

OCENA KOROZYJNYCH WŁASNOŚCI WODY, ODZYSKANEJ ZE ŚCIEKÓW KOMUNALNYCH

Przedstawiono badania i interpretację indeksu nasycania jako wskaźnika oceny korozyjnego działania wody przemysłowej odzyskanej ze ścieków przemysłowo-miejskich aglomeracji wałbrzyskiej. Porównano właściwości korozyjne ścieków po drugim stopniu oczyszczania biologicznego osadem czynnym oraz po doczyszczaniu w procesie koagulacji siarczanem glinu z uwzględnieniem korekty zasadowości. Korekta zasadowości i odczynu pH okazała się niezbędna dla uzyskania wody odnowionej o ograniczonych właściwościach korozyjnych w stosunku do metali i betonów.

Rejony uprzemysłowione zlokalizowane w zlewniach niewielkich rzek odczuwają znaczny niedobór wody. Do regionu takiego należy aglomeracja wałbrzyska z silnie rozwiniętym przemysłem wydobywcia i przeróbki węgla niskokokującego. Wykorzystanie do celów przemysłowych potencjalnych zasobów jakie stanowią wody zużyte staje się coraz bardziej aktualne. Procesy odnowy wody są w zasadzie dostatecznie rozpoznane i mogą być wdrażane w warunkach technicznych [4].

Wymagania dla wody do celów przemysłowych są zróżnicowane zależnie od zakresu stosowania. Wody do celów chłodniczych w obiegach otwartych dla typowych wskaźników jak barwa, odczyn pH, zawiesina, substancje rozpuszczone, twardość ogólna, chlorki, siarczany, utlenialność, ChZT, BZT₅, fenole, odpowiadają III klasie czystości. W wymaganiach uwzględnia się ponadto takie wskaźniki jak zasadowość, wolny dwutlenek węgla, stabilność i korozyjność [2, 10, 12]. Wody chłodnicze recyrkulujące w obiegach zamkniętych wymagają najczęściej procesów uzdatniania, ze względu na zmiany w składzie wody i możliwość wypadania kamienia węglanowego, gipsowego, lub w postaci innych soli, tlenków itp. [11].

Podobne wymagania winna spełniać woda przemysłowa stosowana przy obróbce metali.

W obu przypadkach, ze względu na bezpośredni kontakt wody z powierzchnią metalową, szczególnie problem stanowi korozja. Wywołuje ją głównie kwasowość (niskie pH), agresywny dwutlenek węgla, aniony (przede wszystkim chlorki i siarczany) oraz niektóre metale (np. żelazo), które osadzają się jako tlenki [10, 12]. Wymagania dla wody do celów budowlanych, za wyjątkiem specjalnych zastosowań, w większości odpowiadają III klasie czystości. Normowane są ponadto cukry, twardość wapniowa oraz podkreślone szkodliwe działanie na betony agresywnego dwutlenku węgla [9, 10, 12].

Ścieki z wałbrzyskiej oczyszczalni miejskiej (po osadniku wtórnym) charakteryzują się przeciętnym składem [6]: odczyn pH — 7,8; barwa 40 mg Pt/dm³; mętność 50 mg SiO₂/dm³; zasadowość ogólna 5,4 mval/dm³; twardość ogólna 7 mval/dm³; BZT₅ 50 mgO₂/dm³; ChZT 100 mg O₂/dm³; węgiel organiczny 17 mg/dm³; azot amonowy 28,5 mgN/dm³; chlorki 100 mg/dm³; siarczany 165 mg/dm³; zawiesina ogólna 80 mg/dm³; fenole 0,02 mg/dm³; fosforany 3,4 mgP/dm³; cyjanki 0,04 mg/dm³. Ścieki z oczyszczalni miejskiej poddane procesom odnowy (w skali modelowej) obejmującym drugi stopień oczyszczania biologicznego osadem czynnym, koagulację siarczanem glinu, korektę odczynu pH i filtrację, mogą być zwracane i wykorzystywane do pewnych celów przemysłowych.

Biorąc pod uwagę wymagania stawiane wodzie przemysłowej oraz zakłady zlokalizowane w tym rejonie, wody odnowione mogą być zwracane i wykorzystywane do celów porządkowych i mycia sprzętu w tym komunikacyjnego, chłodniczych w obiegach otwartych i procesach obróbki metali oraz budowlanych. W chwili obecnej brak w kraju jednoznacznie ustalonych normatywnych warunków dla wód odnowionych. Uwzględniając propozycje Zakładu Odnowy Wód Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Oddział Kraków [3] oraz zebrane informacje literaturowe na temat wymagań dla wód przemysłowych, określono wstępnie wartości wskaźników zanieczyszczeń, które w zakresie azotu amonowego, azotanowego i organicznego, siarczanów i fosforanów odpowiadają III klasie czystości wód; utlenialności, ChZT, zawiesin organicznych, substancji rozpuszczonych, siarczków i odczynu pH II klasie czystości; chlorków I klasie. Pozostałe wskaźniki obejmują: BZT₅ < 10 mg O₂/dm³, zasadowość ogólną < 6 mval/dm³, mętność SiO₂ < 10 mg/dm³, barwę < 20 mg Pt/dm³, twardość ogólną < 5 mval/dm³, twardość wapniową < 4 mval/dm³,

azot azotynowy $< 1 \text{ mg N/dm}^3$, fenole lotne $< 0,1 \text{ mg/dm}^3$, żelazo ogólne $< 0,5 \text{ mg Fe/dm}^3$, tlen rozpuszczony $> 2 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, przewodność $< 1000 \text{ }\mu\text{S}$, cukry $< 500 \text{ mg/dm}^3$ oraz parametr charakteryzujący korozyjne działanie wody tzw. indeks nasycenia (I_n) równy co najmniej ($-0,5$). Zawartość agresywnego CO_2 uznano za dopuszczalną na poziomie wynikającym z ustalonego indeksu nasycenia. Ponadto woda nie powinna wykazywać tendencji do rozwoju organizmów biologicznych.

Przedmiotem pracy jest ocena agresywnego działania wody cdnowionej, co często jest pomijane w charakterystyce tych wód. Istotnym czynnikiem określającym agresywność wody jest tak zwana równowaga węglanowa, wskazująca na skłonność wytrącania lub rozpuszczania węglanu wapnia [11]. Najczęściej stopień agresywności określany jest z różnicy pomiędzy pH rzeczywistym, a pH w stanie równowagi węglanowej. Odczyn pH w stanie równowagi można oznaczyć kilkoma sposobami np. korzystając z wzoru Strohecker'a $\text{pH}_s = 11,39 - 2 \log$ (zasadowości ogólnej w $\text{mg CO}_2/\text{dm}^3$) [1]. Jeśli pH rzeczywiste próby jest mniejsze od pH w stanie równowagi węglanowej woda wykazuje działanie korozyjne, jeśli wartości odczynu pH są równe, lub bliskie zeru woda jest niekorozyjna i nie wytrącają się osady, jeśli zaś pH rzeczywiste jest większe od pH w stanie równowagi woda posiada skłonność do wytrącania węglanu wapnia.

Wydaje się, że w praktyce można przyjąć indeks nasycenia [7] jako wskaźnik charakteryzujący własności korozyjne wody i pozwalający na uchwycenie pewnych zależności pomiędzy parametrami wpływającymi na jakość wody pod kątem agresywnego działania.

Metodyka badań

W badaniach jako normatywną wartość indeksu nasycenia (I_n), świadczącą jedynie o nieznacznym działaniu korodującym, przyjęto I_n co najmniej ($-0,5$). Indeks nasycenia (I_n) określano zgodnie z POLSKĄ NORMĄ [7] na podstawie oznaczeń niezbędnych wskaźników pomocniczych: temperatury, odczynu pH, zasadowości ogólnej, suchej pozostałości i zawartości wapnia, wg wzoru:

$$I_n = \text{pH}_o - \text{pH}_n$$

gdzie:

pH_o = odczyn rzeczywisty wody

pH_n = pH nasycenia obliczonego ze wzoru

$$\text{pH}_n = (9,3 + A + B) - (C + D)$$

Wartość ABC i D odczytuje się z tabeli 1, w zależności od suchej pozostałości (A), temperatury (B), zawartości wapnia (C) i zasadowości ogólnej (D) badanej wody.

Dodatkowo oznaczano agresywny dwutlenek węgla [8], który to wskaźnik stanowi również istotny czynnik agresywnego działania wody. Zakres badań obejmował ocenę własności korozyjnych zarówno ścieków, odpływających z osadnika wtórnego po drugim stopniu oczyszczania biologicznego osadem czynnym, jak też z filtra po trzecim stopniu oczyszczania (doczyszczaniu) siarczanem glinu bez i po korekcie zasadowości mlekiem wapiennym.

Tabela 1

DANE DO OBLICZENIA INDEKSU NASYCENIA (I_n)

Sucha pozostałość mg/dm^3	A	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	B	Zawartość wapnia (Ca^{2+}) mg/dm^3	C	Zasadowość ogólna mval/dm^3	D
50+ 400	0,1	0+ 1,1	2,6	4,0+ 4,4	0,6	0,20+ 0,22	1,0
400+1000	0,2	2,2+ 5,6	2,5	4,8+ 5,2	0,7	0,24+ 0,26	1,1
		6,7+ 8,9	2,4	5,6+ 6,8	0,8	0,28+ 0,34	1,2
		10,0+13,3	2,3	7,2+ 8,8	0,9	0,36+ 0,44	1,3
		14,5+16,7	2,2	9,2+ 10,8	1,0	0,46+ 0,54	1,4
		17,8+21,1	2,1	11,2+ 13,6	1,1	0,56+ 0,70	1,5
		22,2+26,7	2,0	14,0+ 17,2	1,2	0,72+ 0,88	1,6
		27,8+31,1	1,9	17,6+ 22,0	1,3	0,90+ 1,10	1,7
		32,2+36,5	1,8	26,4+ 27,6	1,4	1,12+ 1,38	1,8
		37,8+43,3	1,7	28,0+ 34,8	1,5	1,40+ 1,76	1,9
		44,4+50,0	1,6	35,2+ 44,0	1,6	1,78+ 2,20	2,0
		51,2+55,6	1,5	44,4+ 55,2	1,7	2,22+ 2,78	2,1
		56,6+63,3	1,4	55,6+ 69,6	1,8	2,81+ 3,52	2,2
		64,4+71,2	1,3	70,0+ 88,0	1,9	3,54+ 4,40	2,3
		72,2+81,1	1,2	92,0+109,0	2,0	4,60+ 5,40	2,4
				112,0+136,0	2,1	5,60+ 7,00	2,5
				140,0+172,0	2,2	7,20+ 8,80	2,6
				176,0+220,0	2,3	9,00+11,00	2,7
				224,0+276,0	2,4	11,20+13,80	2,8
				280,0+348,0	2,5	14,00+17,60	2,9
				352,0+400,0	2,6	17,80+20,00	3,0

Dla temperatury, zawartości wapnia i zasadowości ogólnej, nie mieszczących się w zakresach podanych w tablicy, wartości B, C i D należy obliczyć przez interpolację.

Omówienie wyników

Charakterystykę właściwości korozyjnych ścieków, odpływających z osadnika wtórnego po

procesie nitryfikacji w komorze z osadem czynnym przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

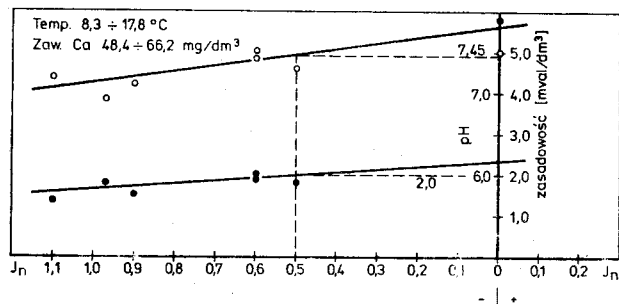
CHARAKTERYSTYKA FIZYKO-CHEMICZNA ODPLYWU
PO DRUGIM STOPNIU OCZYSZCZANIA OSADZEM CZYNNYM
(PRZED KOAGULACJĄ I FILTRACJĄ),
POD KĄTEM WŁAŚCIWOŚCI KOROZYJNYCH

L.p.	Wskaźniki	Jedn.	P r ó b y						
			1	2	3	4*	5*	6*	7
1	Temperatura	°C	10,8	8,3	10,4	17,8	17,8	17,0	10,7
2	Odczyn	pH	7,5	7,2	7,4	7,1	7,3	6,9	7,5
3	Zasadowość ogólna	mval/dm ³	5,8	1,4	1,9	1,5	1,8	1,8	2,0
4	Sucha pozostałość	mg/dm ³	775	693	726	713	707	737	708
5	Zawartość wapnia (Ca)	mg/dm ³	66,2	52,0	66,2	52,0	57,7	59,8	48,4
6	Zawartość agresywnego dwutlenku węgla (CO ₂)	mg/dm ³	0,0	13,3	0,0	5,2	3,5	7,3	7,5
7	Indeks nasycenia (I _n)		0,0	-1,1	-0,6	-0,9	-0,5	-0,97	-0,6

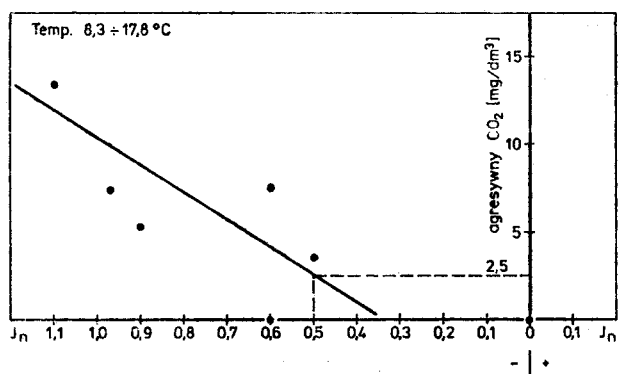
* próby wyjściowe do laboratoryjnej koagulacji siarczanem glinu

Badania wykazały, że indeks nasycenia (I_n), zwłaszcza w temperaturach obniżonych, może spadać poniżej zakładanej wartości dopuszczalnej (-0,5). Ma to miejsce zwłaszcza w okresach wysokiej wydajności procesu (usuwanie amoniaku w 80—90%) i co za tym idzie, wyraźnego zmniejszenia zasadowości i odczynu pH.

Przebieg zmian indeksu nasycenia w zależności od zasadowości i odczynu pH zilustrowany na rys. 1 pozwala stwierdzić, że jedynie w przypadku pH > 7,45 i zasadowości powyżej 2,0 mval/dm³, indeks nasycenia (I_n) nie spada poniżej założonej wartości (-0,5). Wówczas też zawartość agresywnego dwutlenku węgla nie przekracza 2,5 mg CO₂/dm³, co zostało przedstawione na rys. 2.

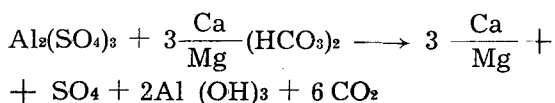


Rys. 1. Charakterystyka zmian indeksu nasycenia (I_n) w zależności od zasadowości i pH.



Rys. 2. Zawartość agresywnego CO₂ w zależności od indeksu nasycenia (I_n)

Jak wiadomo koagulacja siarczanem glinu powoduje obniżenie zasadowości i odczynu pH wody na skutek zachodzącej reakcji



a powstający dwutlenek węgla nadaje wodzie charakter agresywny [5]. Potwierdziły to analizy prób odpływu z filtra po procesie koagulacji siarczanem glinu, pobieranych na stacji modelowej w trakcie badań technologicznych. Np. — przy dawce $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 75 mg/dm³ odczyn pH wody wynosił 6,9; zasadowość ogólna 1,4 mval/dm³, co dawało I_n = -1,2, uwzględniając parametry pomocnicze (suchą pozostałość 721 mg/dm³, zawartość wapnia 64,1 mg Ca/dm³ i temperaturę 10,4°C). Stężenie agresywnego dwutlenku węgla osiągało 18,9 mg CO₂/dm³; — przy dawce $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 130 mg/dm³ uzyskano odczyn pH = 6,2; zasadowość ogólną 0,7 mval/dm³, a indeks nasycenia uległ obniżeniu do wartości I_n = -2,2, przy wzroście zawartości agresywnego dwutlenku węgla aż do 26,7 mg CO₂/dm³, co nadaje wodzie silnie korozyjne właściwości.

Wyniki uzyskane w powyższych badaniach sugerowały konieczność zastosowania neutralizacji ścieków po koagulacji i celowość oceny właściwości korozyjnych oraz przebadania zmian indeksu nasycenia.

Charakterystyczne wyniki zebrano w tabeli 3 oraz zilustrowano na rys. 3—6.

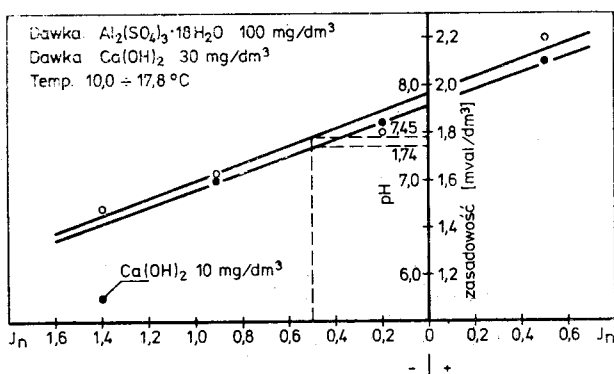
Przy optymalnej dawce siarczanu glinu i neutralizacji ścieków 30 mg Ca(OH)₂/dm³, dla założonej wartości indeksu nasycenia (I_n = -0,5), graniczną zasadowością jest wartość 1,74 mval/dm³, przy odczynie pH = 7,45 (Rys. 3). Poniżej tych wartości obniża się indeks nasycenia i wzmacnia działanie korozyjne wody w stosunku do metali. Stwierdzono również, że przy dawce siarczanu glinu do 130 mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ /dm³ i I_n = -0,5 zawartość agresywnego CO₂ nie przekracza 3,6 mg CO₂/dm³ (rys. 4). Rys. 5 przedstawia kształto-

**CHARAKTERYSTYKA FIZYKO-CHEMICZNA ODPLYWU
PO KOAGULACJI SIARCZANEM GLINU I KOREKCIE ZASADOWOŚCI,
POD KĄTEM WŁAŚCIWOŚCI KOROZYJNYCH**

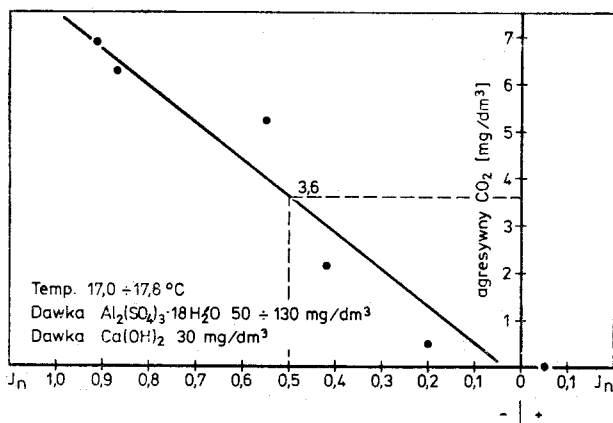
L.p.	Wskaźniki	Jednostki	Dawki koagulantów													
			Ca(OH) ₂ , 10 mg/dm ³				Ca(OH) ₂ , 30 mg/dm ³									
			Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O, mg/dm ³				Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O, mg/dm ³									
			50	75	100	130	50	75	100	130	50	75	100	130	100*	
1	Temperatura	°C	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,8	17,0	17,0	17,0	17,0	10,0
2	Odczyn	pH	7,2	6,9	6,7	6,4	8,4	7,75	7,5	7,25	8,15	7,45	7,06	7,0	8,5	
3	Zasadowość ogólna	mval/dm ³	1,5	1,25	1,1	0,9	2,15	1,9	1,85	1,6	2,0	1,8	1,6	1,5	2,1	
4	Sucha pozostałość	mg/dm ³	728	735	738	738	742	745	630	—	755	650	761	770	735	
5	Zawartość wapnia (Ca)	mg/dm ³	69,8	73,3	69,1	64,1	74,05	73,3	71,2	74,05	72,6	69,1	69,1	76,9	64,8	
6	Zaw. agresywnego CO ₂ (CO ₂)	mg/dm ³	2,2	3,6	5,9	8,2	0,0	0,0	0,5	5,2	0,0	2,1	6,9	6,3	0,0	
7	Indeks nasycenia (In)		−0,65	−1,0	−1,4	−1,7	+0,7	+0,05	−0,2	−0,55	+0,38	−0,42	−0,91	−0,87	+0,5	

* koagulacja i neutralizacja w warunkach dynamicznych na stacji modelowej.

wanie się wielkości I_n w zależności od dawki siarczanu glinu przy korekcje zasadowości 30 mg Ca(OH)₂/dm³.



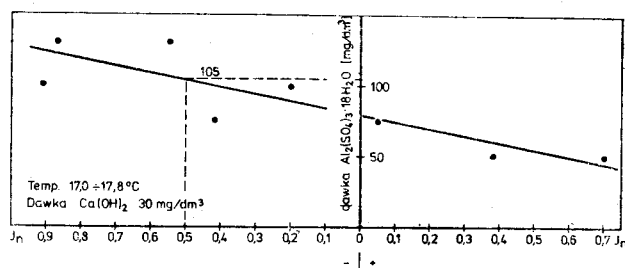
Rys. 3. Charakterystyka zmian indeksu nasycenia (I_n) w zależności od zasadowości i pH.



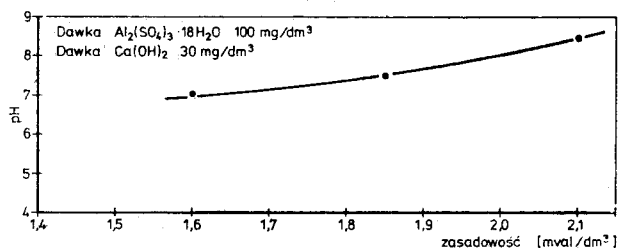
Rys. 4. Zawartość agresywnego CO₂ w zależności od indeksu nasycenia (I_n).

Jak wynika z rys. 5 dawka siarczanu glinu (Al₂(SO₄)₃·18H₂O) powyżej 105 mg/dm³, w odniesieniu do badanych ścieków, może spowodować obniżenie $I_n < -0,5$.

Zależność odczynu pH i zasadowości dla tego układu (rys. 6) dowodzi, że przy granicznej zasadowości 1,74 mval/dm³ pH wynosi 7,3.



Rys. 5. Charakterystyka zmian indeksu nasycenia (I_n) w zależności od dawki siarczanu glinu.



Rys. 6. Charakterystyka zmian pH w zależności od zasadowości.

Wnioski

1. Indeks nasycenia może służyć jako parametr kontrolny w ocenie korozyjnych właściwości wody, odnawianej dla celów przemysłowych.

2. Proces koagulacji siarczanem glinu bez korekty odczynu pH może spowodować obniżenie indeksu nasycenia poniżej zakładanej wartości charakterystycznej $I_n = -0,5$.

3. W przypadku wody uzyskanej ze ścieków miejskich Wałbrzycha korekta zasadowości 30 mg Ca(OH)₂/dm³, przy dawce siarczanu glinu 100 mg Al₂(SO₄)₃·18H₂O/dm³, zapewni uzyskanie wody odnowionej dla celów przemysłowych o osłabionym działaniu korodującym w stosunku do metali i betonów.

LITERATURA

1. E. GOMÓŁKA, R. SZYPOWSKI: Ćwiczenia laboratoryjne i rachunkowe z chemii wody. Wyd. Wrocław 1971 r.
2. A. JAKUBIK: Uszkodzenia niemechaniczne urządzeń ciepłych elektrowni. Wyd. NOT Warszawa 1974 r.
3. J. JUSZCZAK: Charakterystyczne wskaźniki zanieczyszczeń wody z odnowy (PR-7.01.05.01), IMiGW, Oddział Kraków 1978 r.
4. A. KOWAL: Odnowione wody dla zaopatrzenia przemysłu. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 12/1979 r.
5. A. KOWAL: Technologia wody. Wyd. Arkady — Warszawa 1977 r.
6. A. NALBERCZYŃSKI i inni: Opracowanie pt. Ustalenie metod i parametrów technologicznych odzysku wody ze ścieków aglomeracji przemysłowo-miejskiej regionu Wałbrzycha, 1979 r. IMiGW, Oddz. Wrocław, (PR-7.03.09.01.02.13).
7. Polska Norma PN-72/C-04609. Wstępna jakościowa ocena korozyjnego działania zimnych wód naturalnych na przewody z żeliwa, stali zwykłej i ocynkowanej.
8. Polska Norma PN-74/C-04547 ark. 3. Oznaczanie agresywnego dwutlenku węgla w wodzie.
9. Polska Norma PN-75/C-04630. Woda do celów budowlanych.
10. E. SIERAKOWSKI: Kontrola przygotowania wody w elektrowniach i ciepłowniach, Wyd. NOT Warszawa 1972 r.
11. Standard Methods For Examination of Water and Wastewater, Ed. 13, Washington 1971 r.
12. Water Quality for Industrial Water Supplies. Biological treatment technology. US Department of the interior Federal Water Pollution Central Administration, Washington 1970 r.

mgr inż. Adam Ponikowski

Zakład Badania Jakości Zasobów Wodnych
Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej
Oddział we Wrocławiu

OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWO-DESZCZOWYCH Z HUT MIEDZI METODĄ KOAGULACJI

W wyniku procesów technologicznych stosowanych w hutach miedzi powstają ścieki przemysłowe, w których na podstawie dotychczasowego rozpoznania gospodarki ściekowej wyróżniono trzy odrębne grupy [1, 2]:

- a) ścieki przemysłowo-deszczowe,
- b) ścieki kwaśne
- c) ścieki z mokrego odpylania gazów szybowych (ścieki z MOG).

Każda z wymienionych grup ścieków odprowadzana jest oddzielną kanalizacją i oczyszczana indywidualnie przy zastosowaniu odrębnych technologii i urządzeń. Oczyszczone ścieki odprowadzane są do odbiornika. Dotychczas stosowanymi metodami oczyszczania — usunięcie zanieczyszczeń w stopniu wymaganym przez pozwolenie wodno-prawne, jest bardzo trudne. Podjęto więc badania nad opracowaniem bardziej efektywnych metod oczyszczania poszczególnych grup ścieków [4, 5], a przedmiotem niniejszej pracy było ustalenie na podstawie badań testowych technologii oczyszczania ścieków przemysłowo-deszczowych, których udział w ogólnym odpływie z hut miedzi stanowi około 80%. Ścieki przemysłowo-deszczowe stanowią

głównie zużyte wody pochłonicze z obiegów otwartych, wody z mycia hal produkcyjnych oraz wody deszczowe. Głównymi zanieczyszczeniami tej grupy ścieków są przede wszystkim zawiesiny i metale ciężkie (Cu, Zn, Ni, Pb), natomiast stężenia substancji nieorganicznych (chlorki, siarczany) są wyjątkowo niskie.

METODYKA BADAŃ

Dotychczasowe próby zmierzające do opracowania bardziej efektywnego sposobu oczyszczania tej grupy ścieków wykazały, że powinien on być oparty na procesie koagulacji. W zaprogramowanych badaniach testowych do koagulacji zastosowano: siarczan żelazawy — $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, chlorek żelazowy — $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i siarczan glinu — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Przebadano również efekt wspomagania koagulacji flokulantami krajowymi typu Rokrysoli: WF-1 (flokulant niejonowy), WF-2 (flokulant anionowy) i WF-3 (flokulant kationowy), zawierające około 60% substancji aktywnej.

Badania testowe wykonano w 9-krotnie powtarzanych seriach doświadczalnych, na uśrednionych próbach surowych ścieków, pobieranych