 2H Plast Poland, c) BiofilmChip P with a surface area of  $900 \text{ m}^2/\text{m}^3$  [12, 13]

bioreaktora, dokonaną na podstawie zmian ich wybranych właściwości mechanicznych.

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

##### Materiały

– Materiałem do wytworzenia nośników w technologii złoża ruchomego były kompozyty polimerowo-drzewne o opracowanych i zdefiniowanych wcześniej właściwościach [27–29].

– Osnowę kompozytów polimerowo-drzewnych stanowiło tworzywo na bazie poli(chloroku winylu), otrzymane z mieszanki firmy Anwil S.A. Włocławek, zawierającej poli(chlorek winylu) S-58 oraz stabilizatory termiczne i środki smarne o działaniu zewnętrznym i wewnętrznym.

– Napełniaczem w kompozytach były wióry drzewne stosowane na skalę przemysłową do produkcji płyt wiórowych. Surowiec ten powstaje w wyniku skrawania zrębków sosnowych na skrawarkach pierścieniowych. W celu rozdrobnienia zbyt dużych cząstek poddaje się je rozbijaniu i łamaniu w młynie bijakowym (młotkowym). W otrzymanych w ten sposób wiórach drzewnych, długość wielokrotnie przekracza zarówno grubość, jak i szerokość, a kierunek przebiegu włókien, w większości przypadków, jest równoległy do ich dłuższego boku. Ponieważ obecnie wytwarzane płyty wiórowe charakteryzują się budową trzywarstwową, to wióry przeznaczone na poszczególne warstwy płyt mają różne wymiary.

Na warstwy zewnętrzne przeznaczają się najdrobniejsze frakcje (WZ), a na warstwy wewnętrzną – najgrubsze (WW). W przeprowadzonych badaniach materiał drzewny typu WW i typu WZ potraktowano jako odrębne 2 grupy napełniaczy, które sortowano za pomocą wytrząsarki wibracyjnej wyposażonej w sита o rozmiarach 5, 10, 18, 34, 60 mesh. W przypadku wiórów typu WZ otrzymano frakcje o wymiarach:  $0,25\text{--}0,5$ ;  $0,5\text{--}1,0$ ;  $1,0\text{--}2,0$  mm; natomiast w przypadku wiórów typu WW – frakcje o wymiarach:  $0,5\text{--}1,0$ ;  $1,0\text{--}2,0$  i  $2,0\text{--}4,0$  mm. Uzyskane wióry charakteryzowały się dużą „smukłością”. Stosunek długości do grubości (*aspect ratio*) drobnych wiórów wynosił ok. 15:1 i ok. 20:1 – wiórów dużych. Otrzymane 6 grup wiórów drzewnych posłużyło do wytworzenia kompozytów o zawartości 30 % mas. materiału drzewnego [27–29].

##### Sporządzanie kompozytów polimerowo-drzewnych

Kompozyty WPC na osnowie PVC wytwarzano z wykorzystaniem linii technologicznej wytłaczania, której szczegółowy opis przedstawiono w publikacji [25]. Temperatura stref grzejnych wytłaczarki mieściła się w zakresie  $120\text{--}160$  °C, szybkość obrotowa ślimaka wytłaczarki wynosiła 50 obr/min. Z wytłocznym otrzymanym w podanych warunkach sporządzono przemiały. Z każdego przemiału wykonano odrębne próbki badawcze, których skład i oznaczenia przedstawiono w tabeli 1. W dalszej części pracy stosowane są oznaczenia kompozytów zgodnie z poniższą tabelą.

**T a b e l a 1. Skład i oznaczenie wytworzonych kompozytów polimerowo-drzewnych**

**T a b l e 1. Composition and designations of wood–polymer composites**

Skład (wymiar cząstek frakcji, mm)	Oznaczenie
PVC	A
70 % PVC/30 % WW (0,5–1,0)	B
70 % PVC/30 % WW (1,0–2,0)	C
70 % PVC/30 % WW (2,0–4,0)	D
70 % PVC/30 % WZ (0,25–0,5)	E
70 % PVC/30 % WZ (0,5–1,0)	F
70 % PVC/30 % WZ (1,0–2,0)	G

**Przygotowanie próbek**

Próbki w postaci znormalizowanych wiosełek (PN-EN ISO 527-2), typ kształtki 1A, wytwarzano na drodze wtryskiwania, przy użyciu wtryskarki hydraulicznej model Wh-80Ap (firmy Metalchem Poznań) w następujących warunkach: temperatura stref grzejnych 160–175 °C, czas wtrysku 4 s, czas docisku 6 s, czas chłodzenia 40 s.

**Metodyka badawcza**

Próbki w kształcie wiosełek umieszczano w napełnionej komorze nityfikacji bioreaktora, o znanych parametrach technicznych i technologicznych, w Centralnej Oczyszczalni Ścieków dla miasta Poznania w Koziegłowach (przykładowe parametry przedstawiono w tabeli 2). Wszystkie próbki zawieszano na żyłce, obciążano śrubą kwasoodporną i zanurzano w osadzie czynnym na głębokości 2,5 m. Dzięki dodatkowemu obciążeniu każdy element kształtki miał jednakowy kontakt z osadem czynnym i oczyszczanymi ściekami. Średnio co trzy miesiące pobierano próbki do badań mikrobiologicznych i wytrzymałościowych.

**T a b e l a 2. Parametry osadu czynnego w dniach poboru prób**  
**T a b l e 2. Parameters of activated sludge in the days of sampling**

Parametry	Data wykonania analiz	
	19.01.2011	27.10.2011
pH	7,2	7,6
Zawiesina ogólna, mg/dm <sup>3</sup>	6310	5590
Zawiesina mineralna, mg/dm <sup>3</sup>	1394	1170
Zawiesina organiczna, mg/dm <sup>3</sup>	4916	4820
Opadalność po 30 min, cm <sup>3</sup> / dm <sup>3</sup>	470 + gaz	340 + gaz
Opadalność po 60 min, cm <sup>3</sup> / dm <sup>3</sup>	350 + gaz	270 + gaz
Opadalność po 120 min, cm <sup>3</sup> / dm <sup>3</sup>	330 + gaz	ok. 260 + gaz
Indeks osadu czynnego, cm <sup>3</sup> /g	74	61

– Ilościową i jakościową ocenę mikroorganizmów bytujących na powierzchni kompozytów wykonano przy użyciu mikroskopu optycznego Carl Zeiss Jena, z okularzem 12,5×, obiektywem 5× i 10× i powiększeniem

tubusa 1,5×. Obserwacje mikroskopowe prowadzono w powiększeniu 93,75× i (lub) 187,5×. Próbki pobierano do sterylnych butelek. Jedną grupę próbek płukano za pomocą 100 cm<sup>3</sup> wody jałowej, natomiast z drugiej grupy próbek zeskrobywano osad do jałowych naczynek wagowych. W taki sposób uzyskano wszystkie rodzaje drobnoustrojów występujących na powierzchni kompozytów, zarówno form osiadłych, pełzających i swobodnie pływających, jak i bakterii związanych z wytworzonym biofilmem. Z osadu – wypłukanego lub zeskrobanego – wykonano preparaty mikroskopowe. Pod mikroskopem analizowano rodzaj oraz ilość znajdujących się w danym preparacie mikroorganizmów. Do ich oznaczania posłużono się odpowiednimi kluczami [30–36].

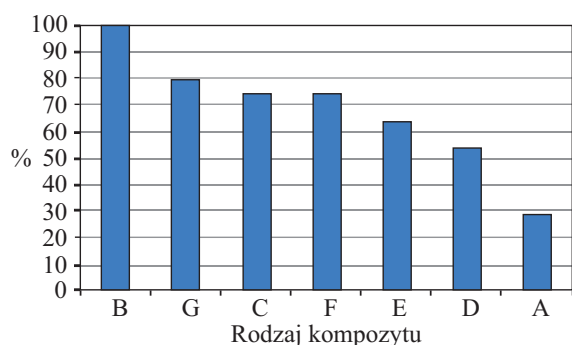
– Liczebność mikroorganizmów określano zmodyfikowaną metodą szacunkową [30, 31, 36] w skali pięciostopniowej: bardzo liczne (5 pkt), liczne (4 pkt), dość liczne (3 pkt), niezbyt liczne (2 pkt) i pojedyncze (1 pkt). Największą średnią liczebność (z próbek zeskrobianych i wypłukanych) organizmów, stwierdzoną w całym okresie badawczym, przyjęto za 100 %, pozostałe próbki oszacowano w odniesieniu do próbki maksymalnej.

– Ponieważ dwunastomiesięczne oddziaływanie środowiska bioreaktora nie spowodowało wyraźnych mechanicznych uszkodzeń próbek (zmian wymiarów, ubytku masy), to jako jedną z pośrednich metod określających wpływ warunków doświadczenia na jakość próbek wybrano ocenę zmian właściwości wytrzymałościowych kompozytów. Zbadano wytrzymałość wiosełek kompozytowych na statyczne rozciąganie (zgodnie z normą PN-EN ISO 527) oraz statyczne zginanie (zgodnie z normą PN-EN ISO 178). Przed badaniem właściwości mechanicznych próbki pobierane z reaktora myto wodą i suszono w suszarce (2 h w temp. 60 °C). Posługiwano się uniwersalną maszyną wytrzymałościową firmy Zwick, model Roell Z020, zaopatrzoną w głowicę pomiarową 20 kN oraz ekstensometr wideo.

Oceniano zmiany modułu sprężystości przy rozciąganiu ( $E_t$ ) i zginaniu ( $E_f$ ) w zależności od typu napełniacza, wielkości jego cząstek oraz czasu przebywania próbki w komorze tlenowej bioreaktora. Wyniki stanowiły uśrednione wartości z 5 pomiarów z uwzględnieniem skorygowanego odchylenia standardowego.

**WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE**

Największą średnią (szacunkową) liczebność i częstotliwość występowania mikroorganizmów w całym okresie badawczym stwierdzono na powierzchni kompozytu B (oznaczenie por. tabela 1) z frakcją 0,5–1,0 wiórów typu WW, natomiast najmniejszą na powierzchni nienapełnionego PVC (próbka A). Średnią szacunkową liczebność mikroorganizmów na poszczególnych próbach przedstawia rys. 2. Średnia szacunkowa liczebność mikroorganizmów pokrywała się ze średnią ilością osadu uzyskanego z wypłukania i zeskrobania z badanych próbek.



Rys. 2. Szacunkowy średni udział (%) mikroorganizmów w warstwie biofilmu na kompozytach

Fig. 2. Estimated average content of microorganisms in the biofilm layer on the composites

Niezależnie od rodzaju napełniacza, na powierzchniach wszystkich kompozytów polimerowo-drzewnych najliczniej bytowały orzęski (*Ciliata*), wrotki (*Rotifera*), a także korzenionózki (*Amoebozoa*). Bardzo licznie, stale lub okresowo, występowały osiadłe orzęski reprezentowane m.in. przez gatunki z rodzaju *Epistylis* i *Opercularia coarctata*. Liczne były orzęski swobodnie pływające *Paramecium caudatum*, dość licznie spotykano korzenionózki (*Amoebozoa*) reprezentowane przez *Arcella sp.*, wrotki (*Rotifera*) z gatunku *Rotaria rotatoria* oraz orzęski: *Vorticella microstoma*, *Carchesium polypinum*, *Litonotus sp.* i *Aspidisca sp.* Niezbyt liczne były: *Amoeba sp.*, *Stentor sp.*, *Tokophrya sp.* oraz wiciowce (*Flagellata*) z gatunku *Peranema trichophorum*. W grupie mikroorganizmów występujących sporadycznie obserwowano najczęściej pojedyncze niesporczaki (*Tardigrada*), brzuchorzęski (*Gastrotricha*), *Aelosoma sp.* (*Oligochaeta*), nicienie (*Nematoda n.det.*), a także *Cephalodella sp.*, *Lecane sp.*, *Glaucoma sp.* i *Trichodina pediculus*. Bakterie (*Bacteria*) swobodnie pływające i nitkowate występowały najczęściej niezbyt licznie lub dość licznie (tabela 3). Natomiast w przypadku próbek z czystego nienapełnionego PVC, ilość zeszkobanego i wypłukanego osadu (biofilmu) była najmniejsza. Wśród oznaczo-

T a b e l a 3. Średnie zagęszczenie oraz średnia szacunkowa liczebność mikroorganizmów zasiedlających badane kompozyty; oznaczenia: bardzo liczne (BL), liczne (L), dość liczne (DL), niezbyt liczne (NL), sporadyczne (S)

T a b l e 3. Average concentration and the estimated average number of microorganisms colonizing the tested composites; markings: very numerous (BL), numerous (L), quite a number (DL), not very numerous (NL), occasional (S)

Mikroorganizmy	Kompozyt*)						
	A	B	C	D	E	F	G
<i>Peranema trichophorum</i>	S	NL	S	S	S	NL	NL
<i>Bodo sp.</i>				S	S		
<i>Arcella sp.</i>	S	L	NL	NL	NL	DL	DL
<i>Amoeba sp.</i>	S	S	S	S	NL	S	NL
<i>Paramecium caudatum</i>	NL	L	DL	NL	NL	DL	DL

<i>Paramecium bursaria</i>		NL	S	S	S	S	S
<i>Epistylis lacustris</i>	NL	BL	BL	DL	L	BL	BL
<i>Epistylis plicatilis</i>	NL	BL	L	DL	DL	BL	BL
<i>Epistylis rotans</i>	S	L	DL	NL	DL	L	DL
<i>Epistylis coronata</i>	S	DL	DL		NL	L	DL
<i>Epistylis chrysemydis</i>	NL	L	DL	NL	L	L	L
<i>Opercularia coarctata</i>	NL	BL	L	DL	DL	NL	DL
<i>Vorticella convallaria</i>	S	NL	S				
<i>Vorticella microstoma</i>	S	DL	NL	S	NL	NL	NL
<i>Vorticella campanula</i>				S	S		
<i>Carchesium polypinum</i>	S	NL	DL	NL	NL	NL	NL
<i>Discophrya elongata</i>	S	S	S	S	S	S	S
<i>Tokophrya sp.</i>	S	NL	S	S	NL	S	S
<i>Acineta sp.</i>	S	S	S	S	S	S	S
<i>Stentor sp.</i>	S	S	NL	S	S	NL	NL
<i>Litonotus sp.</i>	S	DL	NL	NL	S	NL	NL
<i>Aspidisca sp.</i>	S	DL	DL	NL	NL	DL	NL
<i>Spirostomum sp.</i>		S	S	S	S	S	S
<i>Trachelophyllum pusillum</i>		S					
<i>Glaucoma sp.</i>		S	S	S	S	S	S
<i>Colpoda steini</i>			S				
<i>Colpidium colpoda</i>	S	S	S		S		S
<i>Calyptotricha lanuginosa</i>							S
<i>Holophrya sp.</i>		S					
<i>Chilodonella sp.</i>				S		S	
<i>Strombidium sp.</i>		S	S	S			S
<i>Trichodina pediculus</i>	S	S	S		S	S	S
<i>Metopus sp.</i>		S	S				
<i>Blepharisma sp.</i>		S					
<i>Lecane sp.</i>	S	S	S	S	S	S	S
<i>Rotaria rotatoria</i>	S	DL	NL	NL	DL	DL	NL
<i>Philodina sp.</i>		NL	S	S			S
<i>Cephalodella sp.</i>							S
<i>Nematoda n.det.</i>	S	S	S	S	S	S	S
<i>Tardigrada n.det.</i>	S	S	S	S	S	S	S
<i>Gastrotricha n.det.</i>	S	S		S	S	S	S
<i>Aelosoma sp.</i>	S	S	S	S	S	S	NL
Bakterie swobodnie pływające	NL	DL	DL	NL	NL	NL	NL
Bakterie nitkowate	NL	NL	NL	NL	NL	NL	NL
Średnia szacunkowa liczebność	13,6	47,9	35,5	25,7	30,5	35,5	37,9

\*) Oznaczenia kompozytów por. tabela 1.

nych mikroorganizmów niezbyt liczne były *Epistylis lacustris*, *Epistylis plicatilis*, *Epistylis chrysemydis*, *Opercularia coarctata*, *Paramecium caudatum*, a także bakterie. Pozostałe mikroorganizmy, m.in. *Epistylis rotans*, *Epistylis coronata*, *Carchesium polypinum*, *Aspidisca sp.*, *Peranema trichophorum*, *Rotaria rotatoria* oraz nicienie, brzuchorzęski i niesporczaki, występowały sporadycznie.

Wszystkie mikroorganizmy zasiedlające powierzchnię kompozytów znajdowały się również w osadzie czynnym pobieranym bezpośrednio z komory nityfikacji, w której zawieszono badane próbki. W trakcie prowadzonej analizy osadu czynnego zauważono wahania liczebności bakterii swobodnie pływających oraz nitkowatych, a także sporadyczne występowanie osiadłych orzeszków z rodzaju *Stentor sp.*

Wykazano, że im większy wymiar cząstek drzewnych typu WW tym mniejsza podatność kompozytów na tworzenie na ich powierzchni biofilmu przez zasiedlające ją mikroorganizmy. W przypadku kompozytów zawierających wióry typu WZ zaobserwowano natomiast wyraźne zwiększenie podatności materiału na tworzenie się błony z osadem i mikroorganizmami, wraz ze wzrostem wymiarów wiórów (rys. 2).

Przyczyną obserwowanej różnicy podatności kompozytów na zasiedlanie ich przez mikroorganizmy jest inny stosunek długości do grubości (*aspect ratio*) wiórów drzewnych typu WW i WZ, co może być powodem odmiennej porowatości po procesie przetworstwa. W wytworzonych porach mogą się osiedlać bakterie tworzące błonę biologiczną, która stanowi podstawę do osiadania mikroorganizmów wyższych. Potwierdzeniem takiej hipotezy jest stwierdzona bardzo podobna średnia liczebność bakterii swobodnie pływających oraz nitkowatych, związanych z warstwą osadu występującego na powierzchni badanych próbek. Ilość osadu na poszczególnych kompozytach była jednak zróżnicowana, a pozostałe mikroorganizmy, bytujące w osadzie zasiedlonym pierwotnie przez bakterie, występowały w ilości różniącej się zdecydowanie bardziej (rys. 2 i tabela 3).

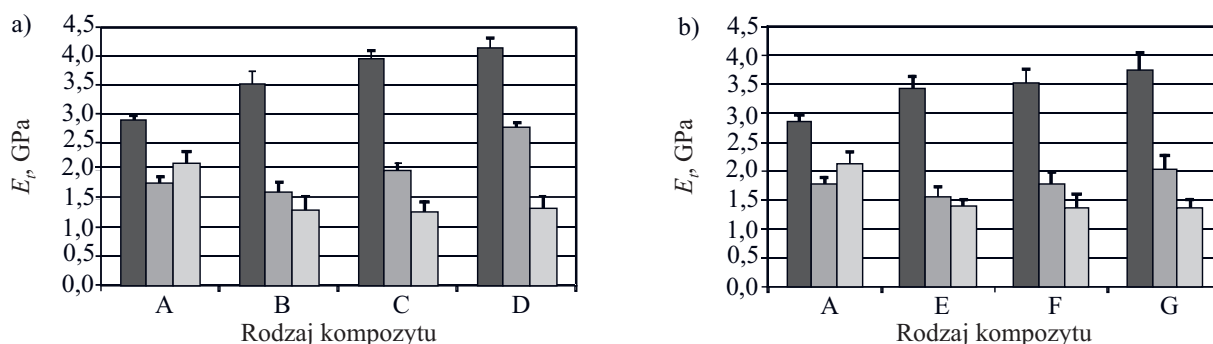
Im większy stosunek długości do grubości wiórów, tym ich powierzchnia jest mniejsza, co skutkuje mniejszą podatnością kompozytów z udziałem wiórów WW na zasiedlanie przez mikroorganizmy. Ponadto, podczas wtryskiwania duże cząstki drewna pod wpływem ciśnienia ulegają znacznie większemu „ściśnięciu”, ograniczającemu ich powierzchnię, niż cząstki małe.

Na kolejnym etapie badań należy szczegółowo określić, z uwzględnieniem wszystkich zjawisk, którym mogą

ulegać cząstki napelnacza podczas przetwarzania (w tym wnikania stopionego polimeru do wnętrza porów, zmniejszającego dostęp bakterii do powierzchni drewna), wpływ wielkości cząstek napelnacza w kompozycie przetwarzanym metodą wtryskiwania na podatność na zasiedlanie przez mikroorganizmy.

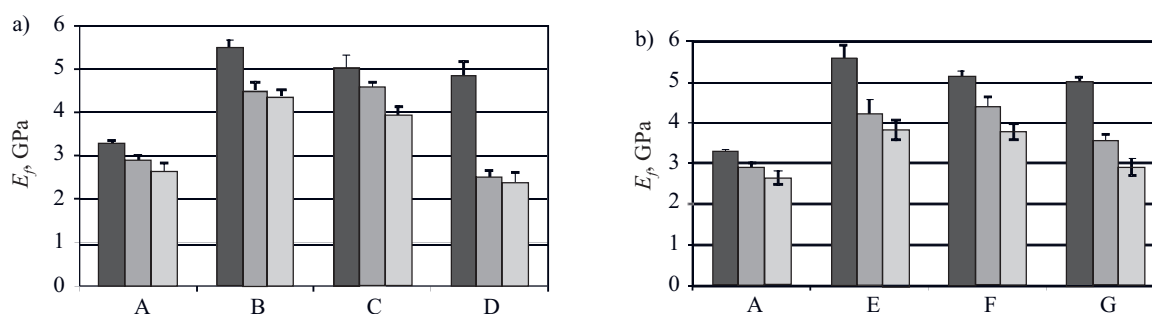
Ocenę wpływu oddziaływania osadu czynnego na wartość modułu sprężystości przy rozciąganiu oraz modułu sprężystości przy zginaniu, poprzedzono analizą przebiegu krzywych rozciągania w funkcji składu kompozytu. W wypadku rozciągania próbek z nienapełnionego poli(chloru winylu) (A) zaobserwowano występowanie wyraźnej granicy plastyczności; po jej przekroczeniu próbki ulegały przewężeniu – wytworzona szyjka rozciągała się aż do zerwania. Zupełnie odmienny charakter miał przebieg krzywych rozciągania [ $\sigma = f(\epsilon)$ ] kompozytów WPC z udziałem 30 % wiórów drzewnych. Niezależnie od wielkości i typu zastosowanego napelnacza próbki ulegały zrywaniu zanim osiągnęły granicę plastyczności. Wytworzone kompozyty WPC wykazywały tzw. kruche zrywanie, a odkształcenie nie przekraczało 5 %. Zróżnicowanie przebiegu krzywych rozciągania PVC i WPC dowodzi dużej skali zmian właściwości mechanicznych powodowanych przez dodatek 30 % napelnacza.

Zawartość w kompozycie WPC napelnacza w postaci wiórów drzewnych wpływa na zwiększenie modułu Younga, odpowiadającego nienapełnionemu PVC. Wartość  $E_t$  zależy również od wielkości zastosowanych wiórów – rośnie wraz ze wzrostem wymiarów cząstek napelnacza (rys. 3). Najmniejsze zmiany modułu Younga (19 %), w stosunku do wartości  $E_t$  osnowy polimerowej, spowodował dodatek 30 % mas. wiórów drzewnych typu WZ o wymiarach 0,25–0,5 mm (kompozyt E). Największe natomiast zwiększenie modułu Younga, wyznaczonego w warunkach statycznego rozciągania, obserwowano w kompozytach WPC zawierających 30 % mas. wiórów typu WW frakcji 2,0–4,0 mm (kompozyt D). Wartość  $E_t$  takiej kompozycji wynosiła 4,13 GPa (wzrost o ok. 44 % w stosunku do  $E_t$  PVC). Nie zaobserwowano natomiast wpływu na wartość  $E_t$  napelnacza typu WW lub WZ o wymiarach cząstek 0,5–1,0 mm, czego po-



Rys. 3. Wartości modułu Younga (statyczne rozciąganie) w zależności od czasu przebywania w bioreaktorze: a) kompozyty typu WW, b) kompozyty typu WZ, ■ – materiały wejściowe, ■ – po 3 miesiącach przebywania w bioreaktorze, ■ – po 12 miesiącach przebywania w bioreaktorze

Fig. 3. Young's modulus (static stretching) of the composites: a) WW type, b) WZ type, for different residence times ■ – 0 months, ■ – 3 months and ■ – 12 months in the bioreactor



Rys. 4. Wartości modułu Younga (statyczne zginanie) w zależności od czasu przebywania w bioreaktorze: a) kompozyty typu WW, b) kompozyty typu WZ; ■ – materiały wejściowe, ■ – po 3 miesiącach przebywania w bioreaktorze, ■ – po 12 miesiącach przebywania w bioreaktorze

Fig. 4. Young's modulus (static bending) of the composites: a) WW type, b) WZ type, for different residence times; ■ – 0 months, ■ – 3 months and ■ – 12 months in the bioreactor

twierdzenie stanowią zbliżone wartości modułu Younga kompozytu B (WW 0,5–1,0 mm) – ok. 3,51 GPa i kompozytu F (WZ 0,5–1,0 mm) – ok. 3,53 GPa.

Analiza zmian modułu Younga wykazała bezpośrednią zależność wartości  $E_t$  od czasu przebywania kompozytów WPC w bioreaktorze. Zarówno w odniesieniu do nienapełnionego PVC, jak i kompozytów WPC na bazie poli(chloroku winylu) zaobserwowano wyraźny spadek wartości  $E_t$  w czasie. Jedynie w przypadku nienapełnionego PVC po trzech miesiącach przebywania wiosełek w napowietrzanej komorze nityfikacji z osadem czynnym, wartość modułu Younga maleje do ok. 1,78 GPa, a po upływie dwunastu miesięcy wzrasta do ok. 2,13 GPa. Po upływie roku od chwili umieszczenia próbek A w bioreaktorze ich sztywność zmalała o 25 % w porównaniu do sztywności próbek wyjściowych. Większe zmiany modułu Younga nastąpiły w wypadku wiosełek wytworzonych z WPC (rys. 3). Próbki kompozytów pobrane po trzech miesiącach przechowywania w bioreaktorze wykazywały zmniejszone wartości  $E_t$  o 33–54 %, w zależności od wielkości wiórów drzewnych. Udział w kompozycie wiórów drzewnych typu WW lub WZ o większych wymiarach cząstek powodował mniejszy spadek wartości  $E_t$ . Po 12 miesiącach przechowywania kompozytów w napowietrzanej komorze nityfikacji z osadem czynnym, niezależnie od typu napełniacza i wymiarów jego cząstek, następował spadek wartości modułu Younga o ok. 65 %, w stosunku do  $E_t$  próbek wyjściowych. Należy również zaznaczyć, że wartości modułu Younga kompozytów WPC po 12 miesiącach pobytu w bioreaktorze (ok. 1,30 GPa) są mniejsze niż wartość  $E_t$  nienapełnionego PVC, po roku przechowywania w takich samych warunkach (2,13 GPa). Może to być efektem zmian w strukturze napełniacza drzewnego, zachodzących pod wpływem środowiska bioreaktora. Potwierdzenie tej tezy wymaga jednak przeprowadzenia odpowiednich badań (SEM, TEM) pozwalających na ocenę zmian struktury badanych kompozytów. Tego typu prace są obecnie realizowane i będą stanowić temat naszych kolejnych publikacji.

Oznaczone wartości modułu Younga podczas rozciągania są zbliżone do wartości modułu sprężystości ( $E_f$ ) określanego w warunkach statycznego zginania (rys. 4).

Wartość  $E_f$  nienapełnionego poli(chloroku winylu) wynosiła ok. 3,30 GPa. Dodatek 30 % mas. napełniacza drzewnego spowodował znaczny wzrost sztywności. Przykładowo, kompozyt B (70 % PVC/30 % WW 0,5–1,0) wykazywał wzrost modułu  $E_f$  o ok. 90 % w odniesieniu do wartości  $E_f$  odpowiadającej próbce A. Podobnie jak w przypadku  $E_t$ , nie zauważono bezpośredniego wpływu rodzaju wiórów (WW lub WZ) na wartość modułu sprężystości przy zginaniu. Zaobserwowano natomiast zależność sztywności kompozytu od wymiarów cząstek zastosowanego napełniacza: wartość  $E_f$  malała wraz ze wzrostem wymiarów wiórów drzewnych.

Wykazano wpływ osadu czynnego na moduł sprężystości przy zginaniu badanych materiałów. Po 3 miesiącach przechowywania w reaktorze wartość  $E_f$  nienapełnionego PVC zmniejszyła się z 3,30 GPa do 2,90 GPa, po 12 miesiącach – do 2,65 GPa. Wyraźniejsze zmiany  $E_f$  zaobserwowano w przypadku próbek kompozytów WPC. Największe zmiany  $E_f$  dotyczyły kompozytów polimero-drzewnych z napełniaczami o największych wymiarach wiórów: D – WW 2–4 i G – WZ 1–2. Próbki kompozytów: B – WW 0,5–1,0, C – WW 1–2, E – WZ 0,25–0,5 i F – WZ 0,5–1,0, po 12 miesięcznym przechowywaniu w bioreaktorze charakteryzowały się większą sztywnością niż wiosełka wykonane z nienapełnionego PVC, umieszczone na 12 miesięcy w bioreaktorze.

## PODSUMOWANIE

Stwierdzono, że mikroorganizmy bytujące na powierzchni badanych próbek najliczniej występowały na kompozytach B (WW 0,5–1) i G (WZ 1–2), a udziały ilościowe i jakościowe mikroorganizmów zasiedlających powierzchnie kompozytów były analogiczne do ich udziałów w osadzie czynnym występującym w komorze nityfikacji. Wykazano również, że im większe wymiary wiórów frakcji napełniacza typu WW, tym mniejsza podatność kompozytów z ich udziałem na tworzenie się biofilmu. W przypadku kompozytów zawierających wióry typu WZ, wraz ze wzrostem wymiarów wiórów następowało istotne zmniejszenie podatności materiału na zasiedlanie go przez mikroorganizmy.

Oceniono, że dodatek do osnowy z PVC napelniający drzewnych miał korzystny wpływ na wytrzymałość wytworzonych kompozytów. Przechowywanie próbek nie-napełnionego PVC oraz wiosełek kompozytowych w środowisku tlenowym komory nityfikacji spowodowało zmniejszenie ich sztywności. Na podstawie wartości  $E_t$  i  $E_f$  odpowiadających badanym próbkom stwierdzono, że kompozyty WPC można zastosować jako materiał do wytwarzania elementów złoza ruchomego. Aplikacja taka będzie możliwa po przeprowadzeniu pilotażowych badań nośników wykonanych z WPC, o kształtach wykorzystywanych obecnie w technologii złoza ruchomego.

Przedstawione dane stanowią tylko część wyników badań nad zastosowaniem kompozytów polimero-drzewnych w technologii zawieszono złoza ruchomego [37]. Kolejne publikacje będą dotyczyły oceny swobodnej energii powierzchniowej wybranych kompozytów WPC, w aspekcie struktury osadu biofilmu tworzącego się na ich powierzchni.

#### LITERATURA

- [1] <http://www.seidel-przywecki.pl/index.php?module=site&controller=site&artId=1798&lang=pl> (data dostępu 01.04.2014)
- [2] Błaszczuk P.: *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* **2012**, 52, 7.
- [3] Krajowy program oczyszczania ścieków komunalnych, aktualizacja 2012.
- [4] Pervissian A., Parker W.J., Legg R.L.: *Environ. Prog. Sustainable Energy* **2012**, 31, 288.  
<http://dx.doi.org/10.1002/ep.10547>
- [5] Yuan H.Z., Zhao J.B., Ke S.Z.: *Adv. Mater. Res.* **2012**, 1030, 455. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR>
- [6] Durai G., Rajasimman M., Rajamohan N.: *J. Biotech. Res.* **2011**, 3, 19.
- [7] Chandra J., Zhou G., Channoum M.A.: *Curr. Drug Targets* **2005**, 8, 887. <http://dx.doi.org/10.2174/138945005774912762>
- [8] Monds R.D., O'Tool G.A.: *Trends Microbiol.* **2009**, 17 (2), 73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tim.2008.11.001>
- [9] Furowicz A., Boroń-Kaczmarska A., Ferlas M., Czernomy-sy-Furowicz D., Pobucewicz A.: *Medycyna Weterynaryjna* **2010**, 66, 444.
- [10] Kołwzan B.: *Ochrona Środowiska* **2011**, 33, 3.
- [11] Grajlich A.: *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* **2011**, 4, 141.
- [12] [www.headworksinternational.com/biological-waste-water-treatment/mbbr.aspx](http://www.headworksinternational.com/biological-waste-water-treatment/mbbr.aspx) (data dostępu 26.05.2013)
- [13] [www.veolia.com](http://www.veolia.com) (data dostępu 24.03.2014)
- [14] [www.2hplast.pl](http://www.2hplast.pl) (data dostępu 24.03.2014)
- [15] McQuarrie James P., Boltz Joshua F.: *Water Environ. Res.* **2011**, 83, 575.  
<http://dx.doi.org/10.2175/106143010X12851009156286>
- [16] Calderón K., Martín-Pascual J., Poyatos J.M., Rodelas B., González-Martínez A., González-López J.: *Bioresour. Technol.* **2012**, 121, 119. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.078>
- [17] Kermani M., Bina B., Movahedian H., Amin M.M., Nikaeen M.: *Iranian J. Biotechnol.* **2009**, 7, 19.
- [18] Kulikowska D., Kaczówka E., Kuczajowska-Zadrozna M.: *Ochrona Środowiska* **2010**, 32, 49.
- [19] Wechsler A., Hiziroglu S.: *Building Environ.* **2007**, 42, 2637. <http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2006.06.018>
- [20] Gozdecki C., Wilczyński A., Kociszewski M., Tomaszewska J., Zajchowski S.: *Wood Fiber Sci.* **2012**, 44, 14.
- [21] Zajchowski S., Ryszkowska J.: *Polimery* **2009**, 54, 674.
- [22] Vogt D.: "Wood Plastic Composites (WPC) – Holz Kunststoff Verbundwerkstoffe – Märkte in Nordamerika, Japan und Europa mit Schwerpunkt auf Deutschland", Nova Institut GmbH, Hürth 2006.
- [23] Zajchowski S., Gozdecki C., Kociszewski M.: *Kompozyty* **2005**, 3, 45.
- [24] Klyosov A.A.: "Wood Plastic Composites", John Wiley and Sons, New Jersey 2007, str. 71–114.
- [25] Tomaszewska J., Zajchowski S.: *Polimery* **2013**, 58, 106. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.106>
- [26] Głowacka L., Zajchowski S.: *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* **2005**, 3, 26.
- [27] Kociszewski M., Gozdecki C., Wilczyński A., Zajchowski S., Mirowski J.: *Eur. J. Wood Prod.* **2012**, 70, 113.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s00107-011-0531-5>
- [28] Gozdecki C., Zajchowski S., Kociszewski M., Wilczyński A., Mirowski J.: *Polimery* **2011**, 56, 375.
- [29] Kloziński A., Jakubowska P., Zajchowski S., Mirowski J., Gozdecki C., Kociszewski M.: *Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej, Budowa Maszyn i Zarządzanie Produkcją* **2010**, 12, 157.
- [30] Praca zbiorowa: „Mikroskopowa analiza i ocena biologicznych procesów oczyszczania ścieków” (tłum. Szczygieł P.: „Das mikroskopische Bild bei der biologischen Abwasserreinigung”), Bawarski Krajowy Urząd Gospodarki Wodnej, Gdańska Fundacja Wody, Gdańsk 2004, str. 1–160.
- [31] Eikelboom D.H., van Buijsen H.J.J.: „Podręcznik mikroskopowego badania osadu czynnego”, Wydawnictwo Seidel-Przywecki Sp. z o.o., 1999, str. 1–90.
- [32] Fiałkowska E., Fyda J., Pajdak-Stós A., Wiąckowski K.: „Osad czynny, biologia i analiza mikroskopowa”, Wydawnictwo Seidel-Przywecki Sp. z o.o., 2010, str. 1–256.
- [33] Bazeli M.: „Mikroorganizmy osadu czynnego, klucz”, Gdańska Fundacja Wody, Gdańsk 2001, str. 1–68.
- [34] Bazeli M.: „Mikroskopowa analiza organizmów nitkowatych”, Pracownia Biologiczna BIOM, Piła 2007, str. 1–115.
- [35] Rybak I.J.: „Przegląd słodkowodnych zwierząt bezkręgowych. Aschelminthes, Rotatoria”, Biblioteka Monitoringu Środowiska, PIOŚ Warszawa 1994, str. 1–36.
- [36] Michałkiewicz M., Fiszer M.: „Biologia sanitarna. Ćwiczenia laboratoryjne”, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej 2011, str. 1–132.
- [37] Kruszelnicka I., Ginter-Kramarczyk D., Michałkiewicz M., Zajchowski S., Kloziński A., Tomaszewska J.: *Polimery* **2014**, 59, 423. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014>