



ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE  
OCHRONY ŚRODOWISKA

---

01206

**Rocznik**  
**Ochrona Środowiska**  
**Tom 2. Rok 2000**

---

**Koszalin 2000**



ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE  
OCHRONY ŚRODOWISKA

---

Rocznik  
Ochrona Środowiska  
Tom 2. Rok 2000

---

Koszalin 2000

**Komitet Naukowy – Komitet Redakcyjny**

*Anielak Anna M., Borjaniec Waldemar (Sekretarz Naukowy),  
Cierpisz Zbigniew, Deluga Włodzimierz, Falkowski Józef,  
Harabin Zdzisław, Haurytkiewicz Janusz, Jurgielaniec Seweryn,  
Macieik Lesław (z-ca Sekretarza Naukowego),  
Mianowski Andrzej, Palica Michał, Pempkowiak Janusz,  
Piecuch Tadeusz (Przewodniczący),  
Piotrowski Wojciech (z-ca Przewodniczącego),  
Szkarowski Aleksander, Waluś Jerzy.*

**Redaktor naukowy**

*Tadeusz Piecuch*

**Redaktor Techniczny**

*Janusz Dąbrowski*

**Tłumaczenia**

*Tomasz Dąbrowski*

*Tadeusz Hryniewicz*

Wydawnictwo Środkowo-Pomorskiego Towarzystwa  
Naukowego Ochrony Środowiska  
Koszalin tel. (+48)(094) 3427881 w. 357 lub tel. kom. 603658573

---

Nakład 250 egzemplarzy, ark. wyd. 20, format B-5  
Druk: INTRO-DRUK, Koszalin



MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY  
OF THE ENVIRONMENT PROTECTION

---

Annual set  
The Environment Protection  
Volume 2. Year 2000

---

Koszalin 2000



**Scientific Committee – Editorial Committee**

*Anielak Anna M., Borjaniec Waldemar (Scientific Secretary),  
Cierpisz Zbigniew, Deluga Włodzimierz, Falkowski Józef, Harabin  
Zdzisław, Hauryłkiewicz Janusz, Jurgielaniec Seweryn,  
Macieik Lesław (vice Scientific Secretary),  
Mianowski Andrzej, Palica Michał, Pempkowiak Janusz,  
Piecuch Tadeusz (Chairman),  
Piotrowski Wojciech (vice Chairman),  
Szkarowski Aleksander, Waluś Jerzy.*

**Editor**

*Tadeusz Piecuch*

**Technical editor**

*Janusz Dąbrowski*

**Translations**

*Tomasz Dąbrowski  
Tadeusz Hryniewicz*

Publication of Middle Pomeranian Scientific Society  
Of The Environment Protection  
Koszalin phone (+48)(094) 3427881 ext. 357 or 603658573

---

Editon 250 copies, 20 publishing sheets, format B-5  
Printed by: INTRO-DRUK, Koszalin

## Spis treści

Wspomnienie o prof. Andrzeju Rasmusie	7
1. Tadeusz Piecuch <i>Termiczna utylizacja odpadów</i>	11
2. Józef Malej <i>Wybrane problemy przeróbki osadów ściekowych</i>	39
3. Józef Malej <i>Właściwości osadów ściekowych oraz wybrane sposoby ich unieszkodliwiania i utylizacji</i>	69
4. Mitali Sarkar, Pradip Acharya <i>Optymalizacja równowagowa procesu adsorpcji fenolu z wodnego roztworu na popiołach lotnych w czasie operacji okresowych</i>	99
5. Janusz Dąbrowski, Tomasz Dąbrowski, Barbara Kościelnik, Józef Malej, Tadeusz Piecuch, Jacek Piekarski, Grażyna Kościerzyńska-Siekan, Dariusz Chanulak, Henryk Wolski <i>Ustalenie warunków technologicznych pracy podczyszczalni ścieków Palarni Kawy MK-Cafe w Skibnie</i>	109
6. Klaudia Chmiel, Michał Palica, Jerzy Waluś <i>Hydraulika i biofiltracja trietyloaminy na złożu modyfikowanym EKOSORB – 100</i>	119
7. Janusz Hauryłkiewicz <i>Teoria i praktyka budowy nasypów z gruntu spoistego o zróżnicowanej plastyczności</i>	159
8. Grażyna Gawrońska <i>Wpływ zanieczyszczenia atmosfery na lasy Krainy Karpackiej</i>	189
9. Grażyna Gawrońska <i>Przestrzenne zróżnicowanie strat w produkcji roślinnej i zwierzęcej spowodowanych zanieczyszczeniem atmosfery w byłym województwie krakowskim</i>	199
10. Józef Malej, Adam Boguski <i>Zmniejszanie ładunku zanieczyszczeń w cieczy nadosadowej w procesie zagęszczania osadu czynnego</i>	215
11. Franciszek Piontek <i>Znaczenie narzędzi ekonomiczno-prawnych i rozwiązań organizacyjnych dla wdrażania rozwoju zrównoważonego</i>	231
12. Tadeusz Bohdal <i>Początek wrzenia w przepływie proekologicznych czynników chłodniczych</i>	257
13. Anna M. Anielak, Krzysztof Piaskowski <i>Badania laboratoryjne oczyszczania ścieków osadem czynnym z zastosowaniem zeolitu i PIX-u</i>	273
14. Bronisław Bartkiewicz, Tadeusz Piecuch, Jacek Piekarski <i>Praktyczne aspekty wydłużenia czasu pracy kolumny sorpcyjnej bez wspomagania oraz z wspomaganiami z poprzedzającym złożem filtracyjnym</i>	287
15. Przemysław Niedzielski, Marcin Siepak, Jerzy Siepak <i>Występowanie i zawartości arsenu, antymonu i selenu w wodach i innych elementach środowiska naturalnego</i>	307
16. Barbara Piontek <i>Teoretyczny model rozwoju zrównoważonego i trwałego</i>	331
17. Alistair Allen <i>Zabezpieczone wysypiska – przyszłość składowania odpadów</i>	353
18. Andrzej K. Biń, Jacek Zieliński <i>Chemiczna degradacja zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych</i>	371

## Table of contents

	In Memory of Prof. Andrzej Rasmus	7
1.	Tadeusz Piecuch <i>Thermal Wastes Utilisation</i>	11
2.	Józef Malej <i>Selected Problems of Sewage Sludge Processing</i>	39
3.	Józef Malej <i>Properties of sewage Sludge and Selected Methods of Their Neutralising, Processing and Utilisation</i>	69
4.	Mitali Sarkar, Pradip Acharya <i>Equilibrium Process Optimisation For Adsorption Of Phenol From Aqueous Solution On Fly Ash During Batch Operation</i>	99
5.	Janusz Dąbrowski, Tomasz Dąbrowski, Barbara Kościelnik, Józef Malej, Tadeusz Piecuch, Jacek Piekarski, Grażyna Kościerzyńska–Siekan, Dariusz Chanulak, Henryk Wolski <i>Determining of Technological Conditions of Sewage Pre-treatment from Coffee Roasting Plant in Skibno</i>	109
6.	Klaudia Chmiel, Michał Palica, Jerzy Waluś <i>Hydraulics and Biofiltration of Triethylamine in the Modified EKOSORB-100 Bed</i>	119
7.	Janusz Hauryłekwicz <i>Theory and Practice of Embankments Building from Cohesive Soil of Different Plasticity</i>	159
8.	Grażyna Gawrońska <i>Atmospheric Pollution and its Impact on the Carpathian Country</i>	189
9.	Grażyna Gawrońska <i>Spatial Differentiation of Losses in the Plant and Animal Production Caused by the Atmospheric Pollution in the ex Province of Cracow</i>	199
10.	Józef Malej, Adam Boguski <i>Reduction of Contaminants Load in Sedimentation Water in Process of Activated Sludge Thickening</i>	215
11.	Franciszek Piontek <i>Significance of Economical and Legal Instruments and Organisational Solutions for Initiation of Balanced Development</i>	231
12.	Tadeusz Bohdal <i>Boiling Start in Flow of Environment Friendly Refrigerating Media</i>	257
13.	Anna M. Anielak, Krzysztof Piaskowski <i>Model Sewage Treatment with Activated Sludge and with Zeolite Application</i>	273
14.	Bronisław Bartkiewicz, Tadeusz Piecuch, Jacek Piekarski <i>Practical Aspects of Extending Working Time of Sorptional Column without Assist and with Assist with Preceding Filtration Bed</i>	287
15.	Przemysław Niedzielski, Marcin Siepak, Jerzy Siepak <i>Occurrence and Contents of Arsenic, Antimony and Selenium in Waters and Other Elements of Natural Environment</i>	307
16.	Barbara Piontek <i>Theoretical Model of Balanced and Permanent Development</i>	331
17.	Alistair Allen <i>Attenuation Landfills – the Future in Landfilling</i>	353
18.	Andrzej K. Biń, Jacek Zieliński <i>Chemical degradation of contaminants in industrial wastewater</i>	371





**ŚP**  
**Prof. nadzw. dr hab. inż.**  
**Andrzej RASMUS**  
**(1944÷2000)**

Z głębokim żalem i bólem pożegnaliśmy zmarłego nagle 20 marca 2000 roku Profesora nadzw. dr hab. inż. Andrzeja Rasmusa – **Redaktora Działu Ekoenergetyka naszego Wydawnictwa**. Był cenionym nauczycielem akademickim zatrudnionym w Politechnice Koszalińskiej od 1971 roku, a od 1995 roku na stanowisku profesora nadzwyczajnego i Kierownika Zakładu Ekologicznej Konwersji Energii na Wydziale Mechanicznym. Profesor A. Rasmus był założycielem i Przewodniczącym Związku Zawodowego Unia Profesorów Polskich w Politechnice Koszalińskiej, członkiem Komitetu Termodynamiki i Spalania PAN, wybitnym specjalistą w dziedzinie przepływów dwufazowych oraz wychowawcą wielu pokoleń inżynierów.

Nagła i niespodziewana śmierć naszego Kolegi i Przyjaciela Profesora Andrzeja Rasmusa zaskoczyła i pozostawiła w głębokim bólu całe środowisko akademickie Politechniki Koszalińskiej. Jego przedwczesne odejście pogrążyło w żalu grono termodynamików polskich, wśród których był znany, ceniony i lubiany. W ostatniej drodze naszego Profesora wzięli udział Koledzy i Przyjaciele środowisk naukowych Koszalina, Gdańska, Warszawy i delegacje z innych ośrodków. We wszystkich, na gorąco formułowanych wspomnieniach przebija się jedno podstawowe stwierdzenie - to był dobry człowiek. Na uroczystym posiedzeniu Rady Wydziału Mechanicznego w dniu 23 marca wyrażono tę opinię we wszystkich wystąpieniach.

W termodynamice procesów rzeczywistych, analizowanych w oparciu o drugą zasadę termodynamiki stwierdza się, że są one nieodwracalne. Jakże trudno jest pogodzić się z tym faktem, iż życie ludzkie na Ziemi też musi się kiedyś nieodwracalnie i koniecznie skończyć. Pytamy jednak dlaczego tak szybko, dlaczego właśnie teraz, gdy nastał czas żniw? Nie znając niestety odpowiedzi na takie pytania, wciąż je jednak sobie zadajemy – dlaczego?

Nieodwracalne odejście Profesora Andrzeja Rasmusa w wieku 56 lat pozostawiło wszystkich w jeszcze większej zadumie. Jeszcze parę miesięcy temu był wśród nas, rozmawialiśmy i snuliśmy plany na przyszłość. Profesor znany był całej społeczności akademickiej Politechniki Koszalińskiej. Znacznie trudniej byłoby wymienić osoby, które Go w tym środowisku nie znały i nie jest ważne czy jest to Wydział Mechaniczny, Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Elektroniki, Ekonomii, czy też poszczególne działy Administracji Uczelni. Z równą życzliwością dyskutował ze wszystkimi osobami, bez względu na to, czy był to profesor zwyczajny, czy też pracownik fizyczny Uczelni. Wszędzie był za to lubiany i ceniony. Zjednywanie ludzi i szczerą życzliwość dla drugiego człowieka to podstawowe, najwyżej cenione Jego cechy charakteru. Wrażliwość w poczuciu krzywdy, którą można wyrządzić drugiemu emanowała z Jego osobowości i odczuwaliśmy to wszyscy w zwykłych codziennych sprawach. Uczestnicząc w wielu komisjach uczelnianych i wydziałowych starał się bardzo, aby podjęte decyzje były zawsze przemyślane i nie krzywdziły. On to na prawdę głęboko przeżywał i dzielił się z nami troskami i zmartwieniami innych. Skromność godna naśladowania.

Profesor Andrzej Rasmus miał charakterystyczny, swoisty styl pracy i bycia. Analityczny sposób myślenia i działania był niezwykle skuteczny i odbierany bardzo pozytywnie. Dotyczy to zwłaszcza spraw organizacyjnych. W przemowie pożegnalnej Profesor Zbigniew Bilicki określił Prof. A. Rasmusa, jako wspaniałego organizatora nauki. Bardzo dobrze oddaje te działania określenie „człowiek - instytucja”. Liczne dowody z Jego życia potwierdzają w pełni taką tezę.

W pamięci środowiska termodynamików pozostanie na zawsze nadzwyczajna organizacja XXVI Zjazdu Termodynamików Polskich w 1996 roku w Kołobrzegu, którego Przewodniczącym Komitetu Organizacyjnego był Prof. Andrzej Rasmus. Wspaniała organizacja, atmosfera wzajemnej życzliwości podczas obrad, w spotkaniach towarzyskich oraz atrakcyjność programu rozrywkowego przeszły już za Jego życia do obowiązujących kanonów następnych zjazdów. Jak On to zrobił i za tak małe fundusze - my wiemy, że potrafił to zorganizować tylko On.

W tym miejscu przypomnijmy krótki Jego życiorys i dokonania w karierze naukowo-dydaktycznej.

Urodził się 5 marca 1944 roku w Grudziądzu. Po ukończeniu szkoły podstawowej i Liceum Ogólnokształcącego podjął studia na Wydziale Budowy Maszyn Politechniki Gdańskiej, które ukończył w 1969 roku uzyskując dyplom inżynierski w specjalności Aparatura Przemysłu Chemicznego i Spożywczego. Uzupełniające studia magisterskie ukończył w 1973 roku. W roku 1979 obronił na Wydziale Budowy Maszyn Politechniki Gdańskiej pracę doktorską na temat: „Przejmowanie ciepła od płyty dowolnie zorientowanej w przestrzeni nieograniczonej dla czynników o dużej liczbie Prandtla” (promotor: doc. dr inż. W. Jasiński) uzyskując stopień naukowy doktora nauk technicznych. Następnym etapem kariery naukowej Profesora była rozprawa habilitacyjna pt.: „Teoretyczny model procesu wrzenia w przepływie” przedstawiona w Politechnice Wrocławskiej, gdzie w 1994 roku uzyskał stopień doktora habilitowanego. Z dniem 1.02.1995 roku został powołany na stanowisko profesora nadzwyczajnego w Politechnice Koszalińskiej, a w lutym 2000 roku (na miesiąc przed śmiercią) Senat Uczelni przedłużył mianowanie na czas nieograniczony.

Współpraca naukowa i nawiązane kontakty z Instytutem Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku są do dnia dzisiejszego owocnie rozwijane. Promotorem wszystkich tych przedsięwzięć był zawsze Profesor. Pomimo wielu trudności i obiektywnych niekiedy niemożliwości pracownicy naukowemu Instytutowi współpracowali i współpracują na polu dydaktycznym i naukowym. Prof. A. Rasmusa cechowało twórcze dążenie do integracji naszego koszalińskiego środowiska z innymi ośrodkami, w tym z Politechniką Gdańską i Szczecińską a także z ośrodkami naukowymi w Warszawie i Wrocławiu.

Prof. Andrzej Rasmus był wybitnym specjalistą w dziedzinie wymiany ciepła, zwłaszcza podczas przepływów wielofazowych. Tym zagadnieniom poświęcił kilkadziesiąt prac naukowych publikowanych w czasopiśmie naukowych krajowych i zagranicznych. Był autorem i współautorem dwóch monografii oraz dwóch skryptów dydaktycznych, a także bardzo wielu referatów wygłoszonych na konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym (na przykład: Baltic Heat Transfer, Goeteborg, Sweden, 1991, The 2<sup>nd</sup> International Symposium On Two-Phase Flow Modelling and Experimentation, Pisa, Italy, 1999, Baltic Heat Transfer, Gdańsk, Poland, 1999, cyklicznie organizowane Zjazdy Termodynamików, Sympozja Wymiany Ciepła i Masy). Pod Jego kierownictwem wykonano wiele prac badawczych naukowych i naukowo-technicznych. Był promotorem pracy doktorskiej mgr Czerskiego z Instytutu Badań Jądrowych w Świerku k/Warszawy, która uzyskała pozytywne recenzje i oczekiwała na obronę. Niestety nie było Mu dane uczestnictwo w tej obronie. Jako Kierownik grantu finansowanego przez Komitet Badań Naukowych (Projekt Badawczy KBN nr 8 T10B 070 14: *Dwu- i trójwymiarowe modele wrzenia*



w przepływie) prowadził szeroko zakrojone, wspólnie z innymi uczestnikami, badania w kolejnym jego etapie. I to rozpoczęte dzieło nie mogło być przez Niego skończone.

Prof. dr hab. inż. A. Rasmus był członkiem wielu stowarzyszeń i sekcji naukowych, w tym: Komitetu Termodynamiki i Spalania Polskiej Akademii Nauk, sekcji Termodynamiki Komitetu Termodynamiki i Spalania PAN, podsekcji Przepływów Wielofazowych Komitetu Mechaniki Płynów PAN oraz Środkowo-Pomorskiego Towarzystwa Ochrony Środowiska.

W Politechnice Koszalińskiej był nie tylko współzałożycielem i Przewodniczącym Związku Zawodowego Profesorów Polskich, Kierownikiem Zakładu Ekologicznej Konwersji Energii a także członkiem bardzo wielu komisji senackich i wydziałowych, wszędzie angażując twórczy wkład pracy. Był Członkiem Założycielem Środkowopomorskiego Towarzystwa Naukowego Ochrony Środowiska i Redaktorem Działu Ekoenergii. Był u szczytu sławy naukowej i pełen sił twórczych, które mogły zaowocować dalszym rozwojem. Niestety, można zadać tylko retoryczne pytanie - dlaczego tak się stało, jak się stało.

W pamięci kolegów, przyjaciół i znajomych pozostanie na zawsze, jako życzliwy ludziom, nadzwyczajny, dobry człowiek i nadzwyczajny, powszechnie lubiany Profesor. Obok takiej osoby nie można było przejść obojętnie. Trwale zapisał się w środowisku akademickim i historii Politechniki Koszalińskiej jako nauczyciel akademicki. Tą lukę trudno będzie wypełnić.

**Cześć Jego Pamięci**

Redakcja

# Termiczna utylizacja odpadów

*Tadeusz Piecuch*  
*Politechnika Koszalińska*

*Recenzent: poseł Seweryn Jurgielaniec*  
*Sejmowa Komisja Zdrowia Sejmu RP Warszawa*

## 1. Wstęp

Obecnie sprawa budowy spalarni odpadów stała się przedmiotem licznych dyskusji i sporów pomiędzy zwolennikami a przeciwnikami takiej inwestycji. Za tymi sporami kryją się często duże pieniądze inwestora, ambicje polityczne działaczy partyjnych oraz pretekst do demonstracji ruchów ekologicznych. Strona pozostająca w opozycji do aktualnie sprawujących władzę partii politycznych, nawołuje często do referendum - co oznacza stawianie na populizm, szermowanie hasłami demagogicznymi i odwoływanie się do głosu tłumu, który to tłum jako zbiór osób nie jest kompetentny do ferowania opinii merytorycznej w tak skomplikowanej sprawie techniczno-ekonomiczno-organizacyjnej. Bywa odwrotnie i tak, że władza lokalna jest niekompetentna i forsuje budowę spalarni - która akurat na danym terenie ze wszystkich powodów jest inwestycją nie do przyjęcia.

Autor był wielokrotnie zapraszany na takie spotkania - zarówno z radnymi gmin i miast a także z tłumem zwołanym na wiecowanie do lokalnych kin, domów kultury itp.

Dlatego niniejszy artykuł Autor dedykuje właśnie parlamentarzystom, pracownikom Ministerstwa Ochrony Środowiska, Państwowej Inspekcji Ochrony Środowiska i wszelkim władzom lokalnym, samorządowcom oraz różnego rodzaju ruchom ekologicznym a także pewnym ustosunkowanym cwaniakom, którzy na tego typu inwestycjach chcą zbić prywatny kapitał - bacząc jedynie na szybki zysk.

Jest też sprawą niesłychanie przykrą i to, że w tej kwestii wypowiadają się różni ludzie, mieniając się autorytetami - a tymczasem nie znają kompleksowo tego zagadnienia spalania odpadów. Nieszczęściem jest i to, iż robią to czasem osoby z tytułem profesora. Otóż, nie tak dawno w prasie (dzienniku) ukazał się wywiad, w którym taki profesor nawoływał ogólnie do spalania plastyków -



potem próbował to prostować, niby uściślać ale informacja poszła w świat robiąc wiele szkody społecznej.

Dlatego niniejsze kompendium wiedzy na ten temat przedstawione poniżej wydaje się być konieczne ku przestrodze.

## 2. Spaliny

Problem zanieczyszczenia powietrza spalinami w wyniku termicznej likwidacji i utylizacji odpadów organicznych jest od strony analizy skutków skażenia powietrza takimi spalinami, zbliżony do tegoż problemu wynikającego z normalnego funkcjonowania szeroko rozumianej energetyki, która zresztą w Polsce dalej w dużej mierze oparta jest na węglu kamiennym a także brunatnym.

Dopiero jednak od początku lat dziewięćdziesiątych w Polsce dzięki m.in. głównie pracom i publikacjom Adama Grochowalskiego z Politechniki Krakowskiej m.in. [1÷6] oraz Mieczysława Sokołowskiego z Wojskowego Instytutu Chemii i Radiometrii m.in. [1,28] a w świecie dzięki publikacjom wielu autorów, lecz głównie badaczom japońskim m.in. [29,30] - w sposób znaczący, zaczęto brać pod uwagę i wyodrębnić niezwykle toksyczne zanieczyszczenia występujące w spalinach a mianowicie

- polichlorowane dibenzodioksyny, PCDD,
- polichlorowane dibenzofurany, PCDF.

Wcześniej, przez wiele lat - określając zanieczyszczenie organiczne powietrza, odnoszono je ogólnie najczęściej do sumy węglowodorów lub też sumy węglowodorów aromatycznych, nie wyodrębniano w nich jednak, wyżej wymienionych z nazwy tych niezwykle toksycznych związków, zwanych skrótowo dioksynami i furanami.

Te najbardziej toksyczne związki, należące do grupy węglowodorów aromatycznych a dalej do podgrupy zwanej węglowodorami chlorowanymi są zbudowane z czterech pierwiastków:

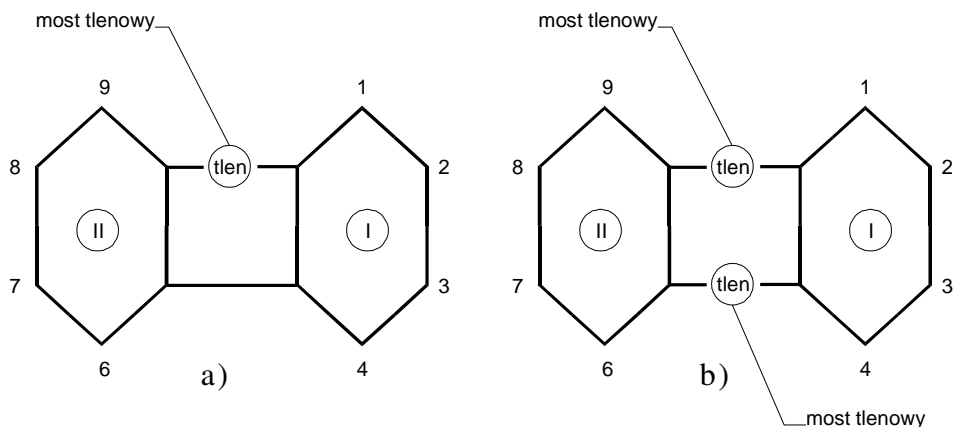
**- węgiel - wodór - tlen - chlor -**

na bazie dwóch pierścieni benzenowych  $C_6H_6$ , które mogą być połączone jednym (dioksyny) lub dwoma (furany) mostkami tlenowymi, przy równoczesnym podstawieniu chloru.

Możliwe miejsca podstawień chloru we wzorze strukturalnym dioksyn i furanów (naroża wzoru w zapisie strukturalnym) zostały ponumerowane cyframi

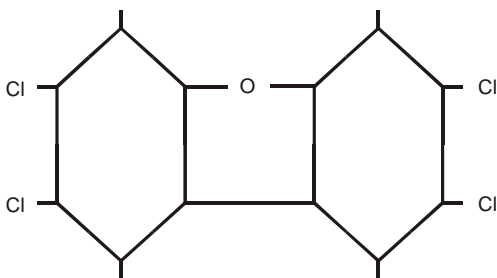
1,2,3,4 (w pierwszym pierścieniu benzenowym I)

oraz 6,7,8,9 (w drugim pierścieniu benzenowy II)



**Rys. 1.** Ogólne uproszczone schematy wzorów strukturalnych połączeń dwóch pierścieni benzenowych będących podstawą do tworzenia: a) – polichlorowanych lub polibromowanych dibenzodioskyn, b) – polichlorowanych lub polibromowanych dibenzofuranów

**Fig. 1.** General simplified diagrams of structural formulas of two benzene rings connections which are base for formation of: a) – polichlorinated or polibrominated dibenzodioxins, b) – polichlorinated or polibrominated dibenzofurans



**Rys. 2.** Ogólny schemat wzoru strukturalnego 2,3,7,8 - chlorodibenzo(para)dioskyny

**Fig. 2.** General diagram of structural formula of 2,3,7,8 - chlorodibenzo(para)dioxine

tworząc określone polichlorowane dibenzodioskyny lub polichlorowane dibenzofurany. Tych podstawień chloru do struktury dwupierścieniowej benzenu połączonej dwoma lub jednym mostkiem tlenowym może być wiele rozmaitych kombinacji - można podstawić chlor tylko jeden, oraz więcej niż jeden i to w różne miejsca.

W wyniku takich kombinacji podstawień chloru, otrzymujemy aż 75 różnych typów tzw. izomerów polichlorowanych dibenzodioskyn oraz 135 różnych typów czyli izomerów polichlorowanych dibenzofuranów.

Badania wykazały, że największą trucizną spośród znanych dioksyn jest 2,3,7,8 - chlorodibenzo(para)dioskyna, której działanie trujące jest 10.000 razy

silniejsze niż przykładowo cyjanku potasu [28]. Takie porównanie wg Grochowalskiego jest jednak dyskusyjne, gdyż cyjanki działają szybko a dioksyny i furany stopniowo i długo [7].

Właśnie ta dioksyna stała się pewną umowną bazą do tzw. oznaczeń sum polichlorowanychdibenzodioksyn i polichlorowanychdibenzofuranów jako tzw. toksyczność ekwiwalentna danej analizowanej próbki (wskaźnik ITEQ - International Toxic Equivalent).

Ten ekwiwalenty wskaźnik dla ww. izomeru najbardziej toksycznej dioksyny przyjęto umownie równy 1 i stanowi ta wartość 1 poziom odniesienia dla wszystkich pozostałych znanych izomerów. Chemicy organicy analitycy ustalili jaki ułamek toksyczności reprezentuje więc każdy inny izomer w stosunku do wartości 1. Chemicy analitycy (np. A. Grochowalski) sumują najczęściej tylko ekwiwalentnie 17 najbardziej toksycznych dioksyn i furanów [7].

Przykładowo najmniej toksycznym izomerem a więc najmniej toksyczną polichlorodibenzodioksyną jest, 1,2,3,4,6,7,8,9 - chlorodibenzodioksyna; tu ponieważ chlor jest podstawiony do wszystkich 8 miejsc (naroży) wzoru strukturalnego - zwana także oktachlorodibenzodioksyną.

Jej toksyczność to 0,001 toksyczności tej najbardziej trującej dioksyny, tzn. 2,3,7,8 - chlorodibenzo(para)dioksyny (zwanej też tetrachlorodibenzodioksyną).

Wreszcie trzeba zaznaczyć, że negatywną funkcję chloru w tworzeniu dioksyn i furanów może przejąć jako wymiennik chloru inny pierwiastek a mianowicie brom.

W związku z tym mamy odpowiednio analogiczne polibromowane dibenzodioksyny i polibromowane dibenzofurany (PBDD oraz PBDF).

Różne badania wykonane w laboratoriach całego świata nad możliwością zniszczenia czyli destrukcji tych dioksyn wykazały, że najważniejszymi parametrami, które przy ich odpowiedniej wartości niszczą strukturę tych związków są:

- wysoka temperatura procesu spalania (w odniesieniu głównie do temperatury tzw. dopalania spalin),
- dostatecznie długi czas działania wysokiej temperatury.

W związku z powyższym, producenci spalarni zaczęli z różnym lecz na dzisiaj raczej miernym skutkiem podnosić temperaturę procesu i wydłużać czas jego trwania.

Podnoszenie temperatury procesu nie jest łatwe, gdyż uzależniona jest temperatura wprost od wartości opałowej paliwa czyli tutaj odpadów a więc z góry narzucona rodzajem odpadów. Aby natomiast wydłużyć czas dopalania spalin dobudowuje się w spalarniach tuż za komorą paleniska (może być ono komorowe lub bębnowe), tzw. komory dopalania. Zatem im są większe te ko-

mory tym dłuższy jest czas przebywania w nich spalin, lecz także im są większe, tym bardziej rosną koszty inwestycyjne spalarni (konieczne jest tu drogie zabezpieczenie żaroodporne).

Otóż w istniejących spalarniach, nawet tych, które nazywa się najnowocześniejszymi, wielkość komór jest taka, że realny czas przebywania w nich spalin prawie nie przekracza 2,5 sekundy a temperatura procesu prawie nie przekracza 1150°C - chociaż w celach marketingowych często katalogi producentów podają temperaturę 1200°C - i do tej wartości 1200°C należy podchodzić z dużą nieufnością.

W związku z powyższym należy zauważyć, że dobre warunki do destrukcji dioksyn i furanów mają miejsce w piecach cementownianych, ogromnych urządzeniach energetycznych o średnicach kilku metrów i długości bębnowych dochodzących nawet do 240 m - a więc urządzeniach, które powodują, iż czas przebywania w nich spalin jest rzędu 8,5 do około 10 sekund a równocześnie temperatura jest rzędu około 1600°C do około 1750°C [9,11,12,13].

Takich warunków oczywiście klasyczne spalarnie nie mają.

Problem jednak polega na tym, że celem pracy pieców cementownianych jest produkcja klinkieru a dosypywanie odpadów organicznych do wsadu może mieć miejsce w zakresie ograniczonym tak, aby nie zakłócić głównego celu pracy pieca - którym jest produkcja dobrego jakościowo klinkieru.

Powszechne zastosowanie na maksymalną skalę pieców cementownianych do utylizacji odpadów miało miejsce już w Stanach Zjednoczonych na początku lat 90-tych. Również tam przeprowadzono na szeroką skalę badania skuteczności takiej likwidacji odpadów także, pod kątem oceny stopnia destrukcji dioksyn i furanów w piecach cementownianych. Wyniki okazały się bardzo dobre i pracując w trakcie badań na najgorszym jakościowo wsadzie odpadów do tych pieców, otrzymano stopień destrukcji tych związków powyżej 99,99975%, m.in. [10].

W Polsce w drugiej połowie lat 90-tych z dobrym skutkiem próby likwidacji znacznej ilości odpadów w piecach cementownianych przy stymulowaniu całością procesu i bieżącą jego kontrolą prowadził zespół badaczy z Politechniki Lubelskiej m.in. [11,12,13] oraz także niezależnie Przedsiębiorstwo Gospodarki Odpadami SANSERW z Gdańska.

Niestety kłopot polega jednak na tym, że nie wszędzie znajdują się cementownie, natomiast budowa pieców cementowych dla samej tylko likwidacji odpadów, na dzisiaj jest przedsięwzięciem niemożliwym ze względów ekonomicznych.

Badania prowadzone w licznych laboratoriach (głównie w USA) wskazują, że zależnie od rodzaju produkowanego klinkieru do pieców cementowniarnych nie powinno dodawać się więcej odpadów, niż 15% masy całości wsadu.

Oczywiście, najlepszą i pełną destrukcję dioksyn oraz furanów można uzyskać w płazmie, gdzie temperatury są rzędu od kilku do nawet 20.000°C - lecz także ogromna energochłonność reaktorów plazmowych na razie uniemożliwia ich powszechne stosowanie (1 KWh to zniszczenie tylko 1 kg odpadów). Reaktory plazmowe stosowane są w najbogatszych krajach świata, głównie do usuwania odpadów radioaktywnych lub czasem likwidacji starych transformatorów i akumulatorów.

Producenci spalarni którzy stanowią bardzo bogatą i bardzo wpływową grupę kapitałową (firmy w Europie głównie niemieckie, francuskie, duńskie, holenderskie, austriackie, szwedzkie i norweskie, które wybudowały w całej Europie w tym również w Polsce rozliczne spalarnie odpadów i które usiłują dalej te spalarnie budować) - ratują się jak mogą, dobudowywaniem coraz to nowych węzłów instalacji oczyszczania spalin, których zadaniem jest nie tylko oczyszczanie spalin z dioksyn i furanów ale także z różnych innych zanieczyszczeń powietrza, m.in. [19].

Odnośnie zawartości dioksyn i furanów ustalane zostają, stale zaostrzane, normy ich dopuszczalnych stężeń. Normy te ustawicznie zmieniają się i to w kierunku ich obostrzenia. Do niedawna najbardziej liberalne normy obowiązywały w krajach o najnowocześniejszej technice - m.in. w Japonii i USA; 2,5 oraz 3,0 ng/m<sup>3</sup> stężenia, w Europie np. w Norwegii 2 ng/m<sup>3</sup>, Austrii 0,5 ng/m<sup>3</sup>. Obecnie wszystko zmierza do unifikacji - i wg zaleceń Unii Europejskiej - tym dopuszczalnym poziomem jest wartość 0,1 ng/m<sup>3</sup>. Można tu dodać, iż dioksyny i furany występują w przyrodzie powszechnie na poziomie około 1÷5 ng/kg gleby oraz około 0,1 pg/dm<sup>3</sup> wody [26].

W starych spalarniach odpadów oczyszczanie spalin (podobnie jak w elektrociepłowniach) z zanieczyszczeń mechanicznych a więc pyłów, odbywało się najczęściej i do dzisiaj odbywa poprzez tzw. filtry workowe (a więc duże stojące pionowo „odkurzacze”) bądź elektrofiltry [17].

Kolejnym bardzo niebezpiecznym zanieczyszczeniem powietrza są tlenki azotu w ogólnym zapisie NO<sub>x</sub>, przy czym tlenek azotu NO to uboczny rezultat spalania w wysokiej temperaturze, natomiast dwutlenek azotu NO<sub>2</sub> to rezultat spalania przy nadmiarze tlenu w niskiej temperaturze [26].

Niestety zło pochodzące z pokazania się tlenków azotu w spalinach polega na tym, że te tlenki wraz ze spalinami łączą się z ozonem a następnie przechodzą w kwas azotowy HNO<sub>3</sub> a ten reaguje z metalami i opada wraz z deszczem w postaci soli. Tlenki azotu także prowadzą do powstawania w powietrzu w wyniku reakcji z węglowodorami, niezwykle toksycznych nad-

tlenków azotanów organicznych. Właśnie te związki powodują niszczenie hemoglobiny i mają własności kancerogenne i mutagenne oraz równocześnie obniżają wartości odżywcze pokarmu poprzez zniszczenie witamin B i A [26].

Kolejnym istotnym i występującym powszechnie typowym zanieczyszczeniem spalin jest bezbarwny gaz o duszącej woni, dwutlenek siarki  $\text{SO}_2$ . Największym producentem  $\text{SO}_2$  jest energetyka (rzędu 1,6 miliona ton na rok w latach 80-tych w Polsce) a dalej hutnictwo, chemia, transport i inne przemysły [17,26].

Na przełomie lat 70 i 80-tych Polska była wskaźnikowo głównym producentem w świecie zanieczyszczeń atmosfery dwutlenkiem siarki, co osiągało wielkości około 4 miliony ton na rok w tych latach [17]. Potem, gdy zamknięto wiele hut i innych zakładów przemysłowych te ilości wyraźnie zmalały, lecz dalej nie są małe i gdyby totalnie zacząć spalać odpady na zasadzie niekontrolowanej powszechności, to problem znaczących i dramatycznych dla przyrody ilości  $\text{SO}_2$  w atmosferze znowu powróci.

Podobnie, gdyby przyjąć powszechność spalania odpadów organicznych - powróci problem nadmiernego dodatkowego obok energetyki zanieczyszczenia powietrza dwutlenkiem węgla  $\text{CO}_2$  (co spotęguje i tak już istniejący efekt cieplarniany) oraz także zanieczyszczenie powietrza przy okazji (istnieje częściowo niepełne spalanie) bardzo toksycznym, bezbarwnym i bezwonnym gazem, zwyczajowo zwanym czadem - to jest tlenkiem węgla  $\text{CO}$  m.in. [17].

Oczywiście w spalinach po termicznej likwidacji odpadów pojawia się także gaz bezbarwny o ostrej, duszącej woni tzw. chlorowodór  $\text{HCl}$  - bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie i tworzący kwas solny [26].

Substytutem chloru w połączeniu z wodorem w formie gazowej jest fluor, tworzący bezbarwny gaz, niezwykle żrący - fluorowodór  $\text{HF}$ , także łatwo rozpuszczalny w wodzie.

Wreszcie w spalinach mogą się pojawiać metale ciężkie. Najgorsze są jednak ich formy nie związane w postaci pyłków (siarczków, tlenków itp.) lecz w formie gazowej a więc w postaci aktywnej.

Teoretycznie ujmując, w odpowiednio wysokiej temperaturze, każdy metal przechodzi w formę gazową, lecz przyjmuje się umownie w literaturze podział metali na [26]:

- lotne (rtęć),
- półlotne (antymon, ołów, kadm),
- nielotne (pozostałe metale),

wobec temperatury w granicach około  $1250^\circ\text{C} \pm 150^\circ\text{C}$  (tzw. względna lotność wobec poziomu temperatury).

Zatem, istnieje realne niebezpieczeństwo pojawienia się par rtęci (jeżeli w odpadach np. szpitalnych są termometry rtęciowe) a także prawdopodobieństwo

pojawienia się antymonu, ołowiu, kadmu, gdy temperatura w palenisku - gdzie likwiduje się odpady, osiągnie wartości powyżej wskazanego rzędu około 1100°C.

Kadm, ołów i antymon podobnie jak rtęć, to pierwiastki niepotrzebne do budowy tkanki ludzkiej i zwierzęcej (tym się różnią od wszystkich pozostałych metali).

Rtęć atakuje komórki mózgowy, cały system nerwowy i powoduje paraliż. Kadm niszczy nerki, powoduje nadciśnienie, zakłóca funkcje rozrodcze. Natomiast ołów i antymon odkłada się i niszczy kości, tkanki miękkie, wątrobę, mózg i szpik kostny. Prowadzi wprost do anemii. Zakłóca pracę czerwonych ciałek krwi jako nośnika tlenu.

Największe szanse pojawiania się metali ciężkich w grupie lotnej i półlotnej są niestety w spalinach pieców cementowanych - jak powiedziano wcześniej skutecznie niszczących dioksyny i furany.

Klasyczny wsad glinokrzemianowy do pieców cementowanych jest naturalnym nośnikiem metali ciężkich wkomponowanych w strukturę tych związków [11,12,13]. Oczywiście powyższe omówienie nie wyczerpuje listy zanieczyszczeń w spalinach, lecz jedynie wskazuje na te najważniejsze ze względu na ich ilość bądź też szczególną toksyczność.

### 3. Spalarnie odpadów

Klasyczna typowa spalarnia odpadów jest albo komorą z rusztem - który może być stały lub obrotowy, bądź też bębniem stanowiącym palenisko i wówczas mówimy o spalarniach bębnowych [8]. Powietrze do tych palenisk jest podawane najczęściej od spodu oraz w różnych innych miejscach, zależnie od typu i rodzaju konstrukcji paleniska - co potem uzasadniają konstruktorzy jako znamienność konstrukcji i zaletę - a prawda jest często taka, że chodzi o zwyczajne omińnięcie innego patentu.

Oczywiście, już w tym pierwszym węźle a więc w komorze zasadniczego paleniska - gdzie umocowane są stosownie rozlokowane palniki z gazem palącym się płomieniem zapalającym odpady - powstaje wtórny odpad - tzw. żużel popaleniskowy, który stanowi średnio około 25% masy wsadu pierwotnego - oczywiście zależnie od rodzaju likwidowanych odpadów organicznych. Ten żużel trzeba odpowiednio zagospodarować i najlepiej pójść w kierunku jego wykorzystania do prefabrykacji betonów - co oczywiście uruchamia cały proceder badawczy nad oceną toksyczności tych żużli, które mają związek z rodzajem likwidowanych odpadów, a także z problemem ich radioaktywności m.in. [20,21,22,23]. To jest inwestycja w ramach ogólnej inwestycji spalarni.

Następnie spalarnie za tzw. paleniskiem, posiadają tzw. komory dopalania spalin - o których powyżej już wspomiano. Badania wykazały, że dopiero po przekroczeniu temperatury około 1200°C i czasu przebywania spalin w tej

temperaturze powyżej 2,5 (3) sekund rozpocznie się proces destrukcji niektórych i to tych raczej słabiej toksycznych polichlorowanych dibenzodioskyn i dibenzofuranów [26].

Studium literaturowe publikacji w tym zakresie pozwala na oszacowanie, że gdy osiąga się temperaturę rzędu 1200°C i działa ona w granicach 3 sekund, to wówczas około 1/3 najsłabszych dioksyn i furanów ulega destrukcji [26].

Kolejnym typowym węzłem oczyszczania spalin - z zanieczyszczeń stałych czyli z pyłów są filtry - jak wyżej wspomniano najczęściej workowe. Worki są jednak niszczone, gdy temperatura spalin jest bardzo wysoka. Dlatego też po drodze stosuje się tzw. wymienniki ciepła, które wykorzystują energię cieplną spalin np. do wytwarzania pary (opływanie tzw. kotłów parowych) lub też bezpośrednio spaliny, przy zbudowaniu stosownej instalacji mogą być medium grzewczym.

Pewnym technicznym problemem jest tu jednak pyłowe a także gazowe (gazy żrące) zanieczyszczenie tych spalin, które dopiero mają wejść w zasadniczy system ich oczyszczania. Czasami więc w miejscach pierwszego węzła filtrów workowych stosuje się elektrofiltry, a potem wykorzystanie energii cieplnej a wreszcie bywa czasem dokładnie odwrotnie, najpierw filtr workowy a potem elektrofiltr - który ma możliwość przechwycenia mikropyłów to jest tak drobnych cząstek których filtr workowy nie złapie - gdyż filtr workowy też musi mieć przepuszczalność tkaniny itd, itd.

Oczywiście w odpylaczach powstaje kolejny wtórny odpad, którym jest frakcja pylista i na których to pyłach, jak wykazały badania, lokują się niestety w znaczącej ilości dioksyny i furany. Taki pył, jako wtórny odpad trzeba znowu zneutralizować aby móc go składować (wiatr, pylenie) i także najlepiej solidyfikować - poprzez tworzenie prefabrykatów lub, co jest częściowo stosowane w energetyce, przekazywać cementowniom (techniczna możliwość odbioru tych pyłów, przez cementownie zarówno w Polsce jak i w świecie jest ograniczona).

Następnie spaliny schładzane i odpylane przechodzą najczęściej do tzw. umownie węzła „zasadowego” który jest nastawiony głównie na likwidację dwutlenku siarki [17,26].

Proces wiązania dwutlenku siarki następuje w wysokich i kosztownych inwestycyjnie wieżach o różnej konstrukcji i różnej jakości ich pracy.

W metodzie tzw. suchej rozpyla się proszek węgla wapnia lub dolomitu, który jest sorbentem dla dwutlenku siarki i w rezultacie otrzymujemy wtórny suchy odpad, który jest najczęściej mieszaniną z dominującą ilością siarczanu wapnia, tlenku wapnia oraz resztek węgla wapnia i dolomitu. Zaletą tej metody jest stosunkowo niski koszt jej stosowania i jak wykazały badania nie najgorsze własności wiążące tak otrzymanego gipsu. Natomiast wadą tej



metody suchej jest stosunkowo niska sprawność wiązania  $\text{SO}_2$  w granicach 20÷60%, bardzo duże zużycie sorbentu a więc węglanu wapnia i dolomitu i wreszcie znacząca ilość wtórnego odpadu, który także w formie pyłu należy przechwycić w filtrach workowych.

Zatem pojawia się kolejny, wtórny odpad, który trzeba zagospodarować i to znowu najwygodniej w formie prefabrykatów.

Drugą metodą jest metoda półsucha, polegająca na rozpyleniu kroplel wodorotlenku wapnia w przepływające przez wieże spaliny.

Takie krople reagują natychmiast z dwutlenkiem siarki przechodząc w suche pyłki gipsu. Sprawność metody półsuchej jest wyższa niż suchej, lecz wodorotlenek wapnia jest droższy od kalcytu (węglanu wapnia stosowanego w metodzie suchej) - pojawiają się także znaczące ilości gipsu jako wtórnego odpadu i jak stwierdzili badacze prefabrykatów, gips otrzymany z tej metody półsuchej jest bardziej niejednorodny i ma gorsze własności wiążące od gipsu otrzymanego w metodzie suchej.

Wreszcie trzecią metodą jest metoda mokra polegająca na przepuszczaniu spalin przez wannę w której znajduje się roztwór wodorotlenku wapnia.

Jest to metoda jakościowo lepsza od metody suchej i półsuchej gdyż sprawność pochłaniania dwutlenku siarki wynosi aż 99% i relatywnie do uprzednich metod jest mniej gipsu ale, niestety ten gips pojawia się w postaci zawiesinowego szlamu, który należy odwozić w obiegu wodno-mułowym, osuszyć itp. a to znowu kosztuje m.in. [14,16].

Problemem technicznym eksploatacyjnie uciążliwym jest zatykanie się instalacji przy transporcie zawiesiny gipsu, korodowanie instalacji a przede wszystkim w tym przypadku spada temperatura spalin poniżej temperatury, która jest odpowiednią dla destrukcji tlenków azotu  $\text{NO}_x$ .

Trzeba dodać, że przy okazji procesu wiązania dwutlenku siarki, wiąże się częściowo także i dwutlenek węgla ale przede wszystkim wiążą się w dużym stopniu metale ciężkie - pozostaje jednak otwarte pytanie, czy w stopniu wystarczającym.

Mogą bowiem powstawać tu sole tych metali (szczególnie w metodzie suchej) i przechodzić do zawiesinowego ścieku w różnej postaci - zależnie od stężenia wodorotlenku, temperatury reakcji oraz wzajemnych proporcji zanieczyszczeń i pierwiastków wykazujących tzw. chemiczne powinowactwo.

Kolejnym węzłem, który powinien być zastosowany do oczyszczania spalin, a który nie zawsze znajduje się w instalacji spalarni, jest tzw. umownie „węzeł kwaśny” a więc węzeł w rozumieniu nazwy usuwania chlorowodoru ale i także przy okazji fluorowodoru. W węźle tym jako reagent stosuje się wodorotlenek sodu, który jest odczynnikiem droższym od wodorotlenku wapnia. Oczywiście chlorowódór i fluorowódór można wychwytywać i to ma miejsce

łącznie z dwutlenkiem siarki i to najlepiej metodą mokrą. W wyniku reakcji wodorotlenku sodu z chlorowodorem powstaje po prostu chlorek sodu a z fluorowodorem powstaje fluorek sodu. Sole te w roztworze mają silne własności korozyjne i muszą być przesyłane jako ścieki do obiegu wodno-ściekowego spalarni (co znowu podraża jej koszty inwestycyjne i eksploatacyjne) gdzie ściek jest oczyszczany metodami fizycznymi i fizyko-chemicznymi [26].

Kolejnym węzłem, który powinien być w nowoczesnej spalarni, jest węzeł likwidacji tlenków azotu  $\text{NO}_x$ . Aby mogła nastąpić redukcja  $\text{NO}_x$  konieczna jest odpowiednio wysoka temperatura od 300 do 450°C. Ale niestety oczyszczanie w uprzednich węzłach spalin już spowodowało, że główny strumień tych spalin wchodzący na węzeł redukcji  $\text{NO}_x$  ma zbyt niską temperaturę. Trzeba go zatem podgrzać, a to znowu kosztuje w aspekcie inwestycyjnym - bowiem medium grzewczym dla strumienia głównego już podczyszczonych spalin może być - w wyniku budowy dodatkowej instalacji wymiennikowej ciepła - strumień spalin pierwotnych.

Stosowanymi metodami redukcji  $\text{NO}_x$  w spalinach są [26]:

- wprowadzanie tlenu do powietrza wtórnego,
- wprowadzenie azotu do powietrza wtórnego,
- wprowadzenie amoniaku  $\text{NH}_3$  do spalin jeszcze przed filtrem pyłowym,

oraz stosunkowo najlepsza jakościowa metoda najczęściej stosowana to jest;

- wprowadzając amoniak do uprzednio podczyszczonych spalin.

Metody te wymagają jednak obecności katalizatorów, którymi są drogie importowane ze strefy dolarowej tlenki wolframu  $\text{WO}_3$ , wanadu  $\text{V}_2\text{O}_5$  oraz tytanu  $\text{TiO}_2$ . Okazuje się, że jeżeli nie stać nas na takie katalizatory, to aby redukcja  $\text{NO}_x$  była skuteczna, temperatura procesu redukcji musiałaby być rzędu 850 do 1000°C [26].

Szczególnym przypadkiem, stanowiącym trudny problem technologiczny dla prawidłowego wychwycenia i zneutralizowania, są pary rtęci. Rtęć można unieszkodliwić ogólnie w warunkach utleniających, które są pozytywne dla procesu przechwytywania rtęci głównie w związek dwu chlorku rtęci  $\text{HgCl}_2$  który jest rozpuszczalny w wodzie przy pH poniżej 6. Metoda ta (umownie metoda pierwsza) znana w literaturze jako metoda QUAS jest znamienna tym, że stosuje się w niej jako reagent nadtlenosiarczan (np.  $\text{K}_2\text{S}_8\text{O}_8$  lub  $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$ ) w obecności chlorowodoru [26].

Oto więc mamy sytuację w której usuwamy przykładowo jako gaz żrący w wieży tzw. „kwaśnej” chlorowodór  $\text{HCl}$ . Tymczasem chlorowodór jest związkiem korzystnym w procesie przechwytywania tą metodą rtęci [26].

Drugą umowną metodą przechwytywania rtęci jest metoda sorbcyjna - gdzie reagentem jest sorbent, który stanowi dobrany odpowiednio węgiel aktywny, ale impregnowany najczęściej jodem a czasem, co jest tańsze, kwasem siarkowym lub po prostu siarką (mniej skuteczna) [26].

Wreszcie trzecia metoda znana w literaturze jako MEDISORBON (firma LURGI) polega na zastosowaniu jako reagenta zeolitu (specjalny preparat, silnie porowaty, wytwór ceramiczny z glin krzemianu pokrytego warstwą metalu najlepiej szlachetnego a więc platyny, nieco mniej skutecznego złota, dalej nieco mniej skutecznego srebra i już wyraźnie mniej skutecznych pierwiastków jak miedź a następnie cynk (wykorzystuje się w tej metodzie właściwości rtęci do tworzenia z metalami tzw. amalgamatów) [26].

Dla neutralizacji rtęci niekorzystne są tzw. warunki redukcyjne, które jak wykazały badania tworzą się w obecności dwutlenku siarki i w obecności węgla czyli pyłów węglowych, które to działają w charakterze katalizatora dla reakcji powstawania z  $\text{HgCl}_2$  dwuchlorku dwurtego Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, który łatwo uwalnia rtęć przechodzącą w formę pary.

Wreszcie trzeba tu jednoznacznie stwierdzić, że najlepszym sposobem zapobiegania pojawiania się rtęci w spalinach jest odpowiedni nadzór obsługi spalarni w aspekcie niedopuszczenia do tego, aby we wsadzie do spalarni odpadów znalazła się rtęć - a o to najłatwiej przede wszystkim w odpadach szpitalnych oraz w dalszej kolejności w odpadach komunalnych - domostw (np. stłuczone termometry).

Oczywiście, katalizatory pochodzące z węzła redukcji tlenków azotu (tzn. impregnowane zeolity) a także katalizatory pochodzące z węzła przechwytywania rtęci (impregnowany jodem węgiel aktywny i impregnowany warstwą metaliczną zeolit) - są kolejnymi wtórnymi odpadami, które trzeba zagospodarować.

Zwraca się też uwagę na to, że węgiel aktywny jest drogim odczynnikiem, zważywszy na jego tu znaczne zapotrzebowanie a wreszcie platyna, złoto czy miedź to najdroższe metale.

Oczywiście zeolit pokryty warstwą metaliczną można regenerować - ale jest to proces termiczny w wyniku którego znowu powstają gazy zanieczyszczające powietrze itd. itd. Natomiast odpadowy sorbent, którym jest węgiel aktywny, najczęściej likwiduje się przez jego spalanie w palenisku spalarni - tyle, że wraca znowu problem par rtęci i „koło” się jak gdyby zamyka (pary rtęci zaczynają krążyć w zamkniętym obiegu instalacji oczyszczania spalin danej spalarni).

Wreszcie niezależnie od wyżej wymienionych węzłów technologicznych oczyszczania spalin, pewnej opisanej powyżej wzorcowej spalarni odpadów - powinien tam znajdować się i czasem w konkretnych rozwiązaniach

znajduje się - węzeł sorpcji, ogólnie dla węglowodorów - którym jest kolumna stosownie dobranego węgla aktywnego.

Stosując kolumnę z węgla aktywnego należy pamiętać o tym, iż może ona dobrze pracować w stosunkowo niskich temperaturach, najlepiej poniżej 100°C - zbyt duże temperatury powodują zamozapłon węgla aktywnego. Zatem spaliny przed wejściem na taką kolumnę sorbcyjną trzeba schładzać.

Badania wykazały, że w odniesieniu do tych szczególnych chlorowanych węglowodorów jakimi są polichlorowane i polibromowane dibenzodiodksyny oraz polichlorowane lub polibromowane dibenzofurany można spodziewać się przechwycenia przez taką kolumnę w granicach około 30÷40% izomerów tych dioksyn i furanów.

Jeżeli więc przyjmiemy, że w komorze dopalania przy, jak na dzisiejszy stan techniki, super korzystnych warunkach (1200°C, 3 s) zlikwidujemy około jednej trzeciej izomerów dioksyn i furanów a na sorbencie węglowym kolejne 30÷40%, łatwo oszacować, że taka powyżej opisana quasi wzorcowa - dydaktyczna spalarnia odpadów może zniszczyć w przedziale około 60 do 70% niezwykle toksycznych dioksyn i furanów.

Reszta dioksyn i furanów będąca w spalinach przechodzi do atmosfery.

Należy jeszcze nadmienić, że w niektórych instalacjach stosuje się tzw. system bardzo szybkiego schładzania spalin (quench - system) - z kilkuset a nawet więcej stopni do przykładowo poniżej 200°C, co ma utrudniać rekombinacje dioksyn i furanów - gdyż one właśnie najlepiej tworzą się w temperaturze pomiędzy około 350°C a 400°C.

Pozostaje więc otwarte pytanie, czy jest to dużo, czy jest to mało w każdym konkretnym przypadku danej istniejącej spalarni lub projektowanej do uruchomienia w konkretnym terenie spalarni. Analizę toksyczną należy dla tego miejsca prowadzić w odniesieniu do ilości (emisji) wyemitowanych dioksyn i furanów jak i stężenia dioksyn i furanów na danym terenie (imisji).

Firmy produkujące i instalujące spalarnie podają w swych katalogach reklamowych informacje, że przykładowo dane promowane przez nich spalarnie przechwytyują 99% i więcej wszystkich dioksyn i furanów.

Tak się składa, że badania prowadzone w wielu laboratoriach przez uznane zespoły specjalistów wykazały że w przedziale około 90% a nawet więcej dioksyn i furanów jest wiązanych w odpadach wtórnych stałych ze spalarni (pyłach i żużlach). Zatem, producenci spalarni zainteresowani ich wdrożeniem a więc zarabianiem znaczących pieniędzy sprytnie podają właśnie takie wskaźniki w granicach 90 i znacznie więcej % destrukcji dioksyn, gdyż traktują wszystkie wyprodukowane dioksyny i furany globalnie a więc te przechwycone w żużlach, pyłach oraz przechwycone w około 60 do 70% ze spalin.

Tymczasem powyższa analiza i oszacowanie skuteczności pracy instalacji ochrony powietrza takiej wzorcowej spalarni, jak wyżej opisano, odnosi się do założenia, że w wyniku termicznej likwidacji odpadów organicznych pewna część dioksyn i furanów przechodzi do spalin - i tę część potraktowano w niniejszej analizie jako 100% dioksyn i furanów w spalinach.

Gdyby więc zbudowano wyżej opisaną wzorcową spalarnię odpadów z przeciętnie typowym wsadem do takiej spalarni - to około 60÷70% dioksyn, które weszły do spalin i mogłyby potem wejść do atmosfery, opisana powyżej instalacja ochrony atmosfery przechwyci. Natomiast około 30÷40% najprawdopodobniej - niestety nie.

I to trzeba dzisiaj wiedzieć, jeżeli podejmuje się decyzję o budowie pełnej, nowoczesnej - jak opisano powyżej w zarysie, spalarni odpadów.

#### **4. Aspekt ekonomiczny budowy spalarni odpadów**

Sprawą o kapitalnym znaczeniu jest ekonomiczny aspekt budowy spalarni odpadów. Zwolennicy budowy spalarni odpadów - jako inwestycji ich zdaniem wcześniej czy później nieuchronnych - wysuwają obok tej zalety spalarni jaką jest niewątpliwie łatwość stosunkowo szybkiego pozbycia się znacznej masy odpadów organicznych - także argument dochodowości wynikającej z uruchomienia spalarni oraz zatrudnienia określonej liczby osób z danego terenu. W warunkach polskich jest to ważne szczególnie na obszarach dużego tzw. strukturalnego bezrobocia.

Studium literaturowe oraz studium dokumentacji bieżącej techniczno-organizacyjnej różnych spalarni wskazuje, iż można w pewnym przybliżeniu przyjąć, że taką bezpieczną granicą znaczącej i pewnej opłacalności eksploatacji spalarni jest jej przerób rzędu 100 tys. ton i więcej odpadów na rok. Ta liczba - nie jest liczbą tonażu małą - masy odpadów, która musi rytmicznie w przeliczeniu dziennym być dostarczana do spalarni a jednocześnie dostawca musi być pewnym i wiarygodnym bieżącym płatnikiem. To zaczyna być np. w polskich warunkach poważnym problemem. Jeżeli przykładowo spalarnia odpadów ma zostać wybudowana w dużym mieście - gdzie decyzją Prezydenta Miasta wszyscy producenci odpadów muszą dostarczać swoje odpady przykładowo do spalarni miejskiej - to ryzyko niepłacenia za dostawy odpadów do likwidacji a więc tym samym ryzyko plajty ekonomicznej takiej spalarni jest mniejsze. Jednocześnie budowa spalarni w miastach jest najmniej prawdopodobna ze względu głównie na brak odpowiedniego miejsca a także ze względu na silne lobby decyzyjne, które na wszelki przypadek woli mieć spalarnię poza miastem (im dalej tym lepiej) niż w mieście.

Natomiast budowa spalarni poza miastami na terenie mniejszych gmin to z drugiej strony łatwiejsza możliwość znalezienia stosownego terenu lecz

niestety jednocześnie to właśnie konieczność przede wszystkim dostarczenia ze stosunkowo odległych miejsc odpowiedniej wystarczającej masy odpadów do likwidacji. Zaczynają więc w tym momencie odgrywać poważną rolę koszty transportu niezależnie od ceny, którą dostawca musi zapłacić w spalarni za dostarczone odpady. Przykładowo dla zaspokojenia tzw. potrzeb własnych neutralizacji odpadów takie gminy (np. na środkowym Pomorzu jak Kalisz Pomorski, Bobolice, Malechowo - gdzie o budowie spalarni dyskutowano itd. itd.) potrzebowałyby spalarni tylko na rząd kilku do maksimum kilkunastu tysięcy ton na rok - a zatem resztę odpadów dla takiej wzorcowej ekonomicznej spalarni trzeba by dostarczyć z sąsiednich gmin. Jednocześnie przy istniejącym w Polsce prawie i systemie zarządzania nikt nie jest w stanie wymusić na sąsiednich gminach obowiązkowość dostaw ich odpadów do gminy w której przykładowo powstanie spalarnia. Same gminy także nie są takim sposobem likwidacji odpadów zainteresowane z prozaicznych przyczyn braku środków finansowych gdyż o wiele tańsze jest składowanie odpadów na lokalnych wysypiskach. Tym samym w takim terenie budowa spalarni staje się nierealna ze względów ekonomicznych. Niezależnie pozostaje tu otwarty problem systemu infrastruktury transportowej, który jest konieczny aby do gminy gdzie wybudowano spalarnie móc dostarczać z innych gmin w promieniu do 100 kilometrów odpady. To oznacza dobudowanie nowych dróg, poszerzenie istniejących oraz ich ciągłe remonty - gdyż nawet istniejące względnie dobre drogi będą ulegały dewastacji. Oczywiście nie do pominięcia jest tu także aspekt ekologiczny - gdyż ludność lokalna nawet w małych gminach potrafi zdecydowanie manifestować przeciwko spalarniom mając w szczególności mocne argumenty przeciwko spalarniom w tych gminach które mają charakter turystyczno-sanatoryjny, rolnictwa ekologicznego lub też są tzw. parkami krajobrazowymi. Zresztą sam transport dużych mas odpadów do takich spalarni w promieniu 100 km także będzie miał negatywny wpływ na środowisko ze względu na dodatkową ilość spalin.

Inicjatorzy budowy spalarni będący forpocztą ukrytych za nimi znaczących wpływowych grup kapitałowo-politycznych forsując budowę spalarni podnoszą często argument bogacenia się danej gminy poprzez m.in. zatrudnienie znacznej liczby ludzi i podają liczbę zatrudnionych dla wzorcowej spalarni o przerobie rzędu 100 tys. ton na rok w graniach od 1200 do 1500 osób. Otóż jest to nieprawdą - tej wydajności spalarnie zatrudniają w granicach około 400 osób. Inwestorzy spalarni bardzo często zjawiając się na danym terenie i reprezentując właśnie poprzez osoby agitatorów określony kapitał, przedstawiają lokalnym władzom szokujące korzystne propozycje budowy spalarni a tym samym i zatrudnienia miejscowej ludności, na zasadzie inwestycji w której jedyną partycypacją danej gminy jest przekazanie aportem na własność danej grupy kapitałowej (jest to zazwyczaj jakaś spółka przyjmująca

określoną nazwę) znaczny obszar ziemi. Jest to podstęp i ogromna pułapka dla lokalnych władz - gdyż często tacy inwestorzy zdają sobie w pełni sprawę, że na danym terenie taka wzorcowa spalarnia nie jest w stanie przerobić przykładowych 100 tys. ton odpadów na rok a zatem po jej uruchomieniu stanie przed alternatywą albo upadłości (wówczas grupa kapitałowa staje się właścicielem znacznej powierzchni terenu - ze względu na sposób formułowania umów) albo też lokalne władze muszą zgodzić się na to aby na ich terenie likwidować odpady tzw. szkodliwe i niebezpieczne pochodzące często nawet z dostaw z zagranicy. Oczywiście, wówczas spalarnia zaczyna zarabiać ale kosztem szeroko rozumianej jednak dewastacji środowiska naturalnego lokalnego. Nie jest bowiem przypadkiem, że bogaci przemysłowcy (najczęściej zagraniczni) nie chcą u siebie na swoim terenie takich odpadów likwidować. Zwracam także uwagę na fakt, że bardzo często są to środki finansowe wątpliwego pochodzenia, lokowane przykładowo w bankach szwajcarskich lub innych, firma inwestor jest rejestrowana przykładowo w Luksemburgu, Monako czy Nowej Gwinei a więc w naszych warunkach jest nie do skontrolowania i oceny wiarygodności. Zatem trzeba mieć na uwadze, że mogą to być tzw. brudne pieniądze, gdzie poprzez spalarnię (podobnie jak poprzez inwestycje w sporcie, kulturze) następuje tzw. pranie tych brudnych pieniędzy.

Należy zdawać sobie sprawę, że taka wzorcowa spalarnia jest to inwestycja rzędu w granicach 90 milionów dolarów z pewnym dużym wahnięciem w górę lub w dół właśnie w zależności od infrastruktury terenu i tego czy przykładowo w danej gminie można jakieś obiekty do budowy takiej spalarni adoptować.

Zatem decyzja ewentualna o budowie spalarni musi być poparta opinią niezależnych ekspertów nie mających jakichkolwiek powiązań finansowych z daną grupą kapitałową inwestycyjną - co nie zawsze łatwe jest do stwierdzenia. Równocześnie decyzja o budowie spalarni i wpuszczeniu inwestora musi być poprzedzona zleceniem dla wywiadu gospodarczego o wiarygodności inwestora i źródle, czyli pochodzeniu pieniędzy którymi inwestor dysponuje.

## **5. Piroliza jako alternatywa dla spalania**

Piroliza jest do zespół procesów fizyko-chemicznych, które należy zainicjować i przeprowadzić, aby uzyskać efekt w postaci termicznego rozkładu paliwa stałego, ciekłego lub gazowego, różnego rodzaju węglowodorów tworzących substancje organiczną w odpadach, bez udziału tlenu (powietrza).

Zatem odnosząc się do możliwości powstawania tych niezwykle toksycznych związków, jakimi są polichlorowane dibenzodioxyny i polichlorowane dibenzofurany - brak tlenu jest powodem, dla których te związki nie powstają w procesie pirolizy.

Dzięki działalności Przedsiębiorstwa EKOFORMA z siedzibą w Szczecinie zostały wyprodukowane i zastosowane w wielu miejscach w Polsce pirolityczne utylizatory odpadów typu WPS m.in. [18,24, 25,26,27].

Urządzenia te mają dobre osiągi ze względu na bardzo niską ilość zanieczyszczeń emitowanych do powietrza po spalaniu wytworzonego w nich gazu pirolitycznego. Niestety wadą ich jest wskaźnikowo mniejsza wydajność niż w procesie spalania a jednocześnie powstający w granicach najczęściej od 4 do 8% wtórny odpad tzw. koksik, w którym to gromadzą się najbardziej toksyczne substancje, i który to koksik nie może być składowany luzem na wysypiskach [20,21,22,23]. Konieczne jest tu zabezpieczenie tych odpadów najlepiej w procesie solidyfikacji przy czym informuję ewentualnych inwestorów, że udział tych wtórnych odpadów w mieszance betonowej, z której mają powstawać kostki betonowe nawet najniższej klasy przeznaczone tylko na chodniki i ewentualnie na drogi trzeciej kategorii przy spełnieniu głównego parametru jakościowego wytrzymałości na ściskanie 20 MPa jest rzędu tylko w granicach od 1 do kilku %. To oznacza więc, iż decydując się na zastosowanie pirolizy musimy ponieść jednocześnie znaczący koszt związany z solidyfikacją wtórnych odpadów a potem (najlepiej z wyprzedzeniem), zabezpieczyć stronę techniczno-ekonomiczno-organizacyjną w aspekcie znalezienia odbiorcy tych kostek i wykorzystania tych kostek na lokalne potrzeby [20,21,22,23]. Aby jednak zneutralizować wtórny odpad popirolityczny poprzez solidyfikację przy tak jego małym udziale w mieszance betonowej trzeba zdawać sobie sprawę, że tych kostek wyprodukowanych przy okazji będzie dużo - znacznie więcej niż lokalne potrzeby, w szczególności w perspektywie dłuższego czasu, gdy rynek lokalny na te kostki zostanie nasycony. Wprowadzając więc proces pirolizy jako jeden z węzłów kompleksowego zakładu przeróbki odpadów w danej gminie i w danym powiecie - władze lokalne muszą wszystko powyższe zaplanować w pewnym dłuższym interwale czasowym.

Pewną wadą pirolizy jest także i to, że efektywność jej zastosowania ma miejsce do wybranych grup odpadów, które muszą być wcześniej wyselekcjonowane z całej masy odpadów dostarczonych do takiego zakładu przeróbki odpadów. Do grupy odpadów, których likwidacja poprzez zastosowanie pirolizy jest celowa należą przede wszystkim odpady będące produktami chemii organicznej np. plastyki, opony, farby, lakiery, kosmetyki i inne tworzywa sztuczne. Zaletą ich likwidacji w procesie pirolizy jest to, iż można wykorzystać energię cieplną powstałą ze spalania otrzymanego gazu pirolitycznego - zarówno dla potrzeb wewnętrznych takiego zakładu przeróbki odpadów a także, w zależności od ilości likwidowanych odpadów w procesie pirolizy, do celów energetycznych (grzewczych) dla ewentualnych pobliskich domostw.



Największą zaletą procesu pirolizy i zasadniczą przewagą nad procesem spalania jest to, że dla czystości powietrza piroliza jest w pełni bezpieczna - w tym także w odniesieniu do metali ciężkich z wyjątkiem oczywiście rtęci. Nawet bowiem te półlotne ulatniają się dopiero w temperaturze wyższej niż ta, w której przebiega proces pirolizy.

Takiej pewności w przypadku eksploatacji spalarni dla czystości powietrza nie ma. Natomiast problem wiązania wtórnych odpadów popirolitycznych jak i także wiązania wtórnych odpadów po procesie klasycznego spalania tzw. żużli jest zbliżony i leży głównie w sferze techniczno-ekonomiczno-organizacyjnej.

W Katedrze Technologii Wody Ścieków i Odpadów Politechniki Koszalińskiej wykonano projekty zakładów kompleksowej przeróbki odpadów z zastosowaniem procesu pirolizy dla gmin Pomorza Środkowego Ustronie Morskie, Kołobrzeg, Białogard, Karlino, Jastrowie oraz Miastko. Taki zakład przeróbki odpadów jest usytuowany przy lokalnym wysypisku odpadów przy czym to wysypisko jest wykorzystywane tylko jako jeden z węzłów technologicznych takiego kompleksowego zakładu przeróbki odpadów.

Otóż, taka technologia polega na tym, że dostarczone do zakładu przeróbki odpady, np. z terenu danej gminy, jako odpady komunalno-przemysłowe są sortowane na taśmie przebiegającej na kilka grup odpadów o charakterze surowców wtórnych. Stopień szczegółowości selekcji jest do uzgodnienia, aczkolwiek najczęściej przyjmuje się ich pogrupowanie na: metale, odpady drzewne i tektura, gruz i ceramika, odpady przemysłu chemii organicznej oraz odpady typu BIO stanowiące resztki żywności.

Odpady typu metali (podatne magnetyczne mogą być odzyskiwane w procesie rekuperacji magnetycznej) są dowożone do składnicy złomu - z czego mamy pierwszy mały zysk dla zakładu.

Odpady drzewne i tektura po wysuszeniu mogą stanowić materiał opałowy a w przypadku tektury po jej dodatkowym wydzieleniu stanowić surowiec wtórny odprowadzany do skupu makulatury - znowu otrzymujemy pewien zysk dla zakładu.

Odpad typu gruz i ceramika jest rozdrabniany w kruszarce na terenie zakładu i podawany do betoniarki jako składnik wsadu mieszanki betonowej. Stosowne zapewnienie odbioru powstałych potem prefabrykatów betonowych także daje pewien zysk dla zakładu.

Odpady przemysłu chemii organicznej są likwidowane w procesie pirolizy a powstały gaz jest wykorzystywany w pomieszczeniach socjalnych zakładu lub ewentualnie energia powstała z gazu zbywana jest dla sąsiednich domostw i także przynosi mały zysk. Natomiast powstały w procesie pirolizy

wtórny odpad tzw. koksik jest dosypywany do betoniarki razem z gruzem i odpadami ceramicznymi i neutralizowany poprzez proces jego solidyfikacji.

Wreszcie dopiero ostatni rodzaj odpadów podatny na rozkład biologiczny czyli odpad typu BIO jest przekazywany na wysypisko i tam może podlegać naturalnej kompostacji. Oczywiście taki układ technologiczny znacznie wydłuży żywotność danego wysypiska gminnego lub powiatowego.

Analiza ekonomiczna wykonana dla ww. miejscowości na postawie konkretnych projektów dostosowanych do już istniejących tam wysypisk odpadów wskazała, iż przeciętny koszt przeróbki ww. systemem technologicznym jednej tony odpadów waha się w granicach 30÷70 zł w zależności od nakładu inwestycyjnego i ilości przerobionych odpadów (dociążenia lub niedociążenia systemu). Koszt ten można pomniejszyć o ile będą zyski ze sprzedaży produktów zakładu.

## 6. Wnioski dla decyzji o wdrażaniu spalarni odpadów

Z przedstawionej powyżej ogólnej analizy najpierw dotyczącej występowania głównych zanieczyszczeń w spalinach ze szczególnym uwzględnieniem występowania w nich polichlorowanych dibenzodioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów a następnie opisowej analizy ogólnej metod oczyszczania spalin z tych zanieczyszczeń, można przedstawić poniżej ogólne wnioski, o których powinni pamiętać decydenci podejmujący decyzję o uruchomieniu na danym terenie spalarni odpadów, bądź też o wydaniu decyzji negatywnej dla takiej inwestycji.

1. Nowoczesna spalania odpadów, w której zastosuje się przykładowo po kolei wszystkie znane podstawowe procesy oczyszczania spalin oraz pełną utylizację powstałych podczas oczyszczania spalin różnorodnych odpadów wtórnych i oczyszczania powstałych ścieków w tym ścieków zawiesinowych, jest inwestycją ogromnie kosztowną, tak, że ponad 80% kosztów całej inwestycji to koszt instalacji oczyszczania spalin a potem utylizacji wtórnych odpadów i oczyszczania ścieków.
2. Mając na uwadze toczącą się dyskusję bezkrytycznych orędowników wdrażania spalarni odpadów, którzy w wielu wypowiedziach, a także w artykułach pomniejszają negatywne skutki dla środowiska wynikające z jej uruchomienia z jednej strony, oraz mając na uwadze jednostronne, negatywne stanowisko wobec wdrażania spalarni przez różnego rodzaju organizacje społeczne, partie polityczne tzw. zielonych, a także silne grupy nacisku w samorządach terytorialnych – decydent, który podejmie odpowiedzialną decyzję odnośnie wdrożenia lub niewdrożenia spalarni powinien wiedzieć, że prawda leży po środku tych skrajnych opinii. Oznacza to, że nie jest tak

dobrze ja twierdzą orędownicy spalarni i nie jest tak źle jak mówią przeciwnicy spalarni.

3. Każdą inwestycję typu spalarni odpadów należy rozpatrywać indywidualnie dla danego konkretnego przypadku mając na uwadze następujące sprawy, które leżą u podstaw określonej decyzji:
- czy dysponujemy odpowiednimi środkami finansowymi, które umożliwią nam budowę nowoczesnej spalarni w układzie technologicznym, takim jak to opisano powyżej,
  - czy istnieje, jeżeli spalarnia odpadów ma powstać w mieście - odpowiedni teren (lokalizacja) na tak dużą inwestycję, która jest rodzajem fabryki energetycznej. Oznacza to zabezpieczenie odległości od najbliższych zabudowań w granicach co najmniej 300 m wypełnionych stosowną osłoną przyrodniczą (drzewa itp.),
  - czy zostały dopracowane wszystkie szczegóły techniczno-organizacyjne dot. zagospodarowania wtórnych odpadów i odbioru ewentualnych produktów z tych odpadów (a taka produkcja np. prefabrykatów z odpadów musi być dotowana, gdyż inaczej nie będzie konkurencyjna na rynku),
  - czy ilość odpadów jest na tyle duża, że są one szczególnie uciążliwe do składowania w obrębie miasta lub najbliższej odległości a mówiąc wprost nie ma ich gdzie składować, a termiczna utylizacja odpadów przez spalanie jako szybka i wydajna, jest jedynym ratunkiem dla funkcjonowania miasta,
  - czy jeżeli spalarnia odpadów powstaje nie w mieście lecz w małym miasteczku, gminie lub na obszarze wiejskim - obszar ten jest szczególnie chroniony np. jako park krajobrazowy lub teren sanatoryjny (należy jednak rozróżnić teren rekreacyjno-wypoczynkowy od ściśle sanatoryjnego),
  - czy jeżeli spalarnia odpadów powstanie w małym miasteczku lub na terenach wiejskich - czy nie zagraża rolnictwu ekologicznemu a także zbiornikom wodnym i ujęciom wodnym. Należy tutaj stwierdzić, iż są w Polsce biedne tereny wiejskie, tereny popegeerowskie, tereny o słabych glebach i tereny o dużym bezrobociu i wręcz nędzy zamieszkałych tam ludzi; na takich terenach można rozważyć podjęcie budowy spalarni odpadów, gdyż stanie się ona szansą dla nakręcania koniunktury i znalezienie pracy dla miejscowych bezrobotnych. Określony pewien stopień dewastacji środowiska, którego możliwość wynika z niniejszego artykułu - w takim przypadku może być pomijany, gdy życie ludzi na danym terenie i funkcjonowanie na nim jest beznadziejne. Spalarnia odpadów nie jest emitorem zanieczyszczeń do środowiska gorszym niż koksownie, huty i niektóre fabryki chemiczne. Stosowane też są odniesienia do spalin motoryzacyjnych,
  - jest sprawą niepokojącą, że producenci spalarni w pogoni za znaczącymi dochodami finansowymi, mają na swych usługach dyspozycyjnych rzeczy-

znawców, którzy wydają często niestety nieobiektywne opinie inkasując za to znaczące honoraria z tych firm. Decydent wydający zgodę na uruchomienie spalarni odpadów powinien więc przede wszystkim sprawdzić, zapoznawszy się wcześniej z treścią niniejszego artykułu a więc sprawdzić czy w projekcie spalarni uwzględniono wszystkie wyżej opisane węzły oczyszczania spalin i czy parametry pracy tych węzłów są realne, a nie stanowią jedynie próbę reklamy przed wdrożeniem za „wszelką cenę” (np. czas i temperatura dopalania spalin w komorze dopalania).

4. W przypadku podjęcia decyzji o budowie spalarni odpadów należy w sposób jednoznaczny określić jaką formę będą miały działania zabezpieczające dot. uniemożliwienia przedostania się do masy odpadów przeznaczonych do termicznej likwidacji takich odpadów, które w swej budowie strukturalnej zawierają chlor (przykładowo niektóre odpady plastikowe - PCV, niektóre farby i lakiery itp.). Takie zabezpieczenie nie jest łatwe do realnego wdrożenia, gdyż wymaga ono m.in.
  - jednoznacznej segregacji rodzajowej odpadów przed ich spalaniem (sortowania),
  - ustawicznej, systematycznej kontroli składu chemicznego tych odpadów m.in. na zawartość chloru i ewentualnie fluoru - co jest niezwykle kosztowne aparaturowo i wymaga wysoce wykwalifikowanej załogi w laboratorium; takie laboratorium musi stanowić integralną część (jeden z oddziałów) budowanej spalarni odpadów,
  - należy rozważyć także możliwość np. poprzez wprowadzenie do wyposażenia spalarni czytników kodów kreskowych celem ustalenia producentów niektórych odpadów organicznych - pod kątem kontroli prawdziwości oświadczeń przez producenta składu chemicznego tych wyrobów. Znane są bowiem liczne przypadki, że producenci np. opakowań plastikowych bądź też farb lub lakierów, zaprzeczają używaniu do ich produkcji polichlorowanych związków organicznych (np. PCV), co jest czasem nieprawdą - a podawanie takich nieprawdziwych informacji wynika wprost z pogoni za zyskiem a także jest rezultatem ułatwiania sobie produkcji odnośnych wyrobów (np. są one łatwiejsze do wyprodukowania przy użyciu polichloru winylu),
  - podobne zabezpieczenia muszą zostać poczynione odnośnie niedopuszczania we wsadzie do spalania - rtęci i jej związków (m.in. nie przyjmowania odpadów szpitalnych),
  - sprawą niesłychanie ważną dla zatrudnionej obsługi spalarni, jest po prostu świadomość ekologiczna, która musi wpływać na absolutną rzetelność pracy tej obsługi- w naszych polskich warunkach, mimo wyraźnej poprawy w tym względzie, dalej nie można uznać tą świadomość ekologiczną za wystarczającą.
5. Metodą termicznej utylizacji odpadów, która jest na pewno lepsza jakościowo od klasycznego spalania, jest piroliza odpadów, która wypiera obecnie spalanie odpadów.

6. Tak jak dzisiaj piroliza odpadów wypiera spalanie odpadów, tak kiedyś w bliżej nieokreślonej przyszłości, reaktory plazmowe będą wypierać reaktory pirolityczne (jest to odniesienie się do temperatury procesu, która w plazmie jest ogromna - co nie zmienia faktu, że charakter plazmowej destrukcji odpadów może być i tlenowy jak i pirolityczny).

## Literatura

1. **Grochowalski A., Wybraniec S., Górski L., Sokołowski M.:** Solid phase extraction and capillary GC-ECD analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins in chlorinated phenols. *Chem. Anal. (Warsaw)*, 38, 279-286, 1993.
2. **Grochowalski A.:** Metody poboru próbek i współczesne techniki analiz w oznaczeniu dioksyn w oparciu o aktualne normy międzynarodowe i własne doświadczenia. I Ogólnopolskie Sympozjum - Dioksyny - Człowiek - Środowisko, Kraków, 22-23.09,1994.
3. **Grochowalski A., Chrzęszcz R., Wybraniec S.:** Determination of PCDF<sub>s</sub>/PCDD<sub>s</sub> in ambient air from Cracow city. Poland. *Organohalogen Compounds Vol. 21*, 321-326, 1995.
4. **Grochowalski A.:** Metody analityczne w oznaczeniu toksycznych zanieczyszczeń środowiska wynikających z gospodarowania odpadami. Seminarium nt. „Analiza gazów emitowanych przez składowiska odpadów” Kraków 23.10.1996r. Wydawnictwo Komisji Analityki Odpadów Komitetu Chemii Analitycznej PAN oraz Instytutu Fizyki Jądrowej AGH Kraków.
5. **Grochowalski A.:** Metody analizy próbek wodnych na zawartość polichlorowanych dibenzodioksyn i dibenzofuranów. Sympozjum nt. „Problemy analityczne oznaczania substancji rakotwórczych w wodach” Organizator; Zakład Chemii i Biologii Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej - Warszawa 28.10.1997.
6. **Grochowalski A. i inni:** PCDD/F Mass Concentration in Residues from Incineration of Medical Wastes in Poland. *Organochlorine Compounds* 27, 42-46, 1996.
7. **Grochowalski A.:** Problemy analityczne oznaczania polichlorowanych dibenzodioksyn i dibenzofuranów. *Zeszyty naukowe Politechniki Koszalińskiej Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska. Seria Inżynieria Środowiska Nr 16. Rok 1999, stron 59. Monografia.*
8. **Lorber K.E., Nelles M., Tesch, Ragossing A.:** Energetische Verwertung von Abfall in Verbrennungsanlagen. *Zeszyty Naukowe Politechniki Koszalińskiej Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska. Nr 17, Rok 1999, stron 86. Monografia.*
9. **Lorber K.E.:** Recovery of Materials and Energy From Waste in Austrian Cement Works. *Kluwer Academic/Plenum Publishers - Environmental Science Research - Volume 58, 200, pp. 19-28, New York.*
10. **Michel R. Benoit.:** Wykorzystanie odpadów jako paliwa w piecach cementowych. Międzynarodowa Konferencja nt. „Termiczna utylizacja odpadów” Organizator SiTPCh. Szczecin oraz KR der L - Düsseldorf, Międzyzdroje, 8/10 maj 1996.

11. **Pawłowski L., Kotowski M., Kotowska U., Czechowska A.:** Utilisation of Sewage Sludge in Cement Kilns. Kluwer Academic/Plenum Publishers - Environmental Science Research - Volume 58, 2000, pp. 41÷54, New York.
12. **Pawłowski L.:** Neutralisation of Wastes in a Cement Kiln. Kluwer Academic/ Plenum Publisehr - Environmental Science Research - Volume 58-2000, s. 1÷10. New York.
13. **Pawłowski L., Kozak Z., Gierżatowicz R., Dudzińska M. R.:** Neutralisation of Hazardous Wastes Combined with Clinker Manufacturing. Kluwer Academic/Plenum Publisher - Environmental Science Research - Volume 55, 1998, pp. 165÷172, New York.
14. **Piecuch T.:** Badania procesu sedymentacji grawitacyjnej zawiesiny z instalacji neutralizacji gazów i ochrony atmosfery. Zeszyty Naukowe Politechniki Częstochowskiej nr 114, 1980.
15. **Piecuch T.:** Utylizacja odpadów przemysłowych. Podręcznik. Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, 1996.
16. **Piecuch T., Anielak A.:** Filtracja suspensji pochodzących z odpylaczy w wirówce filtracyjnej. Zeszyty Naukowe Politechniki Częstochowskiej nr 114/1980.
17. **Piecuch T., Anielak A., Radzikowski W., Barańska A.:** Ochrona powietrza. Podręcznik Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 1981.
18. **Piecuch T., Cierpisz Z., Waluś J., Knapek P., Dąbrowski J., Kościerzyńska-Siekan G.:** Opinia o przydatności Konwekcyjnych Utylizatorów Odpadów Typu WPS 350 i 1000 pod kątem ich ekologicznego, konkurencyjnego zastosowania na terenie województwa koszalińskiego. Katedra Technologii Wody, Ścieków i Odpadów Politechniki Koszalińskiej. Praca nr BZ-501.01.710, listopad 1996.
19. **Piecuch T., Dąbrowski T., Waluś J., Gulczyńska B.:** Instalation of container incinerator produced by Danish company CHEMCONTROL in DAEWOO-FSO-MOTOR car factory in Warsaw. VI Międzynarodowe Sympozjum „Zintegrowane Systemy Ochrony Środowiska”, organizator OPW Ekochem SliTPCh Szczecin oraz Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN-Dusseldorf, Szczecin, maj 1998.
20. **Piecuch T., Dąbrowski T., Kondraciuk P., Kościerzyńska-Siekan G.:** Badania odcieku oraz opracowanie metody neutralizacji i utylizacji wtórnego odpadu po termicznej likwidacji wybranych grup odpadów przemysłowych. Praca BZ-501.01.43, Politechnika Koszalińska lipiec 1998.
21. **Piecuch T., Piekarski J., Rapacz A., Szyroczyński R., Macieik L., Koszel B.:** Próba możliwości utylizacji odpadowych pyłów drzewnych oraz pyłów lotnych energetycznych do produkcji betonów. Krajowa Konferencja „Inicjatywy Gospodarcze i Legislacyjne w Zakresie Zarządzania środowiskiem”. Organizator - Komitet Inżynierii Środowiska PAN, Kraków, 12/13 wrzesień 1996.
22. **Piecuch T., Rapacz A.:** Analiza techniczno-ekonomiczna możliwości uruchomienia produkcji kostek typu POLBRUK przy wykorzystaniu pyłów lotnych z MEC Kołobrzeg. Zeszyty Naukowe Politechniki Koszalińskiej Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska - Seria Inżynieria Środowiska nr 11/1996.
23. **Piecuch T., Szyroczyński R., Macieik L., Koszel B.:** Wskazanie możliwości utylizacji pyłów lotnych MEC Kołobrzeg pochodzących z instalacji odpylania. Zeszyty

- Naukowe Politechniki Koszalińskiej Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska - Seria Inżynieria Środowiska Nr 11/1996.
24. **Piecuch T.:** Opinia nt. występowania metali ciężkich w gazach powstających podczas termicznego (pełna piroliza) unieszkodliwianie odpadów medycznych w konwekcyjnych utylizatorach WPS. Katedra Technologii Wody, Ścieków i Odpadów Politechniki Koszalińskiej. Praca BZ-501.01.30.98 - czerwiec 1998.
  25. **Piecuch T., Dąbrowski T., Hryniewicz T., Żuchowicki W.:** Polish Made Pyrolytic Convective Waste Utilizer of WPS Type. Structure, Principle of Operation and Evaluation Problem of Residue Management After Thermal Waste Utilization. Journal of Solid Waste Technology and Management. Volume 26, Nos 3&4, pp. 168÷186. November 1999, Philadelphia.
  26. **Piecuch T.:** Termiczna utylizacja odpadów i ochrona powietrza przed szkodliwymi składnikami spalin. Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej. Podręcznik, stron 444, 1998.
  27. **Piecuch T.:** The Pyrolytic Convective Waste Utiliser. Kluwer Academic/Plenum Publisher - Environmental Science Research - Volume 58, 2000, pp. 91÷102, New York.
  28. **Sokołowski M.:** Dioksyny - ocena zagrożeń środowiska naturalnego oraz metody ich wykrywania. Wojskowy Instytut Chemii i Radiometrii. Broszura wydawana przez PIOŚ - Wydawnictwo WARJNTECH, Warszawa 1994.
  29. **Yoshimura H., Masuda Y.:** Approach to Risk Assessment of Chlorinated Dioxins from Yusho PCB Poisoning. Organohalogen Compounds 21, pp. 11÷11 1994.
  30. **Yoshimura H., Masuda Y., Hori Y., Kuratsune M., Okumara M. Yusho A.:** Human Disasters Caused by PCBs and Related Compounds. Kynshu University Press, Fukuaka 1996, ISBN 4-87378-431-x, stron 361.

## Thermal Wastes Utilisation

### Abstract

Currently, the issue of building the waste incineration plant became the topic of numerous discussions and disputes between supporters and opponents of such investment. Big sums of money from investor, political ambitions of activists and pretext for demonstrations of ecological movements are hidden behind those discussions. The side opposite to currently ruling political parties often exhorts to referendum: this means betting on populism, bandying with demagogic watchwords and referring to the voice of the crowd, which is not competent (as a group of people) to pass content-related opinion in such complicated technically and economically issue. It happens on the opposite that local authorities are incompetent and push building incineration plant, which on given terrain is an investment that can not be accepted because of many reasons.

The author many times was invited on such meetings – both with councillors of communes and towns and also with the crowd called together for mass meetings in local cinemas, community centres etc.

That is why I dedicate this paper to the members of parliament, employees of Environment Protection Ministry, environment protection inspection and all local authorities, local government members and also to different kinds of ecological movements and certain well-connected smooth operators, who want to make private fortune on such kind of investments, only watching out for a quick profit.

On the basis of analysis, first concerning incidence of combustion gases main contaminants especially taking into consideration occurrence of polychlorinated dibenzodioxins and polychlorinated dibenzofurans and then general descriptive analysis of methods of those contaminants removal from combustion gases, the Author gives general conclusions, which people deciding to build or not to build waste incineration plant in the given area should take into consideration.

1. Modern waste incineration plant, which uses for example in turn all known basic processes of combustion gases treatment and full utilisation of different wastes and full treatment of wastewater including suspension wastewater arising during combustion gases treatment, is a huge investment and over 80% of all costs of the investment are costs of combustion gases treatment installation and then utilisation of secondary wastes and wastewater treatment.
2. Taking into consideration running discussion of uncritical supporters of introducing wastes incineration plants, who in many statements and also in articles diminish negative impact on the environment of the running wastes incineration plant on one side and taking into consideration one-sided, negative stance of many social organisations, political parties (so called greens) as well as strong lobbies in local governments concerning initiation of wastes incineration plant – a person, who decides to initiate wastes incineration plant or not should know, that truth lies in between of the both extreme opinions. This means that it is not as good as supporters of wastes incineration plants say and it is not so bad as opponents of wastes incineration plants claim.
3. Every investment of wastes incineration plant should be considered individually for each given case, taking into consideration following issues laying in the basis of the given decision:



- do we have enough money to build a modern wastes incineration plant which has a technological system, such as described above?
- is there (if wastes incineration plant will be built in a town) a proper terrain (location) for such big investment, which is a kind of energetical factory? This means necessity of securing at least 300 m of protection zone with natural shield (trees etc.) from houses in the neighbourhood?
- are all technical and organisational details concerning management of secondary wastes and collection of possible products from secondary wastes (and such production of e.g. prefabricated units from wastes has to be subsidised or otherwise it will not be competitive on the market) “polished up”?
- is the amount of wastes big enough to make them especially troublesome to be stored inside borders of the town or near it and saying outright there is no place to store wastes, thermal wastes utilisation (wastes incineration) as a quick and efficient is the only rescue for the town functioning?
- when wastes incineration plant is built not in a big town but in a small one, small commune or in the rural area – is this area specially protected for example as a landscape park or sanatorium area (it is necessary to distinguish recreational and holiday area from sanatorium area)
- when wastes incineration plant is built in a small town or in the rural area – does it threaten ecological agriculture as well as water reservoirs and water intakes? It is necessary to state here that there are in Poland poor rural areas, post state-owned farms areas, areas with poor soils and areas with big unemployment and misery of people living there. In these areas making decision about building waste incineration plant may be considered, because it will become a chance to improve economic conditions and a chance for local unemployed to find a job. A certain degree of the environment devastation, which possibility results from this paper – in such case may be omitted because life and functioning of local inhabitants are hopeless. Wastes incineration plant is not worse emitter of contaminants than coke plants, steelworks and some chemical factories. There are also references to motor exhaust fumes,
- it is a disturbing matter, that producers of wastes incineration plants in pursuit of significant financial profits, have employed deferred experts, who give not objective opinions, collecting significant fees from those producers. A decision-maker who gives permission for building a wastes incineration plant should at first check, after reading this article, if project of the wastes incineration plant includes all described in this paper stages of combustion gases treatment and whether parameters (e.g. time and temperature of gases

combustion in the combustion chamber) of the processes used in particular stages are real (whether they are only an attempt of advertisement before putting into practice at all costs).

4. When decision to build a wastes incineration plant is made it is necessary to unambiguously define the form of protecting activities which will ensure that in wastes destined for the thermal liquidation there will be no wastes which in their chemical structure include chlorine (e.g. some plastic wastes – PVC, some paints and varnishes etc.). Such protection is not easy to be put in the practice and it requires, among other things:
  - ambiguous generic segregation of wastes before they are incinerated (sorting),
  - persistent and systematic control of wastes chemical composition (inter alia to check chlorine and in some cases fluorine content). The apparatus to do this is extremely expensive and requires highly qualified staff in the laboratory and such laboratory has to be an integral part (one of departments) of built wastes incineration plant,
  - possibility of identification of some kinds of organic wastes producers should be considered, e.g. by introduction of pattern code scanners in the waste incineration plant to control veracity of producers' statements of the product chemical composition. There are many examples that show the producers of e.g. plastic packaging or paints or varnishes, deny using polychlorinated organic compounds (e.g. PVC) during their production, and this is not truth – and giving such untrue information results from pursuit of profits and sometimes results from making production of such products much easier (e.g. they are much easier produced when polyvinyl chloride is used),
  - similar activities must be undertaken to avoid the content of mercury and its compounds in wastes which will be incinerated (among others avoiding receiving of medical wastes),
  - extremely important matter for employed wastes incineration plant personnel, is their ecological awareness, which has to influence the work reliability of the personnel. Under Polish conditions this awareness is not sufficient enough, despite clear improvement in that regard.
5. Pyrolysis of wastes is a method of thermal wastes utilisation which is for sure qualitatively better than classical incineration. Pyrolysis currently squeezes out wastes incineration.

## Wybrane problemy przeróbki osadów ściekowych

*Józef Malej*  
*Politechnika Koszalińska*

*Recenzent: Grażyna Wasiak*  
*Instytut Ochrony Środowiska - Warszawa*

### 1. Wskaźnikowa ilość osadów i odpadów powstająca w procesie oczyszczania ścieków oraz warunki ewakuacji ich z oczyszczalni

Procesy przeróbki i unieszkodliwiania osadów są nieodłączną częścią procesową każdej oczyszczalni ścieków [Kempa 1995]. Na każdej oczyszczalni ścieków występują trzy ciągi, wzajemnie oddziaływujące na siebie:

- ściekowy,
- osadowy,
- unieszkodliwiania osadów i odpadów.

Ilość i jakość osadów ściekowych zależy od charakterystyki fizyczno-chemicznej ścieków i od przyjętego układu technologicznego oczyszczalni ścieków. Ogólnie osady powstające na miejskiej oczyszczalni można podzielić na:

- wstępne,
- wtórne po biologicznym procesie oczyszczania,
- chemiczne po chemicznym procesie strącania fosforu lub koagulacji.

Osady wstępne związane są z występowaniem osadnika wstępnego. Osady te określa się też jako surowe – zawierające dużą koncentrację drobnoustrojów chorobotwórczych i pasożytów. Są one niebezpieczne pod względem sanitarnym. Podatne są na procesy rozkładu – wydzielając przy tym uciążliwe odory.

W osadniku wstępnym mogą powstawać inne osady: surowy + chemiczny, surowy + recykulowany. Osady wstępne – surowe są niejednorodne, mają dobre właściwości sedymentacyjne. W leju osadowym osadnika wstępnego osiągają znaczną suchą masę w granicach 6÷7,5% s.m.

Osady nadmierne mogą być zróżnicowane w zależności od prowadzenia procesu osadu czynnego a zwłaszcza od: wieku osadu, sposobu usuwania związków azotu i fosforu, ze względu na występowanie lub brak osadnika wstępnego, co wiąże z ilością zawiesiny przenoszonej do komór osadu czynnego. Powszechnie uważa się, że osad nadmierny (czynny) gorzej się zagęszcza i odwadnia a zwłaszcza po układach wielofazowych ( $A_2/O$ ) [Bartoszewski 1995, Szwabowska 1994, Zielewicz-Madej, Fukas-Płonka 1998]. Osady nadmierne gorzej się odwadniają po zbyt długim przebywaniu w warunkach beztlenowych. Komprymacja osadu czynnego – podczas sedymentacji – polepsza się w wyniku dodawania koagulanta lub innego reagenta, co stwierdzono w badaniach własnych [Malej, Boguski 2000].

W całym procesie oczyszczania powstaje od 0,5 do 1,2 kg s.m.os. na 1 kg usuniętego BZT<sub>5</sub>. W szacunkowym bilansie masy osadów przedstawionym w literaturze o charakterze aplikacyjnym [Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków 1997] podkreślano rolę osadnika wstępnego, w którym zatrzymywane są znaczne ilości zawiesin tworzących masę osadu wstępnego. Ilości te są zmienne – zależnie od wielu czynników – zwłaszcza przy zastosowaniu wstępnego strącania fosforu. Zwraca się uwagę na udział frakcji biologicznie nierozkładalnych zawiesin, które przedostając się do komór osadu czynnego, będą uwzględniane w bilansowaniu masy i objętości osadu nadmiernego. Osad usuwany z osadnika wtórnego, jako nadmierny (ON) stanowi:

- sumę osadu powstałego z przyrostu biomasy,
- sumę osadu z biologicznie nierozkładalnej frakcji zawiesiny, która przedostała się z osadnika wstępnego,
- pomniejszającą ilość osadu, który wypłynął z osadnika wtórnego wraz z oczyszczonymi ściekami.

Przedstawiono wzór uogólniający, który obrazuje składowe części powstającej suchej masy osadu [Bartoszewski 1993]:

$$\text{smb} = \text{smh} + \text{sma} + \text{smj}, \text{ kg sm/d} \quad (1)$$

gdzie:

smh – sucha masa osadu nadmiernego powstająca z usuwania związków węgla i denitryfikacji – heterotrofy, kg sm/d,

sma – sucha masa osadu nadmiernego powstająca w czasie nityfikacji – autotrofy, kg sm/d,

smj – sucha masa osadu powstająca z zanieczyszczeń inertnych – nierozkładalnych – doprowadzanych ze ściekami do komory osadu czynnego, kg sm/d,

Przyjmuje się, że frakcja zawiesiny mineralnej (Zmin.) wynosi około 30% zawiesiny ogólnej, a frakcja zawiesiny organicznej – nierozkładalnej biologicznie – wynosi około 36% frakcji organicznej w zawieszynie ogólnej. Frakcja organiczna wynosi około 70% zawiesiny ogólnej – usuwalnej w osadniku wstępnym – jeżeli w układzie technologicznym osadnika taki występuje.

W bilansowaniu mas osadów powstających na oczyszczalni ścieków, podkreśla się, że masa osadów surowych powstających w trakcie oczyszczania, jest sumą mas osadów powstających w poszczególnych procesach jednostkowych. Natomiast masa osadów po procesach przeróbki jest także ich sumą lecz zmniejszoną [Bartoszewski 1993]:

$$SM + \sum_{i=1}^n (s_{mi} \cdot y_i) \quad (2)$$

gdzie:

SM – sumaryczna sucha masa osadu surowego, powstająca w czasie oczyszczania lub powstająca po przeróbce danego osadu, kg sm/d,

$s_{mi}$  – sucha masa osadu, powstająca w  $i$ -tym procesie jednostkowym, kg sm/d,

$y_i = 1,0$ , dla osadów surowych.

Przykładowo, wartość współczynnika  $y_i$ :

- osad nadmierny po fermentacji metanowej po komorach osadu czynnego =  $0,87 \div 0,72$ ,
- osad nadmierny po stabilizacji tlenowej =  $0,60 \div 0,61$ .

Uznaje się, że wartość jednostkowa, stosowana do obliczeń ilości osadów a podawana w Poradniku Imhoffa [Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków 1997] – sprawdzają się również w warunkach polskich [Kempa, Bień 1995, Kempa 1996, Kempa 1985]. Zestawienie ilości niektórych osadów wg tegoż poradnika przedstawiono w tabeli 1.

W całym układzie technologicznym oczyszczalni masa wyprodukowanego osadu składa się z dwu rodzajów osadów ze wstępną sedymentacją:

- OW – osady wstępne,
- ON – osady nadmierne.

Osady nadmierne lub mieszane (OW + ON) poddawane są różnym procesom: zagęszczania, stabilizacji, odwadniania i unieszkodliwiania.

**Tabela 1.** Zestawienie ilości osadów z różnych procesów [Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków 1997]

**Table 1.** Breakdown of sludge amount from different processes [Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków 1997]

Rodzaj osadu	a	b	c	d
	Zawartość ciał stałych		Uwodnienie %	Ilość osadów 1/M·d $\frac{a}{b} \cdot \frac{100}{1000}$
	g/M · d	%		
<b>Osad czynny i komora fermentacyjna lub stabilizacyjna osadu:</b>				
Osad nadmierny świeży w czasie odpompowywania	35	0,7	99,3	5,00
Osad nadmierny z osadu wstępnego wymieszany, zagęszczony	80	4,0	96,0	2,00
Osad przefermentowany, mokry	50	2,5	97,5	2,00
Osad wymieszany przefermentowany, odwodniony	50	22,0	78,0	0,23
Osad tlenowo stabilizowany, wymieszany, zagęszczony	50	2,5	97,5	2,00
Osad tlenowo stabilizowany, wymieszany, zagęszczony, odwodniony	50	20,0	80,0	0,25

Omawiając charakterystykę jakościowo-ilościową osadów na oczyszczalni podaje się, że stosunek osadów wstępnych (OW) do osadów nadmiernych kształtuje się jak [Oleszczyk, Jaźwiński 1995, Oleszczyk, Jaźwiński 1996]:

- 1:1 w przeliczeniu na suchą masę,
- 1:3 w przeliczeniu na objętość.

Wstępne, symultaniczne i końcowe strącanie zwiększa w różnym stopniu objętość i masę osadów, co przedstawiono w tabeli 2.

Produkcja osadu chemicznego przy strącaniu symultanicznym zależy od rodzaju reagenta, jego dawki (stosunku molowego Fe/P lub Al/P). Miarodajną

wielkością przyrostu osadu, np. przy symultanicznym strącaniu fosforu, jest wartość obliczona wg wzoru:

$$\text{dla soli żelaza} - ON_p = 6,8 \frac{P}{BZT_5}, \text{ kg sm/kg BZT}_5, \quad (3)$$

$$\text{dla soli glinu} - ON_p = 5,3 \frac{P}{BZT_5}, \text{ kg sm/kg BZT}_5. \quad (4)$$

**Tabela 2.** Wartości współczynników przeliczeniowych do obliczania ilości osadów [Zielewicz-Madej, Fukas-Płonka 1998] ściekowych przy chemicznym strącaniu. Wartości podano w [kg s.m./kg Me]

**Table 2.** Values of conversion coefficients for estimation of sludge amount [Zielewicz-Madej, Fukas-Płonka 1998] during chemical precipitation. Values given in [kg s.m./kg Me]

L.p	Koagulant	Ozn. techn.	$a_i$ kg s.m./kg koagulanta	$a_i$ przeliczone na kg s.m./kg Me	Ka laborat.	Ka laborat.
1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$		0,234	3		2÷3,7
2	$\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$		0,384	1,5		
3	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$		0,190	0,9		
4	$\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$		0,396	1,9		
5	$\text{FeCl}_3$		0,658	1,9		
6	Fe 3+ + Al 3+	AVR			6÷7	
7	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 / \text{FeCl}_3$	JKL			3÷5	
8	Prepolimeryzowane sole glinu	PAX			8÷10	
9	Prepolimeryzowane sole żelaza Fe 3+	PIX				2,4÷4

W czasie przeprowadzonych badań w Polsce na 114 oczyszczalniach mechaniczno-biologicznych i 27 mechanicznych, oszacowano ilość osadów powstających na tych obiektach, w kg smo/d oraz obliczono jednostkowy wskaźnik osadu ustabilizowanego w kg smo/m<sup>3</sup> oczyszczonych ścieków. Oczyszczalnie podzielono na 4 grupy [Biernacka, Pawłowska 1996]:

- I) 50÷2000 m<sup>3</sup>/d,
- II) 2001÷10000 m<sup>3</sup>/d,
- III) 10001÷40000 m<sup>3</sup>/d,
- IV) powyżej 40000 m<sup>3</sup>/d.

Wartość jednostkowego wskaźnika ilości powstających osadów stabilizowanych, z 1 m<sup>3</sup> oczyszczonych ścieków, zależy od przepustowości oczyszczalni (grupa I-IV). W oczyszczalniach mechanicznych (IV grupa), notowano zwiększony wskaźnik ilości osadów – 0,153 kg sm/m<sup>3</sup>, z uwagi na stosowanie reagenta PIX. Dla oczyszczalni mechanicznych o mniejszej przepustowości (I, II, III grupa) wskaźnik ilości osadów wynosił – 0,109 kg sm/m<sup>3</sup> ścieków. Dla oczyszczalni mechaniczno-biologicznych, wskaźnik ilości osadów wynosił od 0,200 do 0,217 kg sm/m<sup>3</sup> ścieków (I, II grupa) i od 0,205 do 0,202 kg sm/m<sup>3</sup> ścieków (III, IV grupa).

Powszechnie uznaje się, że jednostkowy przyrost osadu – między innymi – zależy od ilości i rodzaju zawiesiny ogólnej i jej stosunku do BZT<sub>5</sub>, w ściekach dopływających do biologicznej części oczyszczalni. Wynika z tego ważna rola stosowania osadnika wstępnego.

Wiek osadu, jego obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń i temperatura procesu również ma wpływ na wartość jednostkowego przyrostu osadu.

**Praktyka wskazuje, że nie ma dwóch identycznych osadów ściekowych, a zatem – z pełnymi tego konsekwencjami – nie może mieć miejsca przenoszenie wyników badań technologicznych z jednych osadów, na drugie [Herman 1993, Kempa 1995].** Badania wykazały, że nawet osady z podobnych wiejskich oczyszczalni ścieków (bez jakiegokolwiek dopływu ścieków przemysłowych) – posiadały zróżnicowane czasy ssania kapilarnego przy użyciu polielektrolitów. W każdym indywidualnym przypadku winna być dokonana całościowa analiza uwzględniająca rodzaj ścieków, wielkość oczyszczalni, zastosowane procesy i układ technologiczny oczyszczalni. **Trudno sobie w chwili obecnej wyobrazić przystąpienie do projektowania procesów przeróbki osadów i wyboru urządzeń na oczyszczalni o większej przepustowości – bez szeroko zakrojonych badań składu osadu i badań technologicznych [Kempa 1995, Kempa 1995, Kempa 1996].**

Modelowy osad ściekowy – teoretyczne uwarunkowania a techniczna realność – przedstawiono na I Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej w Częstochowie w 1995r., poświęconej problemom gospodarki osadowej w oczyszczalniach ścieków [Kempa 1995].

Zgodnie z uregulowaniami prawnymi w Unii Europejskiej i w Polsce [Koblak-Kalińska 1996, Korytkowski 1996, Rozporządzenie Ministra MOŚZNiL 1999, Ustawa o odpadach 1997] odpady i osady przed usunięciem ich z oczyszczalni ścieków muszą być:

- ustabilizowane,
- odwodnione,
- stabilne fizycznie,
- nieszkodliwe.



Osady ściekowe ustabilizowane są takimi, które:

- bardzo mało lub wcale nie zawierają aktywnych substancji organicznych,
- wykazują niską intensywność oddychania,
- dobrze się zagęszczają i odwadniają.

W obszernej publikacji dotyczącej gospodarki ściekami i odpadami w gminach [Szpadt 1993] podano szerokie sformułowanie zasadniczych celów przeróbki osadów ściekowych:

- zmniejszenie objętości i masy osadów osiągane poprzez zagęszczanie i odwadnianie oraz rozkład substancji organicznej;
- zmniejszanie uciążliwości osadów dla środowiska spowodowanej obecnością łatwo zagniwających substancji organicznych – poprzez ich stabilizację w procesach tlenowych i beztlenowych;
- higienizację poprzez zniszczenie organizmów chorobotwórczych, pasożytów przewodu pokarmowego, ich jaj, larw i różnych form przetrwalnikowych.

W literaturze podkreśla się, że procesy unieszkodliwiania i stabilizacji osadów ściśle wiążą się ze sobą. Przykładowo stabilizacja chemiczna może dotyczyć zastosowania wapna do obróbki osadu surowego (nieustabilizowanego) lub przefermentowanego (ustabilizowanego) [Oleszczyk, Jaźwiński 1995, Oleszczyk, Rządźki 1996, Szpadt 1993].

W małych oczyszczalniach ścieków osady mogą być stabilizowane w warunkach tlenowych lub beztlenowych. Stabilizacja wskazywana jest jako energochłonny proces (moc zainstalowana w wydzielonej komorze tlenowej stabilizacji wynosi  $P_j = 40 \div 60 \text{ W/m}^3$ ) i dlatego jest ona ograniczona do małych oczyszczalni, chociaż w Stanach Zjednoczonych zakres stosowania jest szerszy, co wskazuje tabela 2.

W Polsce zaleca się stosowanie tlenowej stabilizacji osadów:

- do 5 000 M – symultaniczna,
- do 20 000 M – wydzielona.

W Stanach Zjednoczonych jako małe oczyszczalnie uznaje się obiekty o przepustowości  $Q = 300 \div 18\,000 \text{ m}^3/\text{d}$ . W tych oczyszczalniach stosuje się tlenową stabilizację osadów w znacznym procencie – 36%, w stosunku do mniejszego udziału fermentacji metanowej – 28%. Ilustruje to tabela 3. W oczyszczalniach o średniej przepustowości tlenową stabilizację stosuje się w 15%.

**Tabela 3.** Rodzaje stabilizacji osadów przy różnej przepustowości oczyszczalni  
**Table 3.** Types of sludge stabilisation by different sewage treatment plant flow capacity

Rodzaj stabilizacji	Wielkość oczyszczalni, Q m <sup>3</sup> /d		
	Małe 300÷18 tys.	Średnie 18 tys.÷75 tys.	Duże powyżej 75 tys.
tlenowa	36%	15%	15%
fermentacja metanowa	28 %	57 %	63%
RAZEM	64%	72%	68%

## 2. Problem eksploatacji osadników wstępnych oraz wstępnego strącania

### 2.1. Wpływ pracy osadników wstępnych na gospodarkę osadową

W nowych generacjach wysokosprawnych oczyszczalni ścieków z zastosowaniem cyrkulujących komór osadu czynnego, w schematach technologicznych występują trzy podstawowe układy:

- oczyszczalnie wyposażone w osadnik wstępny i wtórny,
- oczyszczalnie wyposażone wyłącznie w osadnik wtórny,
- oczyszczalnie bez osadników wstępnych i wtórnych.

Stosowanie lub niestosowanie osadników wstępnych ma decydujący wpływ na gospodarkę osadową a także na cały układ technologiczny oczyszczalni ścieków. W przypadku zastosowania osadników wstępnych powstają mieszane osady – wstępne surowe silnie zainfekowane chorobotwórczymi mikroorganizmami i pasożytami oraz nadmierne w znacznie mniejszym stopniu zainfekowane, choć też zawierają pasożyty przewodu pokarmowego, ich jaja i postacie przetrwalnikowe.

Na dużej miejskiej oczyszczalni „Czajka” w Warszawie, o przepustowości  $Q_{\text{dśr}} = 211\ 690\ \text{m}^3/\text{d}$ , zastosowano chemiczne strącanie przed osadnikiem wstępnym. Przedstawiono kompleksową analizę skutków tego procesu [Heidrich 1999]. Na podstawie obliczeń sprawdzających stwierdzono, że wysoka obniżka ładunku BZT<sub>5</sub> w granicach 50÷60%, na mechanicznej części oczyszczalni ścieków, radykalnie wpływa na zmniejszenie kubatury reaktorów biologicznych oraz na obniżenie kosztów eksploatacji a szczególnie obniżenie kosztów zużycia energii elektrycznej. Zabieg ten wpływa na zmniejszenie ilości osadu nadmiernego a zwiększona ilość osadu wstępnego (60÷70% obniżki zawiesiny ogólnej) sprzyja realizacji procesu stabilizacji beztlenowej osadów mieszanych [Heidrich 1999].

Zwraca się uwagę, że wprowadzenie chemicznego wstępnego strącania może być szczególnie uzasadnione w przypadku konieczności modernizacji

i ewentualnej rozbudowy reaktorów biologicznych. W omawianym opracowaniu autor zastrzega się, że każdorazowo konieczne są wyprzedzające badania technologiczne w skali laboratoryjnej i wdrożeniowe prowadzone w pełnej skali technicznej [Heidrich 1999].

Na miejskiej oczyszczalni ścieków w Zielonej Górze – opartej na cyrkulacyjnych komorach osadu czynnego, przedstawionej na rys. 1, o przepustowości  $Q = 51\,255\text{ m}^3/\text{d}$  (195 000 RM), brak jest osadników wstępnych. Osady nadmierne po odwodnieniu (w prasach filtracyjnych) do wartości śr. 29,5% s.m., wywożone są do kompostowni miejskiej [Łojko 1999].

Na podstawie szczegółowych badań i obserwacji na oczyszczalni ścieków – patrz tabela 4 – wyciągnięto wnioski, że osadniki wstępne stanowią ważną i niezbędną część procesu biologicznego usuwania związków biogenych. Chronią one biomasę przed wymywaniem bakterii usuwających fosfor i umożliwiają wstępną fermentację osadu w celu intensyfikacji usuwania fosforu [Oleszkiewicz, Barnard 1997].

W badaniach własnych uzyskano lotne kwasy tłuszczowe ze ścieków surowych [Malej, Boguski 1999, 2000].

Wyniki przedstawiono w tabelach 5, 6, 7 i 8. Sekwencyjne komory cyrkulacyjne z dwustopniowym fermenterem, przeznaczone do produkcji lotnych kwasów tłuszczowych obrazuje rys. 2. [Malej, Boguski 1999].

Na możliwość prowadzenia fermentacji całości ścieków wraz osadem kierowanym do strefy beztlenowej, zwracano już wcześniej uwagę [Oleszkiewicz, Barnard 1999].

Badając wpływ wstępnego chemicznego strącania fosforu solami żelaza na biologiczne oczyszczanie ścieków stwierdzono, że [Rybicki, Kurbiel 1996]:

- proces wstępnego strącania solami żelaza powoduje obniżenie stężenia łatworozkładalnych związków węgla w ściekach,
- proces wstępnego strącania powoduje niekorzystne zmniejszenie proporcji ChZT/N, co w przypadku ścieków kierowanych do reaktora wielofazowego może pociągnąć za sobą konieczność wzbogacania ścieków – dodawanie łatworozkładalnych związków węgla, który jest niezbędny dla procesu biologicznej defosfatacji i denitryfikacji.

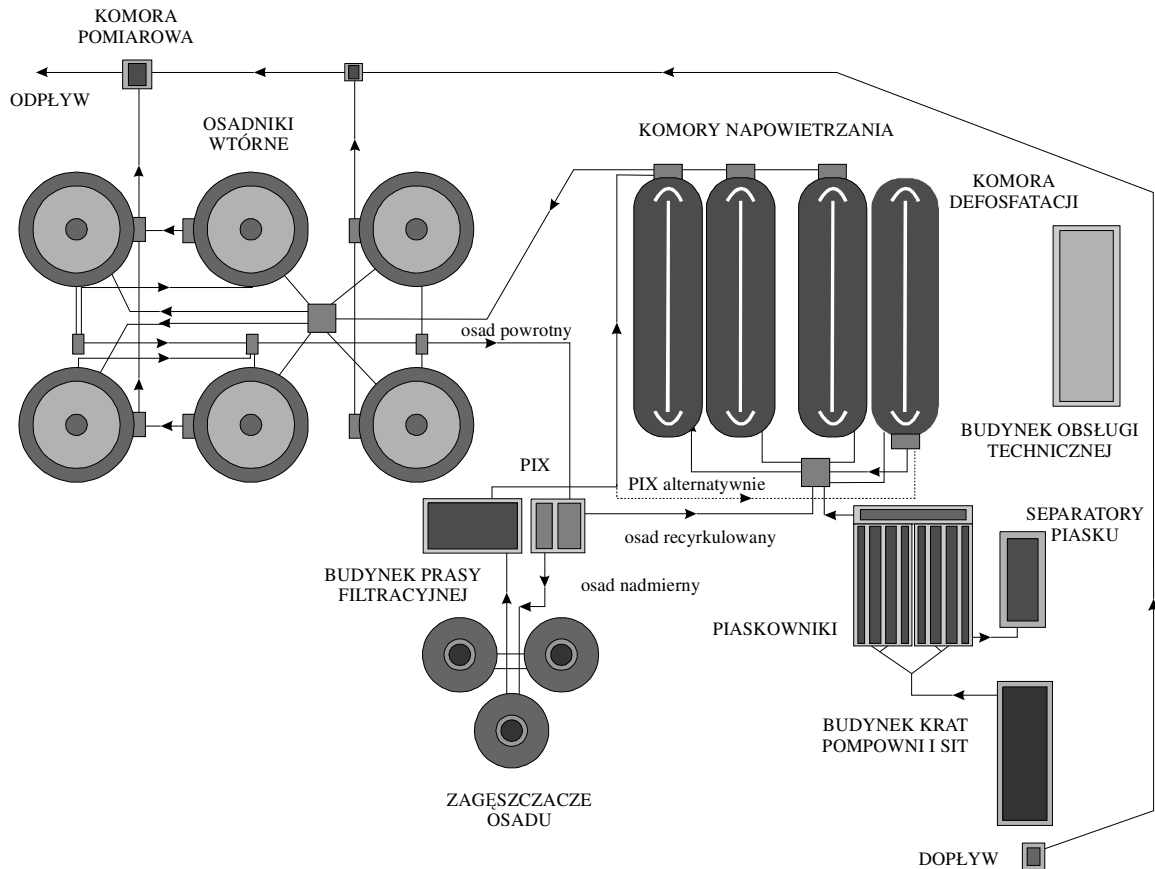
Przedstawia się pogląd, że stosowanie strącania chemicznego może być realizowane w sposób ograniczony w czasie, lub jako strategia optymalizująca pracę układu oczyszczania przy jego etapowej rozbudowie, okresach awarii i remontów, okresowego załamania lub obniżenia efektywności defosfatacji biologicznej [Rybicki, Kurbiel 1996].

**Tabela 4.** Charakterystyka biomasy z oczyszczalni Holten Feld z biologicznym usuwaniem związków biogenych zasilanej ściekami surowymi i sklarowanymi (van Loosdrecht i innych, 1997) [Oleszkiewicz, Barnard 1997]

**Table 4.** Characteristics of biomass from Holten Feld sewage treatment plant with biological removal of biogenic compounds fed with raw and clarified sewage (van Loosdrecht et al., 1997) [Oleszkiewicz, Barnard 1997]

Charakterystyka biomasy	Jednostki	Ze wstępną sedymentacją	Bez wstępnej sedymentacji
Maksymalne uwolnienie fosforu w warunkach beztlenowych	mg P/g s.m.o.	30	14
Maksymalna szybkość uwalniania fosforu w warunkach beztlenowych	mg P/g s.m.o.·h	19	9
Szacunkowa wielkość frakcji bakterii usuwających fosfor	%	40	15
Szybkość poboru fosforu w warunkach tlenowych	mg P/g s.m.o.·h	13,2	5,4
Szybkość poboru fosforu w warunkach niedotlenienia	mg P/g s.m.o.·h	5,9	2,3
Szybkość denitryfikacji endogennej (bakterie usuwające fosfor)	mg NO <sub>3</sub> -N/g s.m.o.·h	3÷3,4	1,3
Zwykła szybkość denitryfikacji	mg NO <sub>3</sub> -N/g s.m.o.·h	3,2	6,2÷7
Szybkość nityfikacji	mg NH <sub>4</sub> -N/g s.m.o.·h	nie mierzono	3÷4





**Rys. 1.** Oczyszczalnia ścieków „Łącza” w Łężyca; Centralna Oczyszczalnia Ścieków dla Zielonej Góry [Łojko 1999]  
**Fig. 1.** „Łącza” sewage treatment plant in Łężyca; Central Sewage Treatment Plant for Zielona Góra [Łojko 1999]



**Tabela 5.** Zawartość lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) w ściekach z zawiesinami i bez zawiesin, wiek osadu (WO) 5 dni, temperatura 8°C, stosunek LKT do fosforu (P) 10:1 [Malej, Boguski, Gorbatowska-Konon 2000]

**Table 5.** Content of volatile fatty acids (VFA) in sewage with suspension and without suspension, sludge age 5 days, temperature 8°C, VFA to phosphorus ratio 10:1 [Malej, Boguski, Gorbatowska-Konon 2000]

	Data	Temperatura [°C]	Pot Redox [mV]	Zaw. LKT [mg/l]	Stosunek LKT:P
Ścieki bez zawiesin	15.11.99	16,6	-316	75	7,5
	16.11.99	8,5	-290	84	8,4
	17.11.99	7,7	-289	85,5	5,85
	18.11.99	9,5	-289	54	5,4
	19.11.99	8,3	-301	52,4	5,24
Ścieki z zawiesinami	15.11.99	16,5	-295	114	11,4
	16.11.99	8,4	-278	90	9
	17.11.99	7,4	-278	60	6
	18.11.99	9,4	-291	58,5	5,85
	19.11.99	8,1	-297	60	6

**Tabela 6.** Zawartość lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) w ściekach z zawiesinami i bez zawiesin, wiek osadu (WO) 5 dni, temperatura 20°C, stosunek LKT do fosforu (P) 10:1 [Malej, Boguski, Gorbatowska-Konon 2000]

**Table 6.** Content of volatile fatty acids (VFA) in sewage with suspension and without suspension, sludge age 5 days, temperature 20°C, VFA to phosphorus ratio 10:1 [Malej, Boguski, Gorbatowska-Konon 2000]

	Data	Temperatura [°C]	Pot Redox [mV]	Zaw. LKT [mg/l]	Stosunek LKT:P
Ścieki bez zawiesin	22.11.99	14,1	-71,4	19,5	1,95
	23.11.99	19,7	-196,5	90	9
	24.11.99	19,9	-272	15	1,5
	25.11.99	21,4	-310	9	0,9
	26.11.99	22,4	-305	30	3
Ścieki z zawiesinami	22.11.99	14,3	-66	18	1,8
	23.11.99	19,3	-271	78	7,8
	24.11.99	19,9	-299	24	2,4
	25.11.99	21,5	-345	30	3
	26.11.99	22,3	-321	28,5	2,85



**Tabela 7.** Zawartość lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) w ściekach z zawiesinami i bez zawiesin, wiek osadu (WO) 5 dni, temperatura 30°C, stosunek LKT do fosforu (P) 10:1 [Malej, Boguski, Gorbatowska-Konon 2000]

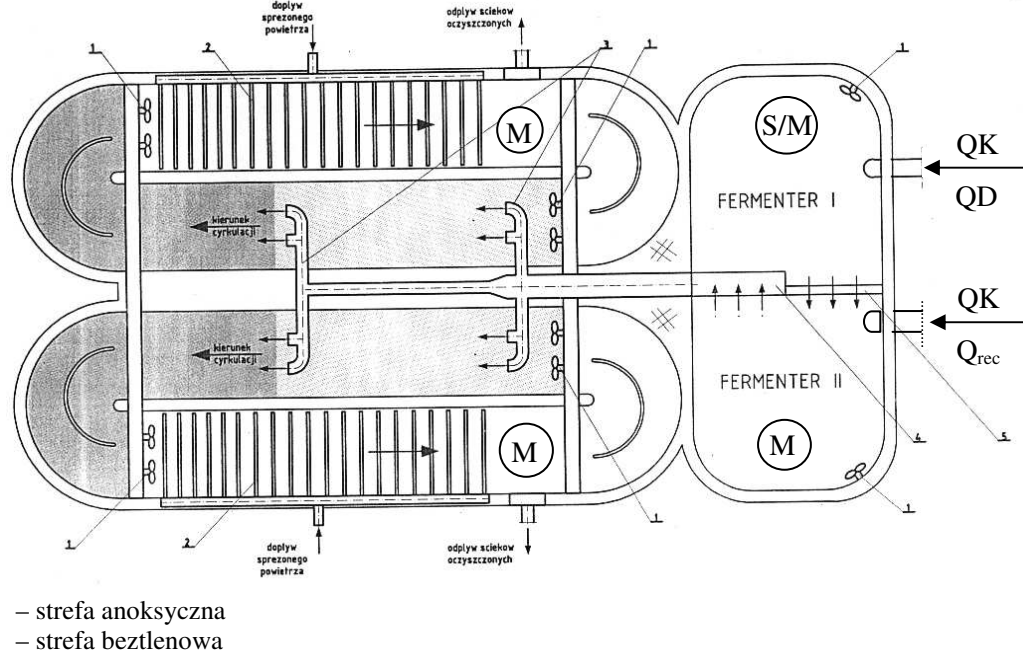
**Table 7.** Content of volatile fatty acids (VFA) in sewage with suspension and without suspension, sludge age 5 days, temperature 30°C, VFA to phosphorus ratio 10:1 [Malej, Boguski, Gorbatowska-Konon 2000]

	Data	Temperatura [°C]	Pot Redox [mV]	Zaw. LKT [mg/l]	Stosunek LKT:P
Ścieki bez zawiesin	29.11.99	16,5	-151	37,5	3,75
	30.11.99	29,5	-250	15	1,5
	01.12.99	30,1	-271	7,5	0,75
	02.12.99	30,5	-101,4	10,5	1,05
	03.12.99	30,4	-56,3	9	0,9
Ścieki z zawiesinami	29.11.99	16,7	-169,3	18	1,8
	30.11.99	28	-318	18	1,8
	01.12.99	30	-341	15	1,5
	02.12.99	30,5	-332	12	1,2
	03.12.99	30,5	-180,6	13,5	1,35

**Tabela 8.** Zawartość lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) w ściekach surowych, wiek osadu (WO) 14 dni, temperatura 20°C, stosunek LKT do fosforu (P) 10:1 [Malej, Boguski, Gorbatowska-Konon 2000]

**Table 8.** Content of volatile fatty acids (VFA) in sewage with suspension and without suspension, sludge age 14 days, temperature 20°C, VFA to phosphorus ratio 10:1 [Malej, Boguski, Gorbatowska-Konon 2000]

	Data	Temperatura [°C]	Pot Redox [mV]	Zaw. LKT [mg/l]	Stosunek LKT:P
Ścieki surowe	10.01.00	14,6	-63	33	3,3
	11.01.00	21,8	-142	22,5	3,25
	12.01.00	21,3	-178	21	2,1
	13.01.00	22,3	-185	15	1,5
	14.01.00	21,3	-197	15	1,5
	15.01.00	21,9	-337	37,5	3,75
	16.01.00	21,4	-297	36	3,6
	17.01.00	15,5	-213	33	3,3
	18.01.00	21,2	-223	-	-
	19.01.00	20,9	-217	33	3,3
	20.01.00	22,3	-17,5	15	1,5
	21.01.00	21,8	-47,1	-	-
	22.01.00	21,5	-278	27	2,7
	10.01.00	20,5	-305	-	-



**Rys. 2.** Sekwencyjne komory cyrkulacyjne z trójfazowym osadem czynnym [Malej, Boguski 1999]; 1 – mieszadła śmigłowe, 2 – ruszt napowietrzający, 3 – rura doprowadzająca ścieki do komór cyrkulacyjnych, 4 – koryto zbiorcze, 5 – przelew płaski,  $Q_{rec}$  – osad recykulowany, QK – ściek z kolektora, QD – ścieki dowożone, S/M – układ sprzężony, M – miernik potencjału redox, S – strumienica [Malej, Boguski 1999]

**Fig 2.** Sequential circulation chambers with triphase activated sludge [Malej, Boguski 1999]; 1 – propeller agitators, 2 – aeration grate, 3 – pipes supplying sewage to circulation chambers, 4 – collective flume, 5 – flat overflow,  $Q_{rec}$  – recirculated sludge, QK – sewage from collector, QD – brought sewage, S/M – coupled system, M – redox potential meter, S – jet pump [Malej, Boguski 1999]

W literaturze panuje też pogląd, że osadniki wstępne można pominąć, gdy [Bartoszewski, Kempa, Szpadt 1981, Cywiński, Gdula, Kempa, Kurbiel, Płoszański 1983]:

- zawiesiny mają postać koloidalną, na przykład w ściekach mleczarskich,
- stężenie zawiesin jest mniejsze od  $125 \text{ g/m}^3$ ,
- stosując systemy SBR,
- stosując rowy cyrkulacyjne dla małych jednostek osadniczych,
- stosując małe oczyszczalnie np. typu bioblok i inne.

Wymagane strefy ochrony sanitarnej, w przypadku tradycyjnych rozwiązań w technologii oczyszczalni, są problemem na terenach o intensywnym zurbanizowaniu. Nowe generacje wysokosprawnych oczyszczalni z zastosowaniem cyrkulacyjnych komór z osadem czynnym – nie mają osadników wstępnych lub nie mają wstępnych i wtórnych osadników, mają ograniczoną gospodarkę osadową. Oczyszczalnie te zlokalizowane są w bezpośrednim sąsiedztwie osiedli.

Kontrowersyjny problem stosowania lub nie stosowania osadników wstępnych i wstępnego strącania fosforu, rozstrzygać powinny wstępne badania składu osadu i badania technologiczne [Heidrich 1999]. Istotną jest późniejsza analiza ekonomiczna bowiem działań gospodarki osadowej (według klasycznych rozwiązań) może sięgać połowy kosztów inwestycyjnych przeznaczonych na całą oczyszczalnię.

Kontrowersyjny problem stosowania lub niestosowania osadników wstępnych i wstępnego strącania fosforu – rozstrzygają wymagania w stosunku do ścieków dopływających do biologicznej oczyszczalni. W odrębnym opracowaniu [Malej, Boguski 2000, Oleszkiewicz, Barnard 1997] przedstawiono takie wymagania.

## 2.2. Wymagania jakościowe dla ścieków dopływających do reaktorów z biochemicznym usuwaniem związków węgla, azotu i fosforu

### A. Kryterium decydujące o podatności ścieków na oczyszczanie biologiczne

Uwzględnia się tu zapotrzebowanie mikroorganizmów na niezbędne substraty dla prawidłowego rozwoju i przyrostu biomasy. Są to między innymi odpowiednie proporcje pomiędzy związkami węgla a związkami azotu i fosforu – uwzględniając ich stężenie w dopływie ścieków do reaktora:

- ChZT : BZT<sub>5</sub> ≤ 2,0,
- BZT<sub>5</sub> : N = 17 : 1,
- BZT<sub>5</sub> : P = 90 : 1,

### *B. Kryterium decydujące o efektywności procesu denitryfikacji i biochemicznej defosfatacji*

Dla prawidłowego przebiegu procesu defosfatacji podstawowym warunkiem jest dostępność łatwo przyswajalnych związków węgla w strefie beztlenowej jak i w strefie anoksycznej. Dotyczy to przede wszystkim lotnych kwasów tłuszczowych. Wartością kryterialną jest stosunek stężenia związków węgla (np. wyrażony jako  $BZT_5$ ) do stężeń związków azotu i fosforu:

- $BZT_5/P_{og} > 20$ ,
- $BZT_5/N_{og} > 4$ .

Przy oznaczaniu łatwo przyswajalnych związków węgla jako ChZT, wyrażony stosunek – jako wartość kryterialna wynosi:

- $ChZT/P_{og} = 35 \div 40$ , gdy wymagane jest stężenie fosforu ogólnego w odpływie poniżej  $1 \text{ mg P/dm}^3$ .

Przy mniejszej wartości ilorazu, np.:  $15 \div 25$ , stężenia fosforu ogólnego w odpływie jest na poziomie  $2 \div 5 \text{ mg P/dm}^3$ .

Łatwo przyswajalny węgiel organiczny charakteryzuje stosunek  $ChZT/BZT_5$  do 2,0.

### *C. Kryterium decydujące o możliwości przeprowadzenia efektywnego procesu nitryfikacji*

Wielkością kryterialną jest stosunek stężenia związków węgla (wyrażonych jako  $BZT_5$  lub ChZT) do stężenia azotu ogólnego:

- $ChZT/N_{og} \leq (4 \div 5) : 1$ ,
- $BZT_5/N_{og} < 2$ .

Dla procesu denitryfikacji wymagana jest dostępność łatwo przyswajalnych związków węgla – optymalnie jako lotne kwasy tłuszczowe.

W literaturze o charakterze aplikacyjnym stwierdza się, że wstępne chemiczne strącanie w osadniku wstępnym, powoduje usuwanie znacznej ilości zawiesiny ( $70 \div 80\%$ ) i  $BZT_5$  ( $50 \div 60\%$ ), tym samym pozbawia się ścieków dopływających do reaktora biologicznego – łatwo przyswajalnych związków węgla. Wstępne strącanie może wielokrotnie obniżyć prędkość denitryfikacji w osadzie czynnym [Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków 1997].

Dysponując jedynie osadem nadmiernym (brak w układzie osadnika wstępnego) i przyjmując tlenową stabilizację osadów nie stosuje się oczyszczania wód osadowych. Podczas obróbki (zagęszczanie, odwadnianie) osadu czyn-

nego do wód osadowych uwalnia się niewielka ilość zanieczyszczeń – co ilustrują rys. 5, 6.

W badaniach własnych stwierdzono, że kondycjonowanie osadu nadmiernego przy użyciu alkalizujących reagentów: CaO, bentonit, radykalnie zmniejsza zanieczyszczenie wód nadosadowych [Malej, Boguski 2000]. Alkalinizacja ogranicza recykling metali ciężkich na oczyszczalni ścieków. Alkalinizacja umiarkowana recyrkulatu jest korzystna dla procesu nityfikacji w reaktorach osadu czynnego.

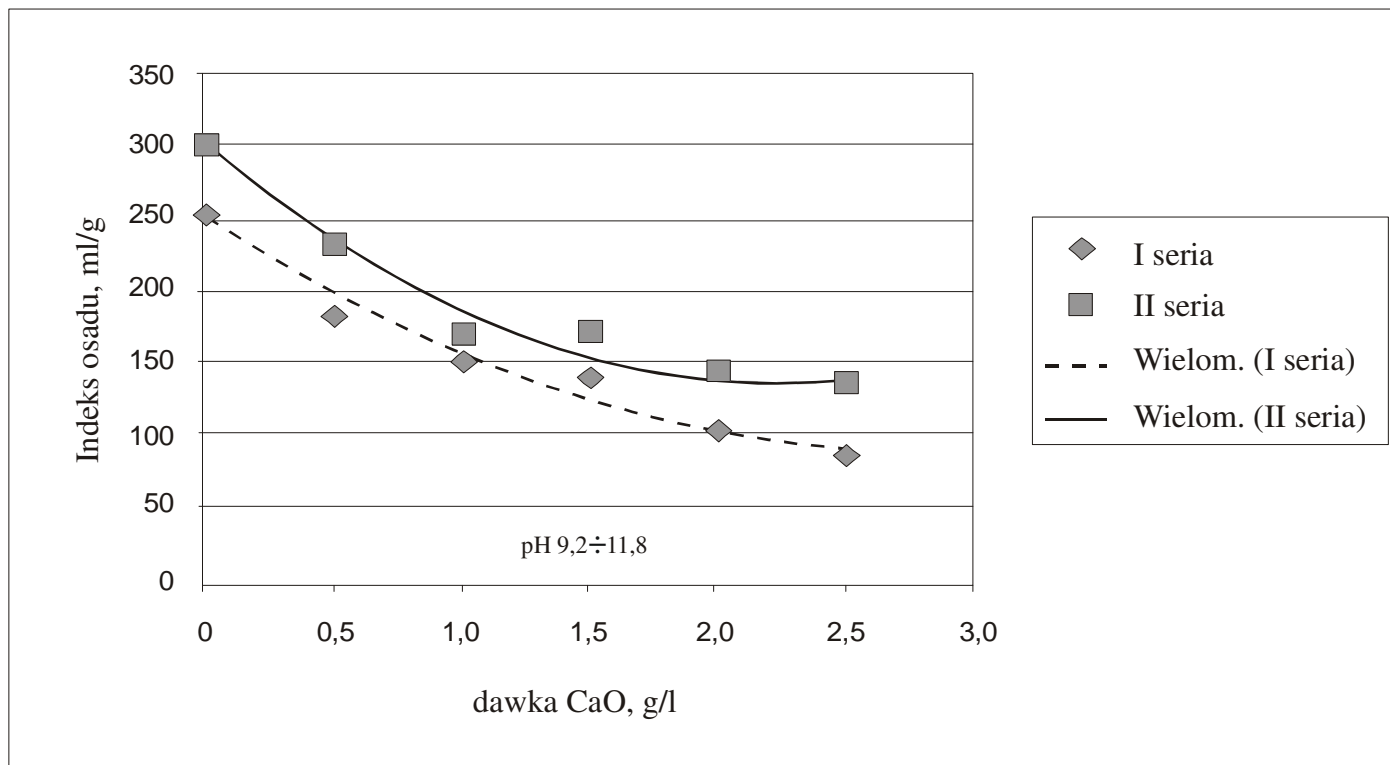
Alkalinizacja przy użyciu bentonitu + CaO spowodowała zmniejszenie się nadmiernej wartości indeksu osadowego – co obrazują rys. 3, 4 [Malej, Boguski 1999].

Wprowadzając dominujące procesy oksydacyjne w gospodarce osadowej (tlenowa stabilizacja) i dysponując jedynie osadem nadmiernym – uzyskuje się radykalnie odmienne oddziaływanie oczyszczalni ścieków na środowisko.

### **3. Zanieczyszczenia wód osadowych przy różnych rodzajach stabilizacji osadów**

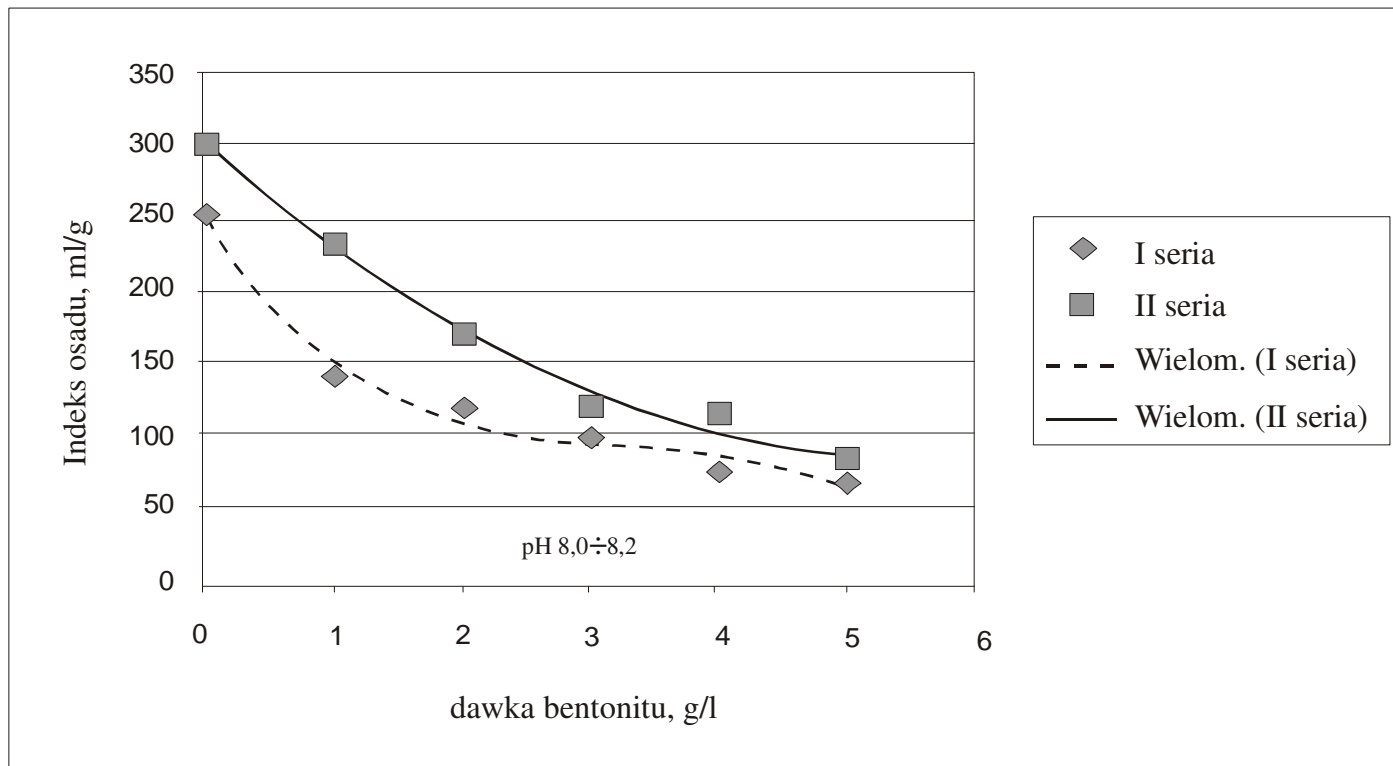
W przypadku stosowania osadników wstępnych najczęściej stosuje się stabilizację osadów mieszanych w warunkach beztlenowych z procesem fermentacji. W wyniku tego powstaje swoisty recykling różnych zanieczyszczeń a zwłaszcza związków biogenych oraz metali ciężkich [Boruszko, Margel, Wierzbicki 1995]. Na pięciu badanych oczyszczalniach gdzie stosowano fermentację osadów, stwierdzono wysoki procent ładunków zanieczyszczeń wprowadzonych z recyrkulowanymi wodami osadowymi, w stosunku do ładunku w ściekach surowych. Obrazuje to tabela 9.

Powiększanie się stężenia metali ciężkich od 4000 do 10 000 razy więcej aniżeli stężenie metali w ściekach dopływających do oczyszczalni najpewniej jest wynikiem takiego recyklingu. Stopień przechodzenia metali ciężkich z osadów do cieczy nadosadowej uwarunkowany jest potencjałem oksydoredukcyjnym i odczynem danego środowiska [Boruszko, Wierzbicki 1997]. Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych ma decydujące znaczenie przy ustalaniu ich sposobu zagospodarowania w tym np. przyrodniczego zagospodarowania [Biernacka, Pawłowska 1996, Biernacka, Pawłowska 1996, Piecuch 1998, Siuta, Wasiak 1991].



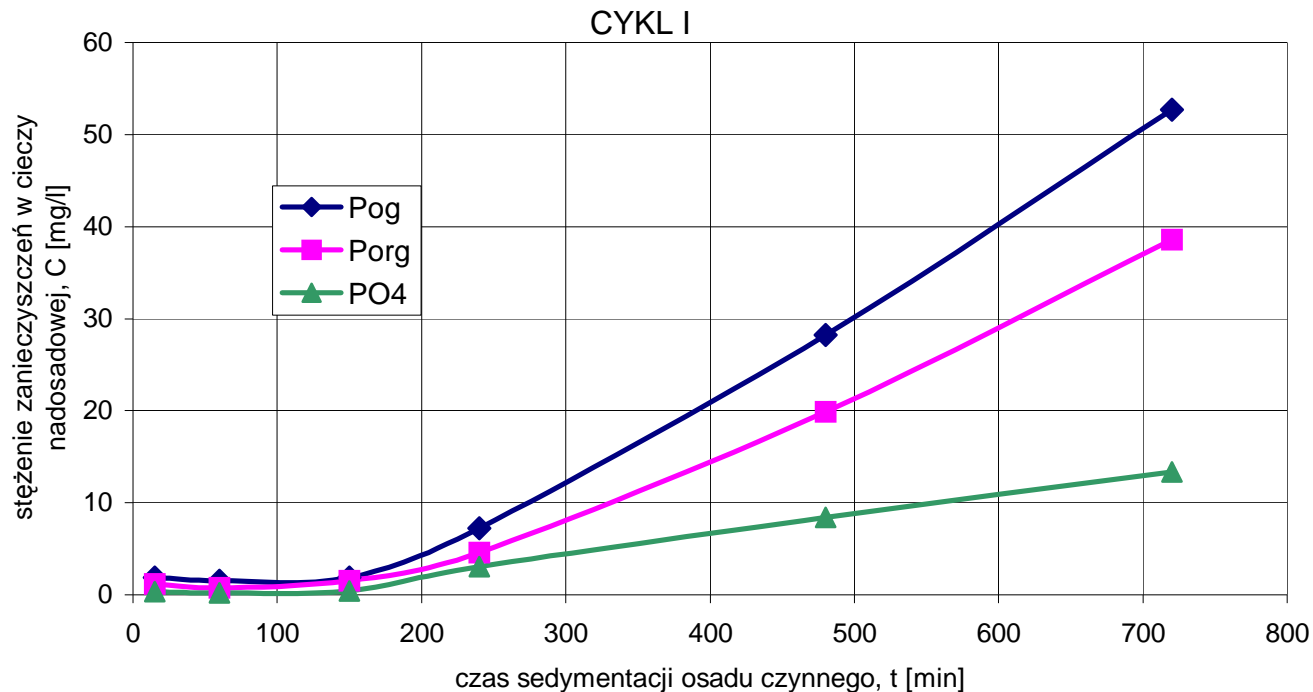
**Rys. 3.** Wpływ dawki CaO na wartość indeksu osadu [Boguski, Malej 1999]

**Fig. 3.** Influence of CaO dose on sludge index value [Boguski, Malej 1999]



**Rys. 4.** Wpływ dawki bentonitu na wartość indeksu osadu [Boguski, Malej 1999]

**Fig. 4.** Influence of bentonite dose on sludge index value [Boguski, Malej 1999]

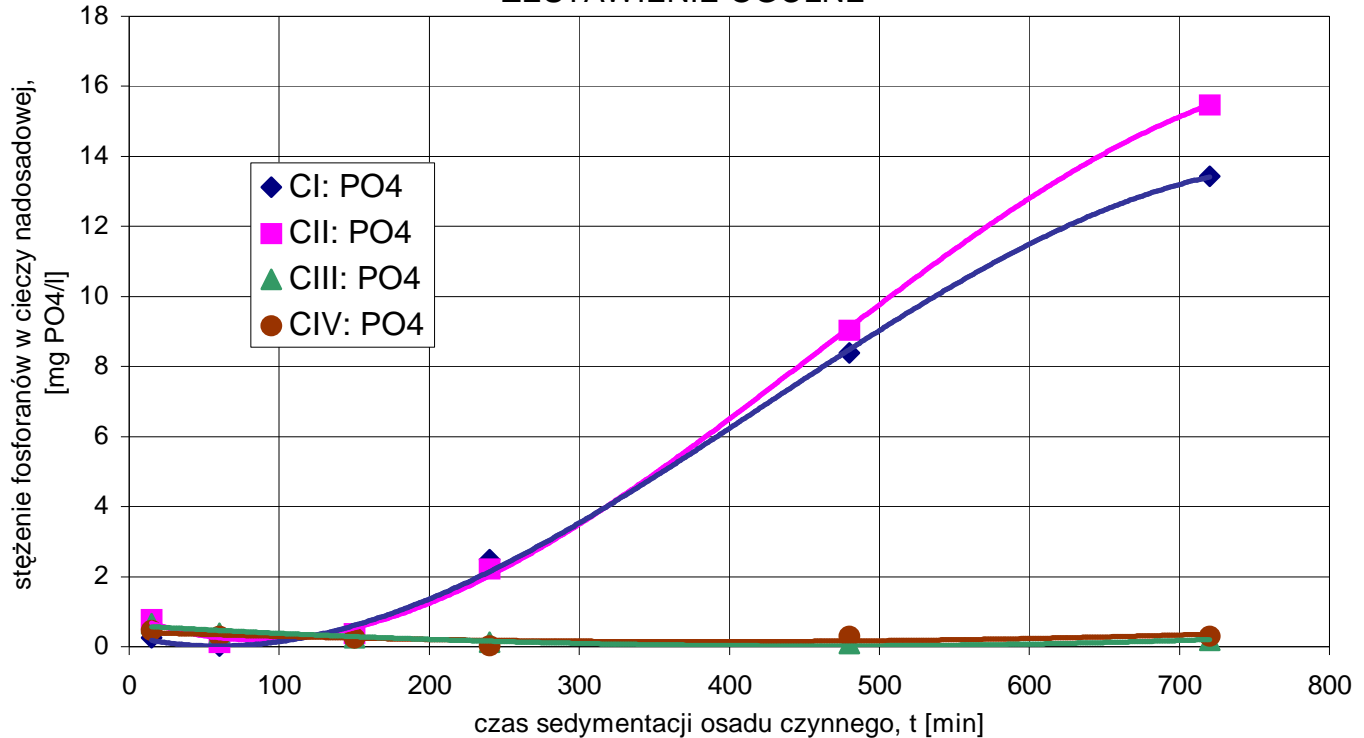


**Rys. 5.** Wpływ czasu sedymentacji osadu czynnego na stężenie fosforu w cieczy nadosadowej; ścieki pobrane z komory osadu czynnego [Malej, Boguski 2000]

**Fig. 5.** Influence of sedimentation time on phosphorus concentration in post sedimentation waters; sewage taken from activated sludge chamber [Malej, Boguski 2000]



## ZESTAWIENIE OGÓLNE



**Rys. 6.** Zestawienie ogólne stężenia fosforanów w cieczy nadosadowej w czasie sedimentacji osadu czynnego w poszczególnych cyklach [Malej, Boguski 2000]

**Fig. 6.** General breakdown of phosphates concentration in post sedimentation waters during sedimentation of activated sludge in individual cycles [Malej, Boguski 2000]

**Tabela 9.** Średnie szacunkowe ładunki zanieczyszczeń wprowadzane z recyrkulowanymi wodami osadowymi w oczyszczalniach ścieków [Boruszko, Wierzbiński 1997]

**Table 9.** Average estimated pollutants loads introduced with recirculated sedimentation waters in sewage treatment plant [Boruszko, Wierzbiński 1997]

Wskaźnik	Ładunki zanieczyszczeń wprowadzane z recyrkulowanymi wodami osadowymi w stosunku do ładunku wpływającego ze ściekami surowymi, [%]				
	Białystok	Ełk	Łomża	Suwałki	Olsztyn
BZT <sub>5</sub>	3,5	26,0	0,47	1,0	3,5
ChZT	6,5	31,0	4,8	2,4	1,0÷4,5
Azot ogólny Kjeldahla	9,7	43,3	5,8	19,6	4,1÷8,6
Azot amonowy	12,0	40,0	6,9	16,7	4,4÷10
Fosfor ogólny	4,8	28,6	6,8	15,8	4,0÷6,6
Fosforany	5,7	27,8	7,2	15,3	3,9÷7,8
Zawiesina ogólna	6,0	42,7	0,06	6,7	0,6÷4,1

Chemiczne strącanie metali zawartych w ściekach powoduje najczęściej przejście ich w postaci trudno rozpuszczalnych wodorotlenków.

Na strącanie metali z ich roztworu wpływa ponadto wiele czynników, jak np.: rodzaj neutralizującego reagenta, skład i stężenie substancji rozpuszczonych, szybkość mieszania i inne [Anielak 1998, Anielak 1990].

Powszechnie uważa się, że alkalizowanie osadów ściekowych, w znacznym procencie, powoduje unieruchomienie metali ciężkich [Biernacka, Pawłowska 1996, Biernacka, Pawłowska 1996, Cwojdzński 1999, Herman 1993, Siuta, Wasiaś 1991, Urbaniak, Mokrzycka 1996, Urbaniak 1994].

W czasie zagęszczania i odwadniania osadów następuje w różnym stopniu uwalnianie związków azotu i fosforu. Podczas fermentacji osadów, ciecz nadosadowa jest bardzo zanieczyszczona związkami biogennymi oraz substancjami organicznymi. Ciecz nadosadowa może zawierać od kilku do 30% ładunku zanieczyszczeń surowych ścieków [Bartoszewski 1995, Bartoszewski 1994].

Podczas sedymentacji osadu czynnego następuje uwalnianie się do cieczy nadosadowej stosunkowo niewielka ilość związków azotu i fosforu.

Wzrost stężenia biogenów następował po określonym czasie sedymentacji [Malej, Boguski 2000]:

$$t_1 = 735 \text{ minut, } S_e P_{og} = 55 \text{ mg P/dm}^3,$$

$$t_2 = 800 \text{ minut, } S_e N-NH_4 = 7 \text{ mg N/dm}^3,$$

$$t_3 = 735 \text{ minut, } S_e N-NO_2 = 0,42 \text{ mg N/dm}^3.$$

Informacja ta ma praktyczne znaczenie, bowiem określa ona bezpieczny czas zatrzymania osadu czynnego w czasie sedymentacji. Może to dotyczyć procesu zagęszczania osadu czynnego w zagęszczaczach grawitacyjnych lub komprymacji osadu czynnego w lejach osadowych – przy zbyt wydłużonym czasie zatrzymania w osadnikach wtórnych.

W badaniach własnych stwierdzono wielokrotnie wyższe stężenia związków biogenych w cieczy nadosadowej – podczas zagęszczania i odwadniania osadów po procesie fermentacji [Malej, Boguski 1999]:

- stężenie fosforu ogólnego =  $1120 \div 1160 \text{ mg P/dm}^3$ ,
- stężenie azotu ogólnego =  $2015 \div 2400 \text{ mg N/dm}^3$ ,  
w tym azotu amonowego =  $989 \div 1136 \text{ mg N/dm}^3$ .

Badania nad zawartością azotu w cieczy nadosadowej (pofermentacyjnej) – na pięciu oczyszczalniach ścieków w Anglii – wykazały, że stężenia azotu amonowego w cieczy pofermentacyjnej było w zakresie od 268 do  $1000 \text{ g N/m}^3$  [Boruszko 1998].

W opracowanym bilansie fosforu na miejskiej oczyszczalni stwierdzono, że 54% fosforu zatrzymywane jest w procesie oczyszczania ścieków a z tej ilości około 48% przedostawało się do cieczy nadosadowej w procesie fermentacji [Boruszko 1998]. Potwierdza się to w innych badaniach kontrolnych [Malej, Boguski 2000, Malej, Boguski 2000].

W czasie badań kontrolnych na miejskiej oczyszczalni ścieków o przepustowości,  $Q_{\text{śrd}} = 33000 \text{ m}^3/\text{d}$  stwierdzono, że odcieki z wirówki + wody nadosadowe z WKF<sub>Z</sub> zawracane do oczyszczalni (do dopływu) posiadały zmienne stężenia zanieczyszczeń [Malej, Boguski 2000]:

- ChZT =  $8000 \div 27914 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ ,
- BZT<sub>5</sub> =  $1350 \div 7600 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ ,
- zawiesina og. =  $10232 \div 19716 \text{ mg/dm}^3$ .

Wody te odprowadzano w godzinach zmniejszonego dopływu ścieków do oczyszczalni  $19^{30} \div 21^{30}$  i  $23^{00} \div 1^{30}$ , podając je wstępnemu napowietrzeniu w wydzielonej komorze, w czasie około 1 godziny. W wyniku doprowadzenia wód osadowych zmniejszyła się sprawność oczyszczalni z zakresu 90÷95% do 35÷60 obniżki zanieczyszczeń. Po osadniku wtórnym w odpływie nastąpił wzrost stężenia wskaźników zanieczyszczeń [Malej, Boguski 2000]:

- ChZT =  $300 \div 600 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ ,
- BZT<sub>5</sub> =  $80 \div 250 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ .

W czasie badań na pięciu oczyszczalniach (tabela 9) zaobserwowano w okresie spływu wód osadowych do ciągu technologicznego oczyszczalni ścieków częste zakłócenia pracy osadników wstępnych związane z wynoszeniem dużej ilości osadów na powierzchnię oraz zakłócenia w pracy komór osadu czynnego związane ze zmianą warunków tlenowych i gwałtownym przyrostem osadu czynnego [Boruszko, Margel, Wierzbicki 1995].

Różne oceny wpływu wód osadowych na pracę oczyszczalni ścieków mogą wynikać z różnych sposobów przeróbki osadów, stosowanych reagentów i urządzeń. Niepowtarzalność analizowanych obiektów wymaga każdorazowej indywidualnej oceny [Kempa, Bień 1995, Kempa 1995].

Na jakość wód pofermentacyjnych duży wpływ ma skład fizykochemiczny osadów skierowanych do fermentacji, jak i parametry prowadzenia samego procesu (obciążenie komór fermentacyjnych, temperatura procesu, przebieg procesów fermentacji kwasogennej i metanogennej). W tej ostatniej znaczna część substancji np.: niższych kwasów tłuszczowych, może przedostać się do cieczy nadosadowej i wpływać na wzrost ogólnego zanieczyszczenia tych wód. Stwierdzono, że 70% azotu ogólnego doprowadzonego z osadami surowymi do komory fermentacyjnej, przedostało się do cieczy nadosadowej jako azot amonowy. Na innej badanej oczyszczalni ścieków stwierdzono, że w ładunku azotu doprowadzonym do biologicznej części – wynoszącym 910 kg aż 370 kg pochodziło z azotu zawróconego z wodami osadowymi [Malej, Boguski 1999].

Podstawowym kryterium decydującym o wpływie wód osadowych na pracę oczyszczalni i warunkującym oczyszczanie tych wód, jest sprawdzenie czy zachowane są wymagania jakościowe dla ścieków dopływających do reaktora z biochemicznym usuwaniem związków węgla, azotu i fosforu [Kempa 1976].

## 4. Przykłady przeróbki osadów

4.1. Przykład zastosowania wapna hydratyzowanego do stabilizowania osadów ściekowych [Oleszczyk, Jaźwiński 1995, Oleszczyk, Rządcki 1996]

Miejska oczyszczalnia o przepustowości  $Q = 32\ 000\ \text{m}^3/\text{d}$  posiada osadniki wstępne i wtórne. W części biologicznej zastosowano osad czynny niskoobciążony trójfazowy: komora defosfatacji, komora denitryfikacji i komora nityfikacji. Na oczyszczalni powstają osady mieszane o objętości  $V_{OS} = 1\ 012\ \text{m}^3/\text{d}$ ,  $G_{OS} = 7\ 068\ \text{kg}/\text{d}$ , uwodnienie  $U_0 = 99,3\%$  (0,7 s.m.o.). Po zagęszczeniu i odwodnieniu na wirówce sedymentacyjnej uzyskano zmniejszoną objętość osadu,  $V_{OS} = 28 \div 24\ \text{m}^3/\text{d}$ ,  $G_{OS} = 7\ 068\ \text{m}^3/\text{d}$ , uwodnienie  $U = 75 \div 70\%$  (25÷30% s.m.o.). Odwodniony osad poddano stabilizacji przy użyciu wapna hydratyzowanego. Zabieg ten nie powoduje pasteryzacji lecz poprzez alkalizację osadu powstrzymu-

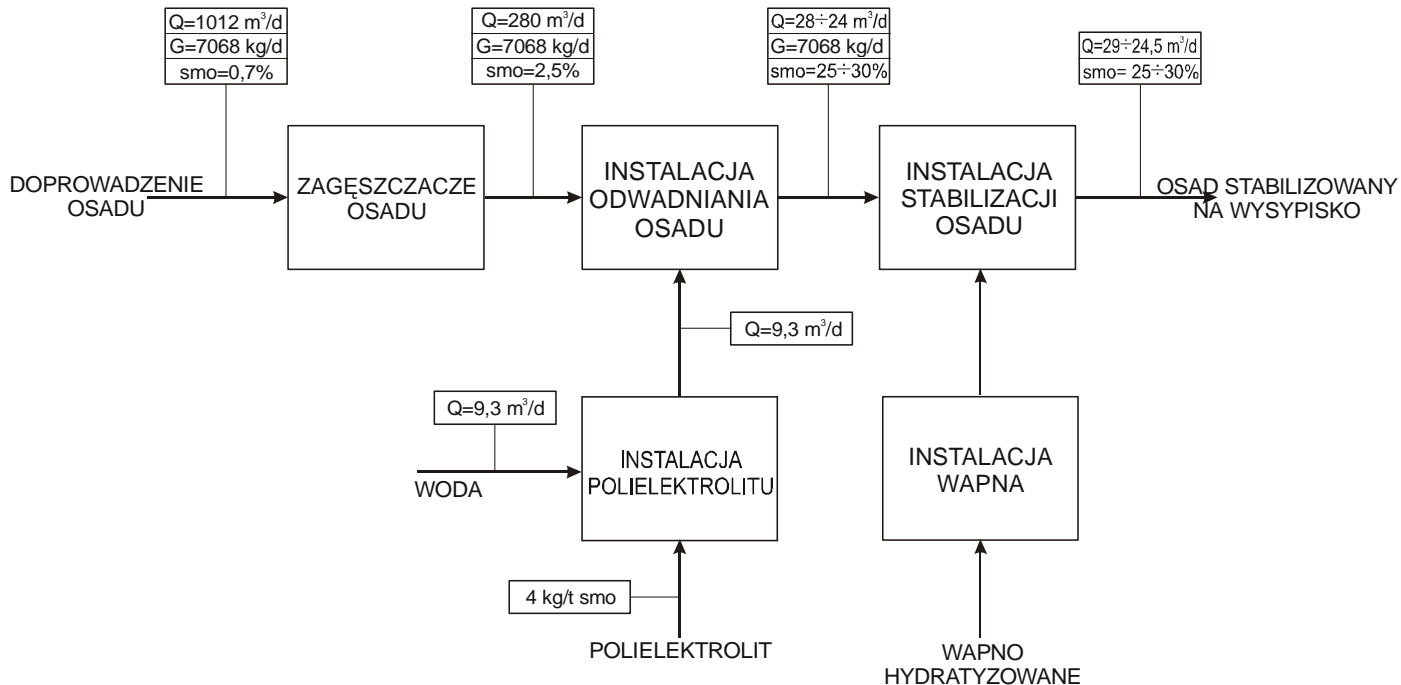
je procesy zagniwania do czasu przetransportowania osadu do spalarni lub do grupowej kompostowni. W obszarze zagospodarowani oczyszczalni dokonano rezerwacji terenu na ewentualną budowę komór fermentacyjnych. Schemat gospodarki osadowej przedstawiono na rys. 6.

#### 4.2. Przykład zastosowania wapna palonego do pasteryzacji osadów ściekowych [Oleszczyk, Jaźwiński 1995, Oleszczyk, Rządcki 1996]

Miejska oczyszczalnia ścieków o przepustowości  $Q = 8\,250\text{ m}^3/\text{d}$ , nie posiada osadnika wstępnego. W części biologicznej zastosowano osad czynny niskoobciążony. Usuwanie azotu odbywa się w dwufazowym układzie komór: anoksydacyjnej (denitryfikacja) i tlenowej (nitryfikacja). Usuwanie fosforu odbywa się poprzez chemiczne strącanie (symultaniczne) przy użyciu reagenta PIX. Na przedstawionym schemacie gospodarki osadowej (rys. 7) odwodniony osad o objętości  $Q = 9,5 \div 7,9\text{ m}^3/\text{d}$  i zawartości suchej masy  $25 \div 30\%$  – poddawany jest procesowi pasteryzacji przy użyciu wapna palonego. Według projektu autorskiego [Oleszczyk, Jaźwiński 1995, Oleszczyk, Rządcki 1996] ostateczna ilość osadu nieznacznie się zwiększyła do  $Q = 9,8 \div 8,2\text{ m}^3/\text{d}$ . W stosunku do początkowej – niezagęszczonej – ilości osadu nadmiernego  $Q = 340\text{ m}^3/\text{d}$  i  $0,7\%$  s.m. – przedstawiono typową obniżkę ilości osadów w wyniku poszczególnych operacji: zagęszczania i odwadniania.

### 5. Wnioski

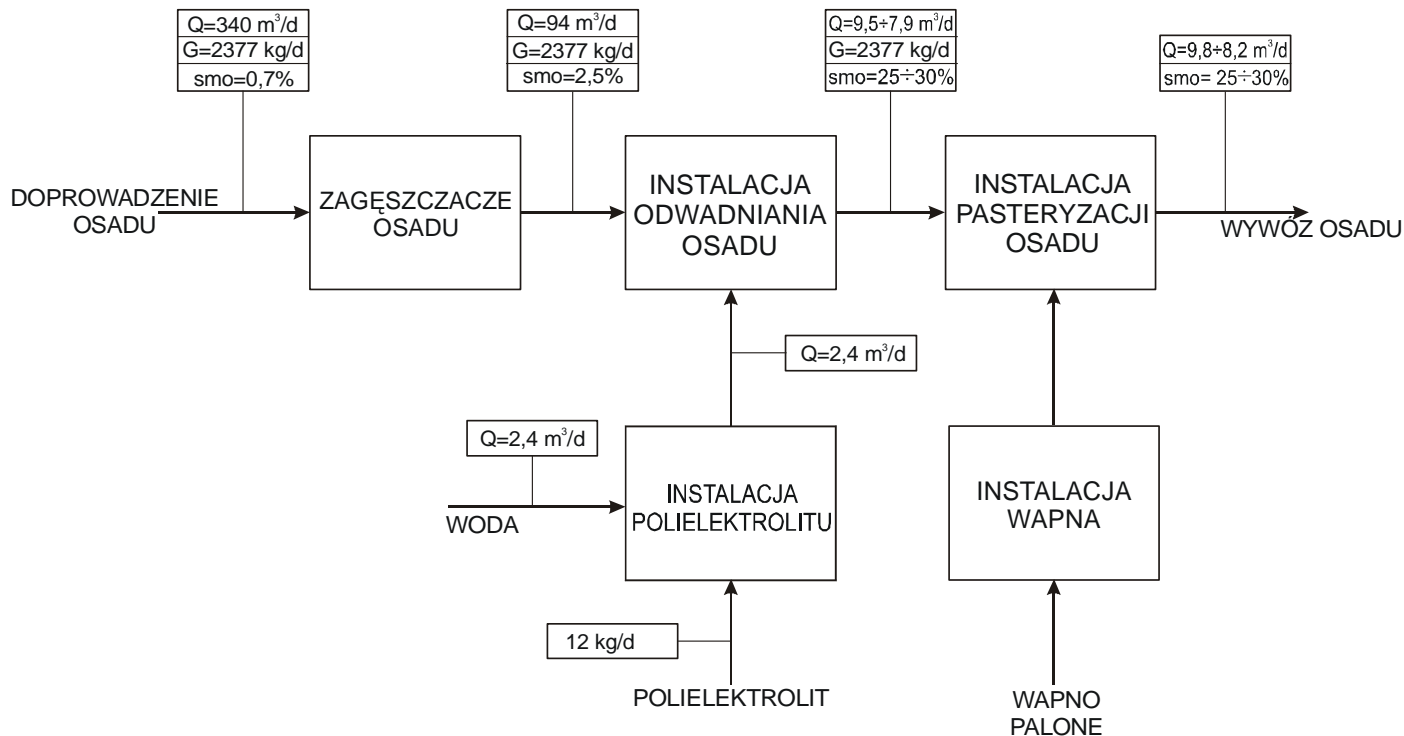
1. Zastosowanie osadnika wstępnego i wstępnego chemicznego strącania fosforu – w układzie technologicznym oczyszczalni ścieków – musi spełniać określone warunki:
  - wykonanie poprzedzających badań fizyczno-chemicznych ścieków oraz testów technologicznych,
  - sprawdzenie czy zachowane są podstawowe wymagania jakościowe dla ścieków dopływających do reaktorów z biochemicznym usuwaniem związków węgla, azotu i fosforu.
2. W przypadku braku osadnika wstępnego – w układzie technologicznym oczyszczalni – wytwarzanie lotnych kwasów tłuszczowych można dokonywać w fermentach, używając samych ścieków.
3. Zastosowanie osadnika wstępnego ma istotny wpływ na gospodarkę osadową na danej oczyszczalni ścieków. Osady wstępne są silnie zainfekowane mikroorganizmami chorobotwórczymi. Osady te szybko zagniwają wydzielając odory uciążliwe dla środowiska.



**Rys. 6.** Gospodarka osadowa w oczyszczalni ścieków o przepustowości  $Q = 32\ 000\ \text{m}^3/\text{d}$  [Oleszczyk, Jaźwiński 1995, Oleszczyk, Rządcki 1996]

**Fig. 6.** Sludge management in sewage treatment plant with flow capacity  $Q = 32\ 000\ \text{m}^3/\text{d}$  [Oleszczyk, Jaźwiński 1995, Oleszczyk, Rządcki 1996]





**Rys. 7.** Gospodarka osadowa w oczyszczalni ścieków o przepustowości  $Q = 8\,250 \text{ m}^3/\text{d}$  [Oleszczyk, Jaźwiński 1995, Oleszczyk, Rządzki 1996]

**Fig. 7.** Sludge management in sewage treatment plant with flow capacity  $Q = 8\,250 \text{ m}^3/\text{d}$  [Oleszczyk, Jaźwiński 1995, Oleszczyk, Rządzki 1996]





4. W procesach obróbki mieszanych osadów najczęściej stosowane są procesy fermentacji. Wody osadowe zawierają wysokie stężenia zanieczyszczeń a zwłaszcza biogenów i dlatego muszą one być oczyszczone, przed ponownym skierowaniem do oczyszczalni.
5. Przy braku osadnika wstępnego, powstające osady w osadnikach wtórnych poddawane są obróbce, z reguły, z udziałem procesów oksydacyjnych. Ogranicza to zasięg strat ochrony sanitarnej. Oczyszczalnie takie mogą być lokalizowane w pobliżu osiedli miejskich.

## Literatura

**Anielak A. M. 1998:** Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków. PWN - Warszawa, 2000.

**Anielak A.M. 1990:** Oczyszczanie ścieków potrawiennych. Gaz, Woda i Technika Sanitarna Nr 4/1990.

**Bartoszewski K. 1993:** Bilansowanie mas osadów w oczyszczalniach ścieków. Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna. Częstochowa.

**Bartoszewski K. 1994:** Technologia oczyszczania ścieków i przeróbki osadów stosowana w warunkach krajowych. Ochrona Środowiska Nr 3.

**Bartoszewski K. 1995:** Kontrola przebiegu procesu fermentacji osadów w komorach fermentacyjnych. Konferencja międzynarodowa pt.: „Problemy gospodarki osadowej w oczyszczalniach ścieków. Częstochowa.

**Bartoszewski K. 1995:** Ocena efektywności mechanicznego zagęszczania i mechanicznego odwadniania osadów. Konferencja międzynarodowa pt.: „Problemy gospodarki osadowej w oczyszczalniach ścieków. Częstochowa.

**Bartoszewski K., Kempa E., Szpadt R. 1981:** Systemy oczyszczania ścieków. Politechnika Wroclawska, Wrocław.

**Biernacka I., Pawłowska L. 1994:** Zagospodarowanie i wykorzystanie osadów z miejskich oczyszczalni ścieków. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa.

**Bernacka I., Pawłowska L. 1996:** Przeróbka i zagospodarowanie osadów z miejskich oczyszczalni ścieków – ocena sposobów oraz kierunków rozwiązań. PZITS. Poznań.

**Boguski A., Malej J. 1999:** Zmiana wartości indeksu osadowego w warunkach zastosowania wybranych reagentów. X Międzynarodowa Konferencja N-T pt. Problemy gospodarki wodno-ściekowej w regionach rolnicz-przemysłowych. Augustów.

**Boruszko D. 1998:** Znaczące parametry charakterystyczne dla wod osadowych z oczyszczalni ścieków miejskich. Symposium Szkoleniowo-Naukowe. Szkoła Jakości Wody. Koszalin – Ustronie Morskie.

**Boruszko D. Wierzbicki T. 1997:** Charakterystyka wód nadosadowych powstających na oczyszczalniach ścieków oraz ich wpływ na pracę oczyszczalni i środowisko. Konferencja N-T, Częstochowa.

- Boruszko D., Margel L., Wierzbicki T.L. 1995:** Wpływ wybranych jonów metali ciężkich na proces fermentacji statycznej osadów ściekowych. Konferencja międzynarodowa pt.: „Problemy gospodarki osadowej w oczyszczalniach ścieków. Częstochowa.
- Cwojdzński i inni 1999:** Technologia otrzymywania i własności agrotechniczne nawozu otrzymanego na bazie osadów ściekowych. Zeszyty Naukowe Politechniki Koszalińskiej Nr 15.
- Cywiński B., Gdula S., Kempa E., Kurbiel I., Płoszański H. 1983:** Oczyszczanie ścieków. Oczyszczanie mechaniczne i chemiczne. Arkady, Warszawa.
- Heidrich Z. 1999:** Skutki zastosowania wstępnego chemicznego strącania w oczyszczalni ścieków „Czajka” (Warszawa). Konferencja N-T pt.: „Rok 2000 na oczyszczalniach ścieków”. Szczecin – Mielno.
- Herman I. 1993:** Wstępne zasady techniczno-organizacyjne zagospodarowania osadów ściekowych w środowisku przyrodniczym. Ekologia i Technika Nr 1.
- Kempa E. 1968:** Procesy całkowitego unieszkodliwiania osadów ściekowych z małych jednostek osadniczych. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2/1968.
- Kempa E. 1976:** Systematyka osadów ściekowych. Monografia 35, 12. Politechnika Wrocławska. Wrocław.
- Kempa E. 1985:** Osady ściekowe i odpady stałe w środowisku. Seminarium PZiTS i Uniwersytet w Stuttgarcie. Poznań.
- Kempa E. 1995:** Modelowy osad ściekowy – teoretyczne uwarunkowania a techniczna realność. I Międzynarodowa Konferencja N-T „Problemy gospodarki osadowej w oczyszczalni ścieków”. Częstochowa.
- Kempa E. 1996:** Osady ściekowe – odpad czy produkt oczyszczania ścieków. Konferencja N-T „Wykorzystanie osadów ściekowych – techniczne i prawne uwarunkowania”. Częstochowa.
- Kempa E., Bień J. 1995:** Problemy przeróbki osadów ściekowych. I Międzynarodowa Konferencja N-T „Problemy gospodarki osadowej w oczyszczalni ścieków”. Częstochowa.
- Koblak-Kalińska E. 1996:** Wykorzystanie osadów ściekowych w świetle przepisów prawa. Konferencja Politechniki Częstochowskiej „Wykorzystanie osadów ściekowych – techniczne i prawne uwarunkowania”, Częstochowa.
- Korytkowski I. 1996:** Regulacje Unii Europejskiej dotyczące osadów ściekowych i przewidywane formy ich realizacji. Konferencja Politechniki Częstochowskiej „Wykorzystanie osadów ściekowych – techniczne i prawne uwarunkowania”, Częstochowa.
- Łojko I. 1999:** Sole  $Fe^{3+}$  w oczyszczalni Łącza – oczyszczalnia ścieków dla Zielonej Góry. Konferencja N-T pt.: „Rok 2000 na oczyszczalniach ścieków”. Szczecin – Mielno.
- Malej J., Boguski A. 1999:** Sekwencyjne komory cyrkulacyjne z dwustopniowym fermenterem przeznaczonym do generowania lotnych kwasów tłuszczowych. Zastrzeżenie patentowe. Politechnika Koszalińska.
- Malej J., Boguski A. 1999:** Zanieczyszczanie wód osadowych z beztlenowej przeróbki osadów. Sprawozdanie z tematu badawczego (maszynopis).
- Malej J., Boguski A. 1999:** Związki biogenne w odciekach i wodach nadosadowych na miejskiej oczyszczalni w Koszalinie. Politechnika Koszalińska (maszynopis).

- Malej J., Boguski A. 2000:** Podstawy projektowania komór osadu czynnego i osadników wtórnych. Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej.
- Malej J., Boguski A. 2000:** Uwalnianie związków azotu i fosforu w czasie zagęszczania osadu czynnego. Sprawozdanie z tematu badawczego (maszynopis).
- Malej J., Boguski A. 2000:** Zmniejszenie ładunku zanieczyszczeń w cieczy nadosadowej w procesie zagęszczania osadu czynnego. W druku – Rocznik Ochrony Środowiska t. 2.
- Malej J., Boguski A., Gorbatowska-Konon S. 2000:** Otrzymywanie LKT ze ścieków surowych. Sprawozdanie z tematu badawczego. Politechnika Koszalińska, praca dyplomowa (maszynopis).
- Oleszczyk A., Jaźwiński Z. 1995:** Gospodarka osadowa w oczyszczalniach ścieków. Międzynarodowa Konferencja N-T „Problemy gospodarki osadowej w oczyszczalni ścieków”. Częstochowa.
- Oleszczyk A., Rządcki G. 1996:** Charakterystyka ilościowo-jakościowa osadów podstawą wyboru sposobu ich wykorzystania. Konferencja N-T „Wykorzystanie osadów ściekowych – techniczne i prawne uwarunkowania”. Częstochowa.
- Oleszkiewicz J.A., Barnard I.L. 1997:** Fermentacja kwaśna osadu wstępnego dla intensyfikacji biologicznego usuwania fosforu. Międzynarodowa Konferencja N-T pt.: „Usuwanie związków biogenych ze ścieków”. LEM Projekt s.c. Kraków.
- Piecuch T. 1998:** Termiczna utylizacja odpadów. Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej. Poradnik 1996 – Kanalizacja miast i oczyszczanie ścieków. Imhoff K. R. Projprzem Bydgoszcz.
- Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków 1997. PZiTS, Poznań.
- Rozporządzenie M. Och. Śr., Zas. Nat. i Leś. z dn. 11.08.1999r.
- Rybicki S.M., Kurbiel I. 1996:** Wpływ wstępnego chemicznego strącania fosforu na biologiczne oczyszczanie ścieków. Materiały szkoleniowe, LEM PROJEKT s.c. Kraków.
- Siuta J., Wasiak G. 1991:** Zasady gospodarki odpadami bytowymi w środowisku przyrodniczym. IOŚ, Warszawa.
- Spadt R. 1993:** Zagospodarowanie i unieszkodliwianie osadów z małych oczyszczalni ścieków. I Krajowa Konferencja Szkoleniowa pt.: „Gospodarka ściekami i odpadami w gminach”. Poznań.
- Urbaniak M. 1994:** Postępowanie z odpadami w państwach Unii Europejskiej – Organizacja i Technologia. Konferencja N-T „Techniczne, prawne i finansowe aspekty ochrony środowiska”. Kazimierz Dolny.
- Urbaniak M., Mokrzycka B. 1996:** Badania nad kompostowaniem osadów ściekowych jako element gospodarki osadowej dużej oczyszczalni. Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej nr 756/1996.
- Ustawa o odpadach [DZ. Ust. Nr 95 poz. 592, 1997r] + Ustawa o odpadach z 03.2000r.
- Zielewicz-Madej E., Fukas-Płonka Ł. 1998:** Kryterium wyboru sposobu przeróbki osadów ściekowych. Konferencja Szkoleniowa pt.: „Przeróbka i zagospodarowanie osadów dla małych i średnich oczyszczalni ścieków”. Gdańska Fundacja Wody. Gdańsk.

## Selected Problems of Sewage Sludge Processing

### Abstract

This paper discusses issue of indexing sludge amount of sludge taking into consideration more important processes used in the sewage treatment plant. This paper also discusses controversial problem of primary settling tanks and primary precipitation application giving decisive conditions for realisation of removal processes of carbon, nitrogen and phosphorus. Results of own research on possibility of generation of volatile fatty acids from raw sewage are given, showing by the way technological system of sequential circulation chambers with triphase activated sludge. This system includes fermenters for generation of volatile fatty acids from raw sewage with participation of sewage brought by sewage removal rolling stock. The paper also shows problem of sedimentation waters pollution by different kinds of sludge stabilisation, giving results of own research concerning movement of pollutants to sedimentation waters during thickening and dewatering of sludge.

Following conclusions are drawn from considerations presented in the paper:

1. Usage of preliminary settling tank and preliminary chemical precipitation of phosphorus in the technological system of sewage treatment plant has to fulfil specific conditions: performing preliminary physico-chemical tests of sewage and technological tests, check if basic qualitative requirements for the sewage inflowing to the reactors with biocemical removal of carbon, nitrogen and phosphorus are fulfilled.
2. In case of lack of preliminary settling tank in the technological system of sewage treatment plant, volatile fatty acids may be produced in fermenters, using only sewage.
3. Usage of preliminary settling tank has essential influence on sludge management in the sewage treatment plant. Preliminary sludge are strongly infected with pathogenic micro-organisms and quickly rots and emits odours.
4. In the processes of mixed sludge processing fermentation is used most often. Sedimentation water contains high concentrations of nutrients and that is why it has to be treated before directing back to the treatment plant.
5. In case of lack of preliminary settling tank sludge from secondary settling tanks are usually treated using oxidation processes. Such treatment plants may be placed near housing estates.

# Właściwości osadów ściekowych oraz wybrane sposoby ich unieszkodliwiania i utylizacji

*Józef Malej*  
*Politechnika Koszalińska*

*Recenzent: Grażyna Wasiak*  
*Instytut Ochrony Środowiska - Warszawa*

## 1. Wstęp

Oczyszczone ścieki – w różnym stopniu – odprowadzane są najczęściej do wód powierzchniowych. Wody powierzchniowe, zarówno stojące jak i płynące, mogą przyczyniać się do rozprzestrzeniania się mikroorganizmów chorobotwórczych, co zilustrowano w tabeli 4. Osady i inne odpady z oczyszczalni ścieków (jak np. skratki, piasek z piaskownika) stanowią skoncentrowane skupisko różnych mikroorganizmów, w tym drobnoustrojów chorobotwórczych, pasożytów przewodu pokarmowego i różnych form przetrwalnikowych. Osady i inne odpady z oczyszczalni ścieków mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla ludzi i zwierząt – w przypadku niewłaściwego ich zagospodarowania, niezgodnego z odnośnymi przepisami gromadzenia i usuwania poza teren oczyszczalni. W literaturze są opisywane liczne przypadki skażenia wód powierzchniowych groźnymi drobnoustrojami chorobotwórczymi, które przedostały się z nieodpowiednio oczyszczonych ścieków lub występujących zaniedbań przy gromadzeniu i usuwaniu odpadów ściekowych.

Bardzo zróżnicowane są okresy przeżywalności mikroorganizmów chorobotwórczych w środowisku naturalnym, w glebie i na roślinach – co ilustrują tabele 5 i 6.

W procesie oczyszczania ścieków a zwłaszcza podczas przeróbki osadów ściekowych następuje tylko częściowe unieszkodliwienie mikroorganizmów chorobotwórczych. Ilustrację skuteczności usuwania tych mikroorganizmów w różnych procesach oczyszczania ścieków przedstawiono w tabeli 7.

## 2. Unieszkodliwianie i wykorzystanie osadów ściekowych

### 2.1. Metody unieszkodliwiania i wykorzystania osadów ściekowych

Unieszkodliwienie osadów ściekowych może być połączone z gospodarczym ich wykorzystaniem. Zależy to od charakterystyki fizyczno-chemicznej i mikrobiologicznej a zwłaszcza od zawartości:

- substancji organicznych,
- składników nawozowych (głównie azot, fosfor, potas),
- metali ciężkich,
- toksycznych związków organicznych i mineralnych,
- organizmów chorobotwórczych.

Osady z biologicznego procesu oczyszczania ścieków obfitują w substancję organiczną, azot, fosfor, wapń, magnez, siarkę oraz mikroelementy niezbędne do życia roślin i fauny glebowej. Osady ściekowe wykazują dużą wartość glebotwórczą i nawozową [Siuta 1999]. Zawartość składników nawozowych w osadach z oczyszczalni komunalnych w Polsce przedstawia tabela 1.

Przyrodnicze użytkowanie osadów ściekowych może polegać na zastosowaniu ich do [Siuta 1999]:

- nawożenia gleb i roślin,
- melioracyjnego użyźniania gleb,
- rekultywacji gruntów bezglebowych,
- biologicznego (roślinnego utrwalania powierzchni pylących i rozmywanych przez wody opadowe,
- produkcji kompostu i preparatów nawozowych.

**„Analizując cechy i własności osadów ściekowych należy zawsze mieć na uwadze także ostateczne ich zagospodarowanie. Osady z ogromnej większości polskich oczyszczalni ścieków można wykorzystać w rolnictwie, leśnictwie czy ogrodnictwie. Decydujące jednak są dwa czynniki:**

- **zawartość metali ciężkich w osadach,**
- **stan higieniczno-sanitarny osadów.” [Kempa 1995].**

Przeгляд procesów przeróbki osadów przedstawiono na rys. 1.

W krajach europejskich dominuje rolnicze wykorzystanie i składowanie osadów.

W Stanach Zjednoczonych w sposobie postępowania z osadami ściekowymi dominuje:

- wykorzystanie przyrodnicze, w tym rolnicze 21÷30%,
- składowanie na wysypiskach 12÷35%,
- spalanie, dotyczy oczyszczalni o dużej przepustowości od 38 000 m<sup>3</sup>/d, 3÷20%,
- kompostowanie 11÷19%,
- inne 12÷17%,
- zrzut do oceanu 1÷4%.

Zawartość substancji organicznych w osadach zależy od rodzaju ścieków i stosowanych procesów w czasie obróbki osadów:

- osady surowe zawierają 75÷85% substancji organicznych w suchej masie,
- osady stabilizowane zawierają około 50% substancji organicznych w s.m.

Substancje organiczne zawarte w osadach mogą decydować o sposobie ich zagospodarowania lub unieszkodliwiania np. przez spalanie.

Przeprowadzone rozpoznanie w krajowych oczyszczalniach – przez Instytut Ochrony Środowiska wykazało, że tylko na 50% badanych oczyszczalni mechaniczno-biologicznych i 40% oczyszczalni mechanicznych istnieje możliwość przejściowego składowania osadów [Bernacka, Pawłowska 1996]. Stosowane sposoby postępowania z osadami pokazano w tabelach 1 i 2.

Ze wszystkich analizowanych oczyszczalni osady w 40% wywożone są na składowiska odpadów komunalnych. W oczyszczalniach mechaniczno-biologicznych (III i IV grupa) odsetek ten zwiększa się do ponad 45%.

W prawie 8 procentach oczyszczalni osady wywożone są na wydzielone składowiska. Są to głównie osady z oczyszczalni grupy II i IV. Na terenie oczyszczalni składowany jest mały odsetek osadów. Są to osady z około 4% oczyszczalni, głównie grupy I i II.

Należy zwrócić uwagę, że od kilkunastu lat stosowane są osady ściekowe do rekultywacji wysypisk. W porównaniu z poprzednimi latami coraz więcej osadów wykorzystywanych jest do rekultywacji nieużytków, niwelacji terenów, rekultywacji składowisk przemysłowych czy hałd. Poza sposobem rozkładania (rozprowadzania) warstwy osadów odwodnionych na powierzchni gruntu w coraz większym zakresie stosowana jest metoda hydroobsiewu. Polega ona na wysokodynamicznym nanoszeniu kompozycji siewnych, środków użyźniających oraz substancji antyerozyjnych na terenach jałowych lub zdegradowanych. W technice tej, opracowanej w Instytucie Dróg i Mostów, osady ściekowe stosowane są jako nośniki mieszanek siewnych, a jednocześnie jako środki użyźniające i antyerozyjne. Metodę hydroobsiewu stosuje się m.in. przy zadrzewianiu skarp obwodnic, autostrad oraz składowisk odpadów elektrowniowych, popiołu i żużla [Siuta 1996, 1997, 1999, 1999].



**Tabela 1.** Zawartość składników nawozowych w osadach ściekowych z oczyszczalni komunalnych w Polsce na podstawie badań IUNG przeprowadzonych w latach 1993÷1999 [Maćkowiak 1999]

**Table 1.** Content of fertilising components in sewage sludge from municipal sewage treatment plants in Poland on the basis of research of IUNG done in 1993÷1999 [Maćkowiak 1999]

Rok	Ilość próbek	Zawartość w %% suchej masy																	
		N			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			K <sub>2</sub> O			CaO			MgO			Na <sub>2</sub> O		
		średnio	min.	max.	średnio	min.	max.	średnio	min.	max.	średnio	min.	max.	średnio	min.	max.	średnio	min.	max.
1993	16	3,51	1,38	7,84	2,54	0,10	4,91	0,31	0,08	0,69	4,38	1,66	7,49	0,49	0,19	0,78	0,18	0,05	0,69
1994	9	4,75	2,40	8,35	3,07	1,90	4,44	0,20	0,06	0,39	2,49	0,63	6,08	0,69	0,48	0,98	0,09	0,05	0,17
1995	13	3,13	0,30	5,91	2,55	1,00	3,85	0,27	0,08	0,46	4,56	1,95	8,11	0,51	0,28	0,96	0,10	0,02	0,21
1996	26	2,23	0,12	7,10	2,85	0,22	6,64	0,29	0,03	0,99	3,27	0,11	7,35	0,48	0,04	1,12	0,10	0,02	0,29
1997	15	2,93	1,26	5,88	3,59	0,60	7,28	0,41	0,05	0,96	4,89	0,21	6,90	0,77	0,14	1,54	0,12	0,02	0,34
1998	51	3,30	0,57	8,31	3,34	0,52	7,10	0,35	0,03	1,10	1,81	0,37	5,40	1,25	0,38	1,55	0,16	0,03	0,55
1999	27	3,78	2,18	6,47	3,35	1,42	7,03	0,33	0,08	0,73	1,82	0,54	3,20	0,82	0,33	1,81	0,15	0,07	0,23
1993-1999	157	3,37	0,12	8,35	2,96	0,10	7,28	0,31	0,03	1,10	3,01	0,37	8,11	0,74	0,04	1,81	0,12	0,02	0,55



**Tabela 2.** Sposoby postępowania z osadami w poszczególnych grupach analizowanych oczyszczalni mechaniczno-biologicznych w 1993 r. [Bernacka, Pawłowska 1996]  
**Table 2.** Methods of sludge management in individual groups of analysed mechanical and biological sewage treatment plant in 1993 [Bernacka, Pawłowska 1996]

Sposoby postępowania z osadami	Udział procentowy oczyszczalni, w których stosuje się dany sposób postępowania				
	w poszczególnych grupach				ogółem
	I	II	III	IV	
	liczba analizowanych oczyszczalni w danej grupie				
36	42	42	11	131	
<b>Składowanie</b>	<b>41,6</b>	<b>61,9</b>	<b>50,0</b>	<b>54,6</b>	<b>51,9</b>
➤ na wysypiskach komunalnych	30,6	42,9	45,2	45,5	40,5 <sup>c</sup>
➤ na wydzielonych składowiskach	5,5	11,9	4,8	9,1	7,6
➤ na terenie oczyszczalni	5,5	7,1	–	–	3,8
<b>Wykorzystanie</b>	<b>55,6</b>	<b>35,7</b>	<b>42,8</b>	<b>27,2</b>	<b>42,8</b>
➤ na terenie oczyszczalni	–	9,5	9,5	–	6,1
➤ w rolnictwie	5,6 <sup>a</sup>	4,8	–	–	3,1
➤ do rekultywacji <sup>b</sup>	50,0	21,4	33,3	27,2	33,6
<b>Inne</b>	<b>2,8</b>	<b>–</b>	<b>2,4</b>	<b>9,1<sup>d</sup></b>	<b>2,3</b>
<b>Brak rozwiązań</b>	<b>–</b>	<b>2,4</b>	<b>4,8</b>	<b>9,1<sup>e</sup></b>	<b>3,0</b>
<b>Ogółem oczyszczalni</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

<sup>a</sup> Bez kontroli.

<sup>b</sup> Niwelacja terenów, rekultywacja hałd, hydroobsiew, a także w niewielkim procencie tereny zieleni miejskiej i lasy.

<sup>c</sup> W tym w 7,5% rekultywacja wysypisk.

<sup>d</sup> W tym budowa instalacji spalania.

<sup>e</sup> W tym budowa instalacji przeróbki osadów.

## 2.2. Metale ciężkie w osadach ściekowych

Zawartość metali ciężkich, obok skażeń mikrobiologicznych i toksycznych organicznymi związkami toksycznymi, stanowią podstawowe kryterium przydatności osadów ściekowych do wykorzystania np. w rolnictwie [Bernacka 1995, Bernacka, Pawłowska 1996, 1999, Kempa, Bień 1995, Siuta, Wasiak 1991, Siuta 1999]. Przeprowadzona analiza przepisów obowiązujących w Anglii, Danii, Austrii, Holandii, Niemczech, Szwajcarii i Stanach Zjednoczonych oraz dyrektywy EWG – wykazują, że jednym z najważniejszych kryteriów dopuszczających osady ściekowe do rolniczego wykorzystania jest zawartość w nich metali ciężkich.

Głównym źródłem metali ciężkich w ściekach dopływających do miejskiej oczyszczalni są ścieki przemysłowe. W krajach zachodnich zastosowano przepisy w sprawie warunków odprowadzania ścieków przemysłowych, spowodowały zmniejszenie metali ciężkich w osadach z miejskich oczyszczalni.

Potwierdza to ocena zawartości metali ciężkich: Cd, Cu, Cr, Co, Ni, Hg, Pb i Zn, w osadach z oczyszczalni ścieków w sześciu miastach w Szwecji w latach 1990÷1996. Stężenia niektórych metali (Cd, Pb, Zn) w osadach ściekowych zmniejszyły się o 30÷75%.

W Polsce na przestrzeni 1993÷1999 lat obserwuje się zmniejszenie ilości metali ciężkich w osadach ściekowych przedstawiono w tabeli 3. [Maćkowiak 1999].

## 2.3. Skażenia mikrobiologiczne i biologiczne osadów ściekowych

Wszystkie odpady powstające na oczyszczalni mogą być skażone bakteriami, wirusami, jajami i formami przetrwalnikowymi pasożytów przewodu pokarmowego.

Patogeny zawarte w surowych osadach ściekowych mogą w warunkach glebowych zachować aktywność przez tygodnie, miesiące a nawet lata.

Czas przeżycia różnych mikroorganizmów w glebie, na roślinności, w osadach, ściekach lub w wodzie przedstawiono w tabelach 5 i 6.

**Tabela 3.** Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni komunalnych w Polsce na podstawie badań IUNG przeprowadzonych w latach 1993÷1999 [Maćkowiak 1999]

**Table 3.** Heavy metals content in sewage sludge from municipal sewage treatment plants in Poland on the basis of IUNG research done in 1993÷1999 [Maćkowiak 1999]

Rok	Ilość próbek	Zawartość w %% suchej masy																				
		Mn			Zn			Pb			Cd			Cu			Cr			Ni		
		średnio	min.	max.	średnio	min.	max.	średnio	min.	max.	średnio	min.	max.	średnio	min.	max.	średnio	min.	max.	średnio	min.	max.
1993	20	435	60	1965	1557	320	2408	115	47	290	4,5	0,9	10,0	165	3	480	96	29	277	36	9,0	90
1994	9	344	229	817	1827	1040	2335	143	97	191	3,0	2,9	7,4	210	64	334	215	21	356	53	7,4	46
1995	13	402	117	1425	1107	298	1974	118	15	308	2,8	0,5	9,6	187	28	595	113	6	454	20	6,3	58
1996	27	309	76	1481	1311	228	2426	94	22	315	3,6	0,8	7,9	148	13	497	138	15	491	33	7,4	70
1997	15	519	75	1466	1274	544	1684	92	5	256	3,2	0,3	6,3	136	15	643	60	5	240	19	3,2	48
1998	43	277	20	739	1083	126	2320	47	8	126	2,8	0,2	9,8	105	13	387	90	5	468	22	1,7	81
1999	22	330	72	1022	1267	255	2190	53	7	135	2,9	0,6	5,3	95	31	499	65	6	210	27	8,8	73
1993-1999	149	350	20	1965	1254	126,1	2426	74	5	315	3,2	0,2	10,0	134	3	643	100	5	491	28	1,7	90

**Tabela 4.** Choroby zakaźne przenoszone drogą wodną [Poradnik Eksploatatora Oczyszczalni Ścieków 1997]

**Table 4.** Infectious diseases transmitted with water [Poradnik Eksploatatora Oczyszczalni Ścieków 1997]

Mikroorganizmy	Choroby
<b>I. Wirusy i enterowirusy</b>	
zapalenia wątroby A	Zakaźne zapalenie wątroby (HAV)
ECHO	zakażenia odcinka jelitowego przewodu pokarmowego, aseptyczne zapalenie opon mózgowo-rdzeniowych, „przeziębienia” i letnie biegunki dzieci, krwotoczne zapalenia spojówek
Coxackie	aseptyczne zapalenie opon mózgowo-rdzeniowych, choroby układu oddechowego, zapalenie mięśnia sercowego
Polio	paraliże dziecięce – choroba Heinego-Medina, aseptyczne zapalenie opon mózgowo-rdzeniowych
<b>II. Bakterie</b>	
Shigella	czerwonka bakteryjna
Salmonella	zatrucia pokarmowe, dur brzuszny, paratyfus
Vibrio	cholera
Francisella tularensis	tularemia
Bacillus anthracis	wąglik
Mycobacterium tuberculosis (prątki gruźlicy)	gruźlica
Leptospira	żółtaczką zakaźną, choroba Weila, objawy żółtaczki i zapalenia opon mózgowych
Proteus	zakażenie układu moczowego, zapalenia płuc, zakażenie opon mózgowych, zatrucia pokarmowe, biegunki
<b>III. Pierwotniaki</b>	
Giardia Lambliia	lamblioza (stany zapalne błony śluzowej dwunastnicy i jelit, biegunki)
Entamoeba histolytica	czerwonka pełzakowa (śluzowo krwawe biegunki)
Cryptosporidium	zapalenia błony śluzowej żołądka i jelit, biegunki
<b>IV. Robaki</b>	
Przywry (urzęsione larwy)	schistosomatoza pęcherza moczowego z zapaleniem krwotocznym, brodawczak pęcherza, przetoki pęcherzowe, schistosomatoza jelita z czerwonkopodobnym zapaleniem, marskość wątroby
Glista ludzka	nudności, wymioty, bezsenność, zapalenie płuc, leukocytoza, eozynofilia

**Tabela 5.** Czas przeżycia patogenów w glebie i na roślinach [Marcinkowski 1984, 1993, 1996]

**Table 5.** Outlive time of pathogens in soil and on plants [Marcinkowski 1984, 1993, 1996]

Rodzaj organizmu	Gleba, miesiące	Rośliny, miesiące
Wirusy	3÷6	1÷2
Bakterie	2÷15	1÷12
Robaki	24÷84	1÷5

**Tabela 6.** Przeżywalność niektórych mikroorganizmów chorobotwórczych [Maćkowiak 1984]

**Table 6.** Outlive of some pathogenic micro-organisms [Maćkowiak 1984]

Mikroorganizmy	Okres przeżywalności Środowisko
Prątki gruźlicy (Mycobacterium tuberculosis)	5÷6 miesięcy – woda rzeczna, ścieki 1 rok – osady ściekowe kompostowane 6 miesięcy – gleba (okres suchego lata)
Salmonella	do 1 roku – ścieki do 1,5 roku – gleba do 1,5 miesiąca – rośliny, warzywa
Laseczki wąglika (Bacillus anthracis)	powyżej 50 lat – gleba, ścieki, rośliny
Wirusy i Enterowirusy	od kilku tygodni do kilku miesięcy – ścieki
Glista ludzka – jaja	do 6 lat – gleba

Niektóre organizmy chorobotwórcze tworzą formy przetrwalnikowe, aktywne w długim okresie czasu np.: laseczka wąglika wykazuje okres przeżycia w glebie w czasie 20÷30 lat. Poziom skażeń biologicznych może być obniżony w procesach stabilizacji i unieszkodliwiania osadów. Przeglądowy schemat stosowanych procesów przeróbki i unieszkodliwiania osadów przedstawiono na rysunku 1. Na obniżenie ilości bakterii chorobotwórczych wpływa także oczyszczanie biologiczne. Podczas sedymentacji w osadnikach wstępnych bardzo skutecznie usuwane są cysty pierwotniaków i jaj robaków jelitowych. Przyjmuje się, że mechanizm usuwania wirusów i bakterii ze ścieków polega przede wszystkim na ich aglomeracji na cząstkach sedymentujących zawieszin. Zastosowanie w układzie technologicznym oczyszczalni, osadnika wstępnego, powoduje powstanie osadu wstępnego o charakterze zakaźnym przy znacznej koncentracji niektórych patogenów. Fakt ten powinien być brany pod uwagę przy projektowaniu urządzeń do tlenowej (wydzielonej) stabilizacji mieszanych osadów - nadmiernego i wstępnego (surowego o wysokiej zakaźności). Stabili-

zacja osadów w warunkach beztlenowych jest skuteczniejsza, w porównaniu do tlenowej stabilizacji zarówno symultanicznej jak i wydzielonej w odniesieniu do szeregu bakterii i wirusów chorobotwórczych. Liczebność organizmów chorobotwórczych w procesach stabilizacji osadów zostaje w znacznym stopniu obniżona ale helminty nie są w dostatecznym stopniu zredukowane nawet w procesie beztlenowej stabilizacji.

Jaja helmintów wykrywano w osadach nawet po kilku latach ich składowania.

Do ścieków miejskich – poza zakładami lecznictwa zamkniętego i otwartego, laboratoriami i innymi specjalistycznymi zakładami – przedostają się groźne bakterie i wirusy od ozdrowieńców i nosicieli. Od tej grupy mieszkańców ścieki nie są praktycznie odkażane w odróżnieniu od ścieków pierwszej grupy. Dlatego ważna jest znajomość skuteczności usuwania organizmów chorobotwórczych w różnych procesach oczyszczania ścieków, przedstawiona w tabeli 7.

**Tabela 7.** Skuteczność usuwania organizmów chorobotwórczych w różnych procesach oczyszczania ścieków [Maćkowiak 1984, 1996]

**Table 7.** Effectiveness of pathogenic micro-organisms in different processes of sewage treatment [Maćkowiak 1984, 1996]

Proces	Usunięcie [%]			
	wirusy	bakterie	cysty ameby	jaja nicieni
sedymentacja	3	25÷75	-	10÷98
osad czynny	40÷99		-	10÷99
chlorowanie ścieków biologicznie oczyszczonych	-	90÷99	-	-
wapnowanie ścieków do pH = 12	99,99	99	-	26,5
filtry gruntowe	40÷52	95÷98	11,0÷99,9	10÷76

## 2.4. Niszczenie patogenów obecnych w osadach ściekowych

### 2.4.1. Składowanie osadów w lagunach

Proces ten jest najmniej efektywnym sposobem niszczenia organizmów chorobotwórczych. Laguny osadowe wykorzystywane są do fermentacji i odwodnienia osadów oraz do składowania osadów przefermentowanych [Urbanik 1997, Zielewicz-Madej, Fukas-Płonka 1998]. Stosowanie lagun dla osadów surowych jest ograniczone ze względu na ich uciążliwość zapachową oraz plagę much w lecie. Laguny mogą być modyfikowane dla potrzeb hydrafitowej



metody unieszkodliwiania osadów [Helman-Grubba 1999, Zielewicz-Madej, Fukas-Płonka 1998].

#### 2.4.2. Stabilizacja beztlenowa

Poprawnie prowadzona mezofilowa fermentacja metanowa w ciągu 30 dni zapewnia niemal 99% zmniejszenia bakterii chorobotwórczych i całkowite niszczenie cyst pierwotniaków, natomiast jest mało efektywna wobec jaj pasożytów przewodu pokarmowego ludzi i zwierząt.

Z porównania badań fermentacji mezofilowej (35°C) i termofilowej (49°C) wynika, że w pierwszym przypadku zniszczeniu uległo 30÷50% jaj helmintów, a w drugim przypadku około 99%. Można stwierdzić, że najskuteczniejsza jest fermentacja termofilowa prowadzona w temperaturze 45÷49°C.

#### 2.4.3. Stabilizacja tlenowo-beztlenowa

Metoda ta polega na poddaniu osadów, trwającej jedną dobę, stabilizacji tlenowej czystym tlenem lub powietrzem, a następnie fermentacji beztlenowej trwającej 12 dni. W pierwszym etapie następuje podniesienie się temperatury procesu do 57°C, a w drugim etapie (przeróbka termofilowa) temperatura procesu osiąga 35÷55°C. Metoda ta daje pełną stabilizację osadu i wysoki stopień odkażenia.

#### 2.4.4. Pasteryzacja

Pasteryzację stosuje się do osadów zagęszczonych.

Jest to proces odkażania osadów polegający na ogrzewaniu ich do temperatury 60÷80°C w czasie od 30 do 70 minut. Temperatura i czas ekspozycji zależą od sposobu prowadzenia procesu, rodzaju urządzeń, od uwalniania osadów od ilości i rodzaju organizmów chorobotwórczych.

Proces pasteryzacji może być realizowany w różnym miejscu układu technologicznego [Marcinkowski 1996, Urbaniak 1997, Zielewicz-Madej, Fukas-Płonka 1998]:

- przed fermentacją osadu,
- pomiędzy I i II stopniem fermentacji metanowej,
- po fermentacji,
- po stabilizacji tlenowej.

Zastosowanie tej metody winno każdorazowo poprzedzać laboratoryjne testowanie.

#### 2.4.5. Stabilizacja i higienizacja chemiczna

Stabilizacja połączona z higienizacją osadów ściekowych polega na zastosowaniu substancji silnie alkalizujących bądź zakwaszających, które powo-

dużą skuteczną zniszczenie mikroorganizmów chorobotwórczych, pasożytów i różnych form przetrwalnikowych [Bartoszewski 1994, Cwojdziański 1999, Oleszkiewicz 1998, Szpadt 1993].

Wysokie lub niskie pH powoduje zmiany w jonizacji różnych składników białka zwłaszcza w grupach anionowych i karboksylowych. To z kolei powoduje zmianę w strukturze białek w następstwie czego zanika aktywność enzymów.

Do odkażania skratek, osadów, a nawet ścieków (szpitale zakaźne, sanatoria przeciwgruźlicze) stosuje się najczęściej chlor i jego związki np. wapno chlorowane. Szczegółowe informacje zawarte są w specjalistycznej literaturze [Marcinkowski 1984, 1996, 1993, Szpadt 1993, Urbaniak 1996].

Wapno stosowane jest powszechnie jako środek dezynfekcyjny. Stwierdzono w badaniach testowych niszczenie struktury form wegetatywnych bakterii po godzinowej ekspozycji przy  $\text{pH} = 11,0$ . Bakterie jelitowe *Escherichia coli* zawarte w osadzie ściekowym giną przy odczynie  $\text{pH} = 11,5 \div 12,0$ , w temperaturze  $+1^\circ\text{C}$ . Bakterie salmonella ulegają zniszczeniu przy wapnowaniu osadu ściekowego do  $\text{pH} = 11,6$ , w czasie 1 godziny. Podobnie następuje zniszczenie innych bakterii i wirusów w odczynie alkalicznym  $\text{pH} = 10,5 \div 11,5$ . Jednak cysty przetrwalnikowe i jaja pasożytów przewodu pokarmowego ulegają tylko częściowemu zniszczeniu przy  $\text{pH} = 12,0$  i po czasie 48 godzin. Całkowita destrukcja jaj helmintów następuje po dodaniu CaO do odwodnionego osadu w takich ilościach, które powodują wzrost temperatury co najmniej do  $48^\circ\text{C}$ , po czasie około 24 godzin.

Bardziej radykalne działanie wykazuje wapno niegaszone, które reagując z wodą powoduje podwyższenie się temperatury do  $50 \div 60^\circ\text{C}$ . W czasie lasowania wapna wydziela się woda wapienna, która (choć krótkotrwała) przejawia silne działanie toksyczne w stosunku do wszystkich mikroorganizmów.

Wapno w postaci CaO jest trudno rozpuszczalne i ma postać zbryloną, co nie gwarantuje utrzymania jednakowego odczynu w odkażanej masie osadu. W badaniach kontrolnych stwierdzono w ponad 50% próbek  $\text{pH}$  znacznie mniejsze – poniżej 12. W literaturze podkreśla się potrzebę stosowania wapna sproszkowanego co pozwala uzyskać jednorodny odczyn alkaliczny w osadzie. Podkreśla się, że skuteczną higienizację osadów ściekowych można uzyskać gdy utrzymywana jest wysoka temperatura procesu  $52 \div 62^\circ\text{C}$  i  $\text{pH} = 12,0$ .

Wapno stosuje się w postaci:

- tlenek CaO (wapno palone),
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (wapno hydratyzowane).

Wapno może być stosowane do osadów surowych i ustabilizowanych. W niektórych krajach osad nadmierny poddawany jest procesowi zagęszczania i odwadniania na urządzeniach mechanicznych po czym poddawany obróbce

wapnem palonym. W efekcie uzyskuje się wartościowy nawóz w pełni zhigienizowany (pod warunkiem zachowania w procesie  $\text{pH} = 12$ ).

Zaleca się higienizować lub stabilizować osady odwodnione ze względów ekologicznych. **Wysokie pH osadu stabilizowanego wapnem powoduje unieruchomienie metali ciężkich do czasu utrzymania się wysokiego pH.** Przyjmuje się dwa warianty wapnowania [Marcinkowski 1984, 1996, Szpadt 1993]:

- wapnowanie osadów przefermentowanych wapnem hydratyzowanym w postaci suspensji lub w postaci pylistej,
- wapnowanie osadu niestabilizowanego (surowego) wapnem palonym.

Dla pełnego osiągnięcia odkażenia osadu podczas wapnowania wapnem palonym należy spełnić określone warunki [Szpadt 1993, Oleszkiewicz 1998]:

- utrzymanie wysokiej temperatury mieszaniny (osad + wapno)  $55 \div 70^\circ\text{C}$  w czasie 24 godzin,
- utrzymanie na początku procesu wysokiego pH min. 12,5,
- zachowanie w urządzeniach termoizolacji,
- utrzymanie intensywności mieszania osadu z wapnem,
- doprowadzenie osadu odpowiednio odwodnionego,
- dobrać dawkę i jakość wapna (zwykle po badaniach testujących).

Wprowadzając silną alkalizację środowiska,  $\text{pH} 12,0 \div 12,5$ , następuje zniszczenie organizmów chorobotwórczych i pasożytów.

Orientacyjne dawki wapna wynoszą  $50 \div 60$  g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – postać pylista – na 1 kg osadów odwodnionych do  $U_e = 80\%$ , lub  $30 \div 40$  g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – w postaci suspensji. Podkreśla się, że takie dawki umożliwiają dezodoryzację osadu. Wnosi się jednak zastrzeżenie, że odkażenie osadu przy tych dawkach jest niepełne, ponieważ mogą przetrwać jaja pasożytów oraz przetrwalnikujące formy bakterii chorobotwórczych [Oleszkiewicz 1998].

Zastosowanie wapna palonego do obróbki osadów pozwala na rezygnację z fermentacji osadów, bowiem możliwe jest połączenie procesów stabilizacji i higienizacji – poddając obróbce osad surowy – odwodniony do około 80% [Oleszkiewicz 1998, Szpadt 1993].

W literaturze podawane są różne dawki wapna do higienizacji lub stabilizacji osadów. Dawka rzeczywista wapna palonego dla uzyskania temperatury  $50^\circ\text{C}$  zmienia się od 850 do 410 kg  $\text{CaO}/\text{mg}$  sm osadu – dla temperatury początkowej osadu  $5^\circ\text{C} \div 25^\circ\text{C}$ . Jako średnią dawkę można przyjąć 617 kg  $\text{CaO}/\text{mg}$  sm.

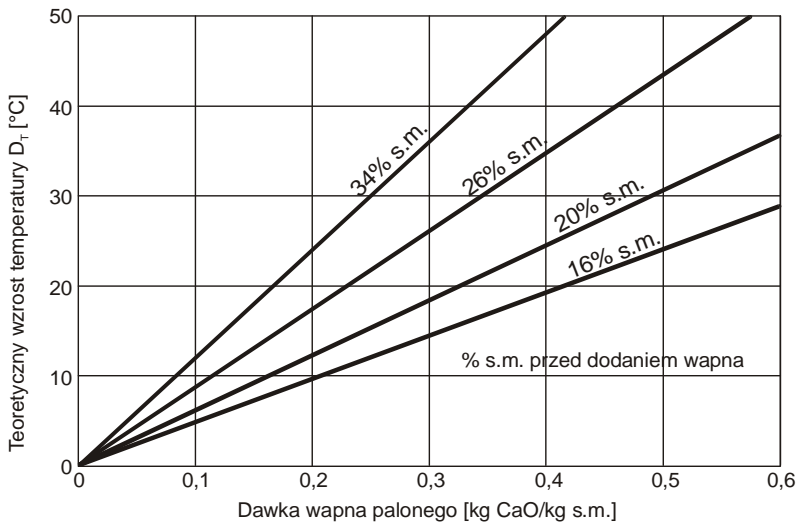
Ilość wapna niezbędnego do podniesienia pH i temperatury oraz uzyskiwane odwodnienie osadu można też wyliczyć, posługując się nomogramami sporządzonymi z empirycznych wzorów. Teoretycznie 1 kg  $\text{CaO}$  pochłania w procesie hydratacji 0,32 kg  $\text{H}_2\text{O}$  tworząc 1,32 kg wapna hydratyzowanego. Równocześnie następuje odparowanie wody – w zależności od ilości wydziel-

nego ciepła. Teoretycznie może odparować prawie 0,5 kg H<sub>2</sub>O. Wzrost temperatury  $\Delta T$  zależy od ilości wody w osadzie surowym ( $SM_0$ ) oraz dawki wapna ( $D$  [kg CaO/kg sm]), co obrazuje równanie:

$$\Delta T = \frac{11520 \cdot SM_0 \cdot D}{4190 - 29,3 \cdot SM_0 + 3,2 \cdot SM_0 \cdot D} \text{ [}^\circ\text{C]}$$

Przyjęto ciepło właściwe osadu wynoszące 1,26 kJ/kg $\cdot$ °C.

Na rysunku 2 przedstawiono wzrost temperatury w zależności od dawki wapna i zawartości suchej masy w osadzie.



**Rys. 2.** Wzrost temperatury w zależności od dawki wapna i zawartości suchej masy w osadzie [Oleszkiewicz 1998]

**Fig. 2.** Growth of temperature depending on lime dose and content of dry mass in the sludge [Oleszkiewicz 1998]

Wzrost suchej masy w osadzie po dodaniu wapna palonego można teoretycznie obliczyć:

$$SM_K = \frac{SM_0 \cdot (1 + 1,31 \cdot D)}{1 + 0,0075 \cdot D \cdot SM_0}$$

Po odwodnieniu osadu zawarte w nim wapno dalej reaguje z dwutlenkiem węgla, tworząc węglan wapnia. Powoduje to dalszą stabilizację osadu i wzrost jego odporności mechanicznej na ścinanie.

Z 1,32 kg  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  powstaje 1,78 kg  $\text{CaCO}_3$  + 0,32 kg  $\text{H}_2\text{O}$  + 2 215 kJ energii, która jest używana do dalszego suszenia osadu.

W literaturze podawane są dawki wapna zależnie od czynników: wymaganego stopnia higienizacji, rodzaju osadu, stężenia suchej masy w osadzie i jego zasadowości. W tabeli 8 przedstawiono dawki wapna dla różnych osadów.

**Tabela 8.** Dawki wapna w kg  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{kg}$  s.m. osadu dla utrzymania  $\text{pH}>11$  przez 2 tygodnie w różnych osadach [Oleszkiewicz 1998]

**Table 8.** Doses of lime in kg of  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{kg}$  sludge dry mass to keep  $\text{pH}>11$  for 2 weeks in different sludges [Oleszkiewicz 1998]

Osad	Dawka kg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{kg}$ s.m.
Wstępny	0,1÷0,15
Nadmierny	0,3÷0,5
osad wstępny z osadem siarcz. glinu	0,25÷0,4
po koagulacji związkami żelaza	0,35÷0,6
po koagulacji siarczanem glinu	0,4÷0,6

#### 2.4.6. Chemiczna dezynfekcja połączona z otrzymywaniem nawozu granulowanego

W literaturze prezentowana jest metoda aktywnej pasteryzacji Bernarda. Gazowy amoniak wprowadza się do odwodnionego osadu – o zawartości suchej masy 12÷15% s. m. – w ilości 4%. W wyniku reakcji egzotermicznej temperatura osadu podnosi się do około 50°C a wartość pH osiąga 11,6. Po 5÷10 minutach następuje neutralizacja alkalicznego osadu kwasem fosforowym, co jeszcze bardziej podnosi temperaturę osadu do 65°C. Po kilkunastu minutach otrzymuje się pasteryzowany nawóz zawierający około 2,5% N i 5% P.

Przykład swoistej higienizacji osadów po fermentacji, z jednoczesnym przeprowadzeniem metali ciężkich w formy trudnorozpuszczalne związki chemiczne – jest opatentowany sposób [P. 169484], znamienny tym, że miesza się w odpowiednim stosunku osad ściekowy po fermentacji z pyłem cementowym i wyprazonym dolomitem [Urbaniak 1997].

Omawiając problem higienizacji osadów ściekowych należy uwzględnić złożoną systematykę i klasyfikację osadów; [Kempa 1976, Kempa, Bień 1995]. Substancje organiczne osadów ściekowych stanowią mieszaninę różnych związków chemicznych wchodzących w skład biomasy mikroorganizmów, resztek ciał stałych (substancje mineralne), substancji humusowych oraz wolnych związków organicznych. Ponadto osad stanowi mieszaninę organizmów

chorobotwórczych, ich form przetrwalnikowych, jaj, białek i struktur białkowych niższych rzędów umożliwiających przenoszenie informacji genetycznych. Skuteczność unieszkodliwiania osadów ściekowych musi zapewnić trwałe uszkodzenie struktur komórkowych oraz zniszczenie struktur białek i aminokwasów prowadzących do ich trwałego unieczynnienia. Struktury białkowe ulegają zniszczeniu w wyniku plazmolizy, denaturacji struktur białkowych, hydrolizy kwasowej białek oraz ich częściowej mineralizacji – polegającej na amonifikacji powstałych ze struktur wyższego rzędu aminokwasów. Niszczenie struktur komórkowych mogą dokonywać:

- środowiska kwaśne, stosując kwasy nieorganiczne np.: kwas azotowy, fosforowy a także kwasy organiczne np.: kwas octowy oraz kwas nadoctowy o silnych właściwościach bakteriobójczych stosowany do odkażania sieci i urządzeń wodociągowych,
- wyższe temperatury 60÷80°C,
- ultradźwięki [Bień 1986, Bień, Nowak 1993].

Opracowano oryginalną metodę higienizacji osadów z równoczesnym otrzymywaniem granulatu nawozowego z osadów ściekowych [Cwojdzński i inni 1999]. Poprzez dodawanie do płynnego osadu ściekowego stężonego kwasu siarkowego (w odpowiedniej proporcji – wskutek reakcji egzotermicznej – temperatura mieszaniny podwyższa się do około 100°C. Powoduje to totalne zniszczenie mikroorganizmów i wszelkich form przetrwalnikowych. W wysokiej temperaturze i wobec silnego zakwaszenia następuje głęboka denaturacja białek i amonifikacja azotu ze związków organicznych, w tym również kwasów nukleinowych. Ilość kwasu siarkowego jest tak dobrana względem ilości zawiesiny osadu ściekowego, aby ilość powstających cząstek soli siarczanu magnezu, mogła związać zawartą w osadzie ilość wody. Znany hydrat wiążący cząsteczki wody jest właśnie siarczan magnezu. Dlatego najlepszym związkiem neutralizującym – dla danego medium zakwaszonego – jest tlenek magnezu.

Technologia jest zastrzeżona zgłoszeniem patentowym (P. 326127/1998) a polega na tym, że do reaktora z mieszadłem wprowadza się 220 g osadu ściekowego o zawartości 19% s.m., poczym dodaje się 127 g 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Uplynniona jednorodna (poprzez mieszanie) mieszanina osiąga wysoką temperaturę do około 100°C. Po 30 minutach zostaje zneutralizowana, przy użyciu 55 g MgO. W czasie reakcji – po kolejnych 30 minutach – wydziela się para a mieszanina gęstnieje i ma postać granulatu bezkształtnego lub, w miarę potrzeby, ukształtowanego mechanicznie granulatu [Cwojdzński i inni 1999].

#### 2.4.7. Kompostowanie

Kompostowanie może być skutecznym rozwiązaniem gospodarki osadowej na małych oczyszczalniach ścieków zastępując procesy stabilizacji zarówno tlenowej jak i beztlenowej oraz końcowe odwodnienie i higienizację

osadów. Kompostownie mogą być organizowane w systemowym grupowym sposobie unieszkodliwiania osadów np. jako obiekty miejskie lub gminne.

Jako niezbędne warunki dla prawidłowego kompostowania osadów ściekowych wymienia się [Siuta, Wasiak 1991, 1994, Siuta 1999]:

- duża zawartość części organicznych i określony stosunek osadu do materiałów uzupełniających,
- stosunek w mieszaninie C:N = 25÷65,
- temperatura kompostowania 55÷60°C,
- wilgotność w mieszaninie kompostowej 50÷60%,
- dobre doprowadzenie powietrza, 300 m<sup>3</sup>/t s.m.·h, w czasie największej aktywności i temperaturze 60°C; średnią wartość podaje się 90÷160 m<sup>3</sup>/t s.m.·h,
- jako skuteczny czas kompostowania przyjmuje się minimum 21 dni (czasami 30 dni),
- długość okresu dojrzewania – 10÷30 dni,
- zapotrzebowanie tlenu dla kompostu ustabilizowanego winno być mniejsze od 1,0÷1,5 g O<sub>2</sub>/kg s.m.·d.

Osady ściekowe mają stosunek C:N zależnie od ich pochodzenia [Oleszkiewicz 1998]:

- osad wstępny – C:N = 11,
- osad nadmierny – C:N = 6,3.

Dla osadów przed kompostowaniem można ustalić ile należy dodać materiału strukturotwórczego np. wg tabeli 10. Zakładając, że osad surowy odwodniony będzie miał (po zmieszaniu) 40% s.m., przy gęstości 980 kg/m<sup>3</sup> oraz gęstości materiału strukturotwórczego 474 kg/m<sup>3</sup>. Można zauważyć, że ilość dodawanego materiału strukturotwórczego zależy od zawartości w nim s.m. oraz wartości ilorazu C:N, co ilustruje tabela 9.

W całym cyklu kompostowania wyróżnia się trzy fazy biotermiczne:

- I – bardzo intensywny rozkład substancji organicznej powodujący wzrost temperatury do 60÷75°C,
- II – intensywny, malejący w czasie rozkład substancji organicznej, powodujący sukcesywny spadek temperatury do 30÷40°C,
- III – spowolnienie procesu rozkładu substancji organicznej i spadek temperatury do poziomu temperatury otoczenia.

Do kompostowania mogą być skierowane różne osady: surowe (wstępne), przefermentowane, osady mieszane (wstępne i nadmierne), osady odwodnione. Osady te mogą być w różnym stopniu ustabilizowane.

**Tabela 9.** Przykłady materiałów strukturotwórczych w kompostowaniu osadów [Oleszkiewicz 1998]

**Table 9.** Examples of structure creating materials in sludge composting [Oleszkiewicz 1998]

Materiał	Stosunek C:N
Odpady komunalne	20÷80
Wióry drewniane	270+
Trociny	442
Słoma	80
Słoma z pszenicy	128
Świeże liście	40÷80

**Tabela 10.** Przykład obliczania ilości materiału strukturotwórczego [Oleszkiewicz 1998]

**Table 10.** Example of calculating structure creating material amount [Oleszkiewicz 1998]

s.m. płacka osadu %	s.m. materiału dodawanego %	Stosunek mieszanki m <sup>3</sup> materiału/m <sup>3</sup> płacka
16	55	3,30
20	55	2,75
26	55	1,92
20	45	8,33
20	60	2,08

W czasie przeprowadzonych badań kontrolnych stwierdzono, że w kompostowanym, prefermentowanym osadzie ściekowym łącznie z odpadami miejskimi, korą lub trocinami, po ponad dwudziestu dniach prowadzenia procesu w przedziale temperatur 62÷75°C uzyskano całkowite zniszczenie testowanych wirusów, bakterii i jaj robaków jelitowych. W innych warunkach doświadczalnych uzyskano zniszczenie bakterii z rodzaju salmonella i robaków jelitowych *Ascaris suum* po 24 godzinach, w temperaturze 65÷75°C. Podobne wyniki uzyskano w nieco niższej temperaturze 49÷(-37)°C, ale po 72 godzinach tradycyjnego kompostowania osadów ze słomą, zniszczenie testowanych organizmów chorobotwórczych uzyskano po osiągnięciu temperatury 60°C. Siedem tygodni kompostowania przy temperaturze 60°C daje gwarancje pełnego zniszczenia organizmów chorobotwórczych.

W stosie kompostowym kontrolowane są parametry: temperatura, natlenienie, wilgotność. Przykładowo zawartość tlenu waha się od 18 do 1% O<sub>2</sub> – co zapewnia dmuchawa o pracy przerywanej. Odsysanie powietrza wynosi 9,0÷130 m<sup>3</sup>/t s.m.h i jest kierowane do dezodoryzacji. Filtr oczyszczający powietrze składa się z dojrzałego kompostu, wiórów, trocin, itp. Stos pracuje w systemie porcjowo-ciągłym. Surowa mieszanka osadu + dodatki dostarczana



jest na początku stosu, a gotowy kompost odbierany jest na końcu stosu. Schemat stosu kompostowego przedstawiono na rysunku 3.

Kompostownie te mają szereg zalet [Oleszkiewicz 1998]:

- ekonomiczna w porównaniu do innych metod,
- niski koszt eksploatacji w porównaniu do kompostowni – reaktorów,
- zalecana i opłacalna dla przepustowości od 0,5 do 100 t s.m./d,
- specyficzny sposób napowietrzania (zasysanie powietrza z przyzmy) zmniejsza do minimum udział odorów,
- osady uzyskują pełną stabilizację i higienizację,
- stopy mogą być zadaszone lub lokalizowane na otwartym terenie.

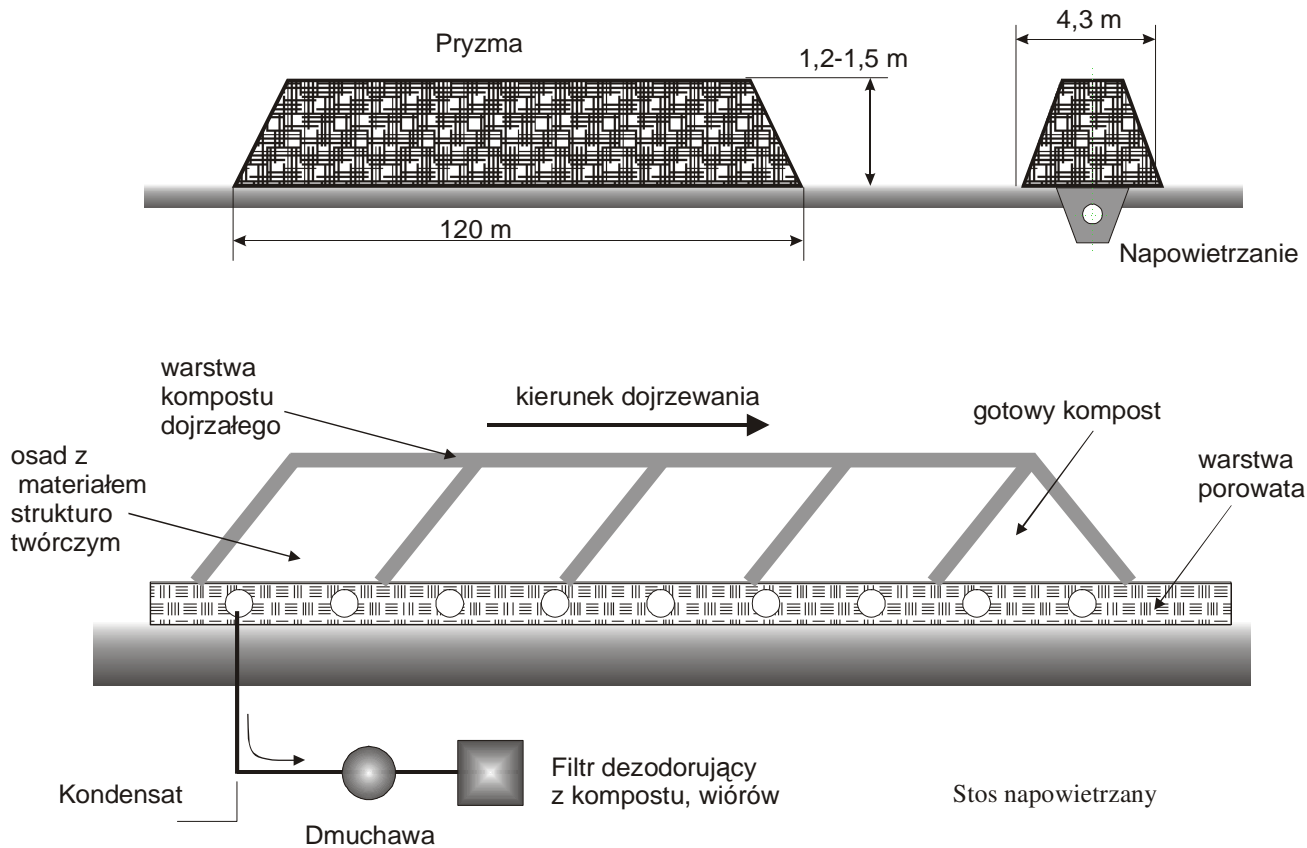
W Stanach Zjednoczonych, kompost bezpieczny to taki, który spełnia określone warunki [Oleszkiewicz 1998, Szpadt 1993]:

- temperatura masy kompostowej utrzymuje się powyżej 55°C w czasie 3 dni (w reaktorach lub przyzmach napowietrzanych),
- temperatura masy kompostowej utrzymuje się powyżej 55°C w ciągu 15 dni (w przyzmach nienapowietrzanych aktywnie, ale przemieszanych co najmniej pięciokrotnie).

W krajach zachodnich stosuje się wysoką intensywność napowietrzania przyzm kompostowych. Uznaje się, że ten zabieg zapewnia utrzymanie się wysokiej temperatury w granicach 55÷60°C, powodując szybszy rozkład substancji organicznej a przy tym skuteczne suszenie kompostu. W razie wytwarzania się uciążliwych odorów – zwłaszcza przy obróbce surowych osadów – konieczna jest dezodoryzacja przyzmy.

W małych i średnich oczyszczalniach może być stosowane kompostowanie przyzmore. Przy mieszaniu osadów ze słomą, trocinami powinno być utrzymane uwodnienie mieszaniny 50÷60%, a stosunek węgla do azotu organicznego 26/1, optymalna temperatura w przyzmy wynosi około 60°C przez okres około 3 dni. Niekorzystny stosunek C/N lub zbyt intensywne napowietrzanie może obniżyć temperaturę procesu. Zalecana intensywność napowietrzania wynosi 20÷50 m<sup>3</sup> powietrza/1000 kg s.m. Sumaryczny czas kompostowania i dojrzewania kompostu w systemie przyzmowym wynosi do 6 miesięcy.





**Rys. 3.** Kompostowanie w pryzmach i stosie napowietrzonym – rozwiniętym [Oleszkiewicz 1998]

**Fig. 3.** Composting in heaps and aerated pile – expanded [Oleszkiewicz 1998]



Rozróżnia się różne sposoby kompostowania:

- naturalne kompostowanie w przyzmach z przerzucaniem (napowietrzaniem),
- statyczne kompostowanie w przyzmach z napowietrzaniem,
- częściowo zamknięte systemy basenowe,
- stabilizacja alkaliczna i kompostowanie w przyzmach,
- kompostowanie w zamkniętych komorach.

Metoda przyzmoowa polega na uformowaniu przyzmy z osadów ściekowych wraz z materiałem strukturotwórczym i okresowym przemieszaniem tych przyzm w celu ich napowietrzenia. Może być stosowane wymuszone napowietrzanie i samoczynne napowietrzanie połączone z przemieszaniem przyzmy.

Wadą tej metody jest:

- duże zapotrzebowanie terenu,
- wydzielanie się odorów,
- zależność od warunków atmosferycznych,
- trudność utrzymania odpowiednio wysokiej temperatury,
- trudności w utrzymaniu wyrównanej wilgotności w całej przyzmy.

Pryzmowe kompostownie przy małych oczyszczalniach nie są w stanie wyprodukować dobrego kompostu – jest przez to on niepewny pod względem sanitarnym. Zbyt małe przyzmy nie stwarzają warunków procesowych na tyle, aby temperatura (w przyzmie) mogła się utrzymać w zakresie 55÷60°C. Przyzma przemieszana nieregularnie i wystawiona na działanie niskiej temperatury, najczęściej jest niedostatecznie napowietrzona i nie ma optymalnego uwodnienia (50÷60%), nie stwarza warunków dla intensywnego rozwoju mikroorganizmów w masie kompostowej. **Utrzymanie się wysokiej temperatury przez określony czas w przyzmie – ma podstawowe znaczenie dla pełnej higienizacji osadu.**

Dla osadów pochodzących z małych oczyszczalni ścieków, przykładowo o przepustowości 2000÷4000 m<sup>3</sup>/d, optymalnym sposobem unieszkodliwienia może być statyczne kompostowanie z napowietrzaniem. Napowietrzenie statyczne jest bardzo popularną metodą kompostowania. Dzięki wymuszonemu napowietrzeniu eliminuje się przerzucanie masy kompostowej. Powietrze dostarczane jest do przyzmy perforowanym przewodem z tworzywa sztucznego (dren saturacyjny) o średnicy 50 mm – za pomocą wentylatorów małej mocy. Przewód jest osłonięty geowłókniną. Osady ściekowe poddawane temu procesowi powinny być zmieszane z odpowiednimi dodatkami w stosunku 2:1. Mieszanie osadów z dodatkowym substratem jest konieczne, zapewnia stabilność procesów mikrobiologicznych. Zwykle stosowane dodatki to: słoma, trociny, kora, papier, inne odpadki organiczne (np.: zsitki, skratki).

Uwodnienie osadów powinno wynosić:

- 75÷80% przy dodatku materiałów wilgotnych (liście, rośliny, materiał zielony),
- 85÷90% przy stosowaniu odpadów z przeróbki drewna (kora, trociny).

Typowy cykl kompostowania trwa 30÷50 dni, po czym materiał kompostowany składowany jest przez kilka miesięcy, w celu dokończenia procesu rozkładu. Napowietrzenie niezbędne jest dla prawidłowego przebiegu przemian przy udziale mikroorganizmów, napowietrzanie przyspiesza proces rozkładu substancji organicznych.

Kompostowanie definiowane jest jako termiczny proces biochemiczny powodujący mineralizację substancji organicznej, a następnie jej humufikację, co w efekcie prowadzi do wytworzenia nawozu zwanego kompostem. Proces powoduje zmniejszenie masy, objętości, zawartości wody i pełne unieszkodliwienie mikroorganizmów patogennych.

Zmodyfikowany sposób kompostowania dotyczy przeróbki mieszaniny osadów ściekowych z wapnem palonym w cyklu jednorocznym [Herman 1993]. W pierwszej fazie mieszaninę osadów z wapnem układa się w pryzmach o niewielkiej wysokości  $h_1 = 1,0$  m, na okres 6 miesięcy. Po tym czasie mieszaninę tę można wzbogacić w substancje organiczne (torf, trociny itp.) oraz w substancje nawozowe zawierające N, P, K – co stwarza optymalne warunki dla zachowania niezbędnej proporcji C/N. W drugiej fazie następuje kompostowanie w podwyższonych pryzmach,  $h_2 = 2,0$  m, w okresie 6 miesięcy. Konieczne jest w tym czasie raz w miesiącu przemieszczenie pryzmy, dzięki temu nie jest wymagane dodatkowe napowietrzanie pryzmy kompostowej.

Inny sposób kompostowania osadów ściekowych z alkalizacją – w kompostowni pryzmowej zakłada się, że pryzmę układa się z naprzemiennych warstw: 1 cm wapna palonego na 5 m  $\pm 1,5$  m [Siuta, Wasiak 1991]. Alkaliczna higienizacja osadu ściekowego w pryzmie trwa kilka dni, po czym pryzmę przemieszcza się i formuje nową o zmniejszonej wysokości,  $h_2 = 0,3\div 0,5$  m. Po 2÷3 tygodniach następuje ponowne przemieszczenie pryzmy.

Agrotechniczny sposób przetwarzania osadów ściekowych z końcową obróbką w kompostowni polega na wnoszeniu odwodnionego osadu ściekowego pod uprawy w warunkach gruntowych.

Na wniesionej warstwie osadu,  $h_1 = 0,3$  m uprawia się rośliny w ciągu 3÷5 lat. Następnie wnosi się kolejną warstwę i powtarza się okres uprawy. Zebrane rośliny przerabia się na kompost. W miarę upływu lat – osad ściekowy zalegający w głębszych warstwach, ulega humifikacji i mineralizacji [Siuta 1999, Siuta 1999].

Sposób ten oparty na pierwotnych doświadczeniach i opisany przez Siutę i Wasiak został potem zastosowany na osadach z miejskiej oczyszczalni ścieków w Lublinie [mikrobiolodzy i biochemicy: Suchanek, Kurek, Słomka 1999]. Na pięciu kwaterach, na powierzchni 1 ha, naniesiono osad o zróżnicowanych warstwach: 5 – 10 – 15 – 20 i 30 cm. Osady ściekowe zawierały metale ciężkie: Cd – 84 mg/ s.m., Zn – 5000 mg/kg s.m.,  $Cr^{3+}$  – 158 mg/kg s.m., Cu – 256 mg/kg s.m., Ni – 125 mg/kg s.m., Pb – 56 mg/kg s.m. Kwatery obsiano trawą. Badania kontrolne wykazały, że sposób przekształcania osadów ściekowych (odwodnionych

*Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska* ————— 93

na prasach) na kompost jest efektywne. Najlepsze efekty dają naniesione warstwy osadu o wysokości – 30 cm. Stwierdzono też, że stężenie metali ciężkich – Cd i Zn – przekraczały poziom dopuszczalny dla osadów przeznaczonych do rolniczego wykorzystania. Uznano, że sposób ten wzbogaca glebę w warstwę próchniczą, co może mieć znaczenie na terenach zdegradowanych.

### 3. Unieszkodliwianie osadów

#### 3.1. Przykład wykorzystania kompostowni miejskiej do unieszkodliwiania osadów [Łojko 1999]

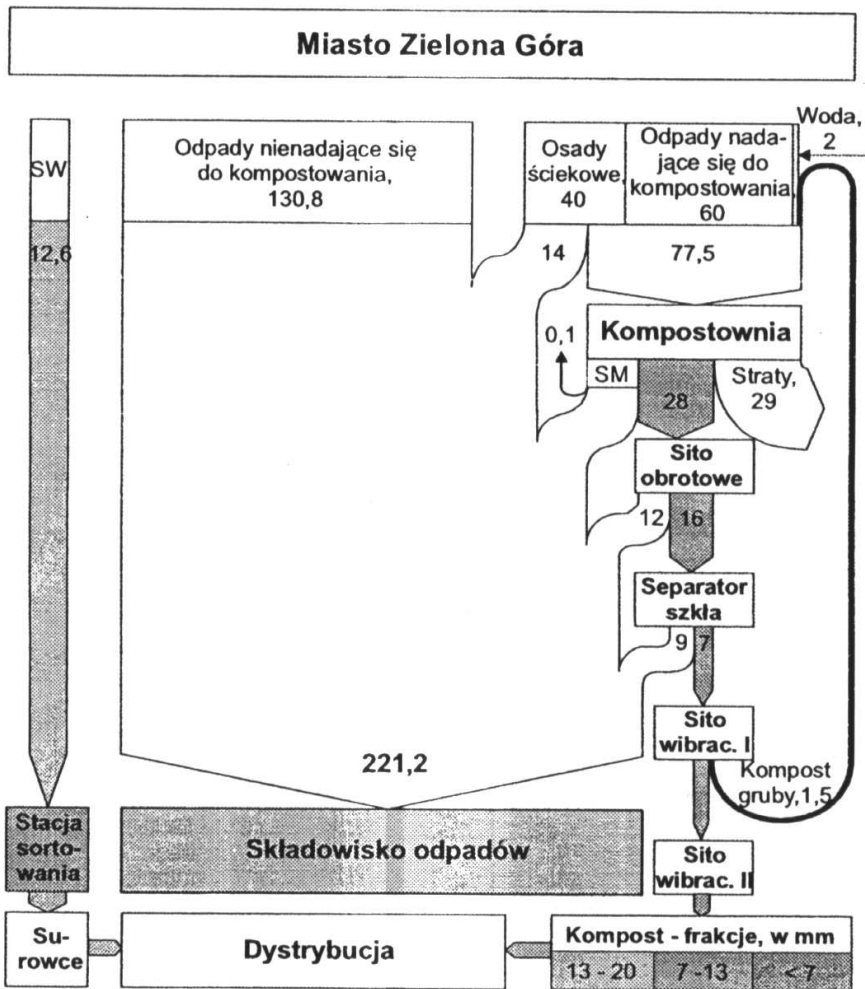
Miejska oczyszczalnia ścieków dla Zielonej Góry z zastosowaniem cyrkulacyjnych komór z osadem czynnym posiada przepustowość  $Q = 51255 \text{ m}^3/\text{d}$ ,  $R_M = 195000$ . W schemacie technologicznym na rys. 7 brak osadnika wstępnego. W drugim etapie przewiduje się budowę osadników wstępnych i stabilizację osadu w komorach fermentacyjnych.

Osad nadmierny zagęszczony – w zagęszczaczach grawitacyjnych ( $t = 3$  doby), poddawany jest kondycjonowaniu przy użyciu soli żelaza ( $\text{Fe}^{3+}$ ) + polielektrolitu i ewentualną korektę pH za pomocą mleka wapiennego – po czym odwodniony jest na prasach filtracyjnych. Odwodniony osad do wartości średniej 29,5% s.m., wywożony jest do kompostowni miejskiej. Jest to nietypowy przykład nowej generacji oczyszczalni o dużej przepustowości, gdzie w pierwszym etapie zastosowano uproszczony schemat gospodarki osadowej łącznie z ciekawym sposobem unieszkodliwiania osadu nadmiernego na wspólnej miejskiej kompostowni.

Wybudowana kompostownia komorowa jest oparta na polskiej oryginalnej technologii – opracowanej przez BIPROWOD – Warszawa [Łojko 1999]. Ciąg technologiczny składa się z czterech komór:

1. zbiornik magazynowy, M,
2. zbiorniki do leżakowania odpadów (A, B, C).

Wybudowano 6 ciągów technologicznych zgrupowanych w dwa zespoły po trzy ciągi. Do każdego zespołu przylega jedna zasobnia na ustabilizowane osady. Kompostowaniu poddawane są odpady komunalne oraz część osadów ściekowych z miejskiej oczyszczalni ścieków. Bilans masowy procesu kompostowania przedstawiono na rys. 4. W ciągu doby przerabia się około 60 Mg odpadów komunalnych i 40 Mg osadów ściekowych o uwodnieniu około 65%. W komorach magazynowych odpady przetrzymywane są w czasie 9÷12 dni. Czas leżakowania w kolejnych komorach (A, B, C) wynosił 7÷10 dni. Sumaryczny czas procesu wynosił – 28 dni.



Rys. 4. Schemat unieszkodliwiania odpadów w Zielonej Górze, bilans dobowy w Mg [Jędrzak, Janka 1999]

Fig. 4. Diagram of sludge neutralising in Zielona Góra, day balance in Mg [Jędrzak, Janka 1999]

Wyniki badań składu mieszaniny kompostowej – przed i po procesie – potwierdzają wysoką dynamikę przemian biochemicznych, w wyniku czego nastąpiło obniżenie zawartości substancji organicznej o około 31,5%.

W czasie badań stwierdzono, że temperatura przetwarzanych odpadów (masy kompostowej) była wyższa od 60°C, osiągnęto ją po 6 dniach trwania procesu, utrzymywała się ona na tym poziomie do czasu przeniesienia masy do



komory C. Stwierdzono, że proces biochemicznego rozkładu substancji przebiegał z dobrą wydajnością (rozkład 31,5% s.m.o). Ilorazy C:N i C:P w odpadach do kompostowania – mieściły się w granicach C:N od 25:1 do 35:1.

Kompost wykazywał brunatną barwę, zapach świeżej ziemi ogrodowej i gruzelkową strukturę. Zawierał powyżej 44% substancji organicznej, ponad 1% azotu oraz stosunkowo dużo fosforu i potasu. Średni skład chemiczny surowców i produktów z kompostowni oraz kompostów przedstawiono w tabeli 11.

**Tabela 11.** Skład chemiczny surowców i produktów w kompostowni w Zielonej Górze [Jędrzak, Janka 1999]

**Table 11.** Chemical composition of raw materials and products in composting plant in Zielona Góra [Jędrzak, Janka 1999]

Składniki	Jednostka	Odpady komunalne	Surowiec do kompostowania	Odpady po kompostowaniu	Balast	Części twarde	Kompost
Wilgotność	%	51,1	56,6	27,8	21,4	26,3	31,4
Subst. org.	% s.m.	63,8	65,2	44,7	66,2	29,04	31,4
C <sub>org</sub>	% s.m.	21,4	24,7	16,4	20,1	11,1	15,4
Azot og.(N)	% s.m.	0,92	1,20	1,01	1,18	0,8	1,04
Fosfor (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	% s.m.	0,75	0,92	0,77	1,1	0,43	0,65
Potas (K <sub>2</sub> O)	% s.m.	0,42	0,41	0,42	0,38	0,45	0,45
C\N		23	21	16	17	14	15
C\P		65	61	49	42	59	54

Zainteresowanego czytelnika problematyką sposobów przyrodniczego zagospodarowywania osadów w tym przetwarzania odsyła się do prac profesora Siuty publikowanych i przedstawianych na licznych konferencjach [m.in. J. Siuta Poznań oraz Puławy 1999].

### 3.2. Hydrofitowa metoda unieszkodliwiania osadów ściekowych [Helman-Grubba 1999]

Pod względem konstrukcyjnym hydrofitowe obiekty do przeróbki osadów ściekowych przypominają tradycyjne poletka odwadniające. Różnica polega na podwyższonej wysokości bocznych ścian do  $h = 1,0$  m, powy-

żej powierzchni poletka. Wewnątrz obiektu ukorzenione są rośliny bagienne (głównie trzcina), które okresowo zalewane są warstwą osadu. Korzenie i kłaczka przerastają warstwę osadu, czerpiąc z niej wodę i składniki odżywcze. W ten sposób powierzchnie złoża stopniowo podnosi się osiągając po 8÷10 latach wysokość złoża  $h = 1,0$  m. Po tym czasie zhumifikowany (glebopodobny) bezpieczny osad usuwa się, a złożo ponownie obsadza się roślinnością bagienną. Proces odwadniania osadów przebiega około 300 razy szybciej niż na tradycyjnych poletkach osadowych. W zależności od rodzaju osadu,  $1 \text{ m}^2$  złoża trzcinowego można obciążyć osadem od  $1,5 \div 6$  MR.

Na złożu oprócz odwadniania, mineralizacji i higienizacji osadu następuje obniżka zanieczyszczeń w odciekach i w porównaniu do mechanicznego odwadniania:

- około 10 razy mniej azotu,
- około 70 razy mniej BZT<sub>5</sub>,
- około 20 razy mniej ChZT.

W oczyszczalniach hydrofitowych (trzcinowych) stwierdzono znaczne usuwanie metali ciężkich:

- Pb – 72,2%,
- Cd – 81,7%,
- Cu – 69,6%,
- Zn – 66,9%,
- Mn – 70,6%.

Są one zatrzymywane przez system korzeniowy trzciny [Obarska-Pempkowiak, Klimkowska 1998, Gajewska, Obarska-Pempkowiak 1999, Obarska-Pempkowiak 1996].

Rozwiązania wyżej opisane stosowane są w Europie, w Niemczech, Danii, Francji, Wielkiej Brytanii a ostatnio także w Polsce.

## Literatura

**Bartoszewski K. 1994:** Technologia oczyszczania ścieków i przeróbki osadów stosowana w warunkach krajowych. Ochrona Środowiska Nr 3.

**Bernacka I., Pawłowska L. 1994:** Zagospodarowanie i wykorzystanie osadów z miejskich oczyszczalni ścieków. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa.

**Bernacka I. 1995:** Wytyczne przyrodniczego wykorzystania osadów z miejskich oczyszczalni ścieków. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa.

**Bernacka J., Pawłowska L. 1999:** Uwarunkowania jakościowe nieprzemysłowego wykorzystania osadów. Konferencja nt. Nieprzemysłowe (przyrodnicze) wykorzystanie osadów ściekowych. Poznań.

**Bień J., Nowak D. 1993:** Badania nad wykorzystaniem pola ultradźwiękowego do odkażania osadów ściekowych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* Nr 8/1993.

**Biernacka I., Pawłowska L. 1996:** Przeróbka i zagospodarowanie osadów z miejskich oczyszczalni ścieków – ocena sposobów oraz kierunków rozwiązań. *PZiTS. Poznań*.

**Cwojdzński i inni 1999:** Technologia otrzymywania i własności agrotechniczne nawozu otrzymanego na bazie osadów ściekowych. *Zeszyty Naukowe Politechniki Koszalińskiej* Nr 15.

**Cywiński B., Gdula S., Kempa E., Kurbiel I., Płoszański H. 1983:** Oczyszczanie ścieków. Oczyszczanie mechaniczne i chemiczne. *Arkady, Warszawa*.

**Gajewska M., Obarska Pempkowiak H. 1999:** Określenie możliwości nityfikacyjnych złóż pionowych w oczyszczalni hydrofitowej. *Materiały z X Międzynarodowej Konferencji nt. „Problemy Gospodarki wodno-ściekowej w regionach rolniczo-przemysłowych”*, Augustów.

**Helman-Grubba M. 1999:** Wykorzystanie metody hydrofitowej do rozwiązywania problemów gospodarki osadowej, w nowych i modernizowanych oczyszczalniach ścieków dla 500÷25000 RM. *II Seminarium Szkoleniowe PZiTS pt. Modernizacja i eksploatacja małych oczyszczalni ścieków. Poznań – Kiekrz*.

**Kempa E., Bień J. 1995:** Problemy przeróbki osadów ściekowych. *I Międzynarodowa Konferencja N-T „Problemy gospodarki osadowej w oczyszczalni ścieków”*. Częstochowa.

**Kempa E. 1995:** Modelowy osad ściekowy – teoretyczne uwarunkowania a techniczna realność. *I Międzynarodowa Konferencja N-T „Problemy gospodarki osadowej w oczyszczalni ścieków”*. Częstochowa.

**Kempa E. 1996:** Osady ściekowe – odpad czy produkt oczyszczania ścieków. *Konferencja N-T „Wykorzystanie osadów ściekowych – techniczne i prawne uwarunkowania”*. Częstochowa.

**Kempa E. 1985:** Osady ściekowe i odpady stałe w środowisku. *Seminarium PZiTS i Uniwersytet w Stuttgarcie. Poznań*.

**Kempa E. 1968:** Procesy całkowitego unieszkodliwiania osadów ściekowych z małych jednostek osadniczych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2/1968.

**Kempa E. 1976:** Systematyka osadów ściekowych. *Monografia 35, 12. Politechnika Wroclawska. Wrocław*.

**Korytkowski I. 1996:** Regulacje Unii Europejskiej dotyczące osadów ściekowych i przewidywane formy ich realizacji. *Konferencja Politechniki Częstochowskiej „Wykorzystanie osadów ściekowych – techniczne i prawne uwarunkowania”*, Częstochowa.

**Kowalik A. L., Obarska-Pempkowiak H. 1997:** Oczyszczanie wód i ścieków w systemach hydrofitowych. *Materiały szkoleniowe. Systemy projektowania, budowy i eksploatacji oczyszczalni ścieków na złożach gruntowo-roślinnych. Warszawa*.

**Kowalik P. 1996:** Możliwość energetycznego wykorzystania osadów ściekowych przez ich granulację ze słomą i współstrącanie z węglem. *Konferencja Politechniki Częstochowskiej „Wykorzystanie osadów ściekowych – techniczne i prawne uwarunkowania”*, Częstochowa.

**Łojko I. 1999:** Sole Fe<sup>3+</sup> w oczyszczalni Łącza – oczyszczalnia ścieków dla Zielonej Góry. *Konferencja N-T pt.: „Rok 2000 na oczyszczalniach ścieków”*. Szczecin – Mielno.

- Łomatowski I., Szpindor A. 1999:** Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków, Arkady, Warszawa
- Maćkowiak Cz. 1999:** Właściwości nawozowe osadów ściekowych. Konf. nt. Nieprzemysłowe (przyrodnicze) wykorzystanie osadów ściekowych. Poznań.
- Marcinkowski T. 1993:** Kompostowanie osadów ściekowych oraz odpadów z zakładów drobiarskich. Konferencja Politechniki Częstochowskiej „Wykorzystanie osadów ściekowych – techniczne i prawne uwarunkowania”. Częstochowa.
- Marcinkowski T. 1984:** Odkazanie osadów ściekowych tlenkiem wapniowym. Rozprawa doktorska, Politechnika Wroclawska. Wrocław.
- Marcinkowski T. 1996:** Procesy stabilizacji osadów a efektywność niszczenia organizmów patogennych. Konferencja N-T „Wykorzystanie osadów ściekowych – techniczne i prawne uwarunkowania”. Częstochowa.
- Marcinkowski T. 1993:** Stabilizacja wapnem osadów ściekowych i odpadów. Konferencja N-T pt.: „Problemy gospodarki osadowej w oczyszczalniach ścieków”, Częstochowa.
- Obarska-Pempkowiak H., Klimkowska K. 1998:** Usuwanie pierwiastków śladowych ze ścieków bytowo-gospodarczych w oczyszczalniach trzcinowych w Przywidzu. Sympozjum szkoleniowe pt. „Znaczenie procesów jednostkowych w technologii oczyszczania wody i ścieków” Szkoła Jakości Wody, Koszalin-Ustronie Morskie.
- Obarska-Pempkowiak H. 1996:** Analiza efektywności usuwania zanieczyszczeń w oczyszczalniach wodno-roślinnych i gruntowo-roślinnych w województwie gdańskim. II Międzynarodowa Konferencja nt. „Oczyszczalnie hydrobotaniczne”, Poznań.
- Obarska-Pempkowiak H. 1996:** Wykorzystanie rowów biologicznych i filtrów gruntowych zasiedlanych trzciną do oczyszczania ścieków komunalnych. Archiwum Ochrony Środowiska, 1-2 (65-76), 65-76.
- Oleszczyk A., Jaźwiński Z. 1995:** Gospodarka osadowa w oczyszczalniach ścieków. Międzynarodowa Konferencja N-T „Problemy gospodarki osadowej w oczyszczalni ścieków”. Częstochowa.
- Oleszczyk A., Rządcki G. 1996:** Charakterystyka ilościowo-jakościowa osadów podstawą wyboru sposobu ich wykorzystania. Konferencja N-T „Wykorzystanie osadów ściekowych – techniczne i prawne uwarunkowania”. Częstochowa.
- Osmólska-Mróz B. 1995:** Lokalne systemy unieszkodliwiania ścieków. Poradnik. Instytut Ochrony Środowiska. Warszawa.
- Piecuch T. 1998:** Termiczna utylizacja odpadów. Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej. Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków **1997**. PZiTS, Poznań.
- Rozporządzenie M. Och. Śr., Zas. Nat. i Leś. z dn. 11.08.1999r.
- Siuta J. 1996 1997:** Przyrodnicze użytkowanie osadów ściekowych. Materiały konferencji naukowo-technicznych Puławy – Lublin – Jeziórko.
- Siuta J. 1999:** Agrotechniczne przetwarzanie osadów ściekowych w środowisku przyrodniczym. I Konferencja N-T pt.: „Kompostowanie i użytkowanie kompostu”. Puławy – Warszawa.
- Siuta J. 1998:** Rekultywacja gruntów. Poradnik.IOŚ. Warszawa.

- Siuta J. 1998:** 1) Warunki i sposoby przyrodniczego użytkowania osadów ściekowych.  
2) Agrotechniczne odwadnianie i kompostowanie osadów ściekowych.  
Materiały konferencji „Podstawy oraz praktyka przeróbki i zagospodarowania osadów” LEM s.c. Kraków 1998.
- Siuta J. 1999:** Kompostowanie i wartości użytkowe kompostu. I Konferencja N-T pt.: „Kompostowanie i użytkowanie kompostu”. Puławy – Warszawa.
- Siuta J. 1999:** Przyrodnicze (nieprzemysłowe) wykorzystanie osadów ściekowych. Konf. nt. Nieprzemysłowe (przyrodnicze) wykorzystanie osadów ściekowych. Poznań.
- Siuta J., Wasiak G. 1966:** Pilotowo wdrożeniowe doświadczenia gospodarki osadem i likwidacji lagun w oczyszczalni „Hajdów” w Lublinie. EKOINŻYNIERIA, Lublin.
- Siuta J., Wasiak G. 1991:** Zasady gospodarki odpadami bytowymi w środowisku przyrodniczym. IOŚ, Warszawa.
- Siuta I., Wasiak G., Kozłowska B. 1993, 1994:** Agrotechniczne przetwarzanie osadów ściekowych na kompost. Ekologia i Technika. 3,4,5 i 6/1993, 1(7)/1994.
- Stępniański S. 1990:** Granulowanie i mineralizacja osadów z oczyszczalni komunalnych metodą Hydro-Kalz-2000. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 11/1990.
- Szpadt R. 1993:** Zagospodarowanie i unieszkodliwianie osadów z małych oczyszczalni ścieków. I Krajowa Konferencja Szkoleniowa pt.: „Gospodarka ściekami i odpadami w gminach”. Poznań.
- Urbaniak M., Mokrzycka B. 1996:** Badania nad kompostowaniem osadów ściekowych jako element gospodarki osadowej dużej oczyszczalni. Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej nr 756/1996.
- Urbaniak M. 1997:** Przerób i wykorzystanie osadów ze ścieków komunalnych. Politechnika Łódzka, Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Ekologii m. Łodzi. Łódź - Lublin.  
Ustawa o odpadach [DZ. Ust. Nr 95 poz. 592, 1997r] + Ustawa o odpadach z 03.2000r.
- Zielewicz-Madej E., Fukas-Płonka Ł. 1998:** Kryterium wyboru sposobu przeróbki osadów ściekowych. Konferencja Szkoleniowa pt.: „Przeróbka i zagospodarowanie osadów dla małych i średnich oczyszczalni ścieków”. Gdańska Fundacja Wody. Gdańsk.

## **Properties of Sewage Sludge and Selected Methods of Their Neutralisation, Processing and Utilisation**

### **Abstract**

Sludge and other wastes from sewage treatment plant (such as screenings, sand from sand trap) are concentrated cluster of various micro-organisms, including pathogenic microbes, parasites of digestive tract and various resting spore forms. Sludge and other wastes from sewage treatment plant may present potential threat for people and animals – in case of improper their development, contrary to the pertinent regulations about collecting and displacing wastes

outside sewage treatment plant area. Numerous cases of surface water contamination with dangerous pathogenic microbes, which penetrated from improperly treated sewage or because of negligence when collecting and displacing sewage wastes are described in the literature.

Outlive terms of pathogenic micro-organisms in the natural environment, in the soil and on plants is very diverse.

In the process of sewage treatment, especially during sewage sludge processing, only partial neutralising of pathogenic micro-organisms is done.

Sewage sludge neutralising may be connected with their economic usage. It depends on physico-chemical and microbiological characteristics, especially on content of:

- organic substances,
- fertilising components (mainly nitrogen, phosphorus, potassium),
- heavy metals,
- toxic organic and mineral compounds,
- pathogenic micro-organisms.

Sludge from biological process of sewage treatment abounds with organic substances, nitrogen, phosphorus, calcium, magnesium, sulphur and microelements necessary for living of plants and soil fauna. Sewage sludge reveals high soil creating and fertilising value. Content of fertilising components in sludge from municipal sewage treatment plants in Poland is presented in this paper.

Natural usage of sewage sludge may consist in usage the sludge for:

- fertilising soils and plants,
- meliorational soils fertilising,
- reclamation of grounds without soil,
- biological (plant) fixing dusting and scoured by rain waters surfaces,
- production of compost and fertilising preparations.

Methods of sewage sludge management used in Polish mechanical and biological sewage treatment plants are discussed. The kind of threat to the environment in case of wrong sewage sludge management is presented. Special attention is paid to methods of neutralising pathogens present in sewage sludge, such as: oxygen-free stabilisation, chemical stabilisation and hygienisation – with wider discussion of sewage sludge liming.

The problem of sludge composting is analysed in detail. Examples of composting plants usage and lime usage for stabilisation and neutralising of sewage sludge from sewage treatment plants with different flow capacity are given. The final part of the paper gives legal settlements in European Community and in Poland.

# Equilibrium Process Optimisation For Adsorption Of Phenol From Aqueous Solution On Fly Ash During Batch Operation

*Mitali Sarkar, Pradip Acharya*  
*University of Kalyani, West Bengal, India*

*Recenzent: Tadeusz Hryniewicz*  
*Politechnika Koszalińska*

## 1. Introduction

Phenol and its higher homologues are the aromatic molecules that degrade aqueous environments in various ways. The origin is both anthropogenic as well as xenobiotic. Xenobiotic sources are industrial wastes derived from fossil fuel extraction, chemical process industries such as phenol manufacturing plants, pharmaceutical industries, wood processing industry, and pesticide manufacturing plants.

Continuous ingestion of phenol for a prolonged period of time may cause mouth sore, diarrhea, excretion of dark urine. Anthropogenic sources are from forest fire, natural runoffs from urban area where asphalt is used as binding material and natural decay of lignocellulosic materials. and impaired vision at concentration levels ranging between 10 and 240 mg.dm<sup>-3</sup> (1). Carboic acid and cresols are used as anticeptic agents in surgery, which indicates that they are toxic to microbes. Lethal blood concentration for phenol is around 4.7 to 130 mg.dm<sup>-3</sup>. Phenols are toxic to several biochemical functions (2) and to fish life (3). It acts as a substrate inhibitor in the biotransformation (4). Phenol at concentration as low as 5.0.10<sup>-3</sup> mg.dm<sup>-3</sup> imparts typical smell upon chlorination and that is why WHO has prescribed a concentration of 1.0.10<sup>-3</sup> mg.dm<sup>-3</sup> as the guideline concentration for drinking water (5). Elimination of phenol, thus, is a necessity to preserve the environmental quality.

Removal of phenol from wastewater by adsorption on activated carbon, synthetic resins have been reported (6-14). But the high cost and difficult procurement of activated carbon and synthetic resins prohibits their use for wastewater treatment. In an aim to search for an alternative, fly ash, the solid

waste generated from thermal power plant is chosen as the adsorbent and its adsorption efficiency for phenol removal is highlighted in the present communication.

## 2. Materials and methods

All the reagents were of analytical reagent grade. Standard solution of phenol ( $5.0 \cdot 10^2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) was prepared by dissolving it in minimum volume of acetone and diluting the solution with distilled water to prepare the test solutions. Fly ash was collected from Bandel Thermal Power Station, Triveni, West Bengal. It was dried, sieved for a definite size and used without pretreatment.

Procedure:

Batch study was performed by shaking 1.0 g of fly ash and 50 ml of aqueous phenol solution of appropriate concentration, temperature and pH in glass bottles placed in a shaking incubator. After attaining the equilibrium the adsorbent was removed and phenol concentration was measured spectrophotometrically at 270 nm.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Physico-chemical characterisation of fly ash

The chemical analyses of fly ash include loss on ignition at  $800^\circ\text{C}$ , silica, aluminium oxide, calcium oxide and magnesium oxide. Physical properties such as specific gravity and surface area are also determined (Table 1).

**Table 1.** Physico – chemical characteristics of fly ash

**Tabela 1.** Fizyko – chemiczna charakterystyka popiołów lotnych

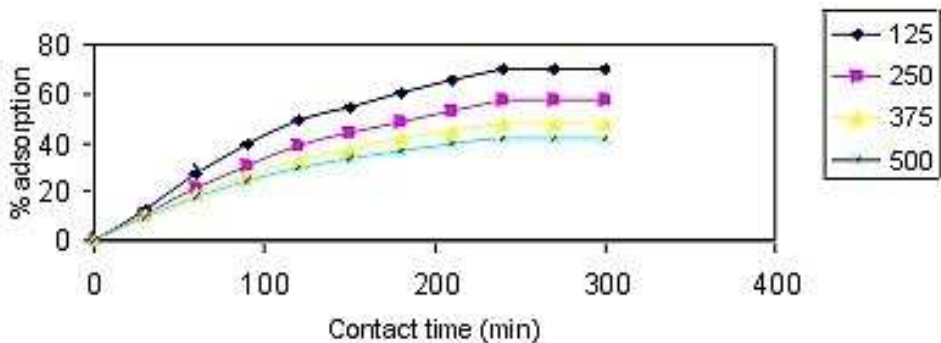
Constituent	Weight percentage
SiO <sub>2</sub>	72.90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	03.70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.51
CaO	02.00
MgO	00.80
Loss on ignition	08.99
Density	03.24 g. cm <sup>-3</sup>
Surface area	12.97 cm <sup>2</sup>



### 3.2. Optimisation of operational variables

Adsorption occurs due to the accumulation of solute from aqueous solution to the surface of adsorbent. The time at which equilibrium is attained is known as equilibrium time and the concentration at this time is the equilibrium concentration. The adsorption equilibrium and the adsorption time depend on several factors such as nature or speciation of phenol and surface property of fly ash, solution pH as well as the operational temperature.

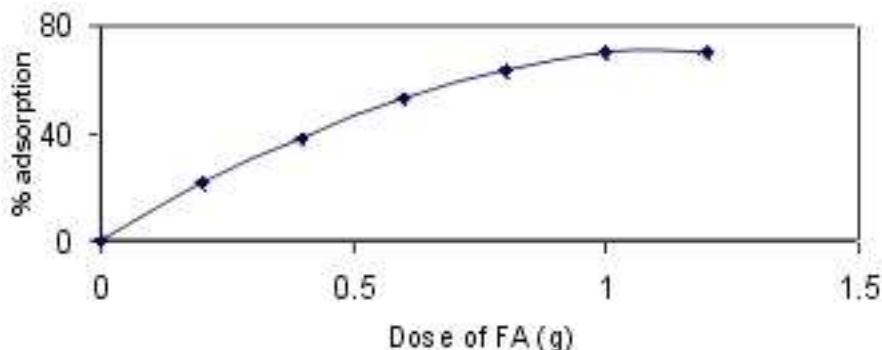
In order to find out the time for equilibrium adsorption, the interaction period for phenol and fly ash was varied and the percent adsorption was plotted for different time intervals. It was found that at the initial stage, rate of adsorption of phenol is quite high and reaches a maximum after 240 minutes that does not change with further lapse of time (Fig. 1). The percent adsorption of phenol at this equilibrium time (240 minutes) is found 70.4% for a phenol concentration of 125 mg.dm<sup>-3</sup>. Similar adsorption curves were obtained for phenol solution having different initial concentrations and percent adsorption vary from 70.4 to 41.9% for the initial phenol concentration between 125 to 500 mg.dm<sup>-3</sup>.



**Fig. 1.** Effect of contact time on the percent adsorption at different initial phenol concentrations

**Rys. 1.** Wpływ czasu kontaktu na procentową adsorpcję przy różnych początkowych stężeniach fenolu

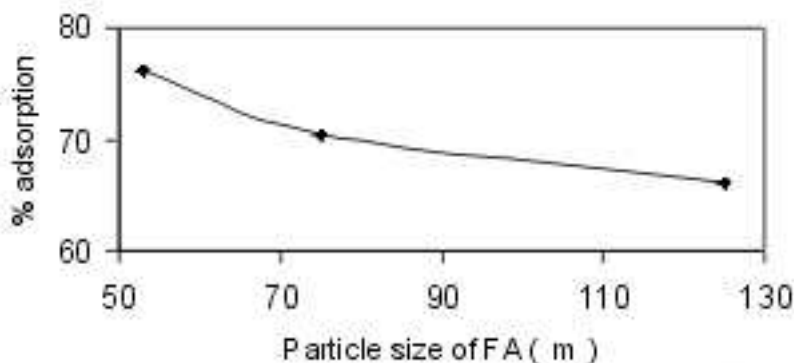
The determination of optimum dose and selection of effective particle size of fly ash are essential for optimisation of the removal process. It is observed that with an increase of dose of fly ash for a fixed initial phenol concentration the percent adsorption increases (Fig. 2). The optimum dose corresponding to that maximum adsorption is found to be 1.0 gm per 50 ml for an initial phenol concentration of 125 mg.dm<sup>-3</sup>.



**Fig. 2.** Effect of dose of FA on the percent adsorption of phenol

**Rys. 2.** Wpływ dawki FA na procentową adsorpcję fenolu

The batch adsorption experiment was similarly carried out with fly ash of varying particle sizes ranging from 125 to 53  $\mu\text{m}$ . It was found that finer particles adsorbed phenol to a large extent compared to the coarse particles (Fig. 3). It is quite justified because the smaller particles provide larger surface area and sites for favorable adsorption to a larger extent. For a phenol concentration of 125  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  at pH 6.8 and temperature 293K the percent adsorption of phenol is found to be 76.2% using fly ash of particle size 53  $\mu\text{m}$  compared to 66.1% adsorption with fly ash of particle size 125  $\mu\text{m}$ .

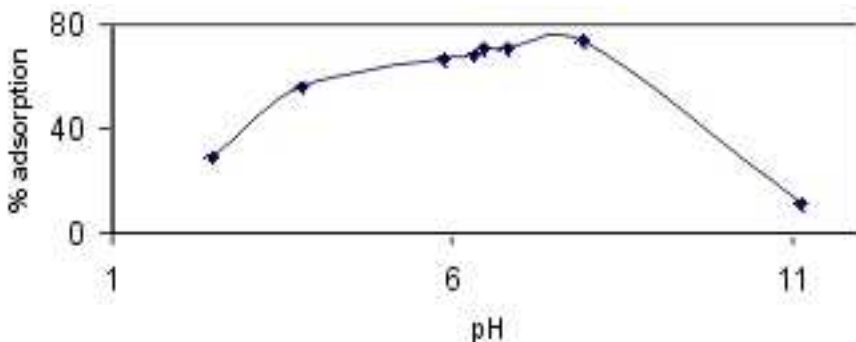


**Fig. 3.** Effect of particle size of FA on the percent adsorption of phenol

**Rys. 3.** Wpływ wielkości ziaren FA na procentową adsorpcję fenolu

The effect of pH on the adsorption of phenol was studied varying the pH from 2 to 11. The percent adsorption is found less for pH between 2 to 3, increases within the pH range 3.78 to 7.91 and again decreases from pH 7.91 to 11. Within the pH range 3.78 to 7.91 an appreciable amount of adsorption occurs being maximum at pH 7.8 (Fig. 4). This can better be explained

considering both the speciation of phenol and the net effective surface charge of fly ash with varying pH of the solution. At low pH (less than 3.78) a positive charge develops on the surface of the oxides of fly ash and the possibility of formation of the phenolate ion is also low at this pH. Thus the solute experiences lesser attraction for the fly ash. On the other hand, at higher pH (>7.91) the positively charged surfaces of fly ash are expected to be neutralised, at least partially, by the OH<sup>-</sup> ion, thereby inhibiting the phenolate ion (expected to be present largely in this pH), from adsorption on the surface of fly ash. It seems that within the pH range 3.78 to 7.91 the extent of formation of phenolate ion to that the positively charged surface of fly ash finds a suitable condition for increased adsorption.



**Fig. 4.** Effect of pH of the solution on the percent adsorption of phenol

**Rys. 4.** Wpływ pH roztworu na procentową adsorpcję fenolu

It is generally expected that temperature influence the rate process of adsorption as well as surface characteristics of fly ash. With an increase of solution temperature by 20 degrees (from 293 to 313K) the percent adsorption increases only by 9.6% (70.4 to 80.0%) keeping initial phenol concentration at 125 mg.dm<sup>-3</sup> (Fig. 5). The process is thus endothermic in nature. The increased adsorption with increase in temperature is thought to be due to increased kinetic energy and enhanced rate of intraparticle diffusion.

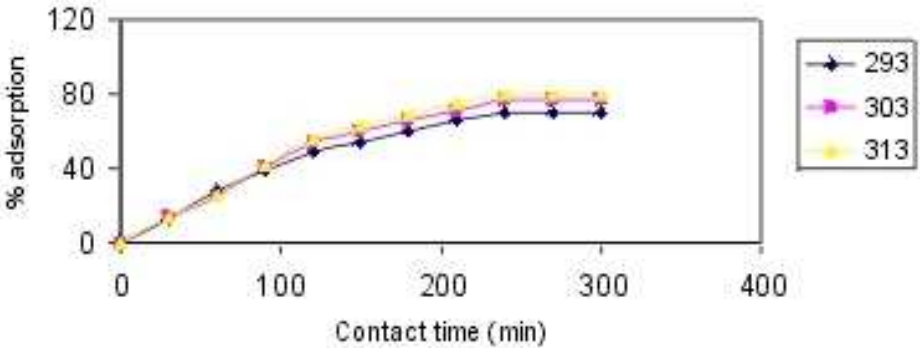
It seems interesting to correlate the influencing parameters (initial phenol concentration, dose and particle size of fly ash, pH and temperature) and the extent of adsorption for ready reference and modeling purpose. In the present case a correlation model is developed as follows,

$$\% \text{ adsorption} = 0.00672C_0^{-0.3720} P_s^{-0.1627} \text{pH}^{0.3833} T^{1.9402} \quad (1)$$

where, C<sub>0</sub> = initial phenol concentration,

P<sub>s</sub> = particle size,

T = absolute temperature.



**Fig. 5.** Effect of contact time on the percent adsorption of phenol at different temperatures

**Rys. 5.** Wpływ czasu kontaktu na procentową adsorpcję fenolu przy różnych temperaturach

However, as a particular operation is performed at a fixed solution temperature the contribution due to temperature effect can be ignored in the above equation. Therefore, for evaluating the role of other parameters significantly the correlation equation may be written as,

$$\% \text{ adsorption} = 410.77C_0^{-0.3720} \cdot P_s^{-0.1627} \cdot \text{pH}^{0.3833} \quad (2)$$

### 3.3. Adsorption isotherm study

Adsorption equilibrium data are conveniently expressed by adsorption isotherm that may be helpful in determining the adsorption capacity of fly ash, the adsorbent in the present study. The equilibrium adsorption data were tested with Linear Langmuir adsorption isotherm equation generally represented as,

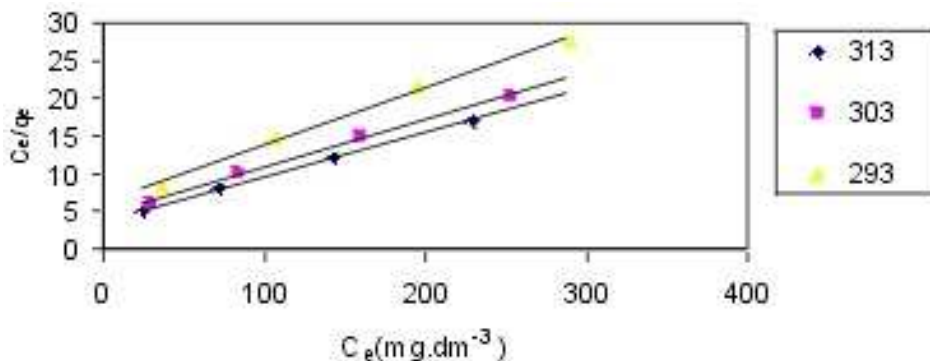
$$C_e/q_e = 1/Q_0b + C_e/Q_0 \quad (3)$$

where,  $C_e$  is equilibrium concentration of solute in solution ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),  $q_e$  is amount of solute adsorbed at equilibrium ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $Q_0$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) and  $b$  ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ ) are the Langmuir constants;  $Q_0$  signifies the adsorption capacity of the adsorbent and  $b$  is related to energy of adsorption process.

Plot of  $C_e/q_e$  against  $C_e$  (Fig. 6) yields a straight line and  $Q_0$  and  $b$  are obtained from the slope and intercept.

Langmuir isotherm curves were drawn with three different temperatures and the constants were evaluated. The higher regression coefficient value ( $>0.99$ ) and lower value of variance ( $<0.27$ ) in each temperature indicates the

applicability of Langmuir adsorption isotherm in the present case. Moreover, it reveals that adsorption capacity of fly ash increases with rise in solution temperature suggesting that higher the temperature more favorable is the removal of phenol using fly ash as the adsorbent.



**Fig. 6.** Langmuir of adsorption at different temperatures

**Rys. 6.** Wykres adsorpcji Langmuira przy różnych temperaturach

**Table 2.** Langmuir adsorption isotherm parameters at different temperatures

**Tabela 2.** Parametry izotermy adsorpcji Langmuira przy różnych temperaturach

	293K		303K		313K	
	Q <sub>0</sub>	b	Q <sub>0</sub>	b	Q <sub>0</sub>	b
Langmuir parameters	13.1585	0.0129	15.8722	0.0138	17.0897	0.0156
	R <sup>2</sup> = 0.9943 Variance = 0.2704		R <sup>2</sup> = 0.9977 Variance = 0.1753		R <sup>2</sup> = 0.9987 Variance = 0.1223	

### 3.4. Thermodynamic parameters of adsorption

Feasibility of any process as well as its nature may be examined by thermodynamic parameters like free energy change, ( $\Delta G$ ), change in enthalpy ( $\Delta H$ ) and change in entropy ( $\Delta S$ ). The governing relations are as follows,

$$\Delta G = -RT \ln K' \quad (5)$$

and

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (6)$$

Therefore,

$$\ln K' = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (7)$$

where,  $K'$  the equilibrium constant is defined as,

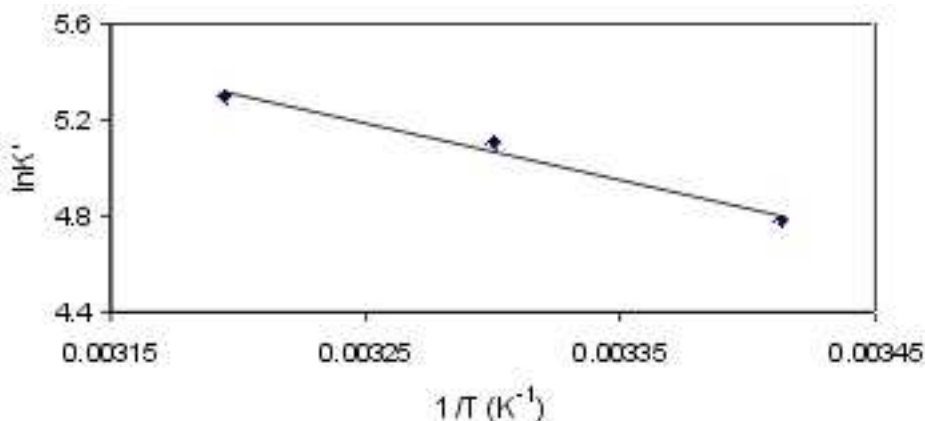
$$K' = C_{Ac} / C_e, \quad (8)$$

$C_e$  is equilibrium concentration in solution ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ),

$C_{Ac}$  is the equilibrium concentration on the adsorbent ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),

$R$  is the universal gas constant and

$T$  is the absolute temperature.



**Fig. 7.** van't Hoff plot of adsorption

**Rys. 7.** Wykres adsorpcji van't Hoffa

$\Delta G$  values were calculated following Equation (5) which were found to be  $-2.81$ ,  $-3.07$  and  $-3.33 \text{ kcal mol}^{-1}$  respectively at 293, 303 and 313K. The negative value of  $\Delta G$  at each temperature indicates that the process of adsorption is favorable as well as spontaneous. Plot of  $\ln K'$  vs.  $1/T$  (Eq. 7) was made. The values of  $\Delta H$  ( $4.75 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) and  $\Delta S$  ( $25.83 \text{ cal mol}^{-1}$ ) were obtained from the slope and intercept respectively from the vant Hoff plot through linear regression (Fig. 7). Here both  $\Delta H$  and  $\Delta S$  are found to be positive. The process may therefore be denoted as endothermic and associated with increased randomness (15).

## References

1. **Barkar, E. I., Peter, E. B., Grant, S. K.:** Phenol poisoning due to contaminated drinking water. *Arch. Env. Health* 33, 89 – 94. (1978)
2. **Kumaran, P.:** Development of biotechnology of toxic waste treatment. *Proc. Symp. Env. Biology of Coastal Ecosystem*, p.11 – 19. (1986).
3. **Sufit, D. J.:** Some effects of exposing rainbow trout in phenol solution, *J. Fish. Biology*, 13, 7 – 17. (1978).
4. **Hill, G. A., Robinson, C. W.:** Substrate inhibition kinetics, phenol biodegradation by *P. putida*, *Biotechnology Bioengg.*, 17, 199 – 207. (1975).
5. **WHO,** Guidelines for Drinking Water Quality, Vol. 1, p. 85. World Health Organisation, Geneva. (1984).
6. **Van Stone, G. R.:** Treatment of coke plant effluent, *Ind. Waters*, (1972), 18, 23 – 35. (1972).
7. **Wheeler, O. H., Levy, E. M.:** Adsorption of sterically hindered phenols on carbon, *Canadian J. Chem.*, 37, 1235 – 1240. (1959).
8. **Chand, S., Majumder, C. B., Kumar, V.:** Removal / Recovery of acetic acid from waste water by adsorption on bagasse and coconut jute carbon, *Indian J. Environ. Hlth.*, 41(3), 170 – 175. (1999).
9. **Devarajulu, T., Vanusree, G., Krishnaiah, A.:** Competitive adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solution on Amberlite XAD-7 resin, *Indian J. Environ. Hlth.*, 41(2), 98 – 106. (1999).
10. **Poots, V. J. P., McKay, G., Healy, J. J.:** The removal of acid dye from effluent using natural occurring adsorbents – I, Peat, *Water Res.*, 10, 1061 – 1066. (1976).
11. **De, A. K.:** Removal of phenolic compounds from wastewater by adsorption, *Chem. Environ. Res.*, 2(374), 161 – 166. (1993).
12. **Madhukumar, A., Anirudhan, T. S.:** Phenol exchange characteristics of sediment samples from coconut husk retting zones, *Indian J. Environ. Prot.*, 14(10), 772-782. (1994).
13. **Mahadeva Swamy, M., Mall, I. D., Prasad, B. and Mishra, I. M.:** Sorption characteristic of o-cresol on bagasse fly ash and activated carbon, *Indian J. Environ. Hlth.*, 40(1), 67 – 78. (1998).
14. **Caturla, F., Martin – Martinez, J. M., Molina – Sabio, M., Rodriguez – Reinoso, F., Torregrosa, R.:** Adsorption of substituted phenols on activated carbon, *J. Colloid. Interface Sci.*, 124(2), 528 – 534. (1988).
15. **Barrow, G. M.:** *Physical Chemistry*, 4<sup>th</sup> edn., McGraw Hill, Kogakusha, Ltd. (1979).

## Optymalizacja równowagowa procesu adsorpcji fenolu z wodnego roztworu na popiołach lotnych w czasie operacji okresowych

### Streszczenie

Praca dotyczy optymalizacji procesu równowagowego adsorpcji fenolu z wodnych roztworów przy wykorzystaniu lotnych popiołów. Fenole i ich wyższe homologiczne są związkami aromatycznymi, które powodują degradację środowiska wodnego. Stężenia fenoli w granicach od 10 do 240 mg/dm<sup>3</sup> są groźne dla organizmów żywych, nie tylko człowieka ale również świata zwierzęcego. Człowiek odczuwa zapach fenolu już przy stężeniach 5·10<sup>-3</sup> mg/dm<sup>3</sup>, podczas gdy Światowa Organizacja Zdrowia dopuszcza spożywanie wody pitnej przy stężeniu fenolu poniżej 1·10<sup>-3</sup> mg/dm<sup>3</sup>. Jest to zatem temat istotny problem badawczy. Autorzy przeprowadzili badania adsorpcji i oczyszczania roztworów z fenolu.

Do badań doświadczalnych autorzy przyjęli standardowy roztwór fenolu 5·10<sup>-2</sup> mg/dm<sup>3</sup> przez rozpuszczenie go w minimalnej ilości acetonu i wykonanie roztworu do testowania z wodą destylowaną. Lotne popioły do badań pobrano z Ciepłowni Triveni w Zachodnim Bengalu, Indie. Wykonano charakterystykę fizykochemiczną pobranych popiołów a następnie przeprowadzono optymalizację zmiennych operacyjnych. Wiadomo, że szybkość procesu adsorpcji wzrasta wraz z temperaturą, co przedstawiono w postaci modelu. Przy stałej temperaturze, proces adsorpcji zależy jedynie od trzech parametrów: Co - początkowego stężenia fenolu, PS - wielkości cząstki adsorbentu, oraz pH - kwasowości/zasadowości środowiska.

Do zbadania danych adsorpcji równowagowej wykorzystano równanie izotermi adsorpcji Langmuir'a. Krzywe izotermi Langmuir'a wykreślono dla trzech różnych temperatur, na podstawie których wyznaczono stałe Langmuir'a Q<sub>0</sub> (mg/g) i b (dm<sup>3</sup>/mg). Wysokie współczynniki regresji, wynoszące ponad 0,99 i niskie wartości wariancji (0,27 i mniej) świadczą o prawidłowym wyborze izotermi adsorpcji Langmuir'a.

Dla zbadania natury jak i możliwości przeprowadzenia procesu wyznaczono termodynamiczne parametry adsorpcji. Ujemne wartości zmiany energii swobodnej Gibbs'a OG dla trzech badanych temperatur świadczą, że proces adsorpcji fenoli przebiega spontanicznie, natomiast pozytywna wartość entalpii OH poparta rosnącą losowością (dodatnia wartość entropii AS) mówi, że jest to proces endotermiczny.



## Ustalenie warunków technologicznych pracy podczyszczalni ścieków Palarni Kawy MK-Cafe w Skibnie

*Janusz Dąbrowski, Tomasz Dąbrowski, Barbara Kościelnik,  
Józef Malej, Tadeusz Piecuch, Jacek Piekarski,  
Grażyna Kościerzyńska–Siekan  
Politechnika Koszalińska*

*Dariusz Chanulak – STOLREM – Koszalin,  
Henryk Wolski – EKOTECHNIKA – Koszalin*

*Recenzent: Michał Palica  
Politechnika Śląska*

### 1. Wstęp

Od kwietnia 1999 trwają prace badawcze nad ustaleniem warunków quasi optymalnych pracy układu technologicznego podczyszczalni ścieków w Palarni Kawy w Skibnie prowadzone przez Katedrę Technologii Wody, Ścieków i Odpadów Politechniki Koszalińskiej. Zaprojektowany w Katedrze i wybudowany układ jak na schemacie maszynowym rys. 1 [1] został przedstawiony fragmentarycznie na fotografii 1 oraz na fotografii 2 fragment hali podczyszczalni ścieków.

Według technologii ścieki surowe wprowadza się do zbiornika koagulacyjnego – rys. 1 o pojemności roboczej  $5\text{m}^3$ . Zbiornik ten ma zainstalowane wolnoobrotowe mieszanadło z falownikiem. W celu zdekantowania jak największej ilości cieczy nadosadowej zbiornik posiada trzy poziomy przelewowe. Po 24 godzinnym procesie sedymentacji przelew odprowadza się do rząpia, a wylew - na filtr grawitacyjny piaskowy. Następnie ciecz nadosadowa zawracana jest pompą do zbiornika koagulacyjnego, gdzie poddawana jest procesowi napowietrzania. Po procesie napowietrzania i sedymentacji ciecz nadosadowa kierowana jest do procesu filtracji, po czym przechodzi na kolumnę sorpcyjną.

Hala technologiczna o wymiarach  $4 \times 4 \times 4,5$  m jest o konstrukcji stalowej. Dach i ściany wykonane są z płyt PW-8, – rząpia przelewowe z betonu. Koszt inwestycyjny części budowlanej wyniósł 67.000 zł. Prace budowlane

zostały wykonane przez Przedsiębiorstwo STOLREM - Koszalin. Koszt inwestycyjny części maszynowej tj. zbiornik koagulacyjny, kolumna filtracyjna, kolumna sorpcyjna, pompy – wyniósł około 52.000 zł. Urządzenia zostały wykonane przez Przedsiębiorstwo EKOTECHNIKA – Koszalin. Łączny koszt inwestycyjny wyniósł więc 119.000 zł – w cenach za 1-sze półrocze 1999 r.

Celem niniejszej publikacji jest przedstawienie ostatecznych wyników badań przeprowadzonych w tym układzie w Palarni Kawy MK-Cafe w Skibnie.

## **2. Metodyka badań**

### **2.1. Charakterystyka ścieku surowego**

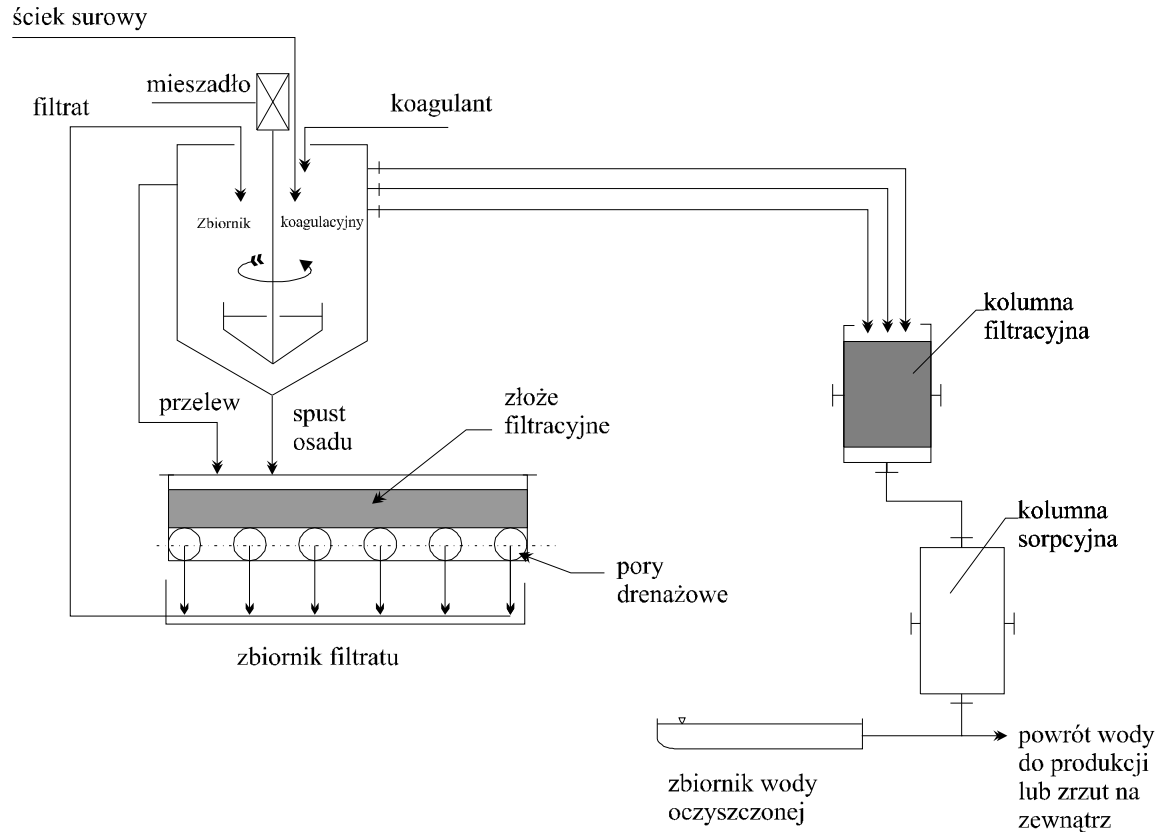
W trakcie wielu badań [1,3] stwierdzono istotną różnicę składu jakościowego ścieków popłucznych. Wynika to z faktu, że w Palarni Kawy w Skibnie są przetwarzane dwa rodzaje kawy: Robusta – o gorszej charakterystyce wskaźników zanieczyszczeń ścieku (większy ładunek zanieczyszczeń), na którym przeprowadzono badania przedstawione w tej publikacji oraz Arabica – o charakterystyce zanieczyszczeń łatwiejszej do oczyszczenia (mniejszy ładunek zanieczyszczeń).

W tabeli 1 przedstawiono wskaźniki zanieczyszczeń ścieku surowego zbliżonego do najgorszego ścieku otrzymywanego w procesie produkcyjnym w Palarni Kawy w Skibnie.



**Fot. 1.** 1 - zbiornik koagulacyjny, 2 - filtr grawitacyjny żwirowy, 3 - kolumna sorpcyjna, 4 - filtr piaskowy grawitacyjny z drenażem

**Phot. 1.** 1 – coagulation tank, 2 – gravitational gravel filter, 3 – sorptional column, 4 – gravitational sand filter with drainage



**Rys. 1.** Schemat technologiczny podczyszczalni ścieków surowych z Palarni kawy MK-Cafe w Skibnie [1]

**Fig. 1.** Technological diagram of the raw sewage pre-treatment plant in the Coffee Roasting Plant MK-Cafe in Skibno [1]

**Tabela 1.** Analiza fizykochemiczna ścieków surowych popłucznych z Palarni Kawy MK-Cafe – zakład w Skibnie

**Table 1.** Physico-chemical analysis of raw post-rinsing sewage from Coffee Roasting Plant MK-Cafe – plant in Skibno

LP.	PARAMETR - OZNACZENIE	JEDNOSTKA	ŚCIEK SUROWY	WARTOŚĆ NORMATYWNA [6]
1.	Odczyn	pH	5,55	6,50÷9,0
2.	Zawiesinie, ogólna, $Z_{og}$	mg/dm <sup>3</sup>	115,15	50
3.	Substancje rozpuszczone, $S_R$	mg/dm <sup>3</sup>	665	2000
4.	Sucha pozostałość $S_P$	mg/dm <sup>3</sup>	780,15	2050
5.	ChZT <sub>Cr</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	3650	150
6.	BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	340	30

Analiza wyników oznaczeń zawartych w tabeli 1 wskazuje na przekroczenie dopuszczalnej normy dla odprowadzania ścieków do zbiorników otwartych i wód gruntowych w odniesieniu do wartości pH, dla wskaźnika zawiesiny ogólnej  $Z_{og}$ , dla wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT (oznaczonego metodą dwuchromianową) oraz wskaźnika biologicznego zapotrzebowania tlenu BZT<sub>5</sub>.

## 2.2. Metodyka prowadzenia badań

Podana poniżej metodyka badań (rodzaj i stężenie stosowanych odczynników) jest konsekwencją wielu uprzednich badań procesowych wykonanych w laboratorium Katedry Technologii Wody, Ścieków i Odpadów Politechniki Koszalińskiej. Te badania laboratoryjne – ich opis i analiza są przedmiotem oddzielnej publikacji [3].



**Fot. 2.** Widok całości budynku hali podczyszczalni ścieków  
**Phot. 2.** View of the whole sewage pre-treatment plant hall

Ściek surowy poprodukcyjny, którego charakterystykę przedstawiono w tabeli 1, poddano w pierwszej fazie procesowi koagulacji w zbiorniku koagulacyjnym 1 – (fot. 1). W tym celu użyto jako koagulanty  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – wodorotlenek wapnia i bentonit. Dawka odczynników była zależna od rodzaju popłuczyn. Dla ścieku o większym ładunku zanieczyszczeń jak w tabeli 1 –  $2 \text{ kg Ca}(\text{OH})_2 / \text{m}^3$  ścieków i  $0,1 \text{ kg bentonitu} / \text{m}^3$  ścieku, dla ścieku o mniejszym ładunku zanieczyszczeń –  $1 \text{ kg Ca}(\text{OH})_2 / \text{m}^3$  ścieków i  $0,1 \text{ kg bentonitu} / \text{m}^3$  ścieków. Po 24 godzinnym procesie sedymentacji zdekantowana ciecz nadosadowa poddawana jest procesowi filtracji, a następnie procesowi sorpcji. Kolumna filtracyjna – (2) (fot. 1) o wysokości  $0,75 \text{ m}$ , wypełniona jest żwirem o frakcji ziarnowej  $0,5 \div 1,2 \text{ mm}$ . Do procesu sorpcji – (3) (fot. 1) zastosowano węgiel aktywny o symbolu  $\text{W}_A 1 \div 4$ . Kolumny płukane są wodą technologiczną, co na pewno wpływa na pogorszenie wyników. Osad pokoagulacyjny ze zbiornika wprowadzany jest na filtr grawitacyjny piaskowy (4) (fot. 1) o powierzchni  $4 \text{ m}^2$ . Wylew nie został poddany analizie; jest on zawrócony do procesu koagulacji łącznie ze ściekami surowymi (popłuczyny) z produkcji.

W trakcie prowadzenia badań okazało się, że istnieje konieczność korekty wskaźnika pH. Nadmierna wartość wskaźnika pH spowodowana była zastosowaniem wodorotlenku wapnia, który zwiększa strącalność wodorotlenków metali lub innych osadów, jednocześnie podwyższając wartość pH ponad dopuszczalną normę [2].

Problem ten rozwiązano przez napowietrzanie ścieków, gdzie CO<sub>2</sub> jako bezwodnik kwasowy powoduje obniżenia pH. Ścieki napowietrzano przez 8 godzin.

### 3. Opis i analiza wyników

W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań podczyszczania ścieku surowego w kolejnych procesach fizykochemicznych tj. w procesie koagulacji, filtracja i sorpcji – bez napowietrzania.

Analiza wyników badań ścieku podczyszczonego w odniesieniu do ścieków surowych wskazuje na dobry efekt oczyszczania uzyskany w pracującym układzie technologicznym (rys. 1). Warto zauważyć, że wszystkie wskaźniki zanieczyszczeń (oprócz pH) uzyskały wartości normatywne. Na przykład wskaźnik chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT<sub>Cr</sub>, który dla ścieku surowego wynosił 650 mg O<sub>2</sub>/l już po procesie koagulacji obniżył się do 320 mg O<sub>2</sub>/l i kolejno w procesie filtracji do 220 mg O<sub>2</sub>/l, a podczas sorpcji do 120 mg O<sub>2</sub>/l osiągając w ten sposób wartość poniżej normatywnej [6]. Kolejnym wskaźnikiem zanieczyszczeń, który można tutaj podkreślić jest biologiczne zapotrzebowanie tlenu BZT<sub>5</sub>. Dla ścieku surowego jego wartość wynosiła 340 mg O<sub>2</sub>/l, po procesie koagulacji osiągnęła wynik 200 mg O<sub>2</sub>/l, a po przejściu całego układu osiągnięto wartość normatywną 30 mg O<sub>2</sub>/l. Jedynym badanym wskaźnikiem nie mieszczącym się w normie była wartość pH.

W tabeli 3 zostały przedstawione wyniki badań podczyszczania ścieków popłucznych w układzie technologicznym Palarni Kawy w Skibnie ale już z zastosowaniem napowietrzania ścieków.

Analiza badań z tabeli 3 pokazuje, że wszystkie wskaźniki zanieczyszczeń osiągnęły wartości normatywne [6]. Wskaźnik pH, który dla ścieku surowego miał wartość 5,18, po procesie koagulacji wzrósł do 12,1 ze względu na zastosowanie Ca(OH)<sub>2</sub> – wodorotlenku jako koagulantu. Napowietrzając ścieki przez okres 8 godzin osiągnięto wartość normatywną 7,9. Pozostałe wartości wskaźników zanieczyszczeń osiągnęły wartości bardzo zbliżone lub identyczne do tych, jakie osiągnięto w układzie bez procesu napowietrzania pozwalające na odprowadzenie ścieków do zbiorników otwartych i wód gruntowych [6].

W trakcie prób procesowych prowadzonych bezpośrednio na wybudowanej instalacji zaobserwowano, że w przypadku dłuższych przerw między kolejnymi próbami, następuje wysychanie filtru piaskowego oraz kolumny sorpcyjnej, co pociąga za sobą zatykanie porów i zmniejszenie przepustowości. Bentonit należy do grupy minerałów ilastych pęczniejących będących uwodnionymi glinokrzemianami zawierającymi sód, wapń i potas – czasami zwanymi potocznie gliną [4]. Na złożu grawitacyjnym piaskowym tworzy się osad pokoagulacyjny zawierający m.in. bentonit, który blokuje przepływ (bentonit wykazuje bardzo silne własności hydrofilne [5]). Powoduje to blokowanie przepływu (kolmatację) kolumny filtracyjnej po dłuższych przerwach między jednym a drugim zrzutem ścieków poprodukcyjnych do układu. Bentonit przy

**Tabela 2.** Wyniki podczyszczania popłuczyn w procesie koagulacji, filtracji i sorpcji – bez napowietrzania  
**Table 2.** Results of post-rinsing sewage pre-treatment during coagulation, filtration and sorption – without aeration

Lp.	Parametr – oznaczenie	Jednostka	Ściek surowy	Koagulacja Ca(OH) <sub>2</sub>	Filtracja	Sorpcja	Wartość normatywna [6]
1.	pH	bzw.	5,55	12,5	12,3	12,6	6,00÷9,50
2.	Zawiesina ogólna, Z <sub>og</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	115,15	150	80	40	50
3.	Substancje rozpuszczone, S <sub>R</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	665	900	700	560	2000
4.	Sucha pozostałość, S <sub>P</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	780,15	1050	780	600	2050
5.	ChZT <sub>Cr</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	650	320	220	120	150
6.	BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	340	200	60	30	30

**Tabela 3.** Wyniki badań podczyszczania popłuczyn w procesie koagulacji, saturacji, filtracji i sorpcji – z zastosowaniem napowietrzania

**Table 3.** Results of post-rinsing sewage pre-treatment during coagulation, saturation, filtration and sorption – using aeration

Lp.	Parametr – oznaczenie	Jednostka	Ściek surowy	Koagulacja Ca(OH) <sub>2</sub>	Napowietrzanie	Filtracja	Sorpcja	Wartość normatywna [6]
1.	PH	bzw.	5,18	12,10	7,90	7,75	7,95	6,00÷9,50
2.	Zawiesina ogólna, Z <sub>og</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	32	88	58	41	33	50
3.	Substancje rozpuszczone, S <sub>R</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	202	2360	1310	536	472	2000
4.	Sucha pozostałość, S <sub>p</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	234	2448	1368	577	505	2050
5.	ChZT <sub>Cr</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	8340	8140	5980	200	120	150
6.	BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	300	180	170	50	15	30



dobrej i prawidłowej pracy układu technologicznego nie może przedostawać się do kolumny sorpcyjnej, lecz są to warunki ruchowe i nie można zupełnie wykluczyć takiej sytuacji np. przy niepożądanym „przebiciu” kolumny filtracyjnej. Bentonit nie tylko powoduje kolmatację warstwy filtracyjnej, ale w przypadku przedostania się do kolumny sorpcyjnej tworzy pokrycia mułowe na sorbencie, a przez to obniża jego chłonność sorpcyjną i skraca czas użytkowania efektywnego węgla aktywnego. Obserwacje poczynione w trakcie prób dają pewne wytyczne dla obsługi. Układ technologiczny będzie lepiej pracował przy dużej częstotliwości nadawania do układu porcji zrzutu ścieków poprodukcyjnych będzie jak największa a przerwy między zrzutami jak najmniejsze, warunkowane jedynie czasem jednego pełnego cyklu pracy układu a nie przerwami w produkcji kawy. Przed każdym kolejnym zrzutem osadu pokoagulacyjnego należy przegrabić filtr grawitacyjny piaskowy (4) (fot. 1), gdyż problem wysychania i kolmatacji jest podobnie uciążliwy jak w kolumnie filtracyjnej (2) (fot. 1), przy czym dostęp obsługi do złoża grawitacyjnego piaskowego jest łatwiejszy.

Odnośny układ pracujący już w Palarni Kawy MK-Cafe w Skibnie będzie przedmiotem dalszych badań optymalizacyjnych prowadzonych przez Katedrę Technologii Wody, Ścieków i Odpadów Politechniki Koszalińskiej w aspekcie obiektu doświadczalnego Katedry; zatem zaprojektowane rozwiązanie nie może być traktowana jako ostateczne i można przyjąć, że będzie jeszcze korygowane, a w ślad za tym będą się ukazywały kolejne opracowania na ten temat.

#### **4. Wnioski**

Z przeprowadzonych badań wynikają pewne ogólne wnioski:

- Układ technologiczny do podczyszczania ścieków popłucznych w Spalarni Kawy w Skibnie o najwyższym ładunku zanieczyszczeń konieczne wymaga zastosowania złoża filtracyjnego przed procesem sorpcji,
- Dla zmniejszenie wskaźnika zanieczyszczeń ścieków pH konieczne jest także zastosowanie napowietrzania,
- Nie wolno dopuszczać do wysychania złoża filtracyjnego i złoża sorpcyjnego – musi być zawsze zalane ściekami lub wodą,
- Zastosowanie proponowanego rozwiązania technologicznego dało wyniki normatywne pozwalające na odprowadzenie ścieków do zbiorników otwartych i wód gruntowych w stosunku do wszystkich badanych wskaźników zanieczyszczeń ścieków.

## Literatura

1. **Kościelnik B., Malej J., Piecuch T., Piekarski J., Kościerzyńska-Siekan G.:** Badania oraz projekt koncepcyjny technologii podczyszczania ścieków popłucznych z Palarni Kawy. Rocznik Ochrony Środowiska Tom 1. Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska, Koszalin 1999.
2. **Anielak A. M.:** Chemiczne i fizyko-chemiczne oczyszczanie ścieków. PWN, Warszawa 2000
3. **Dąbrowski J., Dąbrowski T., Kościelnik B., Malej J., Piecuch T., Piekarski J., Kościerzyńska-Siekan G.:** Laboratoryjne badania optymalizacyjne podczyszczania ścieków popłucznych w Palarni Kawy w Skibnie. Zeszyty Naukowe Politechniki Koszalińskiej. Seria Inżynieria Środowiska (w druku - 2001).
4. **Kozioł J.:** Sorpcja wybranych metali ciężkich na minerałach ilastych. AGH, praca doktorska, Kraków 1991
5. **Stępkowska G. T.:** Własności fizyko-chemiczne minerałów ilowych. Praca zbiorowa, Problemy fizyko-chemii i dynamiki gruntów. PAN, Wrocław 1973.
6. Dz. U. 91.116.503 Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 r. W sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi. (Dz. U. z dnia 16 grudnia 1991).

## Determining of Technological Conditions of Sewage Pre-treatment from Coffee Roasting Plant in Skibno

### Abstract

Research work, done by the Division of Water, Wastewater and Wastes Technology, on determining quasi-optimal conditions of work of technological system of sewage from Coffee Roasting Plant in Skibno pre-treatment has been going on since April 1999. The system designed in the Division and built according to the machine diagram (Fig. 1) [1] is shown fragmentarily on photograph 1 and fragment of sewage pretreatment hall on photograph 2.

According to technology the raw sewage is poured into coagulation tank, Fig. 1, with working volume of 5 m<sup>3</sup>. This tank has a slow rotary mixer with inverter installed inside. In order to decant as much sedimentation water as possible, the tank has been furnished with three overflow levels. After 24 hours of sedimentation clarified water is poured into a concrete tank, and sludge on gravitational sand filter. Then the clarified water is pumped back to the coagulation tank, where it is aerated. After aeration process the clarified water is directed to the filter and then it goes to the sorptional column.

Technological hall has a steel construction with 4x4x4.5 m of dimensions. Roof and walls are made of PW-8 plates. Investment costs of building part came to 67.000 zł. Building works were made by STOLREM – Koszalin Company.

Investment costs of machine part, that is: coagulation tank, filtration column, sorptional column, pumps came to about 52.000 zł. Devices were made by EKOTECHNIKA – Koszalin Company. So the total investment cost came to 119.000 zł – in prices from first half of 1999.

During many tests essential difference of qualitative composition of post rinsing wastewater was revealed. This results from the fact, that in the Coffee Roasting Plant in Skibno two kinds of coffee are produced: Arabica – with worse characteristics of wastewater contamination indexes (higher contaminants load), which was treated during research presented in this paper, and Robusta – with contamination characteristics easier to remove (lower contaminants load).

Raw wastewater, which characteristics is shown in Table 1, is first treated using coagulation process in coagulation tank 1 (Photo 1). Bentonite and calcium hydroxide  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  are used as coagulants. Reagents dose depends on the kind of post-rinsing wastewater. For more polluted wastewater dose of reagents is: 2 kg  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{m}^3$  of wastewater and 0.2 kg bentonite/ $\text{m}^3$  of wastewater. For the wastewater with lower contaminants load dose of reagents is: 1 kg  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{m}^3$  of wastewater and 0.2 kg bentonite/ $\text{m}^3$  of wastewater. After 24 hours of sedimentation process decanted sedimentation water is directed to the filtration process, and then sorption process. Filtration column 2 (Photo 1) with 0.75 m of height, is filled with gravel which grains diameter is in the range of 0,5÷1,2 mm. The sorption process 3 (Photo 1) is conducted on the active carbon  $\text{W}_A 1\div 4$ . Columns are washed with technological water, what for sure has influence on results worsening. Post coagulation sludge from the tank is directed to the gravitation sand filter 4 (Photo 1) with area of 4  $\text{m}^2$ . Outflow was not analysed, it is directed back to the coagulation process along with raw wastewater from production.

During conducting research it turned out, that correction of pH index is necessary. Excessive value of pH index is caused by calcium hydroxide usage, which increases precipitation of metals hydroxides and other sediments increasing pH value at the same time [2].

This problem is solved using wastewater aeration, when  $\text{CO}_2$  as a acid anhydride causes decrease of pH value. Wastewater are aerated eight hours.

Conducted research allows to draw certain general conclusions:

- Technological system for post-rinsing sewage pre-treatment in the Coffee Roasting Plant in Skibno with the highest contaminants load requires application of filtration bed before sorption process,
- To reduce sewage pollution index - pH it is necessary to apply aeration,
- The stuff of the wastewater pre-treatment plant cannot let the filtration bed and the sorptional bed dry up – it always has to be flooded with wastewater or water,
- All indexes of raw sewage pollution have reached standard values, allowing to pipe off sewage to open reservoirs and ground waters.

# Hydraulika i biofiltracja trietyloaminy na złożu modyfikowanym EKOSORB – 100

*Klaudia Chmiel  
Politechnika Śląska, Gliwice*

*Michał Palica  
Politechnika Śląska, Gliwice,  
Ośrodek Badawczo – Rozwojowy „BAROWENT”, Katowice*

*Jerzy Waluś  
Ośrodek Badawczo – Rozwojowy „BAROWENT”, Katowice*

*Recenzent: Anna M. Anielak  
Politechnika Koszalińska*

## 1. Cel i zakres badań

W artykule przedstawiono wyniki badań oporów przepływu powietrza przez modyfikowane złożo supersorbentowe EKOSORB – 100 o różnym stopniu wstępnego nawilżenia oraz opis kinetyki biodegradacji trietyloaminy w postaci zależności szybkości biofiltracji i skuteczności procesu w funkcji obciążenia złoża. W opisie hydrauliki oparto się o pojęcie przepuszczalności złoża, zależność Leva'y i propozycję Windspergera ujmującą wspólnie współczynnik oporów przepływu i krętość porów. Na podstawie ostatniego ujęcia oszacowano zakres zmienności  $Re$ , średnicę ekwiwalentną i powierzchnię rozwiniętą EKOSORBU-100 w zależności od stopnia jego wstępnego nawilżenia. Porowatość złoża wyznaczano tzw. metodą próżniową w niezależnych badaniach. Wyniki badań hydrauliki porównano z rezultatami dla innych złożów opisanych w literaturze. Badania prowadzono w zakresie liniowej prędkości przepływu gazu liczonej na pusty przekrój kolumny  $w = 0,04 \div 0,081$  m/s, a więc w zakresie stosowanym w praktyce przemysłowej dla biofiltrów.

## **2. Charakterystyka modyfikowanego złoża polimerowego EKOSORB-100**

Złoże handlowe o nazwie EKOSORB-100 należy do grupy supersorbentów polimerowych charakteryzujących się dużą chłonnością wilgoci, które utrzymują tzw. wodę stałą. Wg informacji producenta, złoża takie stosuje się przede wszystkim w intensywnej produkcji roślinnej, w uprawie przyjaznej środowisku oraz w rekultywacji gleb. Supersorbenty użyte jako dodatek do podłoża naturalnych zwiększają radykalnie pojemność wodną gleby, a wynika to z faktu, że woda lejna, zwłaszcza dla gleb przepuszczalnych (piaszczystych), zmienia się w wodę zestaloną, która oddawana jest w miarę zapotrzebowania stopniowo do korzeni roślin. Szacuje się, że około 90% wody zatrzymanej przez supersorbent może być przekazana roślinom. Oddawanie wody roślinom powoduje kurczenie się złoża, dodawanie – ponowne jego pęcznienie, przy czym cykl można powtarzać dowolnie. Użycie EKOSORB-100 zmniejsza częstotliwość podlewania i poprawia warunki wodne gleb. Wraz z podłożem do mieszanin handlowych zawierających supersorbenty polimerowe wprowadza się również składniki nawozowe, m.in. azot, potas i sód. Stąd EKOSORB-100 chętnie stosuje się do otoczkowania nasion, do uzdatniania i zwiększania efektywności nawozów odpadkowych (w tym osadów ściekowych, szlamów, itp.) oraz do rekultywacji terenów zdegradowanych przez przemysł. Ekosorbenty są substancjami nietoksycznymi i po około 5 latach ulegają biodegradacji, przy czym produkty takiej biodegradacji nie stanowią zagrożenia dla środowiska naturalnego.

Niekiedy supersorbenty, zawierające zestaloną wodę, wykorzystuje się do zagęszczania i zestalania (np. kosmetyków, wyrobów chemii gospodarczej, półpłynnych mas gruntu czy odpadów przemysłowych). Można je użyć do osuszania cieczy organicznych, osuszania gruntów i fundamentów budowlanych, wznoszenia tam awaryjnych w górnictwie, czy jako środek gaśniczy zabezpieczający hałdy węglowe przed samozapaleniem. Stabilność EKOSORB-100 jest praktycznie nieograniczona pod warunkiem przechowywania go w opakowaniach zabezpieczonych przed dostępem wilgoci. Zdolność wchłaniania wody zależy natomiast w istotny sposób od stopnia jej zasolenia – najwyższą uzyskuje się dla wody zdeminiaralizowanej. Ze wzrostem stężenia elektrolitów zdolność ta gwałtownie maleje.

Supersorbenty polimerowe zbudowane są z łańcuchów tworzących trójwymiarową sieć. W stanie suchym łańcuchy te mają postać bezładnych, szczelnie zwiniętych kłębków. Pod wpływem wody obecne w nich anionowe grupy funkcyjne ulegają solwatacji i dysocjują. Prowadzi to do rozluźnienia kłębków, wchłaniania wody i ekspansji żelu. Zakończenie procesu następuje wówczas, gdy przestrzenie usieciowane łańcuchy ulegną maksymalnemu

wydłużeniu. Chłonność supersorbentów wyraża się w masie pochłoniętej wody odniesionej do masy suchego polimeru i sięga kilkudziesięciu g H<sub>2</sub>O/g. Obecność elektrolitów i związków chemicznych zdolnych do reakcji z grupami funkcyjnymi polimeru pogarsza chłonność supersorbentów, które otrzymuje się najczęściej poprzez polimeryzację lub kopolimeryzację monomerów akryloamin i akrylanów w reakcjach w roztworze wodnym w obecności inicjatorów redoksowych. Zwykle supersorbenty polimerowe miesza się z podłożem oraz składnikami nawozowymi, uzyskując ekosorby w postaci żelów (amonowo-potasowych, amonowo-sodowych lub amonowo-sodowo-potasowych) lub proszków (potasowych, sodowych lub potasowo-sodowych). Wybrane właściwości złoża EKOSORB-100 wg danych producenta zamieszczono w tabeli 1.

Przedstawione w niniejszej pracy rezultaty badań dla złoża handlowego EKOSORB-100 dotyczą złoża częściowo nawilżonego o zawartości wilgoci około 50% mas.

### 3. Hydraulika złóż porowatych

Obszerny przegląd metod ujęcia hydrauliki złóż porowatych, w tym biologicznie czynnych, zamieszczono w [1]. Wynika z niego, że w przypadku technicznie stosowanych prędkości gazu rzędu 0,05÷0,1 m/s, w opisie oporów powinny występować zarówno człon laminarny, jak i przejściowy. Bardzo proste ujęcie Leva'y [2] z poprawką ma postać:

$$\frac{\Delta P}{\rho \cdot H} = \alpha \cdot w^2 + \beta \quad (1)$$

i formalnie obowiązuje w zakresie przepływu burzliwego.

Ergun [3] proponuje obliczać opory przepływu z zależności:

$$\frac{\Delta P}{\rho \cdot H} = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{w \cdot \eta}{\rho \cdot d_e} + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{w^2}{d_e} \quad (2)$$

Wymaga ona znajomości średnicy ekwiwalentnej  $d_e$ , która w przypadku złóż naturalnych jest trudna do wyznaczenia. Dlatego Carman [4] wprowadza pojęcie przepuszczalności  $B_0$ :

$$B_0 = \frac{1}{k \cdot S_0} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} \quad (3)$$

ujmującej równocześnie indywidualne dla każdego wypełnienia stałe  $k$  i  $S_0$ .



**Tabela 1.** Zestawienie niektórych własności złoża EKOSORB-100**Table 1.** Setting-up of some properties of the EKOSORB-100 bed

Właściwość złoża Properties of the bed	żelowego in a form of gel	w postaci proszku in a form of powder
Postać Features	miękki, kruchy żel, barwa żółtawa soft, brittle, yellowish gel	proszek barwy szarej grey powder
Zawartość substancji stałej [% mas] Solid material content [% mass]	18	95
Zdolność wchłaniania wody destylowanej [gH <sub>2</sub> O/g] Absorption ability of distilled water [gH <sub>2</sub> O/g]	40	150
pH odcieku wodnego pH of water eluateo	8,5 ÷ 10,5	8,5 ÷ 10,5
Gęstość usypowa [kg/m <sup>3</sup> ] Bulk density [kg/m <sup>3</sup> ]	800 ÷ 900	550 ÷ 650





Równanie to można przekształcić dla wypełnień włóknistych (do których zbliżone są zwykle złoża biofiltracyjne) do postaci:

$$B_0 = \frac{d_c^2}{16 \cdot k} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \quad (4)$$

przy czym zestawienie  $k$  dla różnych  $\varepsilon$  zebrano w [5].  
Wprowadzając (3) i (4) do (2) otrzymuje się równanie:

$$\frac{\Delta P}{H \cdot \rho} = k \cdot S_0^2 \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\eta \cdot w}{\rho} + \frac{1,75}{\sqrt{150}} \cdot \frac{1}{(1-\varepsilon)} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot S_0^2 \cdot (1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}} \cdot w^2 \quad (5)$$

a po rozwikłaniu tej zależności uzyskuje się równanie kwadratowe ze względu na  $\sqrt{B_0}$ :

$$B_0 - \frac{1,75}{\sqrt{150}} \cdot \frac{\rho \cdot w^2}{\varepsilon^{3/2}} \cdot \frac{H}{\Delta P} \cdot \sqrt{B_0} - \frac{\eta \cdot H \cdot w}{\Delta P} = 0, \quad (6)$$

którego rozwiązaniem fizykalnym jest:

$$B_0 = \frac{1}{4} \cdot \left( \frac{1,75}{\sqrt{150}} \cdot \frac{\rho \cdot w^2}{\sqrt{\varepsilon^3}} \cdot \frac{H}{\Delta P} + \sqrt{\frac{1,75^2}{150} \cdot \frac{\rho^2 \cdot w^4 \cdot H^2}{\varepsilon^3 \cdot \Delta P^2} + 4 \cdot \frac{w \cdot \eta \cdot H}{\Delta P}} \right)^2 \quad (7)$$

Jeśli więc z indywidualnych pomiarów funkcji

$$\Delta P = f(w) \quad (8)$$

wyznać średnią wartość ze zbioru  $B_0$  wyliczonego wg (7), opory przepływu można określić z zależności:

$$\frac{\Delta P}{H \cdot \rho} = \frac{\eta \cdot w}{\rho \cdot B_{0\text{śr}}} + \frac{1,75 \cdot w^2}{\sqrt{150 \cdot \varepsilon^3 \cdot B_{0\text{śr}}}} \quad (9)$$

Zamiast  $B_{0\text{śr}}$  można w nim również użyć wartości  $B_0$  uwzględniającej zmienność  $B_0$  z prędkością.

Jeszcze inne ujęcie oporów przepływu zawiera propozycja Windspergera [6]. Otóż ujmuje on współczynnik oporów  $\lambda$  i współczynnik krętości porów  $\xi$  w postaci iloczynu:

$$\frac{\Delta P}{\rho \cdot H} = \frac{3}{4} \cdot \lambda \cdot \xi \cdot \frac{(1 - \varepsilon) \cdot w^2}{d_e \cdot \varepsilon^3} \quad (10)$$

przy czym

$$\lambda = f(\text{Re}) = f\left(\frac{2 \cdot w \cdot d_e \cdot \rho}{3 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \eta}\right). \quad (11)$$

Proponuje on obliczanie tego iloczynu jako

$$\lambda \cdot \xi = 2,2 \cdot \left(\frac{0,4}{\varepsilon}\right)^{0,78} \cdot \left(\frac{64}{\text{Re}} + \frac{1,8}{\text{Re}^{0,1}}\right). \quad (12)$$

Zaletą takiego ujęcia jest możliwość wyliczenia  $d_e$ .

W niniejszej pracy wykorzystano te trzy sposoby do opracowania hydrauliki handlowego i nawilżonego złoża EKOSORB-100 z pomiarów spadku ciśnienia w funkcji liniowej prędkości gazu przez złoża. Należy tu wspomnieć, że średnicę zastępczą złożeń można też wyznaczyć metodą izoterm absorpcji. Taką metodę proponują dla złoża z torfu Kawalec-Pietrenko i Ścisłowski [7], uzyskując zbliżone wartości  $d_e$  do tych, które wynikają z metody hydraulicznej, ale dotyczą one jedynie złożeń nienawilżonych.

#### 4. Instalacja doświadczalna

Głównym elementem instalacji jest kolumna o średnicy wewnętrznej 0,175 m, wypełniona złożem biofiltracyjnym. Wysokość czynna złoża wynosi 0,4÷0,46 m. W stosunku do instalacji opisanej szczegółowo w [1] wprowadzono kilka istotnych zmian.

Wyeliminowano przede wszystkim szereg elementów rurociągu doprowadzającego powietrze do kolumny, które dławily przepływ i ograniczały możliwości zwiększenia objętościowego natężenia przepływu przez kolumnę. Zmieniono usytuowanie króćców pomiaru spadku ciśnienia na złożu w ten sposób, że nie istniała konieczność odejmowania oporów pustej kolumny od wartości oporów przepływu, zmierzonych pomiędzy króćcami przed i za kolumną, tzn. mierzono bezpośrednio opory złoża, rusztu i gąbki zabezpieczającej złożo

przed przedostawaniem się do dolnej części biofiltru. Jak bowiem stwierdzono w niezależnych pomiarach, opory rusztu i gąbki w porównaniu z oporami złoża są pomijalne. W badaniach stężeń odorantu w powietrzu dochodzącym do rurociągu wlotowego wprowadzono element mieszający, dzięki czemu w całym przekroju poprzecznym rurociągu stężenie odorantu było równomierne. Zmodernizowano też węzeł dozowania odorantu poprzez użycie w termostacie nasycańca powietrza w układzie barbotażowym. Zastosowano ponadto równoległy pomiar natężenia przepływu dokonywany przy użyciu kryzy i pomiar anemometryczny na wlocie do układu. W rezultacie tych zmian uzyskano znacząco większy zakres zmienności liniowej prędkości gazu przez złoża i większą precyzję pomiarów.

## 5. Rezultaty badań hydrauliki

Na podstawie określonych komputerowo objętościowych natężeń przepływu w warunkach pomiarowych wyznaczono liniową prędkość przepływu liczoną na niewypełniony przekrój kolumny jako

$$w = \frac{V}{F}. \quad (13)$$

Prędkości te sprawdzano bezpośrednim pomiarem anemometrycznym. Następnie sporządzano dla złoża handlowego i złoż o różnych stopniach nawilżenia zależności

$$\Delta P = f(w), \quad (14)$$

które prostowały się w przybliżeniu w przebadanym zakresie prędkości w układzie

$$\Delta P = f(w^2). \quad (15)$$

Aby skorzystać z poszczególnych ujęć hydrauliki operujących jednostkowym spadkiem ciśnienia, wyznaczano gęstość powietrza podawanego do kolumny w warunkach panujących na wlocie do kolumny, tzn. uwzględniano w powietrzu zawartość pary wodnej. Szczegółowy opis sposobu obliczeń znajduje się w [1]. Ponieważ w ujęciach Erguna [3] i Carmana [4], jak również Windspergera [6], jako jeden z parametrów występuje dynamiczny współczynnik lepkości  $\eta$ , dlatego parametr ten obliczano również z uwzględnieniem zawartości wilgoci w powietrzu.

Następnie wyznaczano wartości  $\frac{\Delta P_{zm}}{\rho \cdot H}$  (dla wartości zmierzonych),  $\frac{\Delta P_L}{\rho \cdot H}$  (dla wartości obliczanych zależnością (1)),  $\frac{\Delta P_{B_{0sr}}}{\rho \cdot H}$  (przy wykorzystaniu uśrednionej ze wszystkich pomiarów średniej przepuszczalności złoża zgodnie z (9)),  $\frac{\Delta P_{B_0}}{\rho \cdot H}$  (po wprowadzeniu poprawki uwzględniającej zmienność  $B_0$  z prędkością) oraz  $\frac{\Delta P_w}{\rho \cdot H}$  (dla wartości obliczanych zależnością (10)). Skorygowaną przepuszczalność  $B_0$  wyliczano jako:

$$B_0 = B_{0sr} + \Delta B_0 \quad (16)$$

$$\Delta B_0 = a w + b \quad (17)$$

przy czym stałe  $a$  i  $b$  określano doświadczalnie.

Procedurę taką przyjęto dla EKOSORBU-100 handlowego oraz dla wszystkich użytych w badaniach stopni nawilżenia złóż.

Występującą w zależnościach (9) i (10) porowatość  $\varepsilon$  wyznaczano w niezależnych badaniach metodą opisaną w [8], a wyniki tych badań pokazano na rys. 1. W ten sposób dla złoża handlowego oraz poszczególnych stopni nawilżenia złoża można było sporządzić charakterystyki hydrauliczne wg różnych ujęć. Zestawienie wyników tych charakterystyk znajduje się na wykresach - rys. 2÷6. Na rys. 7 sporządzono ponadto charakterystykę zbiorczą badań hydrauliki w układzie  $\frac{\Delta P}{\rho \cdot H} = f(w^2)$ , na której parametrem jest stopień nawilżenia złoża.

W tabeli 2 zamieszczono natomiast rezultaty badań porowatości średnich, co upoważniło do sporządzenia zależności doświadczalnej

$$\varepsilon = f(S) \quad (18)$$

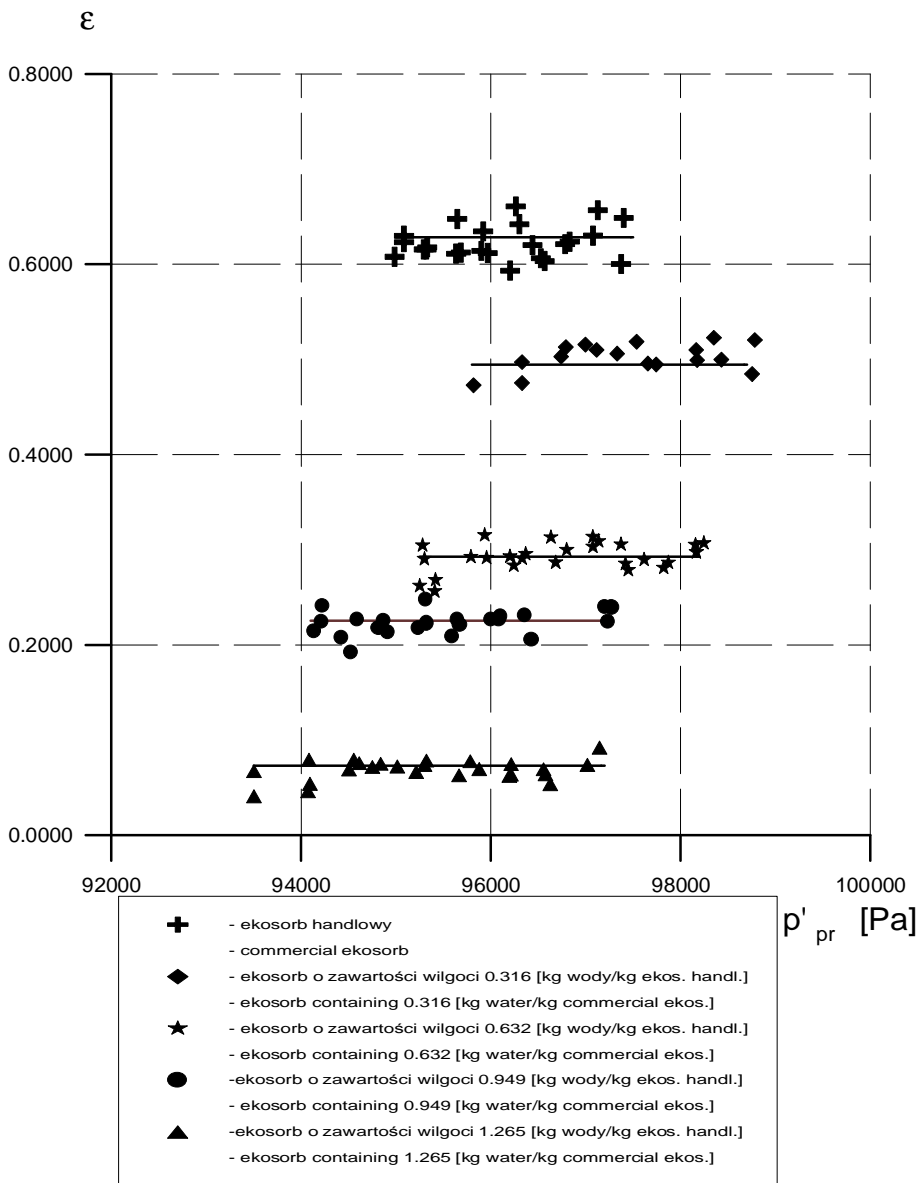
$S$  - stopień nawilżenia złoża, którą opisano funkcją liniową

$$\varepsilon = -0,441 \cdot S + 0,6244 \quad (19)$$

przy czym obowiązuje ona w zakresie  $\varepsilon = 0,6285 \div 0,0728$ . Funkcję tę przedstawiono na rys. 8.

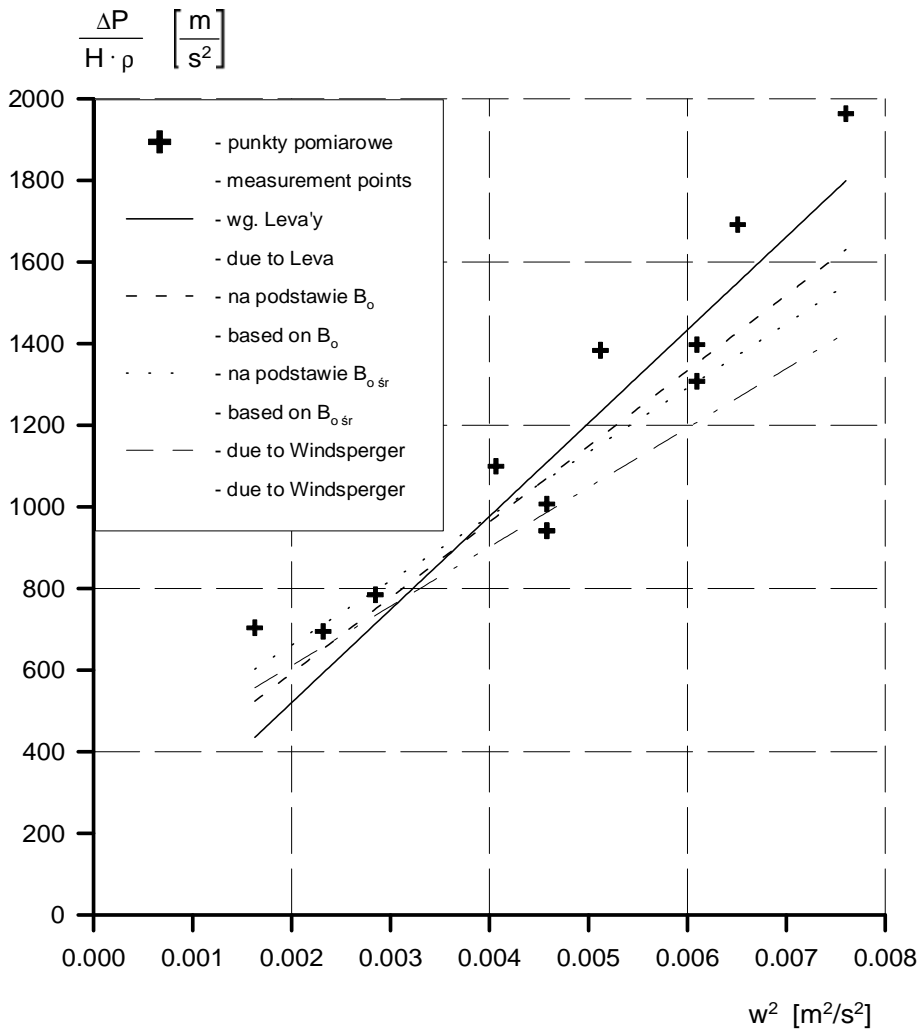
**Tabela 2.** Zestawienie wyznaczonych z badań wielkości hydraulicznych złoża handlowego i złożów nawilżonych EKOSORB-100  
**Table 2.** Setting-up of hydraulic parameters of commercial and wetted EKOSORB-100 beds determined experimentally

Rodzaj złoża EKOSORB-100 Type of the EKOSORB-100 bed	$\varepsilon_{sr}$ [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]	$B_{0sr} \cdot 10^{10}$ [m <sup>2</sup> ]	$d_e \cdot 10^3$ [m]	$a$ [m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]	$\alpha \cdot 10^6$ [1/m] wg (1) due to (1)	$a \cdot 10^9$ [m/s] wg (17) due to (17)	$b \cdot 10^{10}$ [m <sup>2</sup> ] wg (17) due to (17)	Zakres Re Range of Re
Handlowe Commercial	0,6229	36,96	0,500	4461	22,8	-14,2	9,83	0,63 ÷ 1,17
o zawartości $0,316 \frac{\text{kgH}_2\text{O}}{\text{kg zl. handl.}}$ containing $0,316 \frac{\text{kgH}_2\text{O}}{\text{kg com.bed}}$	0,5074	27,01	0,836	3526	34,7	-20,6	14,3	0,59 ÷ 2,11
o zawartości $0,632 \frac{\text{kgH}_2\text{O}}{\text{kg zl. handl.}}$ containing $0,632 \frac{\text{kgH}_2\text{O}}{\text{kg com.bed}}$	0,2929	10,67	2,146	1977	1,44	-26,9	16,2	1,65 ÷ 2,37
o zawartości $0,949 \frac{\text{kgH}_2\text{O}}{\text{kg zl. handl.}}$ containing $0,949 \frac{\text{kgH}_2\text{O}}{\text{kg com.bed}}$	0,2223	5,739	2,887	1610	2,43	-9,68	5,51	1,30 ÷ 3,17
o zawartości $1,265 \frac{\text{kgH}_2\text{O}}{\text{kg zl. handl.}}$ containing $1,265 \frac{\text{kgH}_2\text{O}}{\text{kg com.bed}}$	0,0685	1,740	16,72	333	0,103	-2,85	1,10	5,61 ÷ 9,82



**Rys. 1.** Wykres zbiorczy zależności porowatości od ciśnienia próżni dla złoża EKO-SORB-100 przy różnych stopniach nawilżenia

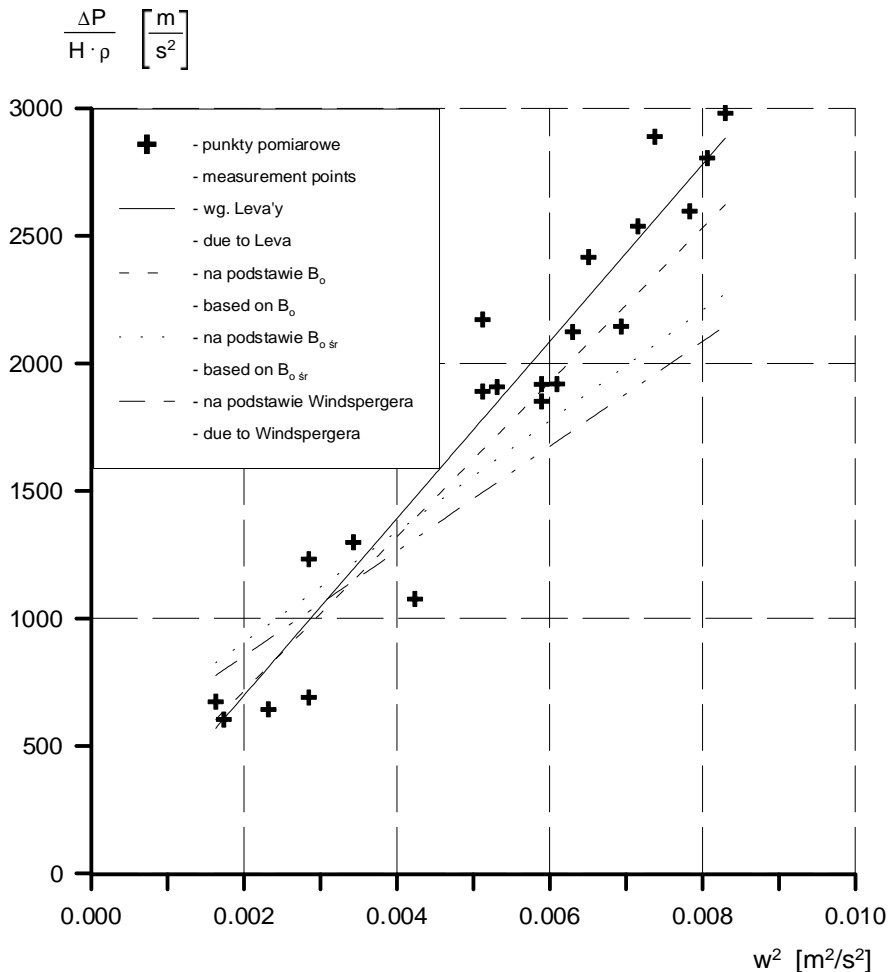
**Fig. 1.** Cumulative plot of porosity vs vacuum pressure for the EKOSORB-100 bed at different wetting levels



**Rys. 2.** Zależność  $\Delta P/(H \cdot \rho) = f(w^2)$  dla ekosorbu handlowego

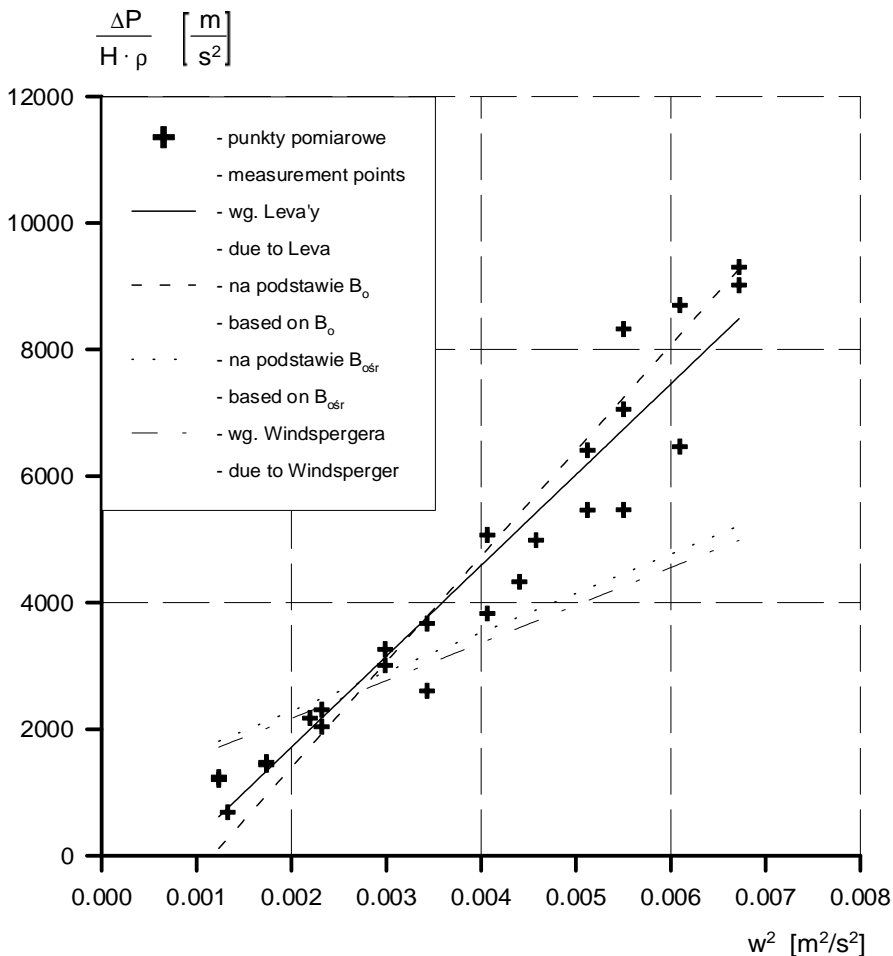
**Fig. 2.** Dependence of  $\Delta P/(H \cdot \rho) = f(w^2)$  for the commercial EKOSORB





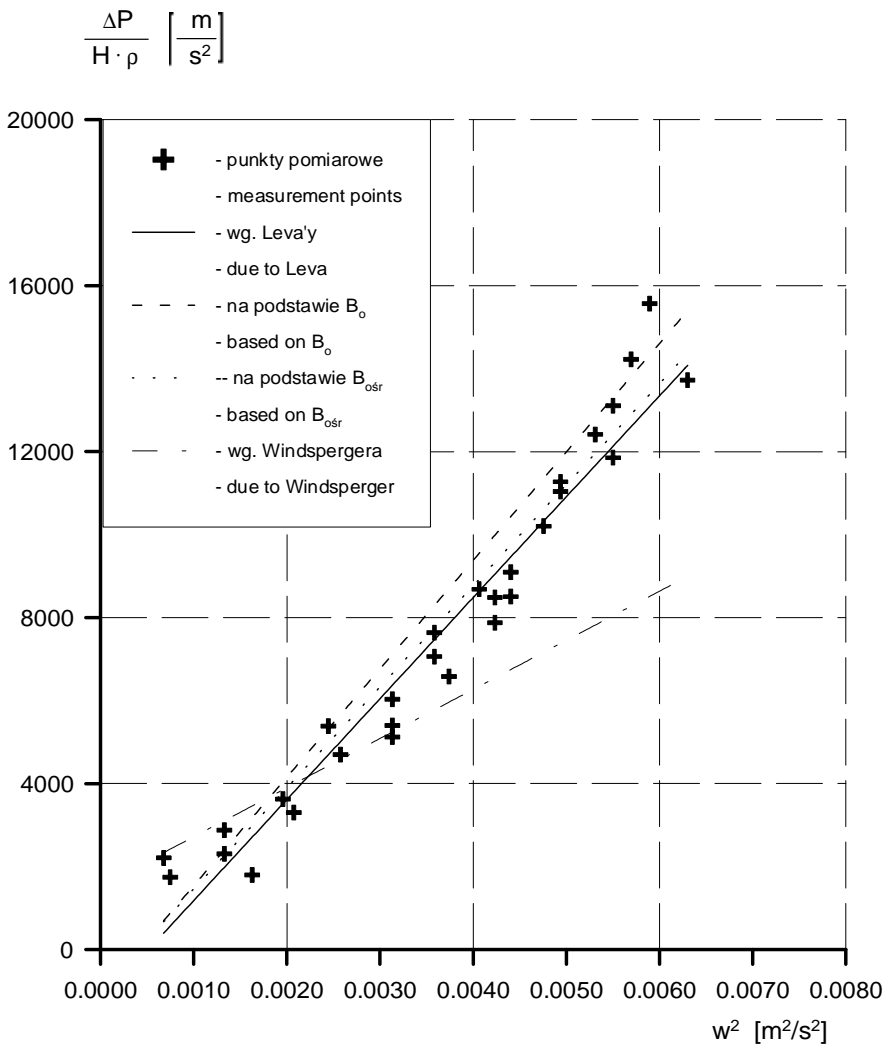
**Rys. 3.** Zależność  $\Delta P/(H \cdot \rho) = f(w^2)$  dla ekosorbu o zawartości wody 0,316 [kg wody/kg złoża handlowego]

**Fig. 3.** Dependence of  $\Delta P/(H \cdot \rho) = f(w^2)$  for the EKOSORB containing 0.316 [kg water/kg commercial EKOSORB]



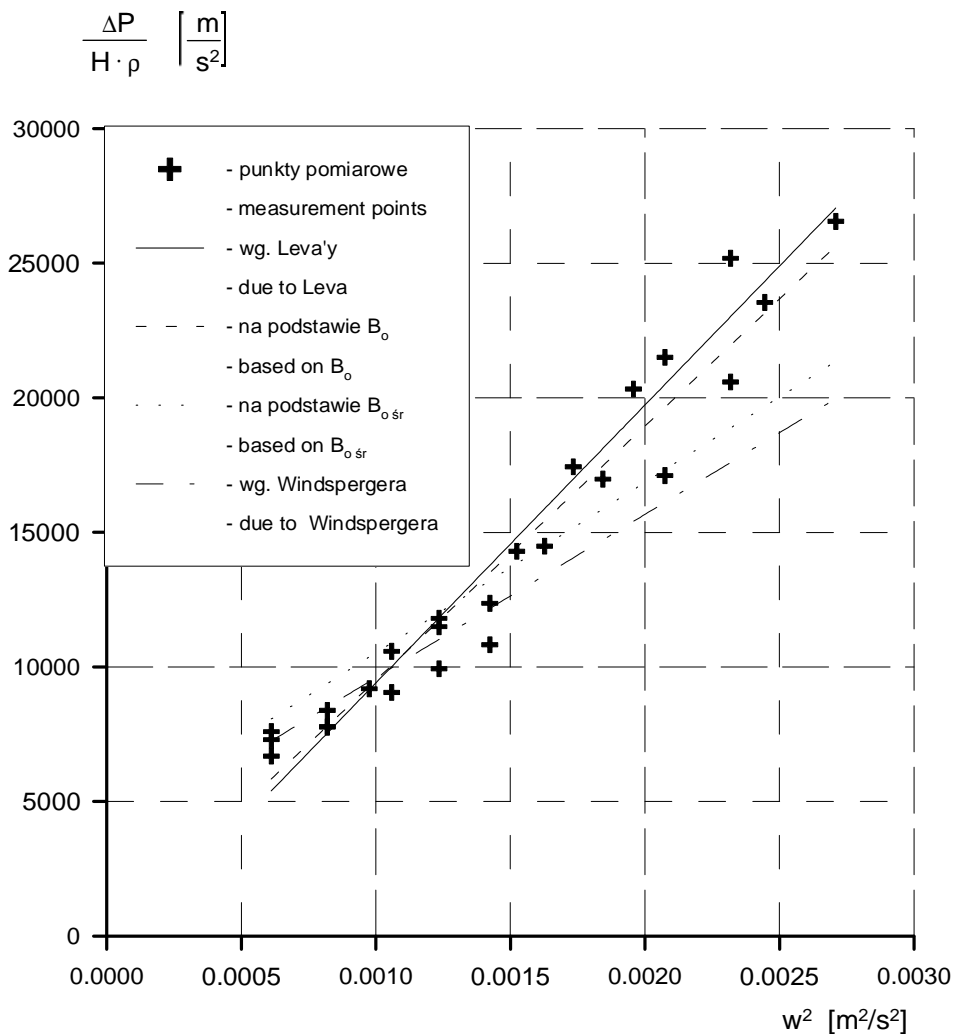
Rys. 4. Zależność  $\Delta P/(H \cdot \rho) = f(w^2)$  dla ekosorbu o zawartości wody 0,632 [kg wody/kg złoża handlowego]

Fig. 4. Dependence of  $\Delta P/(H \cdot \rho) = f(w^2)$  for the EKOSORB containing 0.632 [kg water/kg commercial EKOSORB]



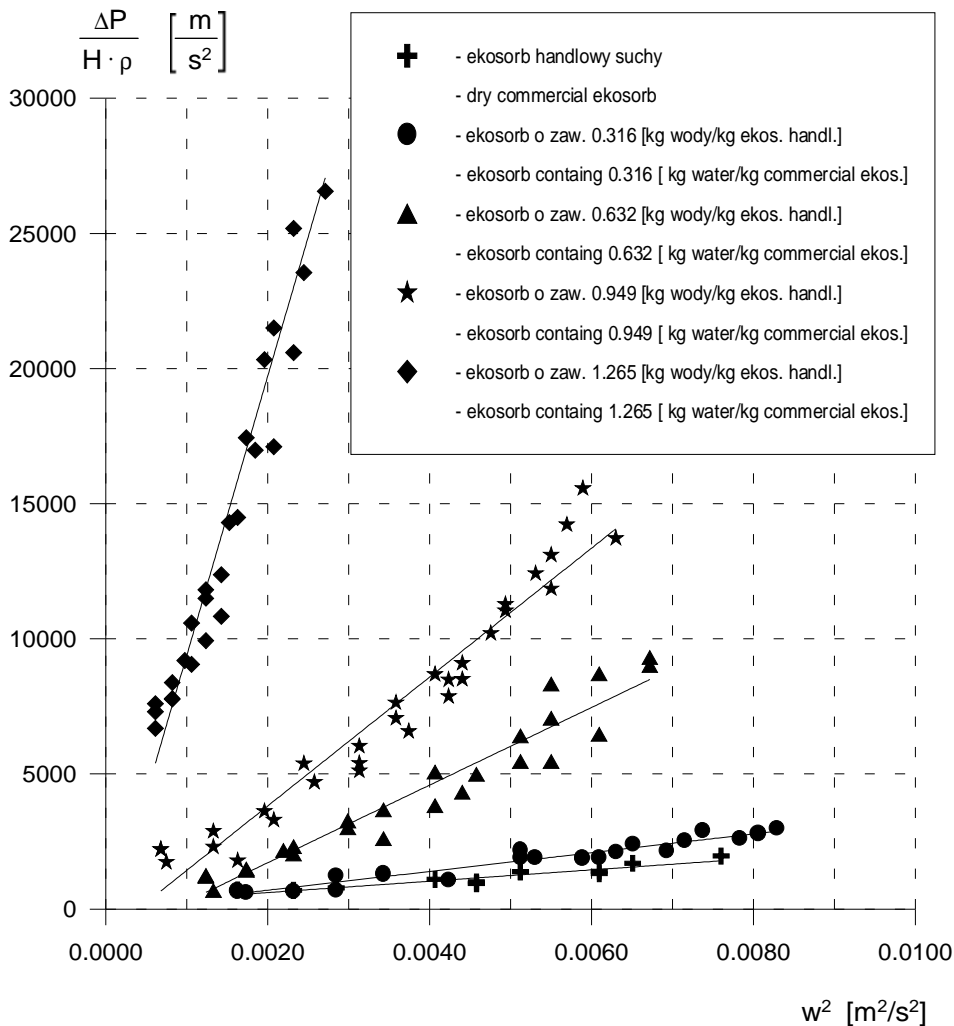
**Rys. 5.** Zależność  $\Delta P/(H \cdot \rho) = f(w^2)$  dla ekosorbu o zawartości wody 0,949 [kg wody/kg złoża handlowego]

**Fig. 5.** Dependence of  $\Delta P/(H \cdot \rho) = f(w^2)$  for the EKOSORB containing 0.949 [kg water/kg commercial EKOSORB]



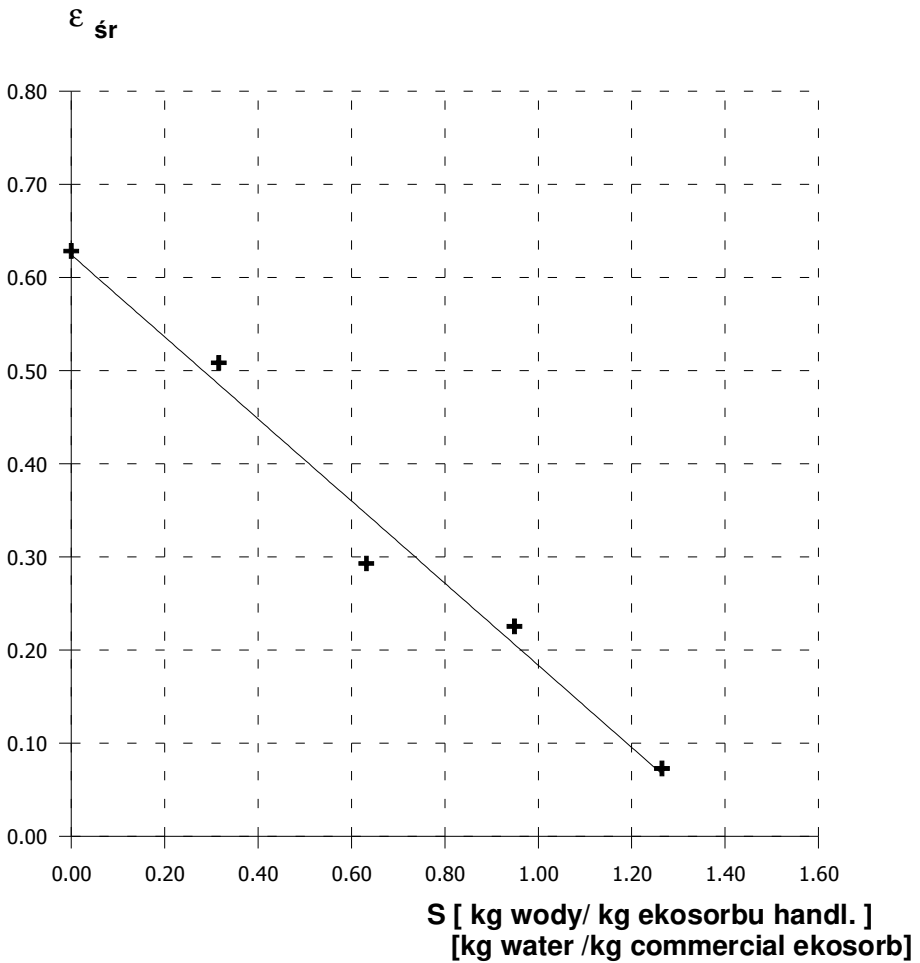
**Rys. 6.** Zależność  $\Delta P/(H \cdot \rho) = f(w^2)$  dla ekosorbu o zawartości wody 1,265 [kg wody/kg złoża handlowego]

**Fig. 6.** Dependence of  $\Delta P/(H \cdot \rho) = f(w^2)$  for the EKOSORB containing 1.265 [kg water/kg commercial EKOSORB]



**Rys. 7.** Zależność  $\Delta P/(H \cdot \rho) = f(w^2)$  dla ekosorbu handlowego i ekosorbu o różnym stopniu nawilżenia

**Fig. 7.** Dependence of  $\Delta P/(H \cdot \rho) = f(w^2)$  for the commercial EKOSORB and the EKO-SORB at different wetting levels



**Rys. 8.** Zależność średnich porowatości  $\epsilon$  w funkcji stopnia nawilżenia złoża  $\epsilon = f(S)$ .

Dla aproksymacji liniowej  $\epsilon_{\text{śr}} = 0,624 - 0,4415 \cdot S$

**Fig. 8.** Dependence of the average porosity  $\epsilon$  vs the wetting level of bed  $\epsilon = f(S)$ . For a linear approximation  $\epsilon_{\text{śr}} = 0,624 - 0,4415 \cdot S$

Jak stwierdzono, większe nawilżenie złoża EKOSORB-100 powoduje również zmniejszenie jego przepuszczalności (co pokazano na rys. 9) oraz zmianę średnicy ekwiwalentnej wyliczonej zgodnie z [6] (rys. 10).

Analizując zależność (1) i współczynniki liczbowe  $\alpha$  i  $\beta$  wyznaczone doświadczalnie można stwierdzić, że na opory przepływu zdecydowanie bardziej wpływa  $\alpha$  niż  $\beta$ . Jeśli więc pominąć w (1) współczynnik poprawkowy  $\beta$ , to można sporządzić graficzną zależność (rys. 11)

$$\alpha = f(S) \quad (20)$$

i w przypadku innego stopnia nawilżenia, niż podczas badań, interpolować  $\alpha$ , uzyskując prosty i obowiązujący z dobrą dokładnością wzór na opory przepływu przez złożo EKOSORB-100 o zadanym nawilżeniu. Warto tu również zauważyć, że stosowanie zbyt wysokich nawilżeń powoduje tak duże zmniejszenie przepuszczalności i wzrost oporów przepływu, że z punktu widzenia biofiltracji stawia to pod znakiem zapytania celowość takiej metody ze względów ekonomicznych.

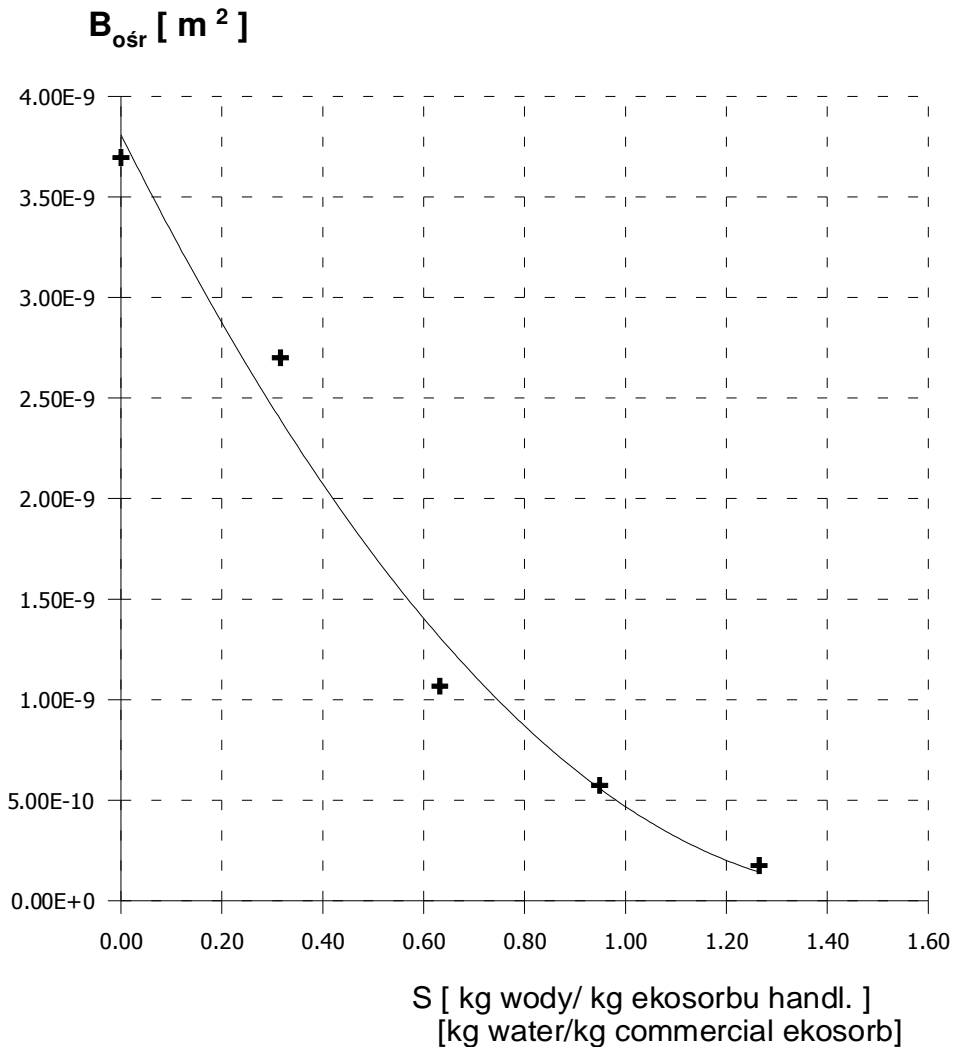
## 6. Biofiltracja trietyloaminy

Doświadczenia związane z biofiltracją trietyloaminy na złożu kompostowym [9], przeprowadzonym złożu po produkcji pieczarek, rozdrobnionej korze z drzew liściastych i słomie pszenicznej [10,11,12], zrębach drzewnych [13] i torfie [14] sugerowały, by sprawdzić również kinetykę biofiltracji na złożu modyfikowanym EKOSORB-100.

Przyjęto zakres zmienności koncentracji wlotowej trietyloaminy równy  $0,2 \div 107 \text{ mg/m}^3$  i objętościowego natężenia przepływu gazu przez kolumnę około  $3,5 \div 7 \text{ nm}^3/\text{h}$ , co odpowiada liniowej prędkości przepływu gazu, liczonej na niewypełniony przekrój kolumny  $w \approx 0,04 \div 0,081 \text{ m/s}$ . Pomiar koncentracji przed i za kolumną prowadzono metodą chromatografii gazowej, przy czym posłużono się w badaniach chromatografem Chrom-5 firmy Laboratorni Pristroje Praha, wyposażonym w detektor płomienno-jonizacyjny FID, rejestrator TZ-4221 i integrator IT-2 z drukarką. Do analizy użyto kolumny szklanej wypełnionej 28% Penwaltem 223 + 4% KOH.

Badania biodegradacji prowadzono dla stopnia nawilżenia złoża  $S = 0,316$  [ $\text{kgH}_2\text{O}/\text{kg}$  złoża handlowego] wychodząc z założenia, że większe nawilżenie powoduje zbyt ni wzrost oporów przepływu.

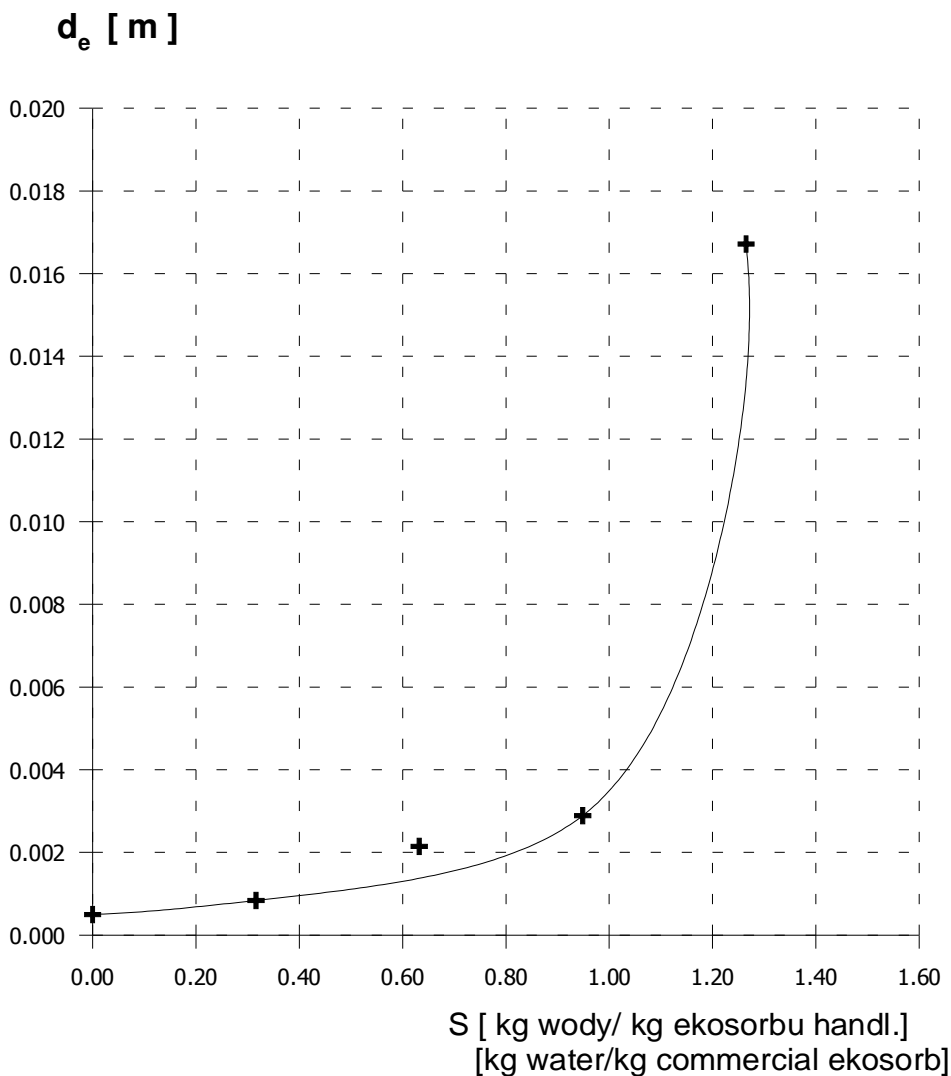
Przyjęto periodyczny system pracy kolumny (w systemie jednozmianowym), przy czym pomiary właściwe prowadzono po około 2 godz. od włączenia instalacji (podawania zanieczyszczonego powietrza). Założony w badaniach zakres zmienności stężeń trietyloaminy odpowiadał wielkościom odorowym, stąd nie istniała możliwość określenia pełnej kinetyki biodegradacji odorantu, a jedynie fragmentu liniowego odcinka tej kinetyki, dla której, zgodnie z wcześniejszymi cytowanymi pracami [9÷14], obowiązuje prawo Michaelis-Menten dla niskich stężeń. Metodyka badań została opisana szczegółowo w [10,11].



**Rys. 9.** Zależność średnich przepuszczalności  $B_{0sr}$  wyliczonych wg (7) w funkcji stopnia nawilżenia złoża. Dla aproksymacji parabolicznej  $B_{0sr} = (1,67 - 5,01 \cdot S + 3,81 \cdot S^2) \cdot 10^{-9}$  [m<sup>2</sup>]

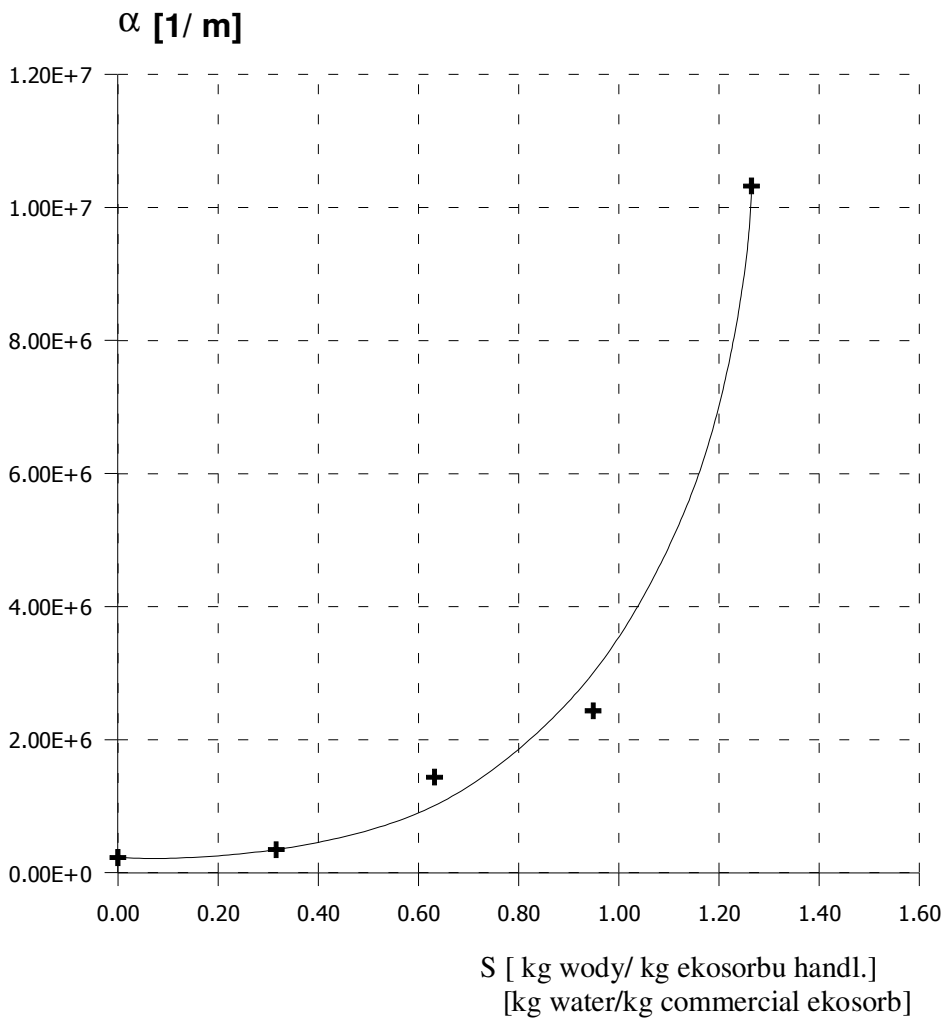
**Fig. 9.** Dependence of the average permeability  $B_{0sr}$  calculated based on (7) vs the bed wetting. For a parabolic approximation  $B_{0sr} = (1,67 - 5,01 \cdot S + 3,81 \cdot S^2) \cdot 10^{-9}$  [m<sup>2</sup>]





**Rys. 10.** Zależności średnich średnic ekwiwalentnych złóż EKOSORB-100 wycieczonych wg [6] w funkcji stopnia nawilżenia złoża

**Fig. 10.** Dependences of average equivalent diameters of EKOSORB-100 beds calculated based on [6] vs the wetting level



**Rys. 11.** Zależność współczynnika kierunkowego  $\alpha$  funkcji (1) od stopnia nawilżenia złoża

**Fig. 11.** Dependence of the slope coefficient  $\alpha$  in Eq. (1) vs the wetting level of bed

Celem badań biodegradacyjnych było sporządzenie zależności szybkości biodegradacji  $\dot{V}_r$  w funkcji obciążenia złoża  $\dot{O}$  i koncentracji wlotowej  $C_1$ , przy czym:

$$\dot{V}_r = \frac{C_1 - C_2}{\tau_k} \quad (21)$$

$$\dot{O} = \frac{C_1}{\tau_k} \quad (22)$$

Występujący w (21) i (22) czas kontaktu  $\tau_k$  wyznaczano jako

$$\tau_k = \frac{V}{\dot{V}} \quad (23)$$

gdzie:

$V$  - objętość złoża,

$\dot{V}$  - objętościowe natężenie przepływu gazu na wlocie do kolumny.

Wyliczano również skuteczność biodegradacji  $\eta$

$$\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} = \frac{\dot{V}_r}{\dot{O}}, \quad (24)$$

która przy przyjęciu, że stężenie równowagowe odorantu na wylocie z kolumny jest zerowe, odpowiada sprawności procesu.

Pozwoliło to sporządzić zależności

$$\eta = f(\dot{O}) \quad (25)$$

$$\eta = f(C_1). \quad (26)$$

Rezultaty tych pomiarów i obliczeń znajdują się w [15]<sup>\*)</sup>. Zestawienie wyników badań zamieszczono w tabeli 3, przy czym rezultaty badań, oparte o 183 oznaczenia przedstawiono na rysunkach 12÷15.

<sup>\*)</sup> Autorzy dziękują tutaj Pani mgr inż. Sylwii KRÓL za wyrażenie zgody na skorzystanie z wyników Jej pracy dyplomowej magisterskiej

**Tabela 3.** Wyniki badań oczyszczania powietrza i kinetyki rozkładu trietyloaminy na złożu EKOSORB-100 o nawilżeniu 0,316 [kg wody/kg złoża handlowego]

**Table 3.** Experimental results of air cleaning and decomposition kinetics of triethylamine in the EKOSORB-100 bed containing 0.316 [kg water/kg commercial bed]

Nr No.	$\tau_k$ [s]	$C_1$ [mg/m <sup>3</sup> ]	$C_2$ [mg/m <sup>3</sup> ]	$\eta$ [%]	$\dot{O}$ [mg/m <sup>3</sup> ·s]	$\dot{V}_r$ [mg/m <sup>3</sup> ·s]
1	2	3	4	5	6	7
1	6,74	367,0	0,0	100,00	50,0	50,0
2	7,22	357,4	7,7	97,85	50,0	50,0
3	6,87	318,8	0,0	100,00	50,0	50,0
4	7,02	325,2	50,4	84,50	50,0	40,0
5	6,74	340,0	22,4	93,41	50,0	50,0
6	6,92	333,7	0,0	100,00	48,2	48,2
7	6,52	304,9	4,7	98,48	46,8	46,0
8	7,07	328,0	0,0	100,00	46,4	46,4
9	6,92	311,2	34,6	88,88	45,0	39,4
10	6,92	285,1	31,5	88,96	41,2	36,6
11	6,92	273,3	14,2	94,80	39,5	37,4
12	6,92	289,2	65,5	77,35	41,8	32,3
13	6,78	325,0	0,0	100,00	47,9	47,9
14	6,78	331,7	31,7	90,44	48,9	44,2
15	6,65	304,4	0,0	100,00	45,8	45,8
16	6,74	353,4	16,6	95,31	52,4	50,0
17	6,88	346,2	4,4	98,73	50,4	49,7
18	6,88	315,6	11,8	96,26	45,9	44,2
19	6,88	318,3	45,7	85,64	46,3	39,7
20	6,74	323,4	43,5	86,55	48,0	41,5
21	6,88	301,4	55,6	81,55	43,8	35,8

**Tabela 3. cd.** Wyniki badań oczyszczania powietrza i kinetyki rozkładu trietyloaminy na złożu EKOSORB-100 o nawilżeniu 0,316 [kg wody/kg złoża handlowego]

**Table 3. ctnd.** Experimental results of air cleaning and decomposition kinetics of triethylamine in the EKOSORB-100 bed containing 0.316 [kg water/kg commercial bed]

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
22	6,88	285,6	22,1	92,26	41,5	38,3
23	7,02	337,3	30,7	90,90	48,1	43,7
24	6,88	715,1	73,7	89,69	104,0	93,3
25	6,88	808,6	58,0	92,83	117,6	100,9
26	6,88	825,2	119,9	85,47	120,0	102,6
27	6,88	791,2	83,4	89,46	115,1	102,9
28	6,87	802,5	67,3	91,61	116,8	107,0
29	6,87	794,8	70,5	91,13	115,7	105,4
30	6,87	694,1	14,6	97,90	101,0	98,9
31	6,87	817,4	67,5	91,74	118,9	109,1
32	6,87	752,8	31,3	95,84	109,5	105,0
33	6,87	741,1	26,6	96,41	107,8	104,0
34	6,87	837,5	71,0	91,52	121,9	111,5
35	6,87	783,5	51,9	93,38	114,0	106,5
36	6,87	785,4	49,3	93,72	114,3	107,1
37	6,86	803,9	20,6	97,44	117,2	114,2
38	6,86	712,3	79,5	88,84	103,9	92,3
39	6,86	739,8	96,9	86,90	107,9	93,7
40	6,86	842,3	206,7	75,46	122,8	92,7
41	6,86	780,6	171,5	78,03	113,8	88,8
42	6,86	788,5	140,2	82,22	115,0	94,5
43	6,86	830,2	50,5	93,92	121,1	113,7
44	6,86	688,8	113	83,84	100,4	84,2
45	6,86	789,5	118,8	84,95	115,1	97,8

**Tabela 3. cd.** Wyniki badań oczyszczania powietrza i kinetyki rozkładu trietyloaminy na złożu EKOSORB-100 o nawilżeniu 0,316 [kg wody/kg złoża handlowego]

**Table 3. ctnd.** Experimental results of air cleaning and decomposition kinetics of triethylamine in the EKOSORB-100 bed containing 0.316 [kg water/kg commercial bed]

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
46	6,86	696,4	145,9	79,05	101,5	80,3
47	6,86	770,5	123,8	83,93	112,3	94,3
48	6,86	1566,4	13,1	99,16	228,4	226,5
49	6,86	1742,8	16,7	99,04	254,1	251,7
50	6,86	1325,0	0,0	100,00	193,2	193,2
51	6,86	1570,8	0,0	100,00	229,0	229,0
52	6,86	1546,2	0,0	100,00	225,5	225,5
53	6,86	1595,2	0,0	100,00	232,6	232,6
54	6,86	1499,5	0,0	100,00	218,6	218,6
55	6,86	1586,9	0,0	100,00	231,4	231,4
56	6,86	1533,9	0,0	100,00	223,7	223,7
57	6,88	1424,9	0,0	100,00	207,2	207,2
58	6,88	1731,4	0,0	100,00	250,9	250,9
59	6,88	1431,4	0,0	100,00	208,1	208,1
60	6,88	1474,8	7,2	99,51	214,5	213,4
61	6,88	1557,4	0,0	100,00	226,5	226,5
62	6,88	1622,8	0,0	100,00	236,0	236,0
63	6,88	1585,8	0,0	100,00	230,6	230,6
64	6,88	1810,7	0,0	100,00	263,3	263,3
65	6,88	1638,7	7,9	99,52	238,3	237,1
66	6,88	1731,3	0,0	100,00	251,8	251,8
67	7,15	812,2	0,0	100,00	113,6	113,6
68	6,87	809,5	5,4	99,33	117,8	117,0
69	6,87	779,4	104,0	86,66	113,4	98,3

**Tabela 3. cd.** Wyniki badań oczyszczania powietrza i kinetyki rozkładu trietyloaminy na złożu EKOSORB-100 o nawilżeniu 0,316 [kg wody/kg złoża handlowego]

**Table 3. ctnd.** Experimental results of air cleaning and decomposition kinetics of triethylamine in the EKOSORB-100 bed containing 0.316 [kg water/kg commercial bed]

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
70	6,87	806,4	82,2	89,81	117,4	105,4
71	6,87	751,9	66,9	91,10	109,4	99,7
72	7,04	2336,2	0,0	99,67	331,6	330,6
73	7,04	2467,1	0,0	100,00	350,2	350,2
74	6,91	2595,8	0,0	100,00	375,9	375,9
75	6,91	2304,8	0,0	100,00	333,7	333,7
76	7,04	2369,2	0,0	100,00	336,3	336,3
77	6,91	2414,5	0,0	100,00	349,6	349,6
78	6,91	2459,4	0,0	100,00	356,1	356,1
79	6,91	2422,3	0,0	100,00	350,7	350,7
80	6,91	2544,5	0,0	100,00	368,4	368,4
81	6,91	2549,0	0,0	100,00	369,1	369,1
82	6,91	3780,8	0,0	100,00	547,5	547,5
83	6,91	4213,1	0,0	100,00	610,0	610,0
84	6,91	4236,3	0,0	100,00	613,4	613,4
85	6,91	4079,6	0,0	100,00	590,7	590,7
86	7,15	4390,5	0,0	100,00	614,0	614,0
87	7,44	4469,2	0,0	100,00	600,9	600,9
88	7,44	4654,1	0,0	100,00	625,8	625,8
89	7,29	3950,3	10,6	99,73	541,8	527,3
90	7,29	4862,0	22,3	99,54	666,8	663,8
91	7,44	4988,6	37,9	99,24	670,8	665,7
92	7,44	5046,1	0,0	100,00	678,5	678,5
93	7,53	20245,9	0,0	100,00	2688,9	2688,9

**Tabela 3. cd.** Wyniki badań oczyszczania powietrza i kinetyki rozkładu trietyloaminy na złożu EKOSORB-100 o nawilżeniu 0,316 [kg wody/kg złoża handlowego]

**Table 3. ctnd.** Experimental results of air cleaning and decomposition kinetics of triethylamine in the EKOSORB-100 bed containing 0.316 [kg water/kg commercial bed]

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
94	7,38	16847,8	0,0	100,00	2283,3	2283,3
95	7,38	16494,8	0,0	100,00	2235,4	2235,4
96	7,38	16187,4	0,0	100,00	2193,8	2193,8
97	7,38	16939,6	0,0	100,00	2295,7	2295,7
98	7,38	15176,4	0,0	100,00	2056,8	2056,8
99	7,38	16312,4	0,0	100,00	2210,7	2210,7
100	7,38	15506,9	0,0	100,00	2101,5	2101,5
101	7,38	84076,0	0,0	100,00	11456,5	11456,5
102	7,33	99162,0	7,9	99,99	13522,9	13521,8
103	7,33	101479,0	0,0	100,00	13838,9	13838,9
104	7,33	102534,6	57,4	99,94	13982,8	13975,0
105	7,33	98347,4	0,0	100,00	13411,8	13411,8
106	7,33	100921,7	0,0	100,00	13762,9	13762,9
107	7,33	101328,1	0,9	100,00	13818,3	13818,2
108	7,33	106049,2	0,0	100,00	14172,8	14172,8
109	7,48	97417,6	5,9	99,99	13550,9	13550,1
110	7,19	95828,8	2,6	99,99	13068,3	13068,0
111	7,33	495,8	85,2	82,82	48,5	40,2
112	10,23	542,6	87,4	83,89	53,1	44,5
113	10,23	570,7	55,3	90,31	55,8	50,4
114	10,23	556,8	91,3	83,60	54,5	45,5
115	10,23	553,1	103,6	81,27	54,1	44,0
116	10,23	497,3	84,5	83,00	50,0	41,5
117	9,94	547,7	103,2	81,16	53,6	43,5



**Tabela 3. cd.** Wyniki badań oczyszczania powietrza i kinetyki rozkładu trietyloaminy na złożu EKOSORB-100 o nawilżeniu 0,316 [kg wody/kg złoża handlowego]

**Table 3. contd.** Experimental results of air cleaning and decomposition kinetics of triethylamine in the EKOSORB-100 bed containing 0.316 [kg water/kg commercial bed]

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
118	10,23	1154,5	0,0	100,00	111,0	111,0
119	10,40	1353,8	284,0	79,02	130,1	102,8
120	10,40	1586,5	181,7	88,55	152,5	135,0
121	10,40	1647,4	146,2	91,13	158,4	144,3
122	10,40	1327,2	160,3	87,92	127,6	112,2
123	10,40	1519,9	165,7	89,10	146,1	130,2
124	10,04	2530,9	64,5	97,45	252,0	245,5
125	10,40	2488,2	53,7	97,84	239,2	234,0
126	10,40	2932,2	0,0	100,00	281,9	281,9
127	10,40	2529,2	33,7	98,67	243,1	239,9
128	10,40	2564,7	0,0	100,00	246,5	246,5
129	10,27	5349,4	0,0	100,00	520,7	520,7
130	10,27	5622,5	2,2	99,96	547,3	547,1
131	10,27	5898,7	0,0	100,00	574,2	574,2
132	10,27	5910,5	0,0	100,00	575,4	575,4
133	10,27	5475,1	85,0	98,45	533,0	524,7
134	10,27	5756,1	0,0	100,00	560,3	560,3
135	10,27	5710,8	0,0	100,00	555,9	555,9
136	10,27	5353,9	0,0	100,00	521,2	521,2
137	10,27	5671,5	0,0	100,00	552,1	552,1
138	10,27	5666,3	0,0	100,00	551,6	551,6
139	9,99	19460,9	44,7	99,77	1947,5	1943,0
140	9,99	15772,5	0,0	100,00	1578,4	1578,4
141	9,99	16694,4	0,0	100,00	1670,7	1670,7

**Tabela 3. cd.** Wyniki badań oczyszczania powietrza i kinetyki rozkładu trietyloaminy na złożu EKOSORB-100 o nawilżeniu 0,316 [kg wody/kg złoża handlowego]

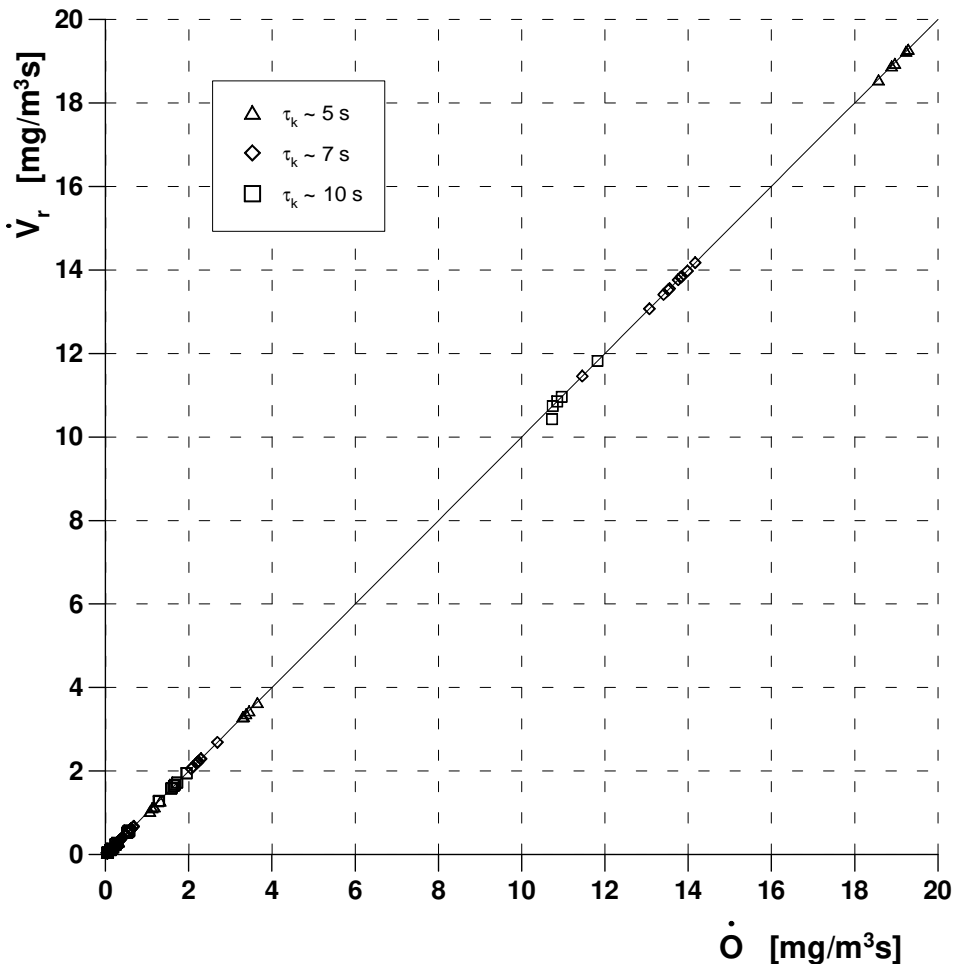
**Table 3. contd.** Experimental results of air cleaning and decomposition kinetics of triethylamine in the EKOSORB-100 bed containing 0.316 [kg water/kg commercial bed]

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
142	9,99	12750,6	0,0	100,00	1276,0	1276,0
143	9,99	12922,0	0,0	99,88	1293,1	1291,6
144	9,99	19493,0	0,0	100,00	1950,7	1950,7
145	9,99	16417,7	0,0	100,00	1643,0	1643,0
146	9,99	17180,7	0,0	100,00	1719,3	1719,3
147	9,99	17269,0	0,0	100,00	1728,2	1728,2
148	9,99	15983,3	0,0	99,97	1599,5	1599,1
149	9,60	113547,1	24,8	99,98	11824,1	11821,5
150	9,88	108259,8	0,0	100,00	10960,2	10960,2
151	9,60	104223,9	31,3	99,97	10853,3	10850,0
152	9,60	103021,0	8,6	99,99	10728,0	10429,0
153	9,88	106117,4	25,2	99,98	10743,3	10740,8
154	4,94	240,5	32,8	86,36	48,7	42,1
155	5,01	244,0	7,2	97,05	48,7	47,3
156	5,01	255,4	29,4	88,49	51,0	45,1
157	5,01	238,2	23,5	90,13	47,5	42,9
158	5,01	230,3	51,0	77,86	46,0	35,8
159	5,25	941,8	89,4	90,51	179,3	162,3
160	5,17	915,1	56,8	93,79	176,9	165,9
161	5,10	1134,6	0,0	100,00	222,6	222,6
162	5,17	951,8	0,0	100,00	184,0	184,0
163	5,33	920,2	0,0	100,00	172,6	172,6
164	5,17	1574,5	13,0	99,17	304,4	301,9
165	5,17	1596,9	6,4	99,60	308,7	307,5

**Tabela 3. cd.** Wyniki badań oczyszczania powietrza i kinetyki rozkładu trietyloaminy na złożu EKOSORB-100 o nawilżeniu 0,316 [kg wody/kg złoża handlowego]

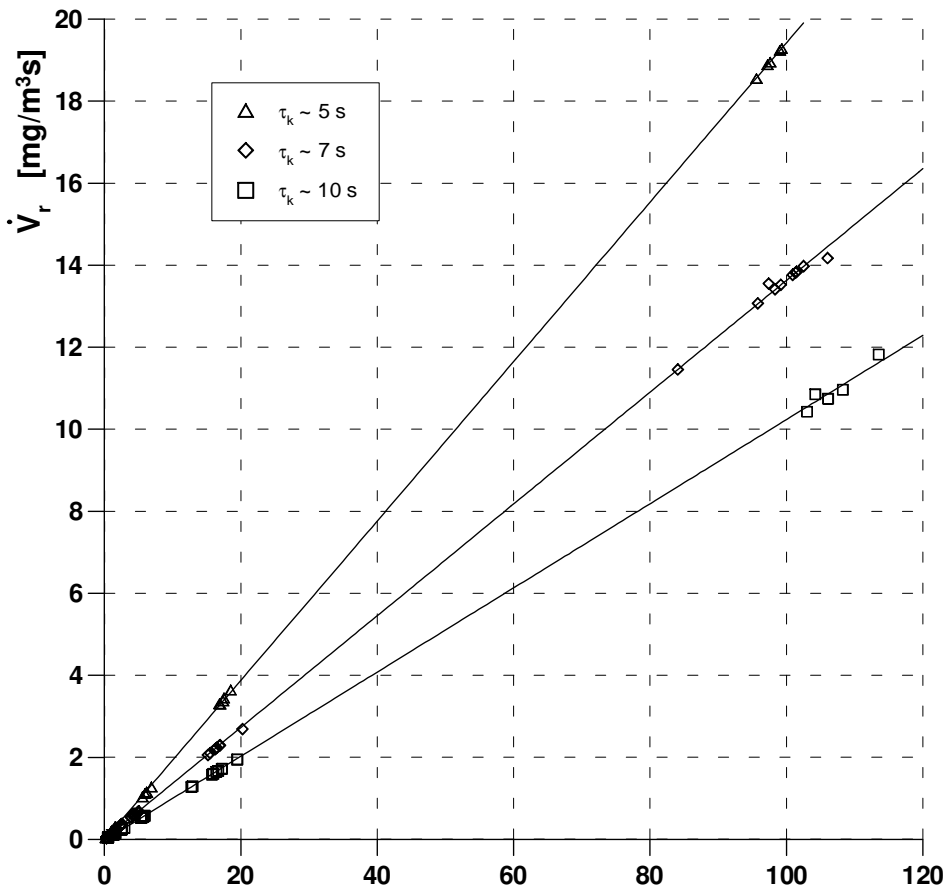
**Table 3. contd.** Experimental results of air cleaning and decomposition kinetics of triethylamine in the EKOSORB-100 bed containing 0.316 [kg water/kg commercial bed]

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
166	5,17	1529,2	12,4	99,19	295,8	293,2
167	5,17	1623,6	2,5	99,85	313,9	313,4
168	5,25	1592,4	0,0	100,00	303,2	303,2
169	5,22	6881,5	220,2	96,85	1319,1	1276,9
170	5,30	6228,8	161,5	97,41	1175,9	1145,4
171	5,22	5569,9	177,9	96,81	1067,7	1033,6
172	5,30	6175,0	71,3	98,85	1165,8	1152,3
173	5,30	5944,8	22,9	99,44	1122,3	1118,0
174	5,07	18504,9	33,1	99,82	3647,1	3640,6
175	5,07	16843,7	83,7	99,50	3319,7	3303,2
176	5,07	17517,2	33,1	99,81	3452,4	3445,9
177	5,15	16978,4	16,4	99,90	3297,7	3294,6
178	5,15	17385,0	19,5	99,89	3376,7	3372,9
179	5,15	95612,3	93,3	99,90	18570,9	18552,8
180	5,15	97253,7	0,0	100,00	18889,7	18889,7
181	5,15	97647,5	69,5	99,93	18966,2	18952,0
182	5,15	99300,0	0,0	100,00	19287,2	19287,2
183	5,15	99056,4	0,0	100,00	19239,8	19239,8



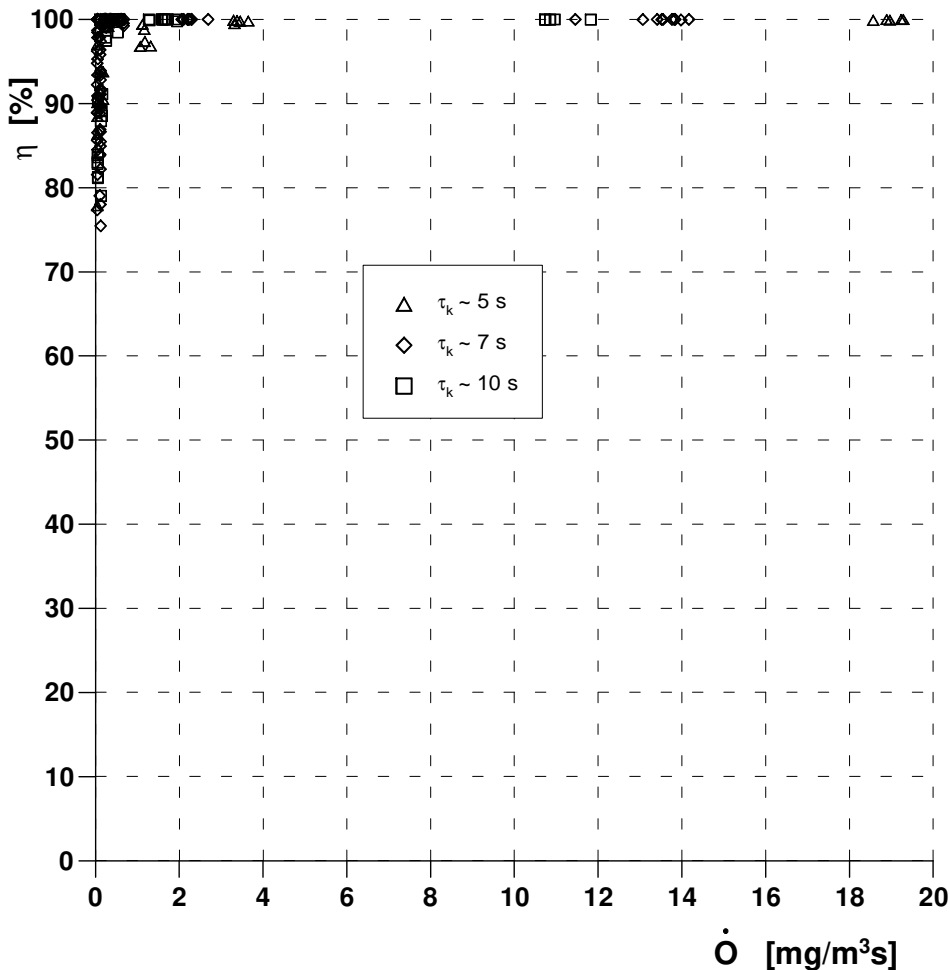
Rys. 12. Zależność szybkości biofiltracji trietyloaminy od obciążenia złoża EKOSORB-100 o stopniu nawilżenia  $S = 0,316$  [kg wody/kg ekosorbu handlowego] przy poszczególnych czasach kontaktu w zakresie stężeń na wlocie do kolumny  $C_I = 0,2 \cdot 10^7$  mg/m<sup>3</sup>

Fig. 12. Dependence of the biofiltration rate of triethylamine vs the loading of the EKOSORB-100 bed at wetting level  $S = 0.316$  [kg water/kg commercial EKOSORB], for given contact time in the concentration level at the column inlet equal to  $C_I = 0.2 \cdot 10^7$  mg/m<sup>3</sup>



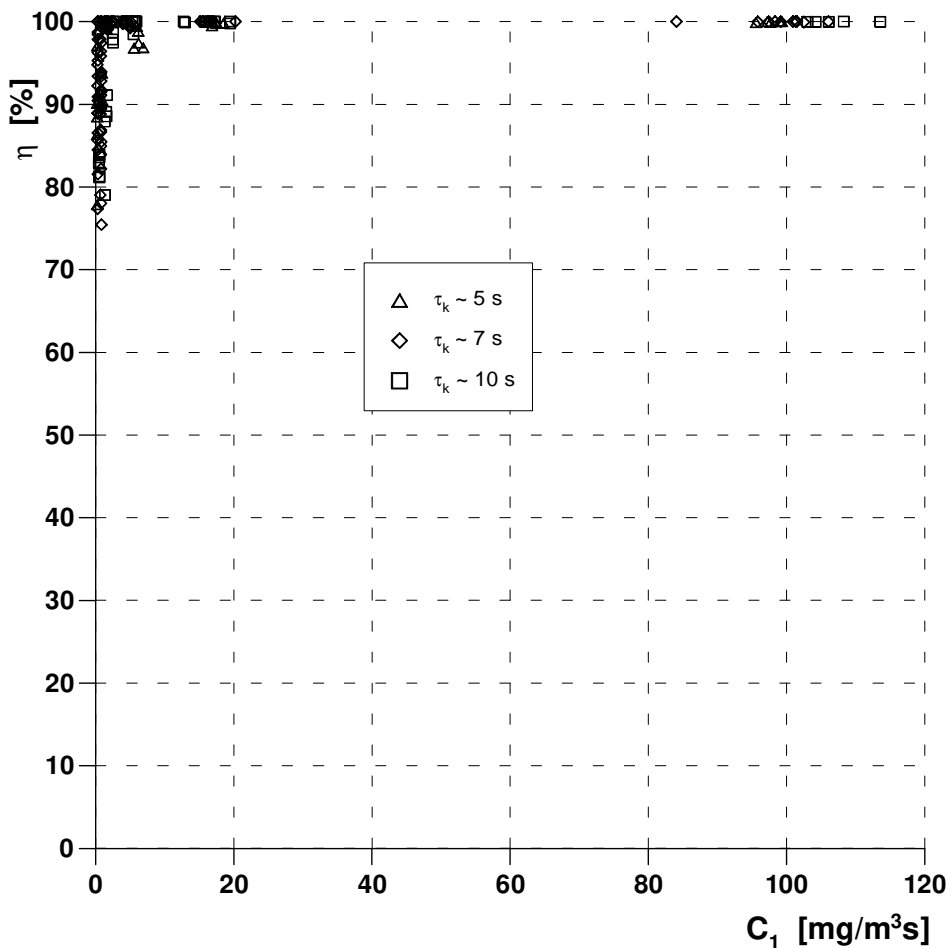
Rys. 13. Zależność szybkości biodegradacji trietyloaminy od stężenia na wlocie do kolumny ze złożem EKOSORB-100 o stopniu nawilżenia  $S = 0,316$  [kg wody/kg ekosorbu handlowego] przy poszczególnych czasach kontaktu

Fig. 13. Dependence of the biodegradation rate of triethylamine vs concentration in the column inlet, for the column packed with the EKOSORB-100 at the wetting level  $S = 0.316$  [kg water/kg commercial EKOSORB], at particular contact times



**Rys. 14.** Zależność skuteczności biofiltracji trietyloaminy od obciążenia złoża EKO-SORB-100 o stopniu nawilżenia  $S = 0,316 \text{ kg [wody/kg ekosorbu handlowego]}$  przy poszczególnych czasach kontaktu w zakresie stężeń na wlocie do kolumny  $C_1 = 0,2 \div 107 \text{ mg}/\text{m}^3$

**Fig. 14.** Dependence of the biofiltration effectiveness of trietyloamine vs the loading of the EKOSORB-100 bed at the wetting level  $S = 0.316 \text{ [kg water/kg commercial EKOSORB]}$ , for given contact time in the concentration range at the column inlet equal to  $C_1 = 0.2 \div 107 \text{ mg}/\text{m}^3$



Rys. 15. Zależność skuteczności biofiltracji trietyloaminy od jej stężenia na wlocie do kolumny ze złożem EKOSORB-100 przy poszczególnych czasach kontaktu

Fig. 15. Dependence of the biofiltration effectiveness of triethylamine vs its concentration in the column inlet for the EKOSORB-100 bed at particular contact times

## 7. Analiza wyników badań i wnioski

Przebiegi charakterystyk hydraulicznych dla złoża handlowego EKO-SORB-100 i złóż o różnym stopniu nawilżenia wskazują istotny wpływ  $S$  na opory przepływu. Stąd pojawia się problem, jakich należy użyć nawilżeń, aby złożo zbyt szybko nie wysychało, kiedy to proces biofiltracji mógłby ulec zahamowaniu. Analiza charakterystyk hydraulicznych (rys. 6) wskazuje, że dodatek około  $2 \text{ dm}^3$  do złoża w kolumnie o średnicy  $D_w = 0,175 \text{ m}$  i wysokości  $H = 0,42 \text{ m}$  (co odpowiada nawilżeniu około  $0,316 \text{ [kg H}_2\text{O/kg złoża handlowego]}$ ) powoduje niewielki wzrost oporów przy relatywnie dużym ładunku wilgoci, a więc zachowaniu funkcji złoża w procesie biofiltracji. Opis hydrauliki złóż o różnym stopniu nawilżenia, a zwłaszcza porównanie  $d_e$ , oraz uzyskane na podstawie  $d_e$  i  $\varepsilon$  wartości  $Re$  wskazują, że użyty w badaniach zakres  $w$  odpowiada przepływowi przejściowemu.

Najlepszą zgodność danych doświadczalnych z odpowiednim ujęciem teoretycznym daje zależność Leva'y (1), nieco gorszą – ujęcie oporów w oparciu o przepuszczalność  $B_{0\text{sr}}$  z poprawką  $\Delta B_0$ . Użycie w obliczeniach  $\Delta P$  przepuszczalności średniej i zależności Windspergera (10) powoduje wyraźne odstępstwa  $(\Delta P)_{obl}$  od  $(\Delta P)_{zm}$ , zwłaszcza na skraju zmienności  $w$  użytego w badaniach. Można sądzić, że przyczyną tego jest pominięcie jakiegoś wpływu, który we wzorze (1) ujęty jest w doświadczalnym współczynniku  $\alpha$ , a w zależności (9) – w przepuszczalności  $B_0$  (ściślej: w poprawce  $\Delta B$  wg (17)). Zatem zalecaną zależnością, służącą do obliczania oporów przepływu złoża EKOSORB-100 jest wzór Leva'y (1), dający dobrą zgodność danych zmierzonych z obliczonymi w zakresie nawilżeń złoża handlowego  $S = 0 \div 1,265 \text{ [kg H}_2\text{O/kg złoża handlowego]}$ . W przypadku innego  $S$  w tym zakresie  $w$ , niż użytego w badaniach,  $\alpha$  można interpolować z rys. 11. Interesujące informacje uzyskuje się z analizy rysunków 8, 9 i 10. O ile zmniejszenie porowatości  $\varepsilon$  i przepuszczalności średniej  $B_{0\text{sr}}$  ze wzrostem nawilżenia  $S$  jest zrozumiałe, to wyjaśnienia wymaga silny wzrost  $d_e$ . Otóż złożo handlowe EKOSORB-100 ma postać drobnych granulek. Dodatek wody powoduje ich pęcznienie, a co za tym idzie, nie tylko zmniejszenie porów, ale też zwiększenie tych granulek. Należy jednak zaznaczyć, że wprowadzone tu pojęcie  $d_e$  ma znaczenie umowne, wynikające z obliczeń tego parametru złóż ze wzoru Windspergera. Jak wspomniano wcześniej, poprawną wartość  $d_e$  uzyskuje się metodą izoterm adsorpcji, która może być jednak użyta tylko dla złóż suchych, a złóż takich nie stosuje się w procesach biofiltracji.



Na podstawie przeprowadzonych badań i ich opracowania możliwe stało się zestawienie niektórych własności hydrauliki złoża handlowego i złoża EKOSORB-100 nawilżonych. Zestawienie to znajduje się w tabeli 2.

Średnią powierzchnię rozwiniętą  $a$  obliczano zgodnie z [16] jako

$$a = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{d_e} \quad (27)$$

W przypadku innego  $S$ , niż podczas badań, odpowiednie wartości można interpolować z rys. 8÷11.

Badania biodegradacyjne prowadzono tylko dla jednego stopnia nawilżenia złoża, równego 0,316 kg H<sub>2</sub>O/kg złoża handlowego. Stwierdzono, że zależności szybkości biodegradacji od obciążenia złoża i szybkości biodegradacji od koncentracji wlotowej aminy są liniowe, co oznacza, że w zakresie użytych stężeń wlotowych (0,2÷107 mg/m<sup>3</sup>) kinetyka biodegradacji odpowiada liniowemu odcinkowi prawa Michaelis-Menten i dotyczy wartości odorowych w powietrzu (tzn. niskich stężeń, gdy nie następuje tzw. „przebiecie” złoża). Wykazano również, że kilkunastotygodniowa eksploatacja w systemie periodycznym nie powodowała zmniejszenia jego aktywności biologicznej.

Skuteczność procesu zbliżoną lub równą 100% uzyskano dla stężeń w zakresie około 1,5÷97,8 mg/m<sup>3</sup> dla  $\dot{V} \approx 7$  nm<sup>3</sup>/h, 1÷98,7 mg/m<sup>3</sup> dla  $\dot{V} \approx 5$  nm<sup>3</sup>/h i 2,5÷107 mg/m<sup>3</sup> dla  $\dot{V} \approx 7$  nm<sup>3</sup>/h. Dla bardzo niskich stężeń wlotowych (około 0,2÷1,5 g/nm<sup>3</sup>) skuteczność była nieco mniejsza. Można sądzić, że spowodowane to było „wpracowywaniem się” złoża do podawanego odorantu i w wypadku ciągłej pracy kolumny uzyskanoby pełną degradację aminy.

Stwierdzono więc na podstawie przeprowadzonych badań, że EKOSORB-100 zachowuje się podobnie, jak złoża przebadane w [9÷14], tzn. można takie złożo użyć w procesie biofiltracji trietyloaminy, natomiast zaletą stosowania nawilżonego EKOSORB-100 w stosunku do innych złożo jest możliwość podawania do kolumny biofiltracyjnej powietrza o wilgotności odpowiadającej wilgotności w otoczeniu. Informacją jakościową o konieczności ponownego nawilżenia złożo mógłby być wówczas pomiar spadku ciśnienia na złożo. Gdyby opory przepływu przez złożo znacząco się zmniejszyły, oznaczałoby to, że złożo należy nawilżyć.

## 8. Wnioski

Właściwości złoża modyfikowanego EKOSORB-100 wskazują, że jest ono atrakcyjne w procesie biofiltracji trietyloaminy występującej w powietrzu w niewielkich stężeniach (do  $100 \text{ mg/nm}^3$ ). Dla stosowanych w praktyce przemysłowej liniowych prędkości przepływu gazów przez złożo w zakresie  $0,04 \div 0,081 \text{ m/s}$  można wówczas oczekiwać pełnej degradacji aminy przy czasach kontaktu rzędu  $5 \div 10 \text{ s}$ . Najwyższe uzyskane w badaniach szybkości biofiltracji wynosiły około  $19,3 \text{ mg/m}^3 \cdot \text{s}$ , a wynikają one ze stosowanych stężeń odorantu. Badania biofiltracyjne dotyczyły jednego stopnia nawilżenia złoża, równego  $0,316 \text{ kgH}_2\text{O/kg}$  złoża handlowego. Do opisu oporów przepływu dobrze nadaje się prosta zależność (1). Zbliżone rezultaty uzyskuje się przy użyciu przepuszczalności średniej z poprawką. Zależność Windspergera daje różnice  $(\Delta P)_{obl}$  i  $(\Delta P)_{zm}$  na skraju przedziału zmienności w użytego w badaniach hydrauliki. Orientacyjne właściwości hydrauliczne złoża EKOSORB-100, zestawione w tabeli 2, wskazują na istotną zależność  $\varepsilon$ ,  $B_{0\text{sr}}$ ,  $d_e$ ,  $a$  i  $\alpha$  od stopnia nawilżenia złożeń oraz na fakt, że zakres  $Re$  w badaniach odpowiadał przepływowi przejściowemu.

## Spis oznaczeń

a	- jednostkowa powierzchnia rozwinięta złoża, $\text{m}^2/\text{m}^3$
a	- specific surface area of the packing, $\text{m}^2/\text{m}^3$
a	- stała w zależności (17), $\text{m/s}$
a	- constant in Eq.(17), $\text{m/s}$
b	- stała w zależności (17), $\text{m}^2$
b	- constant in Eq.(17), $\text{m}^2$
$d_e$	- średnica ekwiwalentna, $\text{m}$
$d_e$	- equivalent diameter, $\text{m}$
k	- stała określana wg (5)
k	- constant determined due to (5)
$p_{pr}$	- ciśnienie próżni, $\text{Pa}$
$p_{pr}$	- vacuum pressure, $\text{Pa}$
$B_0$	- przepuszczalność złoża, $\text{m}^2$
$B_0$	- permeability of the bed, $\text{m}^2$
$B_{0\text{sr}}$	- przepuszczalność średnia złoża, $\text{m}^2$
$B_{0\text{sr}}$	- average permeability of the bed, $\text{m}^2$
$\Delta B_0$	- poprawka obliczona zależnościami (17), $\text{m}^2$
$\Delta B_0$	- correction factor due to (17), $\text{m}^2$
$C_1$	- koncentracja trietyloaminy na wlocie do kolumny, $\text{mg/m}^3$
$C_1$	- concentration of triethylamine in the column inlet, $\text{mg/m}^3$
$C_2$	- koncentracja trietyloaminy na wylocie z kolumny, $\text{mg/m}^3$
$C_2$	- concentration of triethylamine in the column outlet, $\text{mg/m}^3$
F	- przekrój poprzeczny kolumny, $\text{m}^2$

F	- column cross-section area, m <sup>2</sup>
H	- wysokość czynna złoża w kolumnie, m
H	- active height of the bed, m
$\dot{O}$	- obciążenia złoża, mg/m <sup>3</sup> ·s
$\dot{O}$	- bed loading, mg/m <sup>3</sup> ·s
ΔP	- opory przepływu przez złożo, Pa
ΔP	- pressure drop across the bed, Pa
Re	- liczba Reynoldsa wg Windspergera [6]
Re	- Reynolds number due to Windsperger [6]
S <sub>0</sub>	- stała charakterystyczna dla złoża obliczona wg [5], m
S <sub>0</sub>	- characteristic constant of the bed calculated due to [5], m
$\dot{V}$	- objętościowe natężenie przepływu gazu przez kolumnę, m <sup>3</sup> /s
$\dot{V}$	- volume flow rate of gas in the column, m <sup>3</sup>
$\dot{V}_r$	- szybkość biodegradacji trietyloaminy, mg/m <sup>3</sup> ·s
$\dot{V}_r$	- biodegradation rate of triethylamine, mg/m <sup>3</sup> ·s

### **Litery greckie**

α	- stała w zależności (1), 1/m
α	- constant in Eq.(1), 1/m
β	- stała w zależności (1), m/s <sup>2</sup>
β	- constant in Eq.(1), m/s <sup>2</sup>
ε	- porowatość złoża, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
ε	- porosity of the bed, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
η	- dynamiczny współczynnik lepkości, Pa·s
η	- dynamic viscosity, Pa·s
η	- skuteczność biodegradacji
η	- biodegradation effectiveness
λ	- współczynnik oporów przepływu
λ	- drag coefficient
ξ	- współczynnik krętości porów
ξ	- tortuosity coefficient of pores
ρ	- gęstość gazu, kg/m <sup>3</sup>
ρ	- gas density, kg/m <sup>3</sup>
τ <sub>k</sub>	- czas kontaktu, s
τ <sub>k</sub>	- contact time, s

## Literatura

1. **Palica M., Chmiel K., Waluś J.:** Hydraulika wybranych złóż biologicznie czynnych, Rocznik Ochrony Środowiska, Koszalin, Tom 1, 85 (1999)
2. **Hobler T.:** Dyfuzyjny ruch masy i absorberzy, WNT, Warszawa 1976
3. **Ergun S.:** Chem. Eng. Progr., 48, 89 (1952)
4. **Carman P.C.:** Flow of gases through porous media, Butterworths Sci Public., London 1956
5. **Palica M.:** Inż. Chem., 4, 757 (1973)
6. **Windsperger A.:** Chem. -Ing. -Techn., 63, 80 (1991)
7. **Kawalec-Pietrenko B., Ścisłowski M.:** Powierzchnia właściwa złóż stosowanych jako wypełnienia w biofiltrach do gazów, Inż. i Ap. Chem., 2, 3 (2000)
8. **Chmiel K., Kawik M., Palica M., Waluś J.:** Wyznaczanie porowatości złóż metodą próżniową, Ochr. Pow. i Probl. Odp., (przyjęto do druku)
9. **Palica M., Piotrowski K.:** Chem. i Inż. Ekol., 74, 5, 1 (1997)
10. **Kaczyńska T., Palica M., Tatoj P., Waluś J., Wilczek A.:** Ochr. Pow. i Probl. Odp., 1, 19 (1998)
11. **Kaczyńska T., Palica M., Tatoj P., Wilczek A.:** Ochr. Pow. i Probl. Odp., 1, 19 (1998)
12. **Palica M., Waluś J.:** Chem. Biochem. Engng Q., 12, 37 (1998)
13. **Palica M., Waluś J.:** Inż. Ap. Chem., 1, 8 (1998)
14. **Chmiel K., Kawik M., Palica M., Tatoj P., Waluś J.:** Zesz. Nauk. Pol. Koszalińskiej, Seria „Inż. Środ.,” 15, 293 (1999)
15. **Król S.:** Biodegradacja trietyloaminy przy użyciu złoża modyfikowanego EKO-SORB-100, Praca dypl. mag. wykonana pod kierunkiem M. Palicy, Inst. Inż. Chem. i Proc., Pol. Śl., Gliwice 1999 (praca do użytku wewnętrznego)
16. **Kawalec-Pietrenko B., Ścisłowski M.:** Inż. i Ap. Chem., 6, 8 (1999)

## Hydraulics and Biofiltration of Triethylamine in the Modified EKOSORB-100 Bed

### Abstract

The Author's own experimental results dealing with gas pressure drop in a modified supersorbent bed – EKOSORB 100 for different initial wetting are analysed in the paper. Moreover, the biodegradation kinetics of triethylamine in a form of the relationship of the biofiltration rate and process effectiveness as a function of the odour loading of the bed is described. Polymer beds are char-

acteristic of high water retention, therefore enabling one to decrease the wetting frequency in the case of feeding a biofiltration column with insufficiently moisturised gases. Also basic parameters of the commercial EKOSORB bed are given. In description of the commercial and differently wetted beds, one employed a concept of permeability, Lava's relationship and Windsperger's proposal. The last one treats jointly the drag coefficient and the pore tortuosity, at the range of wetting equal to  $S = 0 \div 1.265 \text{ kg H}_2\text{O/kg}$  commercial EKOSORB. On the basis of Windsperger's approach, the range of the  $Re$  number (for the linear gas flow rate:  $w=0.040 \div 0.081 \text{ m/s}$ ), the equivalent diameter, specific interfacial area and bed permeability for different values of wetting were determined. It was stated that the increase of wetting resulted in the decrease of porosity and specific interfacial area, while the value of equivalent diameter was going up. Also the gas pressure drop was strongly increasing with a rise of the bed wetting. The hydraulics results were compared with the available literature data for various natural beds used in biofiltration. Specific pressure drop,  $\frac{\Delta P}{\rho \cdot H}$ ,

for the velocity  $w \approx 0.06 \text{ m/s}$  is equal to about  $1250 \text{ m/s}^2$  and is close to values obtained for wheaten straw or processed material in mushroom production, but lower than that often used in biofiltration vegetable soil. The wetting level of the commercial bed assumed in biofiltration of triethylamine ( $0.316 \text{ kg H}_2\text{O/kg}$ ) resulted from a relatively low increase of the pressure drop in comparison with the commercial bed. The highest value of the biofiltration rate obtained during experiments was equal to about  $19.3 \text{ mg/m}^3\text{h}$  and resulted from the odour concentration used. It was stated that in the tested range of inlet concentration ( $0.2 \div 107 \text{ mg/m}^3$ ), biodegradation kinetics corresponded to a linear part of the Michaelis-Menten low. A full biodegradation effectiveness of triethylamine was obtained in the inlet concentration range equal to about  $2.5 \div 107 \text{ mg/m}^3$ . For the lowest value of the inlet concentration used during experiments the effectiveness was slightly lower which was probably caused by „adjusting-in-processing” of the bed to particular odour. It was also proved that the exploitation of the EKOSORB-100 bed in a batch mode during dozen-or-so weeks did not cause the decrease of its biological activity. Therefore, it can be stated that the modified polymer EKOSORB-100 bed is eminently suitable for biofiltration of triethylamine.

# Teoria i praktyka budowy nasypów z gruntu spoistego o zróżnicowanej plastyczności

*Janusz Hauryłkiewicz  
Politechnika Koszalińska*

*Recenzent: Jerzy Przysański  
Politechnika Poznańska*

## 1. Wstęp

Wykonywanie nasypów z gruntów spoistych o małym stopniu plastyczności wymaga dostarczenia znacznie większej pracy w celu zagęszczenia gruntu, niż w przypadku gruntów niespoistych. Na przykład, zagęszczenie wałowniem wymaga do 10-krotnego przejazdu wału po jednej warstwie 20÷40 cm grubości (por. [8]). Znaczna część pracy zużywana jest na rozdrabnianie brył gruntu twardego (w celu zlikwidowania kawern między bryłami) i na ponowne nadawanie gruntowi rozdrobnionemu dużego zagęszczenia przy zmienionym kształcie (płaskiej warstwy).

W niniejszej pracy przedkłada się propozycję wykonywania nasypu z gruntów spoistych dostarczanych w dwóch porcjach: porcji gruntu twardego, o małej plastyczności i porcji gruntu miękkiego o dużej plastyczności (rys. 1), co pozwala na znaczące obniżenie energii zagęszczania nasypu, czasu wznoszenia i kosztu budowy. Grunt miękki wypełnia bowiem łatwo kawerny między bryłami gruntu twardego; unika się przez to zużycia energii na rozdrabnianie i ponowne zagęszczanie brył oraz skraca czas wykonywania nasypu, umożliwiając dostateczne jego zagęszczenie na przykład już po jednym przejeździe wału. Z biegiem czasu następuje wyrównanie wilgotności i plastyczności składników.

W pracy przedstawiono teoretyczną analizę zagadnień wyznaczania stopnia plastyczności mieszanki, proporcji składników, sposobów ich wbudowywania, prognozy stateczności i odkształcalności nasypu oraz oszacowania oszczędności energetycznych (rozdziały 2÷8) a także zreferowano rezultaty doświadczalnej weryfikacji niektórych wyników teoretycznych (rozdział 9). Wykorzystano przy tym fragmenty wcześniejszych prac autora na ten temat [1÷6] oraz niepublikowane wyniki pięciu prac dyplomowych [7].

Proponowana technologia może okazać się szczególnie przydatna, gdy świeżo wykonany nasyp nie będzie poddany znacznym obciążeniom po-

wierzchniowym na koronie, więc m.in. przy obwałowaniach takich obiektów, jak poldery, stawy, osadniki, odstożniki, wylewiska i wysypiska odpadów, a także nasypy drogowe, jeśli ich nawierzchnię kłaść się będzie z dostateczną zwłoką po zakończeniu budowy nasypu.

## 2. Wyrównany stopień plastyczności nasypu

### 2.1. Założenia

Stopień plastyczności gruntu spoistego określony jest znanym wzorem (zob. [8]):

$$I_L = \frac{w - w_P}{w_L - w_P} = \frac{w - w_P}{I_P}, \quad (1)$$

gdzie:

$w$  - wilgotność naturalna gruntu,

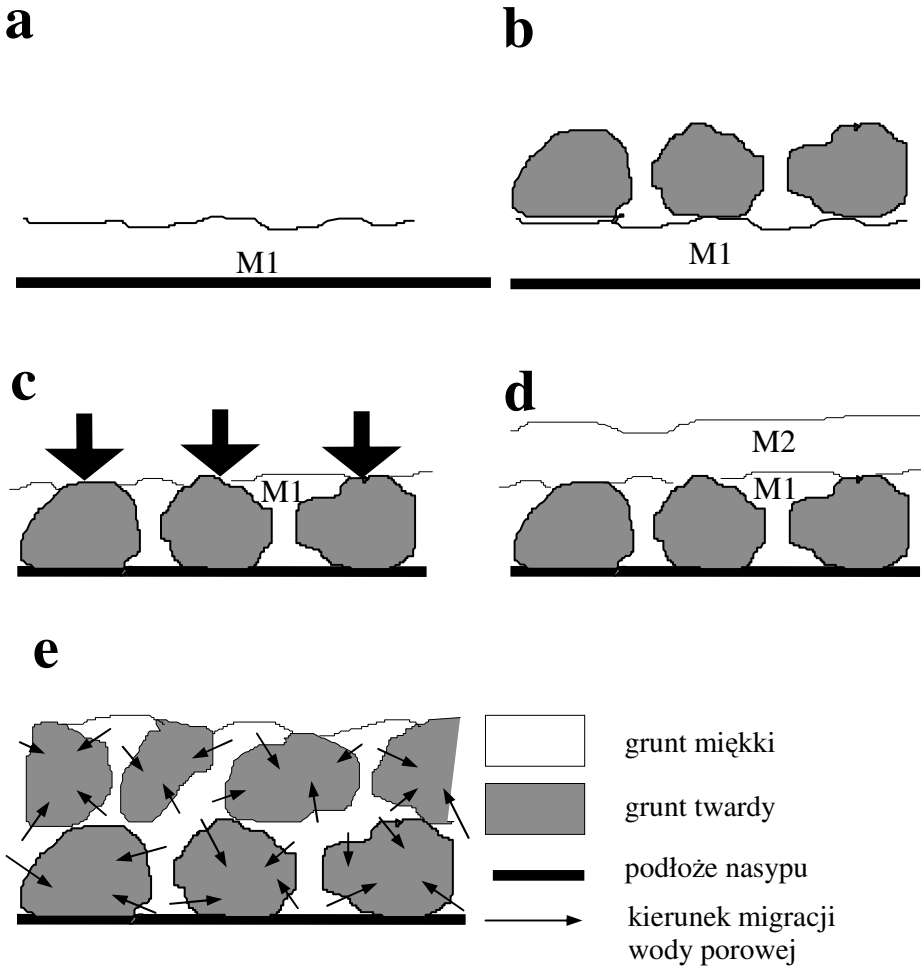
$w_P$  - granica plastyczności,

$w_L$  - granica płynności,

$I_P$  - wskaźnik plastyczności.

Wyznaczenie stopnia plastyczności mieszanki różnych rodzajów gruntów spoistych wymaga na ogół doświadczalnego zbadania zależności granic konsystencji mieszanki od granic konsystencji składników, gdyż składniki mieszanki mogą wchodzić w reakcje chemiczne zmieniające ich właściwości fizyczne. Dlatego do potrzeb niniejszej analizy teoretycznej zakłada się, że używać się będzie gruntów spoistych w dwóch porcjach, reakcja chemiczna pomiędzy którymi może powodować jedynie zmiany sumarycznej ilości wody porowej składników: w jednej porcji grunt jest twardszy (stopień plastyczności  $I_{Lt}$ , mniejszy), w drugiej bardziej miękki (stopień plastyczności  $I_{Lm}$ , większy).

O tych porcjach gruntu zakłada się, że znane są masy składników, twardego -  $m_t$  i miękkiego -  $m_m$  lub ich objętości  $V_t$  i  $V_m$  a także znane są ich stopnie plastyczności  $I_{Lt}$  i  $I_{Lm}$  oraz granice konsystencji  $w_{Pt}$ ,  $w_{Pm}$ ,  $w_{Lt}$  i  $w_{Lm}$ . Założono, że masa wody w mieszance jest sumą mas wody  $m_{wt}$  i  $m_{wm}$  w składnikach i dodatkowej masy wody  $m_{wd}$  (dodatkowej, na przykład w wypadku zwilżania nasypu lub kondensacji pary wodnej w gruncie, lub ujemnej, na przykład w wypadku wysychania nasypu, lub o dowolnym znaku, jeśli jest skutkiem określonej reakcji chemicznej), przy czym ta ewentualna dodatkowa masa wody zmienia wilgotność gruntu, ale nie zmienia granic konsystencji gruntów składowych. Założono też, że bilansują się masy szkieletu gruntowego składników i mieszanki.



Rys. 1. Układanie warstw nasypu technologią HS

a - ułożenie pierwszej od dołu warstwy gruntu miękkiego (M1) na podłożu nasypu, b - rozrzucenie brył gruntu twardego po powierzchni warstwy gruntu miękkiego, c - wtłoczenie brył gruntu twardego w pierwszą warstwę podkładową z gruntu miękkiego, d - ułożenie drugiej warstwy gruntu miękkiego (M2), e - schemat migracji wody porowej na pewnym etapie budowy nasypu

Fig. 1. Embankment constructing order using HS technology

Przy tych założeniach, można otrzymać wzór określający stopień plastyczności mieszanki. Wykorzystać należy w tym celu znane w geotechnice, w szczególności w gruntoznawstwie, związki między fizycznymi właściwo-



ściami gruntu (gęstością szkieletu gruntowego  $\rho_s$ , gęstością objętościową gruntu  $\rho$ , gęstością objętościową szkieletu gruntowego  $\rho_d$ , gęstością wody  $\rho_w$ , wilgotnością  $w$ ) a masami i objętościami składników gruntu odpowiadającymi określonej objętości szkieletu gruntowego  $V_s$  :

$$\text{- masa szkieletu gruntowego} \quad m_s = \rho_s V_s \quad (2)$$

$$\text{- masa wody} \quad m_w = w \rho_s V_s \quad (3)$$

$$\text{- masa gruntu} \quad m = (1+w) \rho_s V_s \quad (4)$$

$$\text{- objętość gruntu} \quad V = (1+w) \rho_s V_s / \rho = \rho_s V_s / \rho_d \quad (5)$$

$$\text{- objętość porów} \quad V_p = (\rho_s / \rho_d - 1) V_s \quad (6)$$

$$\text{- objętość wody} \quad V_w = w \rho_s V_s / \rho_w \quad (7)$$

Podane wyżej oznaczenia właściwości gruntu oraz mas i objętości składników zaopatrzone są dodatkowo indeksami dolnymi:  $t$  - dla gruntu twardego,  $m$  - dla gruntu miękkiego.

Wyznaczenie wyrównanego stopnia plastyczności mieszanki poprzedza się wyznaczeniem granic konsystencji mieszanki i wyznaczeniem wilgotności mieszanki.

## 2.2. Granice konsystencji mieszanki

Niech najpierw oba składniki mieszanki będą na granicy plastyczności, mając wilgotności  $w_{Pt}$  i  $w_{Pm}$  odpowiednio i niech w reakcji nie zmienia się suma wody składników. Wtedy masy wody w składnikach:

$$m_{wt} = m_{st} w_{Pt}, \quad m_{wm} = w_{Pm} m_{sm} \quad (8)$$

masa wody w mieszance:

$$m_w = m_{st} w_{Pt} + m_{sm} w_{Pm} \quad (9)$$

i wilgotność mieszanki, będąca równocześnie jej granicą plastyczności:

$$w_p = \frac{m_{st} w_{Pt} + m_{sm} w_{Pm}}{m_{st} + m_{sm}} \quad (10)$$

Powyższe stwierdzenie, że wilgotność mieszanki jest jej granicą plastyczności ma następujące uzasadnienie: wałeczki ze składników mieszanki przy właściwych sobie granicach plastyczności pękają przy średnicy 3 mm, mieszanie nie powoduje zmiany masy wody w mieszance, zatem i wałeczki mieszanki będą pękać przy średnicy 3 mm, a to oznacza, że mieszanka jest na granicy plastyczności. Tok rozumowania w przypadku granicy płynności jest analogiczny.

Tak więc granica konsystencji mieszanki jest średnią ważoną granic konsystencji składników, a wagami są odpowiadające tym składnikom masy szkieletu gruntowego. Przechodząc do wyznaczenia wilgotności mieszanki dopuści się możliwość wprowadzenia do bilansu wody w mieszance dodatkowej masy wody  $m_{wd}$ , o której zapowiedziano powyżej, w p.2.1.

### 2.3. Wilgotność mieszanki

Ze wzoru (1) wynikają wyrażenia określające wilgotności wprowadzanych do mieszanki gruntów (twardego i miękkiego):

$$w_t = I_{Lt} (w_{Lt} - w_{Pt}) + w_{Pr}, \quad w_m = I_{Lm} (w_{Lm} - w_{Pm}) + w_{Pm}. \quad (11)$$

Ze wzoru (4) wynikają objętości szkieletu gruntowego:

$$V_{st} = \frac{m_t}{(1 + w_t) \rho_{st}}, \quad V_{sm} = \frac{m_m}{(1 + w_m) \rho_{sm}}, \quad (12)$$

ze wzorów (2) i (12) - masy szkieletu gruntowego:

$$m_{st} = \frac{m_t}{1 + w_t}, \quad m_{sm} = \frac{m_m}{1 + w_m}, \quad (13)$$

ze wzorów (2), (3) i (10) - masy wody wprowadzanej wraz ze składnikami mieszanki:

$$m_{wt} = \frac{m_t}{1 + w_t} w_t, \quad m_{wm} = \frac{m_m}{1 + w_m} w_m. \quad (14)$$

Końcowa wilgotność mieszanki  $w$  równa jest ilorazowi: suma mas wody ze wzoru (14) zwiększona o masę dodatkową  $m_{wd}$  podzielona przez sumę mas szkieletu gruntowego ze wzoru (13). W tym miejscu dogodniejsze jest jednak posłużenie się w tej definicji wyrażeniami (2), (3), z których wynika

$$w = \frac{m_{st} w_t + m_{sm} w_m + m_{wd}}{m_{st} + m_{sm}}, \quad (15)$$

skąd po wykorzystaniu związków (11) oraz po przekształceniach algebraicznych (zmierzających do zgrupowania w liczniku wzoru (15) w jednym członie wyrażen związanych z  $I_{Lt}$  i w drugim członie wyrażen związanych z  $I_{Lm}$ ) z wy-

korzystaniem zależności (10), otrzymuje się wyrażenie określające wyrównaną wilgotność mieszanki:

$$w = w_P + \frac{m_{st} I_{Pt} I_{Lt} + m_{sm} I_{Pm} I_{Lm}}{m_{st} + m_{sm}} + \frac{m_{wd}}{m_{st} + m_{sm}}. \quad (16)$$

## 2.4. Stopień plastyczności

Po podstawieniu wielkości  $w$  wg wzoru (16) do wzoru (1) i po wykonaniu przekształceń algebraicznych z wykorzystaniem wzoru (10) na granicę plastyczności i analogicznego wyrażenia na granicę płynności otrzymuje się następujący wzór określający stopień plastyczności mieszanki:

$$I_L = \frac{m_{st} I_{Pt} I_{Lt} + m_{sm} I_{Pm} I_{Lm}}{m_{st} I_{Pt} + m_{sm} I_{Pm}} + \frac{m_{wd}}{m_{st} I_{Pt} + m_{sm} I_{Pm}}. \quad (17)$$

Pierwszy składnik powyższej sumy przedstawia wyrównany stopień plastyczności mieszanki w wypadku gdy  $m_{wd} = 0$ , tj. gdy bilans mas wody w mieszance i w jej składnikach zeruje się. Stopień plastyczności mieszanki jest wtedy średnią ważoną stopni plastyczności składników, przy czym wagami są iloczyny mas szkieletu gruntowego i wskaźników plastyczności odpowiednich składników. W szczególnym wypadku gdy wskaźniki plastyczności składników są sobie równe, tj. gdy:

$$I_{Pt} = I_{Pm} = I_P, \quad (18)$$

wtedy

$$I_L = \frac{m_{st} I_{Lt} + m_{sm} I_{Lm}}{m_{st} + m_{sm}} + \frac{m_{wd}}{m_s A f_i}, \quad (19)$$

gdzie:

$m_s$  - masa szkieletu gruntowego w mieszance,

$A$  - aktywność koloidalna gruntu mieszanki,

$f_i$  - zawartość frakcji ilowej w mieszance.

Wzór (19) w wypadku  $m_{wd} = 0$  określa stopień plastyczności mieszanki jako średnią ważoną stopni plastyczności składników, gdzie wagami są masy szkieletu gruntowego  $m_{st}$  i  $m_{sm}$ .

Ponieważ gęstość objętościowa szkieletu gruntowego

$$\rho_d = m_s / V, \quad (20)$$

więc stopień plastyczności mieszanki można też wyrazić w funkcji objętości składników:

$$I_L = \frac{I_{Lt} \rho_{dt} V_t + I_{Lm} \rho_{dm} V_m}{\rho_{dt} V_t + \rho_{dm} V_m} + \frac{m_{wd}}{m_s A f_i}, \quad (21)$$

gdzie:

$\rho_{dt}$  i  $\rho_{dm}$  - gęstości objętościowe szkieletu gruntu twardego i miękkiego odpowiednio.

### 3. Proporcje objętościowe składników

Proporcję objętościową wyznaczono z warunku wypełnienia gruntem miękkim kawern międzybryłowych w gruncie twardym rozgarniętym na nasypie. Objętość kawern w gruncie twardym zależy od sposobu pobierania gruntu ze złoża, od sposobu transportu, od sposobu rozgarniania gruntu po nasypie. Należy ją wyznaczać w następującym, nieskomplikowanym doświadczeniu z wykorzystaniem technologii, która będzie zastosowana na budowie nasypu.

Należy wyznaczyć gęstość objętościową  $\rho_t$  gruntu twardego w złożu, następnie należy ze złoża pobrać grunt twardy (na przykład łyżką koparki) i wyznaczyć jego masę  $m_t$ . Objętość pobraną tego gruntu należy wyznaczyć ze wzoru:

$$V_t = m_t / \rho_t \quad (22)$$

Grunt ten należy rozgarnąć po nasypie w sposób przyjęty za standardowy i wyznaczyć jego objętość  $V_r$  (razem z kawernami). Objętość kawern i równa jej z założenia objętość gruntu miękkiego:

$$V_m = V_r - V_t. \quad (23)$$

Stosunek objętościowy wypełnienia miękkiego do sumarycznej objętości (bez kawern) twardych brył:

$$\mu = V_m / V_t = (V_r / V_t) - 1 = s - 1, \quad (24)$$

gdzie:

$s$  - współczynnik spulchnienia gruntu twardego wskutek wydobywania go ze złoża i rozgarnięcia po powierzchni nasypu w sposób przyjęty na danej budowie za standardowy.

Ze wzoru (21) dzieląc licznik i mianownik przez iloczyn  $\rho_{dt}V_t$  i wykorzystując parametr  $\mu$  ze wzoru (24) otrzymuje się:

$$I_L = \frac{I_{Lt} + I_{Lm}r\mu}{1 + r\mu} + \frac{m_{wd}}{m_s A f_i}, \quad (25)$$

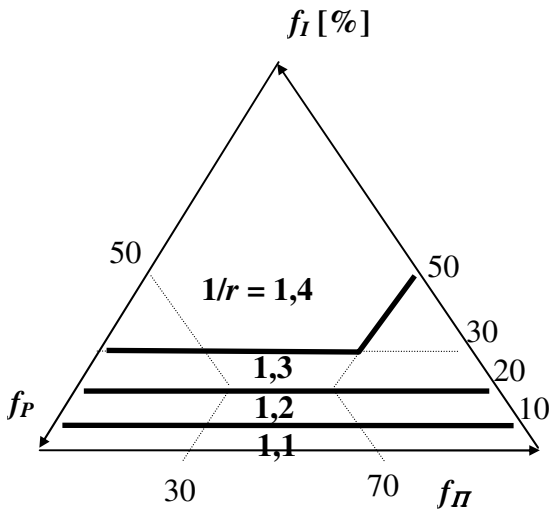
gdzie

$$r = \rho_{dm} / \rho_{dt} \quad (26)$$

Ze wzoru (25) przy założeniu  $m_{wd} = 0$  otrzymuje się poszukiwaną proporcję objętościową gruntu miękkiego do gruntu twardego:

$$\mu = \frac{1}{r} \cdot \frac{I_L - I_{Lt}}{I_{Lm} - I_L}. \quad (27)$$

Parametr  $r$  zależy od rodzaju gruntu, jego składu petrograficznego, zwłaszcza zawartości minerałów chłonących wodę (na przykład, montmorylonit) i od jego stanu. Przeciętne wartości ilorazu  $1/r$  dla warunków polskich obliczone na podstawie tab. 2 w PN-81/B-03020 (przy założeniu stanu twaroplastycznego dla gruntów twardych i stanu miękoplastycznego dla gruntu miękkiego) podano na rys. 2 nawiązującym do trójkąta podziału gruntów spoistych wg PN-86/B-02480. Jak z rys. 2 wynika, wartości  $1/r$  zmieniają się w dość wąskim zakresie ze średnią 1,25.



**Rys. 2.** Przeciętne wartości  $1/r$  dla gruntów polskich  
**Fig. 2.** Average values of  $1/r$  for soils of Poland

## **4. Sposoby wbudowywania składników w nasyp**

Realizacja proponowanej technologii może być osiągnięta różnymi sposobami, dostosowanymi do rodzajów używanych gruntów spoistych, na przykład przez:

- wtlaczanie brył gruntu twardego (o małej plastyczności) w podkładową warstwę gruntu miękkiego (o dużej plastyczności),
- mieszanie brył gruntu twardego z lepiszczem w postaci gruntu miękkiego,
- iniekcję płynnej masy gruntu miękkiego w kawerny między bryłami gruntu twardego,
- ciśnieniowe lub bezciśnieniowe obrzucanie brył gruntu twardego masą z gruntu miękkiego.

W pierwszym z wymienionych sposobów, tj. przez wtlaczanie, każdą z warstw nasypu można formować albo najpierw rozgarniając bryły gruntu twardego a potem nakładając grunt miękki albo najpierw nakładając na podłoże porcję gruntu miękkiego, a potem rozgarniając na nim bryły gruntu twardego. Wariant drugi (rys. 1) jest lepszy z dwóch powodów:

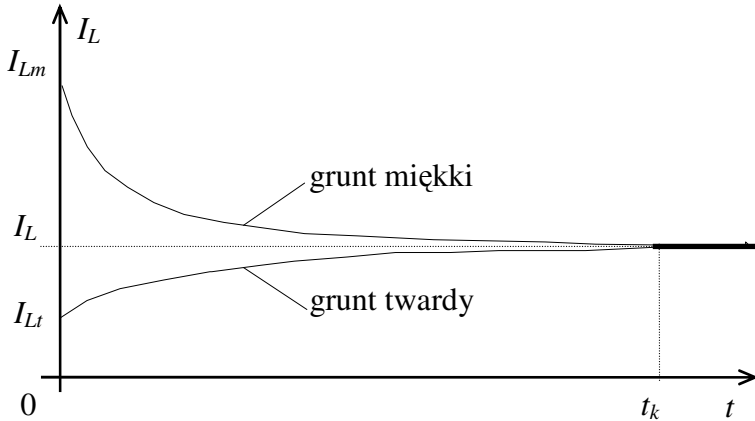
- zapobiega zamknięciu pęcherzy powietrznych między bryłami gruntu twardego,
- zmniejsza przyczepność gruntu do narzędzia zagęszczającego.

Niezależnie od sposobu wznoszenia nasypu przez nakładanie na przemian porcji gruntu twardego i gruntu miękkiego nasyp po zagęszczeniu nie wykazuje tekstury warstwowej.

## **5. Prognoza stateczności nasypu**

Stopnie plastyczności gruntów składowych ( $I_{Lr}$  gruntu twardego oraz  $I_{Lm}$  gruntu miękkiego) po wbudowaniu tych gruntów w nasyp zmieniają się z biegiem czasu, wskutek oddawania wody porowej przez grunt miękki gruntowi twardemu, zmierzając do ustabilizowanej wartości  $I_L$ , jak to ilustruje rys. 3.

W czasie krótszym niż  $t_k$  w nasypie nie ma gruntu o stopniu plastyczności  $I_L$ , lecz są dwa składniki o stopniach plastyczności dążących do tej wartości jako wyrównanej. Podobny, jak na rys. 3 charakter zmienności w czasie wykazują parametry wytrzymałościowe obu składników nasypu - kąt tarcia wewnętrznego i spójność. Aczkolwiek stopniowi wyrównanemu  $I_L$  odpowiadają końcowe ustalone (po wyrównaniu) wartości parametrów wytrzymałościowych, to jednak przed upływem czasu  $t_k$  w nasypie utrzymuje się segregacja materiału: w masie gruntu miękkiego o niskich parametrach wytrzymałościowych spoczywają stykające się ze sobą bryły gruntu twardego o parametrach wysokich. Segregacja ta nie wyznacza wszakże żadnej regularnej tekstury nasypu, na przykład warstwowej.



**Rys. 3.** Przebieg zmienności stopnia plastyczności składników nasypu w czasie  
**Fig. 3.** Time - plasticity index relationship for two embankment components

Dlatego do oceny stateczności nasypu nie mogą być przyjęte parametry wytrzymałościowe średnie z gruntu twardego i z gruntu miękkiego (ani też średnie ważone). Utrata stateczności nasypu zbudowanego z brył twardego gruntu rozmieszczonych losowo w masie gruntu miękkiego następuje wskutek poślizgu po powierzchni przebiegającej tylko przez grunt miękki (lub wskutek deformacji ciągłej praktycznie tylko gruntu miękkiego). Z tego powodu, jeśli wymiary brył gruntu twardego są znacznie niższego rzędu (na przykład poniżej 10%) niż wysokość nasypu, do obliczeń stateczności nasypu należy przyjmować parametry wytrzymałościowe jedynie gruntu miękkiego.

Zmienność tych parametrów (ogólnie oznaczonych tu przez  $p$ ) w czasie wyrażona jest krzywą na rys. 4. Parametry tej krzywej należy wyznaczać w razie potrzeby doświadczalnie. Proponuje się dane doświadczalne aproksymować funkcją wykładniczą:

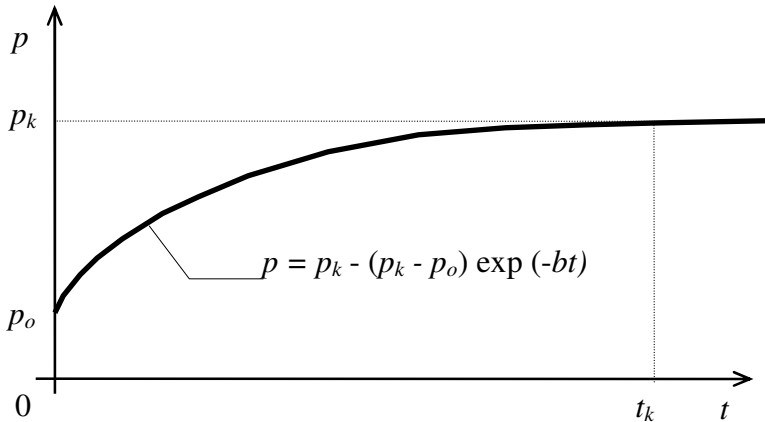
$$p = p_k - (p_k - p_o) \exp(-bt), \quad (28)$$

gdzie:

$p_o$  i  $p_k$  - wartości parametru wytrzymałościowego (kąta tarcia wewnętrznego lub spójności) odpowiednio gruntu miękkiego i gruntu z plastycznością wyrównaną do stopnia

$I_L$ ,  $b$  - parametr tempa wzrostu wytrzymałości, zależny m. in. od rodzaju i składu petrograficznego gruntu spoistego, jego stanów początkowych (w bryłach twardej i w masie miękkiej), proporcji składników, wielkości brył, gdyż głównie wymienione czynniki decydują o tempie wyrównywania potencjałów wilgotnościowych obu składników nasypu; większej

wartości parametru  $b$  odpowiada szybsze tempo zbliżania się do wartości asymptotycznej. Konkurencyjną w stosunku do funkcji (28) pod względem siły korelacji może okazać się funkcja logistyczna, ale tej kwestii tutaj się nie analizuje.



**Rys. 4.** Zmienność w czasie parametrów wytrzymałościowych gruntu miękkiego  
**Fig. 4.** Time - strength parameters relationship for soft soil

Konsekwentnie z powyższymi stwierdzeniami końcowy przekrój poprzeczny nasypu należy wyznaczyć na podstawie końcowych (wyrównanych) parametrów wytrzymałościowych  $p_k$ , ale aktualną wysokość nasypu podczas jego wznoszenia i aktualne nachylenie skarpy należy dostosowywać do aktualnych wg rys. 4 parametrów wytrzymałościowych.

## 6. Prognoza odkształcenia nasypu

Końcowe odkształcenia nasypu od kształtu uzyskanego bezpośrednio po zakończeniu budowy wynikają głównie ze zmian objętości gruntu wbudowanego wskutek wyrównywania potencjałów wilgotnościowych obu składników: bryły gruntu twardego spęczniają a masa gruntu miękkiego skurczy się.

W przybliżeniu można przyjąć, że w stadium końcowym grunt nasypu będzie wilgotnościowo jednorodny z wilgotnością końcową  $w$  według wzoru (16) odpowiadającą wyrównanemu stopniowi plastyczności  $I_L$  według wzoru (17).

Gdyby oba składniki nasypu były w pełni nasycone wodą, wtedy migracja wody między składnikami nie powodowałaby zmiany objętości mieszanki. Zazwyczaj jednak grunty twarde mają pory tylko w części zajęte przez wodę (higroskopową i błonkową) i migracja wody z gruntu miękkiego do gruntu twardego może naruszać zerowość bilansu skurczu i pęcznienia. Zmianę objętości mieszanki spowodowaną przez wyrównanie wilgotności składników do wil-



gotności końcowej  $w$  oszacowano w niniejszej pracy teoretycznie, zakładając ważność ustalonych w gruntoznawstwie związków (2) - (7) między masami i objętościami składników mieszanki i ich faz (tj. szkieletu gruntowego, wody porowej i powietrza porowego) oraz właściwościami fizycznymi gruntu.

Grunt twardy o gęstości objętościowej szkieletu gruntowego  $\rho_{dt}$  mający początkowo (przy wbudowaniu w nasyp) objętość  $V_t$ , przechodząc w stan końcowy z gęstością objętościową szkieletu gruntowego  $\rho_{dk}$  pęcznieje, uzyskując objętość  $V_{tk}$ , przy czym zgodnie ze wzorem (5) wartość spęcznienia

$$\frac{V_{tk}}{V_t} = \frac{\rho_s V_{stk}}{\rho_{dk}} \cdot \frac{\rho_s V_{st}}{\rho_{dt}} \quad (29)$$

Ponieważ objętości szkieletu gruntowego w gruncie twardym nie ulegają zmianie przy zmianie wilgotności, tj.  $V_{st} = V_{stk}$  więc spęcznienie

$$V_{tk}/V_t = \rho_{dt} / \rho_{dk} \quad (30)$$

$$V_{tk} = V_t \cdot \rho_{dt} / \rho_{dk} = r_t V_t, \quad (31)$$

gdzie

$$r_t = \rho_{dt} / \rho_{dk} \quad (32)$$

jest wskaźnikiem spęcznienia gruntu twardego.

Analogicznie rozumując, otrzymuje się że grunt miękki przechodząc w stan końcowy zmienia gęstość objętościową swego szkieletu gruntowego z  $\rho_{dm}$  na  $\rho_{dk}$ , doznając skurczu z objętości początkowej  $V_m$  do objętości końcowej  $V_{mk}$

$$V_{mk} = V_m \rho_{dm} / \rho_{dk} = r_m V_m, \quad (33)$$

gdzie

$$r_m = \rho_{dm} / \rho_{dk} \quad (34)$$

jest wskaźnikiem skurczu gruntu miękkiego.

Wzory (32) i (34) określają teoretyczne wartości (odpowiednio) spęcznienia jednostki objętości gruntu twardego i skurczu jednostki objętości gruntu miękkiego wskutek międzyskładnikowej migracji wody porowej bez uwzględnienia wpływu dodatkowej masy wody  $m_{wd}$ .

Łączna objętość początkowa obu składników:

$$V_o = V_t + V_m \quad (35)$$

oraz łączna ich objętość końcowa:

$$V_k = V_{tk} + V_{mk} = r_t V_t + r_m V_m. \quad (36)$$

Ze wzorów (35) i (36) wynika natychmiast wzór określający relację  $v$  między objętością końcową (po wyrównaniu wilgotności) mieszanki  $V_k$  a objętością początkową (bezpośrednio po zmieszaniu składników)  $V_o$ :

$$v = V_k / V_o = \frac{V_t r_t + V_m r_m}{V_t + V_m} = \frac{r_t + r_m \mu}{1 + \mu} \quad (37)$$

gdzie:

$\mu$  wg wzoru (24),

$r_t$  i  $r_m$  wg wzorów (32) i (34),

$V_m$  i  $V_t$  - objętości początkowe wbudowanych w nasyp składników, odpowiednio: miękkiego i twardego,

$\rho_{dm}$ ,  $\rho_{dt}$ ,  $\rho_{dk}$  - gęstości objętościowe szkieletu gruntowego odpowiednio: początkowa w składniku miękkim, początkowa w składniku twardym i końcowa (po wyrównaniu wilgotności) w mieszance. Warto przypomnieć, że gęstości te, w ogólności  $\rho_d$ , zależą od gęstości gruntu  $\rho$  i jego wilgotności  $w$  według wzoru:

$$\rho_d = \frac{\rho}{1 + w}. \quad (38)$$

Wzór (37) wskazuje m.in. na zależność zmiany objętości mieszanki od objętościowej relacji między składnikami miękkim i twardym, wyrażonej parametrem  $\mu$  według wzoru (24). Łatwo sprawdzić, że zmiana objętości spowodowana migracją wody nie nastąpi ( $v = 1$ ), gdy parametr  $\mu$  będzie miał wartość  $\mu_{gr}$  określoną wzorem:

$$\mu_{gr} = \frac{r_t - 1}{1 - r_m}. \quad (39)$$

Relacja faktycznego stosunku  $\mu$  objętości między składnikiem miękkim i twardym do wartości  $\mu_{gr}$  wyznacza kierunek zmiany objętości nasypu po wykonaniu:

- gdy  $\mu < \mu_{gr}$ , wtedy  $v > 1$  i występuje pęcznienie nasypu,
- gdy  $\mu > \mu_{gr}$ , wtedy  $v < 1$  i zachodzi skurcz nasypu.

Ponieważ parametry  $r_t$  i  $r_m$  wyrażają (odpowiednio) pęcznienie i skurcz, więc prawa część wzoru (37) wyraża fakt, że względna zmiana objętości  $v$  jest średnią ważoną wskaźników pęcznienia i skurczu, przy czym wagami są początkowe (wbudowywane) objętości gruntów składowych.

Do orientacyjnych obliczeń zmian objętości  $v$  oraz wartości  $\mu_{gr}$  można przyjmować wartości  $r_t$  i  $r_m$  wg tab. 1, jako przeciętne dla czwartorzędowych gruntów spoistych Polski. Wartości te obliczono według wzorów (32) i (34) na podstawie tab. 2 w PN-81/B-03020 wstawiając  $\rho_{dt}$  jak dla gruntu twaroplastycznego,  $\rho_{dm}$  jak dla gruntu miękoplastycznego oraz  $\rho_{dk}$  jak dla gruntu plastycznego.

grunt	$r_t$	$r_m$
mało spoisty	1,04	0,95
średnio spoisty	1,09	0,90
zwięzły spoisty	1,11	0,88
bardzo spoisty	1,14	0,85

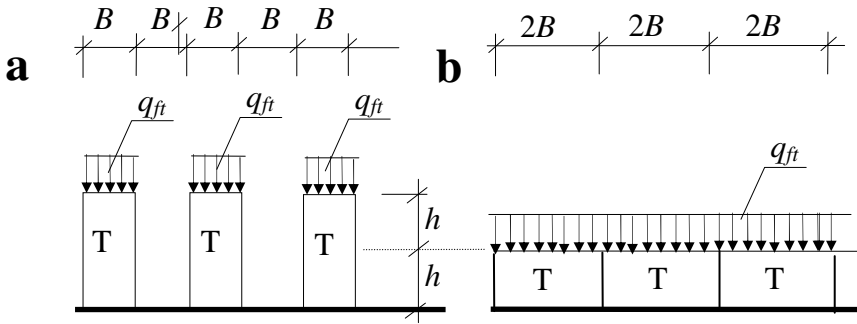
Przedstawiona prognoza obejmuje deformacje powodowane międzyściładnikową migracją wody porowej w nasypie. Na to nakładać się mogą odkształcenia związane z wymianą dodatkowej masy  $m_{wd}$  wody między nasypem i otoczeniem (na przykład, zależnie od pogody) oraz odkształcenia związane ze ściśliwością mechaniczną gruntów składowych. Te odkształcenia uwzględniać można tak, jak w przypadku nasypów wykonywanych metodami tradycyjnymi.

## 7. Redukcja energii formowania nasypu

Oszacowania oszczędności energii potrzebnej do wykonania warstwy nasypu o grubości  $h$  dokonano obliczając orientacyjne wartości pracy wkładanej w wykonanie takiej warstwy w dwóch wariantach technologii:

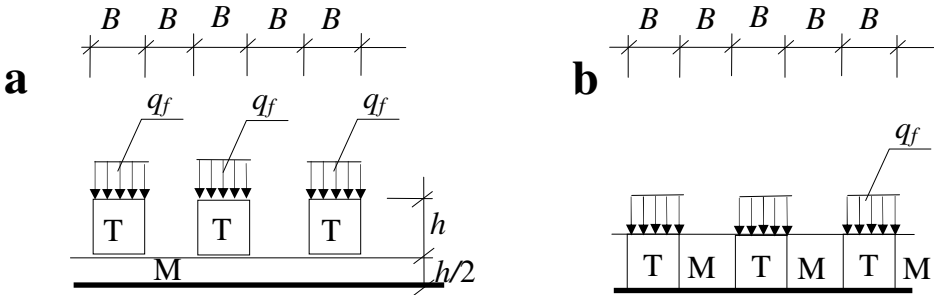
- warstwa wykonana technologią zgniatania gruntu twardego - praca  $L_n$ ,
- warstwa wykonana technologią wtlaczania - praca  $L_m$ .

W wariantcie pierwszym przyjęto, że warstwa o miąższości  $h$  powstaje przez zgniatanie długich beleczek gruntowych (zbudowanych z gruntu twardego) o szerokości  $B$  i wysokości  $2h$ , rozmieszczonych w rozstawie osiowym  $2B$  (rys. 5). W rezultacie zgniatania beleczki zmieniają wysokość na  $h$  szerokość zaś na  $2B$  (pole pionowego przekroju poprzecznego beleczki pozostaje bez zmiany i równe  $2Bh$ ).



**Rys. 5.** Schemat formowania warstwy przez zgniatanie gruntu twardego (T),  
a - stan początkowy, b - stan końcowy

**Fig. 5.** Diagram of the layer formed by hard soil (T) squashing,  
a – initial state, b - final state



**Rys. 6.** Schemat formowania warstwy przez wtlaczenie brył gruntu twardego (T) w podłoże z gruntu miękkiego (M);  
a - stan początkowy, b - stan końcowy

**Fig. 6.** Diagram of the layer formed by grouting hard soil lumps (T) into soft soil (M);  
a - initial state, b - final state

Potrzebne do takiego zgniatania naprężenie przykładane do górnej powierzchni beleczek (jak w płaskim stanie odkształcenia) można przyjąć za stałe w procesie zmniejszania się wysokości beleczek (jako naprężenie zmieniające stan beleczki ze sprężystego na plastyczny (wg hipotezy Coulomba - Mohra) i równe

$$q_{fi} = 2 c_t \operatorname{tg} (45^\circ + 0,5 \Phi_t), \quad (40)$$

gdzie:

$c_t$  i  $\Phi_t$  - spójność i kąt tarcia wewnętrznego gruntu twardego. Siła przykładana do zespołu  $n$  beleczek w miarę wzrostu powierzchni przekroju poziomego wzrasta liniowo od wartości  $nBq_{fi}$  (przy zerowym przemieszczeniu płyty zginiatającej) do wartości  $n \cdot 2Bq_{fi}$  (przy przemieszczeniu maksymalnym równym  $h$ ). Ze względu na tę liniowość pracę tej siły można obliczać posługując się jej wartością średnią.

Wtedy praca wykonana przy tej operacji zginiatania wynosi

$$L_t = 1,5 n B q_{fi} h . \quad (41)$$

W wariancie drugim przyjęto, że warstwa o miąższości  $h$  powstaje przez wtlóczenie w podłoże z gruntu miękkiego długich beleczek (wykonanych z gruntu twardego) o szerokości  $B$  i wysokości  $h$  rozmieszczonych w rozstawie osiowym  $2B$  (rys. 6). Miąższość wstępnie rozslanej warstwy gruntu miękkiego powinna zapewnić wypełnienie przerw między beleczkami, gdy zostaną one wtlócone aż do podłoża warstwy miękkiej. Łatwo sprawdzić, że ze zrównania objętości gruntu miękkiego przed i po wtlóczeniu wynika potrzebna miąższość podścielanej warstwy równa  $0,5h$ .

Naprężenie wtlaczające  $q_{fm}$  przykładane do górnej powierzchni beleczek rośnie od wartości  $c_m N_{Cm}$  (przy przemieszczeniu zerowym płyty wtlaczającej i zerowym zagłębieniu  $z$  podstaw beleczek poniżej powierzchni gruntu miękkiego) do wartości  $c_m N_{Cm} + \gamma_m N_{Dm}$  przy zagłębieniu  $z$ , więc wzrost jego jest liniowy ze względu na zagłębienie  $z$  i można w obliczeniu pracy posłużyć się wartością średnią tego naprężenia równą

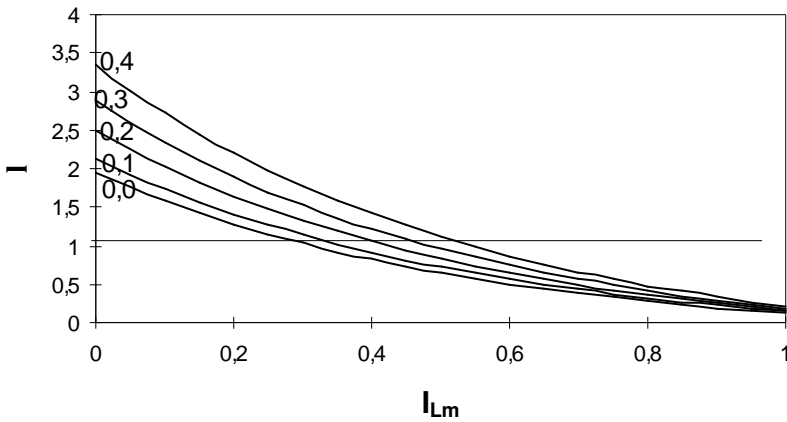
$$q_{fms} = c_m N_{Cm} + 0,5 \cdot \gamma_m h N_{Dm}, \quad (42)$$

gdzie:

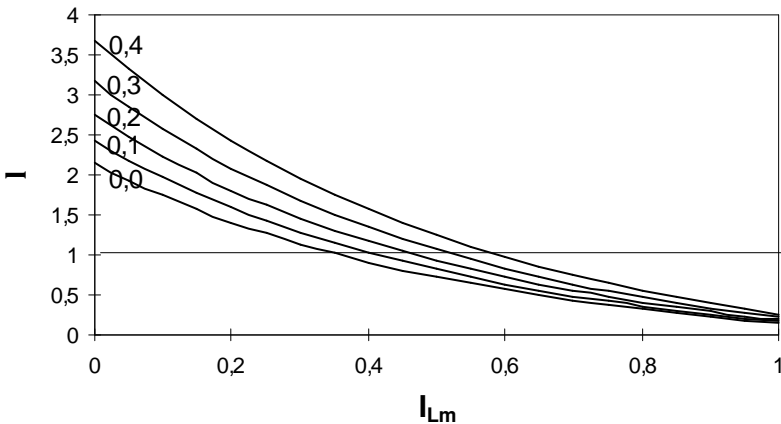
$c_m$  i  $\gamma_m$  - spójność i ciężar objętościowy gruntu miękkiego,  $N_{Cm}$  i  $N_{Dm}$  - czynniki nośności podłoża wg PN-81/B- 03020. Siła przykładana do zespołu  $n$  beleczek wtlaczanych też rośnie, a jej wartość średnia wynosi  $nBq_{fms}$ . Przemieszczenie maksymalne płyty wtlaczającej równe jest miąższości warstewki miękkiej, tj.  $0,5h$ . Stąd praca wykonana według technologii wtlaczania przy uformowaniu warstwy o miąższości  $h$  wynosi:

$$L_m = 0,5h n B q_{fms} = 0,5 n B h (c_m N_{Cm} + 0,5 \cdot \gamma_m h N_{Dm}). \quad (43)$$

redukcja energii,  $h=0,2$  m,  $I_{Lt} = 0,0 - 0,4$



redukcja energii,  $h=1,0$ m,  $I_{Lt} = 0,0 - 0,4$



**Rys. 7.** Redukcja energii formowania nasypu  
**Fig. 7.** Embankment forming energy reduction

Stosunek  $l$  prac  $L_t$  i  $L_m$  określa teoretyczną redukcję energii formowania warstwy związaną z zastąpieniem technologii zgniatania przez technologię włączania. Zgodnie ze wzorami (41) i (43):

$$l = L_m / L_t = \frac{q_{fms}}{3 q_{ft}} = \frac{c_m N_{Cm} + 0,5 \gamma_m h N_{Dm}}{6 c_t \operatorname{tg} \left( \frac{\pi}{4} + \frac{\Phi_t}{2} \right)}. \quad (44)$$

Redukcja energii zależy od nośności słabego podłoża i od wytrzymałości na ściskanie brył gruntu twardego, a w konsekwencji od parametrów wytrzymałościowych obu składników i od ciężaru objętościowego składnika miękkiego.

W celu oszacowania liczbowej wartości redukcji energii wykonano obliczenia dla dość często spotykanego w Polsce gruntu spoistego w typie genetycznym B według PN-81/B-03020 (grunt morenowy nieskonsolidowany lub inny grunt spoisty skonsolidowany). Wykorzystując podane w przywołanej normie tabelaryczne i graficzne zależności między parametrami gruntu spoistego i jego stopniem plastyczności otrzymano następujące równania regresji:

$$\Phi = 22 - 18,7 I_L$$

$$c = 40 - 33,3 I_L$$

$$\gamma = 22 - 4 I_L$$

Przyjęto także:

$$N_D = e^{\pi \operatorname{tg} \Phi} \operatorname{tg}^2 (45^\circ + 0,5 \Phi)$$

$$N_C = (N_D - 1) \operatorname{ctg} \Phi$$

Wykorzystanie powyższych wyrażeń pozwala na wyrażenie ze wzoru (44) redukcji energii jako funkcji trzech zmiennych: stopnia plastyczności  $I_{Lm}$  gruntu miękkiego, stopnia plastyczności  $I_{Lt}$  gruntu twardego i miąższości  $h$  warstwy gruntu. Wyniki obliczeń redukcji energii  $l$  dla dwóch wartości miąższości warstwy  $h$  (0,2 m i 1,0 m) pokazano na rys. 7. Oczywiście, oszczędności występują przy  $l < 1$ . Jak z tych wykresów wynika, miąższość warstwy formowanej nie wpływa na redukcję energii w sposób znaczący a przy dużych stopniach plastyczności gruntu miękkiego technologia HS wymaga energii zagęszczania stanowiącej zaledwie około 20% energii potrzebnej w technologii zgniatania.

## 8. Przykład

Do budowy nasypu technologią włączania wykorzystuje się glinę piaszczystą typu B wg PN-81/B-03020 w dwóch porcjach: jedna twarda, o  $I_{Lt} = 0,1$ , druga miękka - o  $I_{Lm} = 0,7$ . Zamierza się uzyskać następujące parametry wytrzymałościowe nasypu po ustabilizowaniu migracji wody porowej:

- kąt tarcia wewnętrzznego  $17^\circ$ ,
- spójność 30 kPa.

Zakłada się, że masa wody w mieszance będzie równa sumie mas wody porowej w składnikach.

Poszukuje się proporcji składników, stopnia potrzebnego spulchnienia gruntu twardego przy rozgarnianiu po nasypie, oszacowania odkształcenia nasypu wskutek wyrównania wilgotności oraz oszacowania stopnia redukcji energii formowania nasypu w zależności od miąższości formowanej warstwy.

### 8.1. Proporcja składników

Wartości parametrów wytrzymałościowych odpowiadają stopniowi plastyczności mieszanki  $I_L = 0,25$ . Według Rys. 2 glinie piaszczystej odpowiada  $1/r = 1,2$ . Ze wzoru (27):

$$\mu = 1,2 \cdot (0,25 - 0,1) / (0,7 - 0,25) = 0,4.$$

Zgodnie ze wzorem (24) oznacza to, że w mieszance ma być gruntu miękkiego 40% w stosunku objętościowym do gruntu twardego, lub inaczej, że w mieszance ma być początkowo 29% gruntu miękkiego o stopniu plastyczności 0,7 i 71% gruntu twardego o stopniu plastyczności 0,1.

### 8.2. Stopień spulchnienia

Zgodnie ze wzorem (17) grunt twardy należy rozgarnąć do stopnia spulchnienia  $s = \mu + 1 = 1,4$ .

### 8.3. Odkształcenie nasypu

Orientacyjnie można przewidywać zmianę objętości powodowaną wymianą wody porowej wg wzoru (37):

$$v = (1,09 + 0,9 \cdot 0,4) / (1 + 0,4) = 1,04.$$

Oznacza to, że objętość nasypu wzrośnie o 4% objętości początkowej w rezultacie przewagi pęcznienia gruntu twardego nad skurczem gruntu miękkiego. Zmiany objętościowe nie zaszłyby, gdyby  $\mu$  miało wartość wg wzoru (39):

$$\mu_{gr} = (1,09 - 1) / (1 - 0,90) = 0,90,$$

oznacza to, że gruntu miękkiego wbudowano w ilości objętościowej 90% gruntu twardego. Oczywiście taka zmiana proporcji objętościowej składników nieko-



rzystnie zmieni parametry wytrzymałościowe mieszanki i przy danym tempie budowy obniży bezpieczeństwo budowli ziemnej.

#### 8.4. Redukcja energii

Parametry gruntów potrzebne do skorzystania ze wzorów (40) - (44) są następujące:

- dla gruntu twardego wg PN-81/B-03020:  $\Phi_t = 20^\circ$ ,  $c_t = 36$  kPa,
- dla gruntu miękkiego zmienione niekorzystnie wskutek rozdrabniania:

$$\Phi_m = 6^\circ, c_m = 5 \text{ kPa}, \gamma_m = 20 \text{ kN/m}^3, N_{Cm} = 6,81, N_{Dm} = 1,72$$

Ze wzorów (40) i (42):

$$q_{ft} = 2 \cdot 36 \cdot \text{tg}(45^\circ + 0,5 \cdot 20^\circ) = 102,8, \text{ kPa},$$

$$q_{fms} = 5 \cdot 6,81 + 0,5 \cdot 20 \cdot 1,72 \cdot h = 34,05 + 17,2 \cdot h, \text{ kPa}.$$

Ze wzoru (44):

$$l = (34,05 + 17,2 h) / (3 \cdot 102,8) = 0,11 + 0,056 h.$$

Zależność stopnia redukcji energii  $l$  od miąższości  $h$  formowanej warstwy jest liniowo rosnąca. Wynika z niej, że dla miąższości  $h$  zawierających się w przedziale 0÷2 m redukcja energii wzrasta od 11% do 22%, tj. zastępując technologię zgmatania technologią włączania uzyskuje się oszczędność energii od 89% przy b. cieniżej warstwie do 78% przy warstwie o dwumetrowej grubości.

### 9. Weryfikacja doświadczalna wyników teoretycznych

Obecnie zakończono pierwszą serię badań laboratoryjnych weryfikujących i precyzujących przewidywania teorii. Badania te dotyczyły dwóch zagadnień:

- redukcji energii formowania nasypu w porównaniu z technologią konwencjonalną,
- tempa wyrównywania wilgotności i plastyczności między twardym i miękkim składnikiem mieszanki gruntu spoistego tego samego rodzaju.

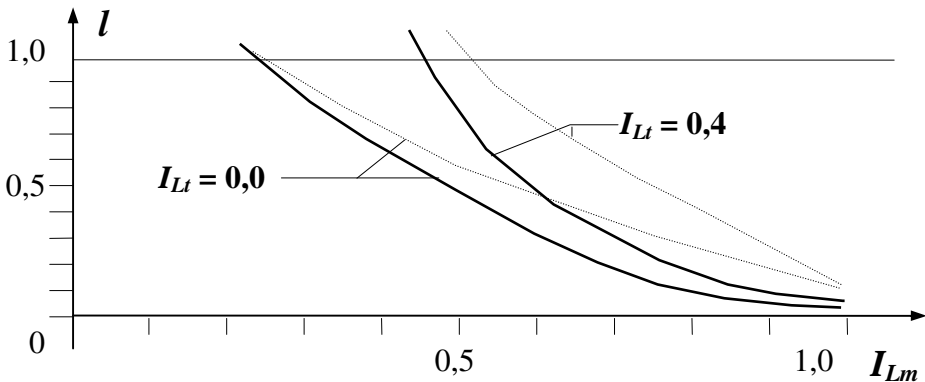
#### 9.1. Redukcja energii

Badaniom poddano morenową brązową glinę zwięzłą piaszczystą z ostatniego zlodowacenia z rejonu koszalińskiego. Z gliny tej przygotowywano próbki o różnej wilgotności i plastyczności od stanu półzwarłego do płynnego, ale ze względu na potrzebę uzyskania wyników w bardzo krótkim czasie stan

gruntu określano makroskopowo za pomocą liczby wałeczkowań zgodnie z PN-86/B-04481.

W celu określenia pracy potrzebnej do uformowania warstwy gruntu o miąższości  $h$  w technologii konwencjonalnej, tj. przez zgniatanie gruntu twardego za pomocą maszyny zagęszczającej, formowano w laboratorium belecзки o szerokości 1 cm i wysokości  $2h$  z gruntu w stanie półzwardym, twaroplastycznym i plastycznym i poddawano je szybkiemu zgniataniu (z prędkością ok. 1 mm/s) do momentu osiągnięcia przez nie połowy pierwotnej wysokości. Pracę zgniatania  $L_g$  obliczano jako iloczyn średniej wartości  $P_g$  siły zgniatającej i drogi  $h$  tłoka zgniatającego.

W celu określenia pracy potrzebnej do uformowania warstwy gruntu o miąższości  $h$  w technologii H-S, tj. przez wtlaczanie, z gruntu w stanie plastycznym, miękkoplastycznym i płynnym formowano w małym pojemniku warstwy podłoża o miąższości  $0,5 h$  i wtlaczano w każdą z takich warstw (z prędkością ok. 1 mm/s) beleczkę drewnianą o szerokości 1 cm aż do spągu warstwy, notując podnoszenie się powierzchni gruntu przy beleczce aż do osiągnięcia przez tę warstwę miąższości  $h$ . Pracę wtlaczania  $L_t$  obliczano jako iloczyn średniej wartości  $P_t$  siły wtlaczającej i drogi  $0,5 h$  tłoka wtlaczającego.



**Rys. 8.** Redukcja energii doświadczalna (linia ciągła) na tle redukcji teoretycznej (linia kreskowa) dla dwóch stopni plastyczności  $I_{Lt}$  gruntu wtlaczanego

**Fig. 8.** Experimental (full line) and theoretical (dashed line) energy reduction for two values of the grouted soil liquidity index  $I_{Lt}$

Redukcję energii  $l$  zdefiniowano jako stosunek pracy wtlaczania do pracy zgniatania. rys. 8 ilustruje porównanie teoretycznych (por. rozdział 7) i doświadczalnych wartości redukcji  $l$  w zależności od stopnia plastyczności  $I_{Lm}$  gruntu (miękkiego) warstwy podkładowej dla dwóch wartości (0,0 i 0,4) stopnia plastyczności  $I_{Lt}$  gruntu wtlaczanego (twardego). Doświadczenie potwierdza

wyniki analizy teoretycznej pod względem jakościowym, ale wykazuje znacznie silniejszą redukcję (mniejsze wartości  $l$ ).

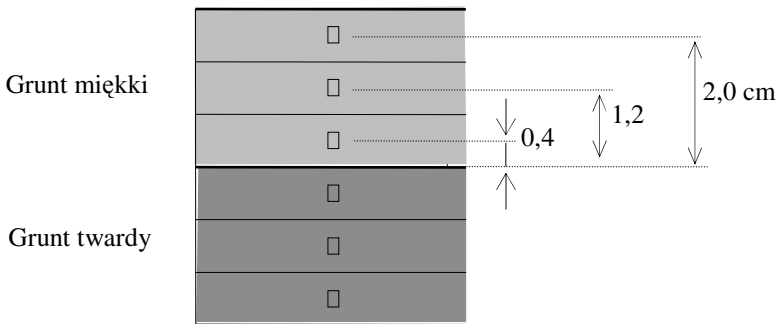
## 9.2. Tempo homogenizacji wilgotnościowej

Ten aspekt proponowanej technologii H-S zlecono do zbadania laboratoryjnego w ramach prac dyplomowych [7]. Badaniom poddano różne gliny z ostatniego zlodowacenia z rejonu koszalińskiego. Z gliny przygotowywano próbki o różnej wilgotności i plastyczności od stanu półzwartego do płynnego, dążąc do otrzymania wilgotności w równomiernie rozrzuconych w przedziale od granicy plastyczności  $w_p$  do granicy płynności  $w_L$ . Posługiwano się wyrażeniem

$$w = w_p + k (w_L - w_p), \quad (45)$$

w którym współczynnikowi  $k$  (ma on sens stopnia plastyczności) nadawano wartości 0, 0,1, 0,25, 0,4, 0,6, 0,9 i 1. Aktualna wilgotność gruntu i obliczona wzorem (45) pozwalały na obliczenie ilości wody, którą trzeba było dodać lub usunąć z gruntu, aby otrzymać grunt o wilgotności odpowiadającej przyjętej wartości współczynnika  $k$ . Po dodaniu tej ilości wody i po wymieszaniu badano wilgotność mieszaniny w celu sprecyzowania rzeczywistej wartości tego współczynnika.

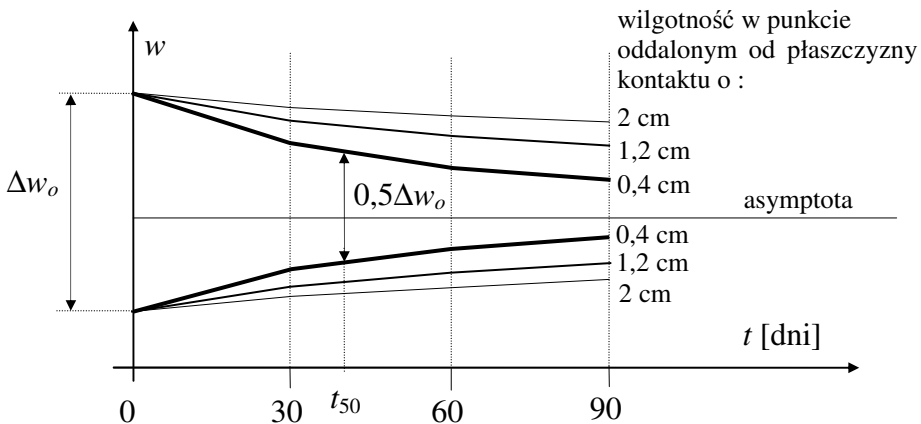
Przygotowane w ten sposób próbki gruntu łączono parami w rozmaite kombinacje wartości współczynnika  $k$  a następnie umieszczano w jednym pojemniku cylindrycznym (por. rys. 9) o wysokości ok. 5,0 cm próbkę gruntu miękkiego (o dużej wilgotności) zetkniętą z próbką gruntu twardego (o wilgotności mniejszej). Dla każdej kombinacji gruntu twardego i miękkiego przygotowywano trzy egzemplarze takiego samego zestawu przeznaczone do otwarcia i zbadania wilgotności po różnych okresach czasu stykania się gruntów w szczelnym pojemniku.



**Rys. 9.** Miejsca poboru próbek gruntu z pojemnika  
**Fig. 9.** Places of soil sampling from the container

Pojemniki z gruntami przechowywano w warunkach ograniczających do minimum wymianę wody porowej z otoczeniem, a następnie otwierano w około miesięcznych odstępach czasu i poddawano badaniom wilgotności gruntu w sześciu miejscach, po trzy miejsca w każdej połowce zestawu. Miejsca te lokalizowano w osiowej strefie próbki w odległości 0,4, 1,2 i 2,0 cm od płaszczyzny kontaktu obu gruntów (rys. 9).

Pomiary wilgotności pozwoliły na skonstruowanie wykresów zmiany wilgotności w wymienionych odległościach od płaszczyzny kontaktu wraz z upływem czasu. Niezależnie od początkowych różnic wilgotności  $\Delta w_o$  między miękkim i twardym składnikiem zestawu gruntów w pojemniku wszystkie wykresy miały ten sam charakter wg rys. 10.



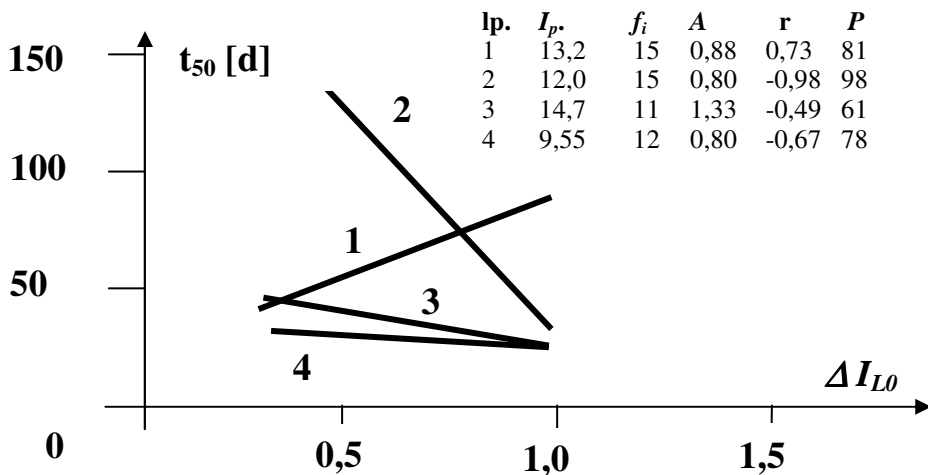
**Rys. 10.** Zależność wilgotności od czasu i od odległości od płaszczyzny kontaktu gruntu miękkiego (nad asymptotą) z gruntem twardym (pod asymptotą)

**Fig. 10.** Interrelation between moisture and time and the distance from the contact plane of the soft soil (above the asymptote) and the hard soil (under the asymptote)

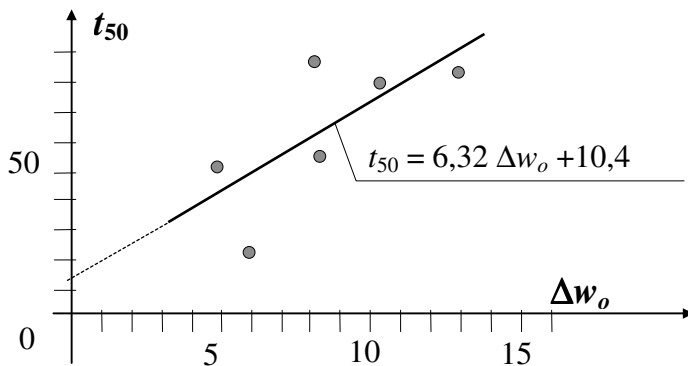
Na wykresach typu rys. 10 można było odnaleźć czas  $t_{50}$  50-procentowej homogenizacji wilgotnościowej (tj. czas, w ciągu którego różnica wilgotności między gruntem miękkim i twardym zmniejszy się do 50% początkowej różnicy  $\Delta w_o$  wilgotności między tymi gruntami) z reguły tylko dla próbek pobieranych z miejsc najbliższych płaszczyźnie kontaktu (oddalonych od niej o 0,4 cm). Dla próbek bardziej oddległych od płaszczyzny kontaktu czas przeznaczony na badania nie wystarczył do spadku początkowej różnicy wilgotności o 50%.

Jednakże dla próbek najbliższych płaszczyźnie kontaktu na podstawie wyników badań zmian wilgotności w czasie dla sześciu kombinacji wilgotności początkowej gruntu miękkiego i twardego można było ustalić korelację i regresję między początkową różnicą stopnia plastyczności  $\Delta I_{L0}$  (łatwo obliczyć na Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska ————— 187

podstawie wartości  $\Delta w_o$ ) i czasem  $t_{50}$ . Związki między tymi wielkościami otrzymane dla czterech rodzajów gruntu spoistego przedstawia rys. 11, natomiast przykładowy (dla gruntu nr 1) wykres związku czasu  $t_{50}$  i różnicy wilgotności  $\Delta w_o$  przedstawia rys. 12.



**Rys. 11.** Czas 50% homogenizacji w funkcji początkowej różnicy stopnia plastyczności  
**Fig. 11.** Initial liquidity index difference – 50% homogeneity time relationship



**Rys. 12.** Związek między  $\Delta w_o$  i czasem  $t_{50}$  dla gruntu nr 1 (punkty - dane doświadczalne, linia gruba - wykres regresji)

**Fig. 12.** Interrelation between  $\Delta w_o$  and time  $t_{50}$  for soil No 1 (dots - experimental data, thick line - regression graph)

W tabelce na rys. 11 podano parametry badanych gruntów:  $I_p$  – wskaźnik plastyczności,  $f_i$  – zawartość frakcji ilowej,  $A$  – aktywność koloidalna,  $r$  – współczynnik korelacji,  $P$  – poziom istotności współczynnika  $r$  (%) dla czterech różnych rodzajów gruntu spoistego wg [7].

Tylko dla gruntu nr 1 korelacja jest dodatnia (ze współczynnikiem  $r^2 = 0,52$ ), dla pozostałych gruntów otrzymano korelację ujemną. Oznacza to, że zostało w sposób doświadczalny ustalone, iż czas 50-procentowej homogenizacji wilgotnościowej dla większości zbadanych gruntów skraca się wraz ze wzrostem różnicy wilgotności między stykającymi się składnikami gruntu, przy czym stopień pewności tego ustalenia jest statystycznie dość mocny. Niestety, nie udało się dotychczas wyjaśnić przyczyn radykalnie odmiennych typów korelacji w zbiorze gruntów o nie tak bardzo różniących się parametrach (przedstawionych w tabelce na rys. 11).

## **10. Podsumowanie**

1. Proponowana technologia H-S (hard-soft) stwarza realne możliwości znacznego obniżenia kosztów wykonywania nasypów, ale w odniesieniu do konkretnego gruntu wymaga przeprowadzenia odpowiednich badań, przynajmniej w laboratorium. Analiza teoretyczna wykazuje możliwość znaczącego obniżenia energii zagęszczania nasypu z gruntu spoistego przez odpowiednie przekładanie porcji gruntu o małej plastyczności porcjami o dużej plastyczności. Redukcja energii wynikająca z zastąpienia technologii zgniatania technologią wtlaczania wyznaczona w warunkach laboratoryjnych potwierdza przewidywania teoretyczne pod względem jakościowym, ale okazuje się znacznie większa pod względem ilościowym.
2. Harmonogram wznoszenia nasypu powinien uwzględniać czas potrzebny na wyrównanie wilgotności lub plastyczności pomiędzy gruntami składowymi, tak aby wytrzymałość wyrównana zapewniała stateczność nasypu. Wyrównywanie wilgotności i plastyczności między składnikami nasypu zachodzi zbyt wolno z punktu widzenia potrzeb wykonawstwa nasypów, które mają być szybko oddane do eksploatacji. Należy przypuszczać, że ten proces homogenizacji przebiega szybciej w gruntach małospoistych, ale wymaga to potwierdzenia doświadczalnego. W obecnym stanie danych doświadczalnych należy ograniczyć stosowanie technologii H-S do nasypów, które nie będą musiały przenosić dużego obciążenia wkrótce po wykonaniu.
3. Stateczność nasypu należy oceniać na podstawie obliczeń opartych nie na wartościach średnich parametrów wytrzymałościowych gruntu twardego i gruntu miękkiego, ale na wartościach parametrów wytrzymałościowych gruntu miękkiego rosnących w miarę upływu czasu od wbudowania tego gruntu w nasyp.

4. Z ustalonych doświadczalnie redukcji energii i regresji czasu 50-procentowej homogenizacji z początkową różnicą wilgotności składników nasypu wynika, że jeśli celem będzie znaczna redukcja energii, to zapłacić za to trzeba będzie dłuższym czasem wyrównywania plastyczności (i wytrzymałości) składników.
5. Wartości parametrów geotechnicznych odnoszących się do konkretnych gruntów, m.in. wykorzystane w przykładzie obliczeniowym ilustrującym wywody teoretyczne, przyjmowane były według PN-81/B-03020. W przypadku realizacji nasypu według proponowanej technologii parametry wykorzystywanych gruntów należy wyznaczać doświadczalnie, najlepiej w odpowiednim laboratorium polowym.
6. Poza analizą pozostały takie ważne elementy projektowania, jak grubość poszczególnych warstw, czas wyrównywania potencjałów wilgotnościowych, sposób uwzględniania prognozowanego na okres budowy stanu pogody, rodzaj maszyny zagęszczającej, ilość przejazdów, dostosowanie przekroju poprzecznego nasypu do tempa budowy, organizacja magazynu gruntu miękkiego (ewentualnie gruntu twardego, jeśli na miejscu jest miękki), zagadnienia kosztów.
7. Proponowana technologia wydaje się racjonalna w takich warunkach, w których świeżo wznoszony nasyp nie będzie poddany znaczącemu obciążeniu powierzchniowemu na swej koronie lub znaczącym oddziaływaniom dynamicznym, więc m.in. w warunkach pracy wałów przeciwpowodziowych, wałów ograniczających kwatery na polderach, wylewiskach, składowiskach odpadów a także w warunkach pracy dróg przekazywanych do położenia nawierzchni w odpowiednio długim okresie czasu od wykonania nasypu.

## Literatura

1. **Hauryłkiewicz J.:** Hard - soft technology of cohesive soil embankments. Proc. of the Semin. on Problems of Environ. Geoeng., Szczecin, maj 1997, p.79-82.
2. **Hauryłkiewicz J.:** Nasypy z gruntu spoistego o zróżnicowanej plastyczności; niektóre elementy projektowania. Mat. V Międzynarod. Konf. N.-T. „Gospodarka Odpadami Komunalnymi”, Kołobrzeg, czerwiec 1997, s. 369-374.
3. **Hauryłkiewicz J.:** Elementy prognozy stateczności i odkształcenia nasypów z gruntu spoistego o zróżnicowanej plastyczności. Mat. III Ogólnopols. Konf. Nauk. „Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska”, Ustronie Morskie, czerwiec 1997, s.131-136.
4. **Hauryłkiewicz J.:** Nasypy z gruntu spoistego o zróżnicowanej plastyczności; redukcja energii zagęszczania. Mat. 44 Konf. KILiW PAN i KN PZITB, Krynica, wrzesień 1998, t. VII, s. 161-167.

5. **Hauryłkiewicz J.:** Energia zagęszczania nasypów z gruntu spoistego o zróżnicowanej plastyczności; doświadczalna weryfikacja teorii. Mat. I Międzynarod. Konf. Nauk. „Nowoczesne technologie w budownictwie drogowym”, Poznań, wrzesień 1998, s. 312-317.
6. **Hauryłkiewicz J.:** Technologia H-S wykonywania nasypów w świetle wstępnych doświadczeń. Mat. IV Ogólnopols. Konf. Nauk. „Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska” Ustronie Morskie, maj 1999, s.439-447.
7. **Kozieja W., Łodziewska B., Piskulska R., Wasilewski M., Wróbel A.:** Technologia wykonywania nasypów z gruntu spoistego o zróżnicowanej wilgotności. Badania laboratoryjne migracji wody porowej między składnikami glin. magisterskie prace dyplomowe, Koszalin, 1998 (arch. Katedry Geotechniki Politechniki Koszalińskiej)
8. **Wiłun Z.:** Zarys geotechniki. WK i Ł, Warszawa, 1987.

## **Theory and Practice of Embankments Building from Cohesive Soil of Different Plasticity**

### **Abstract**

Cohesive soil is not a convenient material for embankments constructing because of high compacting energy required, especially - as it usually happens - when soil is in a state of low plasticity. Big lumps of hard cohesive soil are then given onto the constructing place. The first portion of energy is traditionally needed for crushing the lumps because of their inadequate shapes and of great caverns between the lumps. The second portion of energy is used in the course of compaction for getting adequate shape of even layer and for removing the caverns. Such technology is called here the crush - compact (CC) technology.

The paper presents possibilities of new technology implementation. This technology is called here hard - soft (H-S) technology.

This way of embankment constructing consists of incorporating two kinds of cohesive soil alternately: the layer of soft soil (i.e. soil of high plasticity) is put first and lumps of the hard soil (i.e. soil of low plasticity) are then placed on the soft layer and grouted into it with appropriate machines. The soft soil fills the caves between hard lumps and no energy is required for crushing the lumps and for forming hard layer later. Only one pass of the compacting machine is usually needed. Thus energy and embankment constructing time are essentially reduced. In the course of time the components become of more and more even plasticity.



Five design topics appear connected with this technology, however: 1° stabilised plasticity of the mixture, 2° volumetric relations between hard and soft parts of the soil, 3° forecast of stability, 4° forecast of deformation, 5° evaluation of the energy reduction. These topics have been theoretically solved and referred here.

- 1° One can determine stabilised plasticity of the mixture by means of the liquidity index  $I_L$  of the mixture that appears to be weighed average of components liquidity indices where masses of the soil skeleton in hard soil and in soft soil respectively are the weights.
- 2° Volumetric relation between soft ( $V_s$ ) and hard ( $V_h$ ) parts of the soil should ensure the caves between hard lumps be filled with soft soil. One can find that from this point of view, if we define  $V_s/V_h = \mu$  and  $\rho_{ds}/\rho_{dh} = r$  then mentioned above volumetric relation  $\mu = \frac{1}{r} \cdot \frac{I_L - I_{Lh}}{I_{Ls} - I_L}$ , where:  $\rho_{ds}$ ,  $\rho_{dh}$  - dry density (skeleton volumetric density) of soft soil and of hard soil respectively,  $I_{Ls}$ ,  $I_{Lh}$  - their liquidity indices. For most common cohesive soils in Poland the quantity  $1/r$  may be taken according to plasticity index  $I_P$  in form  $1/r = I_P + 1$ , so it ranges between approximately 1.0 and 1.5.
- 3° Forecast of embankment stability should base on strength parameters of soft soil, but should take into account increase of these parameters values  $p$  (the angle of internal friction, cohesion) in course of time from values  $p_s$  corresponding to  $I_{Ls}$  (liquidity index of the soft soil) to values  $p_m$  corresponding to  $I_L$  (liquidity index of the mixture of the hard and soft soils). The formula of increasing the strength parameter  $p$  may be proposed as follows  $p = p_m - (p_m - p_s) \exp(-bt)$ , where:  $t$  - time,  $b$  - rate parameter, experimentally determined.
- 4° Forecast of embankment deformation should take into account some different sources of the deformation: overburden pressure, surface load and so on, deformations from these sources can be assessed in usual way, but pore water migration may essentially affect the embankment deformation as well. When pore water migrates from soft part into embankment incorporated soil to the hard part, both parts change their volumes: shrinkage appears in the soft soil and swelling in the hard one. These changes superimpose on each other and the resulting change can be defined as  $v = (V_s + V_h)/V_m$ , where:  $V_s$ ,  $V_h$ ,  $V_m$  are: original volume of the soft component, original volume of the hard component, final volume of the mixture, respectively. One can prove that  $v$  may be determined as follows:  $v = (r_h + r_s \mu)/(1 + \mu)$ ,  $r_h =$

$\rho_{dh}/\rho_{dm} (r_h > 1)$ ,  $r_s = \rho_{ds}/\rho_{dm} (r_s < 1)$  where:  $\mu$  - volume relation pointed above at 2°,  $\rho_{ds}$ ,  $\rho_{dh}$ ,  $\rho_{dm}$  - dry density of soft soil, of hard soil and of the mixture respectively. The quantities  $r_h$  and  $r_s$  determine also the rate of swelling and rate of shrinkage respectively. It can be also proved that by pore water migration affected volume change does not appear if  $\mu$  takes the critical value  $\mu_{cr} = (r_h - 1)/(1 - r_s)$ . Hence, if  $\mu < \mu_{cr}$ , then  $v > 1$  and embankment swelling appears, if  $\mu > \mu_{cr}$ , then  $v < 1$  and shrinkage appears.

Following values of  $r_h$  and of  $r_s$  for approximate calculations may be assumed:

Plasticity index $I_p$	$r_h$	$r_s$
0.02 – 0.1	1.04	0.95
0.1 – 0.2	1.09	0.90
0.2 – 0.3	1.11	0.88
> 0.3	1.14	0.85

5° Energy reduction results mainly from excluding crushing and compacting of hard soil lumps. It may be defined as  $l = L_{HS} / L_{CC}$ , where:  $L_{HS}$ ,  $L_{CC}$  - work needed for constructing certain embankment layer using hard - soft technology and using crush - compact technology respectively. The value of quantity  $l$  ranges from about 0.08 to 1.00 dependent on the relation between shear strength of the soft and of the hard part of incorporated soil. The lower is the soft soil strength compared with strength of the hard soil the less is the power consumption needed for embankment construction. For example, when hard and soft parts of soil have liquidity index of 0.1 and 0.7 respectively, and thickness of formed layer is of 2.0 m, then  $l$  equals to 0.22. Thus HS technology in this case needs energy only of 22% of the energy required with CC technology.

Experimental confirmation and specification have been achieved regarding energy reduction (Fig. 8) and plasticity evening rate (Figs. 10, 11, 12).

HS technology will be useful especially when embankment is not considerable statically or dynamically loaded just after its construction.

# Wpływ zanieczyszczenia atmosfery na lasy Krainy Karpackiej

*Grażyna Gawrońska*

*Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN - Kraków*

*Recenzent: Zdzisław Harabin*

*Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN - Zabrze*

## 1. Wstęp

Źródłem zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego jest emisja wielu toksyn pochodzących z działalności przemysłowej, głównie z energetyki oraz źródeł komunalnych, a także ich importu z zagranicy. Istnieje wiele systemów informacyjnych dotyczących tej problematyki (Truszkowska R. i inni 1986, Berbecka K. 1995, Gawroński K. 1997).

Zanieczyszczenia powietrza wpływają negatywnie na las powodując trwałe uszkodzenia.

Różne gatunki drzew odznaczają się różnym stopniem wrażliwości na działanie zanieczyszczeń powietrza. Drzewa liściaste są na ogół mniej wrażliwe niż drzewa iglaste częściowo dlatego, że całkowita powierzchnia ich liści, czyli powierzchnia narażona na działanie zanieczyszczeń jest mniejsza niż powierzchnia igieł. Częściowo też dlatego, że liście opadają co roku i w związku z tym są pod działaniem zanieczyszczeń przez krótszy okres czasu niż igły. Świerk, sosna i buk są drzewami, które jak dotychczas doznały największych uszkodzeń. U świerka powszechnymi objawami uszkodzeń jest przebarwienie igliwia na żółte a nawet brązowe, wypuszczanie pędów zastępczych, zwisające pędy boczne, obumieranie korzeni i osłabiony przyrost, słabsza odporność pnia na złamanie. U sosny również występuje przebarwienie igliwia oraz przerzedzenie korony ze względu na przedwczesny opad igieł. U buka obserwuje się przedwczesne opadanie liści, a także tworzenie się pęknięć i guzów na korze. Poza tym zakłóceniu ulega typowy sposób ugałęzienia. Zwykle dobrze rozwinięte gałęzie górne przybierają wygląd długich biczów z krótkimi, zdegenerowanymi pędami bocznymi.

Celem niniejszego artykułu jest oszacowanie strat w przyroście masy drzewnej spowodowanych zanieczyszczeniem atmosfery w lasach górskich Krainy Karpackiej w poszczególnych jej dzielnicach (rys. 1):



**Rys. 1.** Mapa jednostek przyrodniczo - leśnych Krainy Karpackiej  
**Fig. 1.** A map of natural and forest units within the Carpathian Country

Obliczenia wykonano dla 1990r. z powodu braku aktualnych danych dotyczących emisji dwutlenku siarki w układzie Polski, będących podstawą zastosowanej metody.

## **2. Oddziaływanie bezpośrednie i pośrednie zanieczyszczeń na lasy**

**Oddziaływanie bezpośrednie** uwidacznia się w postaci uszkodzeń igieł i liści. Dzieje się to bądź wskutek uszkodzenia ochronnej warstwy wosku, którą pokryte są igły, np. przez suchy opad dwutlenku siarki, ozon czy kwaśny deszcz, bądź w wyniku uszkodzenia szparek oddechowych, które między innymi regulują intensywność transpiracji. Wewnątrz liści i igieł uszkodzane są membrany, co może spowodować zakłócenie w systemie odżywiania i w bilansie wodnym. Zazwyczaj różne zanieczyszczenia działają synergicznie.

**Oddziaływanie pośrednie** jest następstwem zakwaszenia gleby. Zmniejsza się wówczas dostępność substancji odżywczych przy jednoczesnym zwiększeniu zawartości szkodliwych dla drzewa metali rozpuszczonych w roztworze glebowym, np. aluminium. Bardziej zakwaszone środowisko w powiązaniu z trującym działaniem metali prowadzi do uszkodzenia korzeni, co powoduje, że nie mogą one pobrać wystarczających ilości pożywienia i wody. Symbioza korzeni i grzybów mikoryzowych może być ograniczona, a nawet całkowicie ustać. Wszystko to zmniejsza żywotność drzew oraz odporność na choroby i szkodniki.

Sytuacja pogarsza się przy niekorzystnej pogodzie. Jedno lub kilka gorących i suchych lat, a także surowa zima mogą być trudne do przeżycia bez uszkodzeń drzewa, które już i tak cierpi na brak pożywienia i wody. Ostateczną przyczyną obumierania drzew są szkodniki owadzie lub pasożytnicze grzyby, które z łatwością atakują drzewa uprzednio osłabione przez działanie innych czynników.

## **3. Zagrożenie lasów karpackich spowodowane zanieczyszczeniem atmosfery**

W 1988 roku przeprowadzono w Karpatach inwentaryzację wielkopowierzchniową drzewostanów. Wynika z niej (Fabijanowski J. 1990), że w Karpatach drzewostany uznane za zdrowe zajmują tylko 22% powierzchni, słabo uszkodzone - 62%, średnio uszkodzone - 11% i bardzo silnie uszkodzone - 1%. W 4 % drzewostanów stwierdzono szkody spowodowane przez grzyby i owady.

Na podstawie badań przeprowadzonych w Beskidzie Śląskim i Beskidzie Żywieckim, S. Orzeł (1993) stwierdził wyraźny spadek przyrostu grubości świerka głównie powyżej 1000 m n.p.m. w latach 1967÷1976 i 1977÷1986. Na stokach o ekspozycji N-W stwierdzono odpowiednio większy spadek przyrostu

grubości świerka (Beskid Śląski - 49%, Beskid Żywiecki - 25,9%), niż na stokach o ekspozycji S-E (Beskid Śląski - 34%, Beskid Żywiecki - 19,6%). Również J. Zawada (1987) i S. Król (1988) stwierdzili, że występuje duże zagrożenie lasów karpackich, zwłaszcza świerkowych powyżej 1000 m n.p.m.

Główną przyczyną osłabienia żywotności drzewostanów są szkodliwe imisje przemysłowe, głównie dwutlenku siarki, tlenków azotu oraz tzw. fotooksydanty, między innymi ozon. Znajduje to potwierdzenie w badaniach prowadzonych w 1987 r. w ramach monitoringu technicznego (Dunikowski S., Lewińska A. 1990). Otóż wartości średnie  $\text{SO}_2$  w  $\text{mg/m}^3/\text{dobę}$  znacznie przekraczały normę i wynosiły w okresie letnim 1987r. w nadleśnictwie Andrychów 13,415, a w nadleśnictwie Baligród 4,657 (dopuszczalne stężenie średniodobowe  $\text{SO}_2$  - 0,2  $\text{mg/m}^3/\text{dobę}$ ).

Dużą rolę w uszkodzaniu drzewostanów, zwłaszcza powyżej 1000 m n.p.m. odgrywa mgła. Bowiem mikroskopijne kropelki wchłaniają bardzo aktywne szkodliwe substancje gazowe i inne (dla porównania 1 mg wody w formie kropli deszczu ma powierzchnię około 2  $\text{mm}^2$ , a w postaci mgły aż 60000  $\text{mm}^2$ ). Ponadto odczyn mgły może w skrajnych przypadkach osiągać pH równe 2,4, co jest bardzo szkodliwe dla aparatów asymilacyjnych drzew.

Spśród rodzimych gatunków drzew najbardziej wrażliwych na imisje szkodliwych substancji jest jodła. Dlatego też między innymi stopień żywotności jodły może być wskaźnikiem biologicznym sukcesywnego zwiększania się zagrożenia lasów Karpat.

A. Jaworski (1989) przeprowadził badania stopnia żywotności jodły w Krainie Karpackiej stosując tzw. indeks przyrostu II, tj. ilorazu szerokości słoju na wys. 1,3 m od powierzchni ziemi ( $d_{1,3}$ ) z lat 1971÷1980, do szerokości słoju z lat 1951÷1960. Za żywotne uważa się drzewa charakteryzujące się wielkością indeksu większą od 0,70. Badania dotyczyły jedlin młodszych (poniżej 80 lat) i jedlin starszych (powyżej 80 lat).

Badania przeprowadzone w oparciu o przyrosty szerokości słoju wykazały, że drzewostany żywotne spotyka się w Karpatach na terenach położonych na wschód od Dunajca (od Beskidu Sądeckiego po Bieszczady) i na Pogórzu. Zmniejszenie udziału jodły w drzewostanach i osłabienie jej żywotności jest związane głównie z procesem jej obumierania (Jaworski A. 1989).

W osłabionych drzewostanach spowodowanych głównie imisją przemysłową jak też błędami hodowlanymi (nieodpowiedni skład gatunkowy, zaniedbania pielęgnacyjne, itp.) stwierdzono pojawienie się grzybów pasożytniczych (huby korzeni, opieńki), liściożernych owadów (zasnuj wysokogórskiej, wskaźnicy modrzewianeczki) oraz szkodników wtórnych (kornika drukarza, rytownika pospolitego, drwalnika paskowanego) i innych, które atakują głównie świerk. W osłabionych drzewostanach świerkowych, występujących na nieodpowied-

nich siedliskach, pojawiają się często szkody powodowane przez: wiatr, śnieg (wywały, złomy, itp.) (Fabijanowski J., Jaworski A. 1995).

#### 4. Straty w przyroście lasów karpackich

Pogorszenie się zdrowotności lasów karpackich powoduje obniżanie się ich zdolności produkcyjnej.

W niniejszym artykule oszacowano straty spowodowane obniżeniem przyrostu masy drzewnej w Krainie Karpackiej (rys. 1) według metody zaprezentowanej w pracy (Gawrońska G. 1998).

Straty spowodowane obniżeniem przyrostu masy drzewnej ( $10^3 \text{ m}^3/\text{rok}$ ) są równe:

$$S_l = P_d \cdot \frac{U_d}{100\%} \cdot V_d \cdot \frac{B_d}{100\%}$$

gdzie:

$P_d$  - powierzchnia lasów w województwie (dzielnicy) [ $10^3 \text{ ha}$ ]

$U_d$  - odsetek powierzchni zajęty przez drzewostan iglasty lub liściasty w województwie (dzielnicy),

$V_d$  - roczny przyrost masy drzewnej łącznie z warstwą krzewów wynoszący dla drzewostanu iglastego i liściastego  $3,2 \text{ m}^3/\text{ha} \cdot \text{rok}$  (Trampler T. 1960); przyjęto wspólną wartość przyrostu dla obu rodzajów drzewostanów, ponieważ drzewostan iglasty stanowi ok. 80% drzewostanu ogółem,

$B_d$  - wskaźnik spadku przyrostu masy drzewnej według BIGLEB:

strefa I - las iglasty 25%, las liściasty 0;

strefa II - las iglasty 40%, las liściasty 26%;

strefa III - las iglasty 65%, las liściasty 28%;

strefa IV - las iglasty 75%, las liściasty 30%.

Zgodnie z zasadami przyjętymi w systemie BIGLEB (Truszkowska R., Rejman - Czajkowska M. 1986) wydzielono strefy zagrożenia obszarów na podstawie imisji dwutlenku siarki (toksyny emitowanej w największej ilości spośród zanieczyszczeń przemysłowych):

strefa I - średnioroczne stężenie  $< 0,020 \text{ mg/m}^3$ ,

strefa II - średnioroczne stężenie  $0,021 - 0,050 \text{ mg/m}^3$ ,

strefa III - średnioroczne stężenie  $0,051 - 0,100 \text{ mg/m}^3$ ,

strefa IV - średnioroczne stężenie  $> 0,100 \text{ mg/m}^3$ .

**Tabela 1.** Straty w drzewostanie Krainy Karpackiej spowodowane zanieczyszczeniem atmosfery (1990r.)**Table 1.** Losses in the forest stands owing to atmospheric pollution within the Carpathian Country (as of 1990)

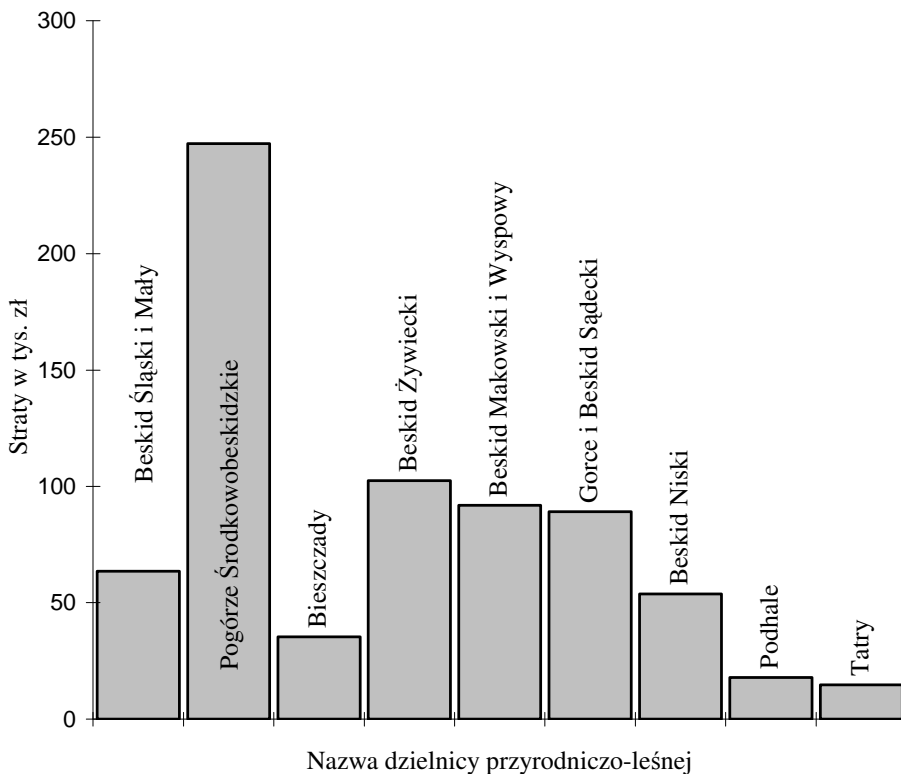
Lp.	Nazwa dzielnic w Krainie Karpackiej	Drzewostan [%]		Powierzchnia lasów [tys. ha]	Powierzchnia geograficzna [ha]	Lesistość [%]	Strefa zagrożenia	Straty w przyroście masy drzewnej [tys. m <sup>3</sup> ]			
		iglasty	liściasty					iglaste	liściaste	ogółem	
1	Beskid Śląski i Mały	79,8	20,2	53,5	109,2	49,0	II	54,6	9,0	63,6	
2	Pogórze Środkowobeskidzkie	55,3	44,7	229,0	776,2	29,5	II	162,1	85,2	247,3	
3	Bieszczady	39,2	60,8	113,0	168,7	67,0	I	35,4	0,0	35,4	
4	Beskid Żywiecki	86,6	13,4	84,0	131,4	63,9	II	93,1	9,4	102,5	
5	Beskid Makowski i Wyspowy	76,6	23,4	78,2	185,4	42,2	II	76,7	15,2	91,9	
6	Gorce i Beskid Sądecki	71,6	28,4	77,4	143,4	54,0	II	70,9	18,3	89,2	
7	Beskid Niski	63,2	36,8	106,4	193,8	54,9	I	53,8	0,0	53,8	
8	Podhale	92,5	7,5	14,3	78,6	18,2	II	16,9	0,9	17,8	
9	Tatry	97,2	2,8	11,6	15,8	73,5	II	14,4	0,3	14,7	
Straty ogółem									716,2		

źródło: Rocznik Statystyczny GUS 1991, opracowanie własne



Dane o imisjach SO<sub>2</sub>, będących podstawą prezentowanej metody uzyskano z Zakładu Ochrony Atmosfery Inżynierii Środowiska Politechniki Warszawskiej za 1990r. (prace własne Zakładu).

W tabeli 1 i na rys. 2 zaprezentowano straty w przyroście masy drzewnej (drzewostanów liściastego i iglastego) w Krainie Karpackiej, spowodowane zanieczyszczeniem atmosfery.



**Rys. 2.** Straty w drzewostanach ogółem w dzielnicach przyrodniczo-leśnych  
**Fig. 2.** Global losses in the forest stands, in the natural and forest units

Prezentowane straty nie korespondują z lesistością wyrażoną ilorazem powierzchni lasów do powierzchni poszczególnych jednostek geograficznych. Jak wynika z powyższego wzoru są proporcjonalne do powierzchni lasów.

Największą lesistością charakteryzują się Tatry (73,5%), Bieszczady (67%) i Beskid Żywiecki (63,9%).

Straty w biomasie drzewnej obliczono oddzielnie dla drzewostanu liściastego i iglastego ze względu na ich różną wrażliwość. Straty w drzewostanie liściastym nie występują w Beskidzie Niskim i Bieszczadach (wartości zerowe), a w Tatrach i na Podhalu są znikome. Zdecydowanie najwyższe straty w drzewostanie liściastym występują na Pogórzu Środkowobeskidzkim (85,2 tys. m<sup>3</sup>) i znacznie przewyższają straty w pozostałych dzielnicach.

W zakresie strat w biomasie drzewostanu iglastego występują nieco inne relacje. Bowiem brak tutaj wartości zerowych strat. Najniższe straty w przyroście biomasy drzewostanu iglastego występują w Tatrach (14,4 tys. m<sup>3</sup>) i na Podhalu (16,9 tys. m<sup>3</sup>). Najwyższe natomiast na Pogórzu Środkowobeskidzkim (162,1 tys. m<sup>3</sup>), znacznie przewyższające straty w pozostałych dzielnicach (dwa, a nawet kilkakrotnie). Uwarunkowane jest to największą powierzchnią lasów spośród wszystkich dzielnic wchodzących w skład Krainy Karpackiej.

## 5. Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych szacunków określono sumaryczne straty w obu drzewostanach, tj. iglastym i liściastym w Krainie Karpackiej. Wynoszą one 716 tys. m<sup>3</sup> za 1990 r. i są zbieżne z wynikami uzyskanymi przez J. Fabijanowskiego i A. Jaworskiego (1995). Ocenili oni zmniejszenie się przyrostu lasów karpaccyckich w 1988 r. na 691 tys. m<sup>3</sup> w oparciu o propozycję podaną przez T. Tramplerę i J. Smykałę (1988), co potwierdza prawidłowość zastosowanej metody.

Podstawowym krokiem, który należy podjąć w celu poprawy stanu zdrowotnego i żywotnego lasów karpaccyckich jest wydatne zmniejszenie emisji szkodliwych substancji do atmosfery przez stosowanie w przemyśle nowoczesnych technologii bezodpadowych, stosowanie filtrów odpylających, zastąpienie paliw węglowych gazem ziemnym, energią elektryczną lub energią ze źródeł odnawialnych. Stworzyło by to możliwość dla naturalnej regeneracji naszych lasów i racjonalnego odnawiania powierzchni powstałych po obumarłych drzewostanach. Bowiem zabiegi pielęgnacyjne stosowane w lasach mają jedynie charakter profilaktyczny, zabezpieczający drzewostany przed gradacjami szkodliwych owadów i grzybów (Z. Capecki 1988).

## Literatura

1. **Berbeka K.:** Przegląd wybranych modeli komputerowych umożliwiających szacunek i prognozowanie kosztów ochrony środowiska, Biblioteka Ekonomia i Świat nr 18, Kraków 1995.
2. **Capecki Z.:** Perspektywy ochrony lasów górskich na tle zagrożeń gospodarczych i naturalnych (maszynopis), Kraków 1988.
3. **Dunikowski S., Lewińska A.:** Zagrożenie lasów górskich imisjami przemysłowymi, Postęp Techniki w Leśnictwie nr 49, II, Problematyka zagospodarowania lasów 1990.

4. **Fabijanowski J.:** Stan, znaczenie i perspektywy rozwoju lasów górskich w południowej Polsce, [W:] Środowisko przyrodnicze i kultura Podhala, Materiały na Seminarium, 4-6 maja, Szczawnica Zdrój 1990.
5. **Fabijanowski J., Jaworski A.:** Gospodarstwo leśne, [W:] Karpaty Polskie, Przyroda człowiek i jego działalność, red. J. Warszńska, Kraków 1995.
6. **Gawrońska G.:** Metoda szacowania strat w rolnictwie i leśnictwie spowodowanych zanieczyszczeniem atmosfery, Studia Rozprawy Monografie nr 52. Wyd. Centrum PPGSMiE PAN Kraków 1998.
7. **Gawroński K.:** System informacyjny z zakresu ochrony i kształtowania środowiska jako podstawa realizacji ekorozwoju w gminie, Materiały II Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej nt. Przyrodnicze i techniczne problemy ochrony i kształtowania środowiska rolniczego, Wyd. AR, Poznań 1997.
8. **Jaworski A.:** Żywotność jodły (*Abies alba* Mill.) w lasach Karpat, Gór Świętokrzyskich i Roztocza, [W:] 19th International Phytogeographic Excursion 1989.
9. **Król S.:** Zamieranie świerka pospolitego w drzewostanach południowej Polski, Las Polski, 13-14, 1988.
10. **Orzeł S.:** Ocena dynamiki przyrostu grubości górskich drzewostanów świerkowych na przykładzie wybranych obiektów w lasach Beskidu Śląskiego i Żywieckiego, Acta Agraria et Silvestria, ser. Silv. vol. XXXI, 1993.
11. **Trampler T.:** Jaki jest przyrost bieżący miąższości w lasach państwowych. Sylwan, 3 PWRiL, Warszawa 1960.
12. **Trampler T., Smykała J.:** Raport w sprawie uszkodzenia i obumierania lasów w Sudetach, IBL, Warszawa 1988.
13. **Truszkowska R. i inni:** Bigleb - WO, Woj. bank informacji o środowisku glebowo - roślinnym i czynnikach mu zagrażających, Prace Komisji Naukowych PTG, VIII/10, Warszawa 1986.
14. **Truszkowska R., Rejman - Czajkowska M.:** System oceny wpływu energetyki na środowisko przyrodnicze SOWEP, Polskie Towarzystwo Gleboznawcze, Warszawa 1986.
15. **Zawada J.:** Ocena zagrożenia świerczyn górskich wynikająca z aktualnych tendencji przyrostowych, Las Polski nr 7, 1987.

## **Atmospheric Pollution and its Impact on the Carpathian Country**

### **Abstract**

The paper presents an assessment of losses in the timber biomass increase caused by atmospheric pollution in the Carpathian Mountains forests as stated in 1990. The analysed losses in the tree biomass were calculated for broadleaf and conifer stand separately because these two groups show different sensitivity to air pollution.

In 1988, a large-area forest stand survey and inventory was performed in the Carpathian Mountains region (J. Fabijanowski, 1990). Its outcomes demonstrate the timber stand deemed sound covers only 22% of the surface. J. Zawada (1987) and S. Król (1988) also stated the fact of Carpathian forests facing a danger of being damaged especially higher than 1.000 m above sea level. The deterioration in soundness of Carpathian forests effects in the decreasing timber production capacity of Carpathian forests. In the paper, an assessment of losses resulting from the degraded timber biomass increase in the Carpathian Country is made using a method developed and described by the author in her paper: (G. Gawrońska, 1998).

Losses produced by the degraded timber biomass increase ( $10^3\text{m}^3/\text{annum}$ ) amount to:

$$S_l = P_d \cdot \frac{U_d}{100\%} \cdot V_d \cdot \frac{B_d}{100\%}$$

where:

$P_d$  – forest area in the province of 103 ha;

$U_d$  – percentage of the surface covered by broadleave or conifer stands in the province;

$V_d$  – an annual increase in timber biomass including shrub stratum; it amounts to  $3.2 \text{ m}^3/\text{ha} \cdot \text{annum}$  (T. Trampler 1960) as for broadleave or conifer stands; a joint increase rate was assumed for the two stands because the broadleave stand is almost 80% of the total stand;

$B_d$  – indicator of degraded timber biomass increase according to BIGLEB:

The accomplished survey proved that broadleave stand losses are not present in the Mountain Ranges of Beskid Niski and Bieszczady (the loss rates equalled zero), and in the Tatra Mountains and Podhale Region they are insignificant. The highest broadleave stand loss rates were stated in the region called Pogórze Środkowobeskidzkie (Central Beskidy Foothills) (85.2 thousand  $\text{m}^3$ ). The lowest losses in the conifer timber biomass increase are registered in the Tatra Mountains (14.4 thousand  $\text{m}^3$ ), and Podhale Region (16.9 thousand  $\text{m}^3$ ), and the highest losses – in the region of Pogórze Środkowobeskidzkie (Central Beskidy Foothills) (162.1 thousand  $\text{m}^3$ ).

The calculated sum of losses in the broadleave and conifer stands in the Carpathian Country amounts to 716 thousand  $\text{m}^3$  (1990), and it is in accord with the outcome obtained by J. Fabijanowski and A. Jaworski (1995). According to the two latter authors, the Carpathian forests increment decreased to 691 thousand  $\text{m}^3$  in 1998; they calculated this total basing on a method as suggested by T. Trampler and J. Smykała (1988); thus, the correctness of the method applied in the survey has been confirmed.

# Przestrzenne zróżnicowanie strat w produkcji roślinnej i zwierzęcej spowodowanych zanieczyszczeniem atmosfery w byłym województwie krakowskim

*Grażyna Gawrońska*

*Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN - Kraków*

*Recenzent: Wojciech Piotrowski*

*Politechnika Koszalińska*

## 1. Wstęp

Byłe województwo krakowskie zajmuje 1% terytorium całego kraju i zamieszkuje je 3% jego populacji. Emisja zanieczyszczeń pyłowych w tym województwie stanowiła w 1994 roku (Rocznik Statystyczny GUS 1995) 4% emisji krajowej (5 miejsce), a emisja substancji gazowych prawie 8% całkowitej emisji w skali Polski (3 miejsce); w tym emisja dwutlenku siarki 3% (8 miejsce), a tlenku węgla 28% (2 miejsce na 49 byłych województw).

O stanie zanieczyszczenia powietrza w byłym województwie krakowskim decyduje wysoka lokalna emisja pyłów i gazów będąca wynikiem działalności przemysłu energetycznego i metalurgicznego oraz zanieczyszczenia przemieszczone spoza granic województwa, głównie z kierunku zachodniego.

W 1996 roku emisja pyłów ogółem wyniosła 20,9 tys. Mg, wykazując wzrost o 4,5% w stosunku do poprzedniego roku (Raport o stanie środowiska...1997).

Również emisja gazów do atmosfery uległa zwiększeniu o 6,5%, osiągając wartość 236,7 tys. Mg. Głównie wzrost emisji wystąpił w sektorach energetycznym i metalurgicznym co spowodowane było zwiększeniem produkcji i wzrostem zużycia węgla w Elektrociepłowni „Kraków” S.A. o 85,3 tys. Mg, a w Elektrowni Skawina aż o 262,4 tys. Mg oraz używaniem węgla gorszej jakości o zwiększonej zawartości siarki i popiołu w węglu. Także w Hucie im. T. Sendzimira wzrosło zużycie węgla w Siłowni oraz nastąpił wzrost produkcji stali w porównaniu z rokiem poprzednim (Raport o stanie środowiska...1997). Miało to oczywisty wpływ na wzrost emisji dwutlenku siarki w 1996 roku o 20,2%.

Głównymi źródłami zanieczyszczenia powietrza podobnie jak w latach ubiegłych były: Huta im. T. Sendzimira, która wyemitowała w 1996 roku 45% bilansowanej ilości pyłów i 64% ogólnej ilości gazów, w tym 22% stanowiła emisja dwutlenku siarki, następnie Elektrownia Skawina z bilansem 18% pyłów i 14% gazów, w tym 42% dwutlenku siarki oraz Elektrociepłownia „Kraków” S.A. z emisją 17% globalnej ilości pyłów i 12% substancji gazowych, w tym 28% emisji dwutlenku siarki.

W niniejszym artykule zaprezentowano badania dotyczące poziomu strat w produkcji roślinnej i zwierzęcej w byłym województwie krakowskim w układzie gmin, spowodowanych zanieczyszczeniem atmosfery. Badania wykonano dla 1996r, ponieważ nie są dostępne bardziej aktualne dane o imisjach dwutlenku siarki, będące podstawą zastosowanej metody.

## 2. Materiał i metoda badań

Na skutek negatywnego wpływu działalności przemysłu wzrost produkcji roślinnej i zwierzęcej jest systematycznie ograniczany. Straty stanowią różnicę między wielkością produkcji jaką rolnictwo mogłoby uzyskać w warunkach nie skażonego środowiska, a jaką uzyskuje faktycznie w istniejących warunkach glebowych, klimatycznych, postępu technicznego.

Straty w produkcji roślinnej obliczono na podstawie wzoru (Gawrońska G. 1998):

$$S_r = P_r \cdot D_r \cdot B_r \cdot K_r$$

gdzie:

$S_r$  - straty w plonach roślin uprawnych [tys. zł],

$P_r$  - powierzchnia gruntów ornych w województwie [km<sup>2</sup>],

$D_r$  - średni plon 3 ziemiopłodów (ziemniaki, buraki cukrowe i 4 zboża) wyrażony plonem przeliczeniowym wg T. Witka (Rolnicza przestrzeń..., 1974) [Mg/km<sup>2</sup>],

$B_r$  - wskaźnik spadku plonu przeliczeniowego według BIGLEB,

$K_r$  - wartość 1 Mg zbioru - średnia cena ziemniaków, buraków cukrowych i 4 zbóż według GUS w badanym roku.

Zespół specjalistów opracował dla potrzeb systemu BIGLEB wskaźnik spadku plonu przeliczeniowego w zależności od strefy zagrożenia obszarów na podstawie imisji dwutlenku siarki (tabela 1).

Straty w produkcji zwierzęcej mogą wynikać zarówno z bezpośredniego oddziaływania zanieczyszczeń powietrza na zdrowie, kondycję zwierząt i przyrost masy mięsnej, jak również pośredniego, poprzez pasze.

**Tabela 1.** Wskaźniki spadku średniego plonu przeliczeniowego w zależności od strefy zagrożenia**Table 1.** Decrease indicators of mean conversion yield with regard to the risk zone

Strefy	Średnioroczne stężenie SO <sub>2</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	Wskaźnik spadku średniego plonu przeliczeniowego wg BIGLEB
I	<0,020	—
II	0,021÷0,050	0,10
III	0,051÷0,100	0,15
IV	>0,100	0,25

źródło: Truszkowska R., Rejman-Czajkowska M. 1986

Do wyznaczenia strat w hodowli zwierząt wykorzystano wskaźnik padnięć zwierząt opracowany przez BIGLEB w przeliczeniu na 10000 szt. zwierząt w zależności od strefy zagrożenia obszarów na podstawie emisji dwutlenku siarki (tabela 2).

**Tabela 2.** Wskaźniki padnięć zwierząt w zależności od strefy zagrożenia**Table 2.** Animal death indicators with regard to the risk zone

Strefy	Średnioroczne stężenie SO <sub>2</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	Wskaźniki padnięć zwierząt wg BIGLEB [szt.]
I	<0,020	24
II	0,021÷0,050	60
III	0,051÷0,100	119
IV	>0,100	176

źródło: Truszkowska R., Rejman - Czajkowska M. 1986

Straty w produkcji zwierzęcej obliczono według formuły (Gawrońska G. 1998):

$$S_z = L_z \cdot 10^{-4} \cdot B_z \cdot K_z$$

gdzie:

$S_z$  - straty w hodowli zwierząt [tys. zł],

$L_z$  - liczba sztuk zwierząt w gminie obejmująca bydło, trzodę chlewną i owce,

$B_z$  - wskaźnik padnięć zwierząt według BIGLEB,

$K_z$  - wartość zwierzęcia ustalona jako średnioważona na podstawie masy i ceny uwzględnionych zwierząt według danych GUS w badanym roku.

### 3. Wyniki badań

W wyniku zastosowania przedstawionych wcześniej procedur uzyskano straty globalne w produkcji roślinnej i zwierzęcej dla byłego województwa krakowskiego w układzie gmin za 1996 r. i wyrażono je w tys. zł.

Straty globalne odzwierciedlają nasilenie danego zjawiska (strat), w rozpatrywanej gminie lub województwie. Wynika to stąd, że straty w produkcji roślinnej są wprost proporcjonalne do powierzchni gruntów ornych w gminach (województwach) tej samej strefy (wskaźnik spadku plonu przeliczeniowego według BIGLEB uzależniony jest od strefy, w której leży rozpatrywana gmina lub województwo) i będą tym większe, im większa jest powierzchnia gruntów ornych. Podobnie straty w produkcji zwierzęcej różnicuje liczba sztuk zwierząt obejmująca takie zwierzęta hodowlane, jak: bydło, trzoda chlewna i owce. Im większa liczba sztuk zwierząt w gminach (województwach), tym większe straty, ponieważ wskaźnik padnięć zwierząt jest zróżnicowany dla stref. Rozważania te prowadzą do wniosku, że niewiarygodnym byłoby porównywanie wartości strat globalnych wyliczonych dla poszczególnych gmin (województw). W celu porównania wielkości strat pomiędzy gminami (województwami) w ramach tych samych elementów (produkcji roślinnej, produkcji zwierzęcej) sprowadzono je w pewnym sensie do wspólnego mianownika wprowadzając pojęcie strat jednostkowych.

Przez straty jednostkowe w zakresie:

1. produkcji roślinnej rozumie się iloraz strat globalnych w gminie przypadających na 100 ha gruntów ornych,
2. produkcji zwierzęcej rozumie się iloraz strat globalnych w gminie przypadających na 1000 szt. zwierząt.

Straty jednostkowe w produkcji roślinnej wyrażono w tys. zł/100 ha gruntów ornych, natomiast straty jednostkowe w produkcji zwierzęcej wyrażono w tys. zł/1000 szt. zwierząt.

Straty globalne i jednostkowe w gminach byłego województwa krakowskiego w zakresie produkcji roślinnej przedstawiono w tabeli 3.

Zgodnie z przyjętą do obliczeń metodą w 17 gminach byłego województwa krakowskiego (Alwernia, Drwinia, Gdów, Gołcza, Jerzmanowice-Przegonia, Kłaj, Myślenice, Nowe Brzesko, Pcim, Proszowice, Raciechowice, Radziemice, Sułkowice, Sułszowa, Tokarnia, Trzyciąż, Wiśniowa) nie wykazano strat globalnych (i tym samym jednostkowych) w zakresie produkcji roślinnej. Obszary tych gmin są objęte I strefą zagrożenia, gdzie zgodnie z tabelą 1 spadek plonu przeliczeniowego według BIGLEB wynosi 0%. Gminy te leżą na obrzeżach byłego województwa krakowskiego, głównie w południowej i wschodniej części województwa, a jedynie cztery gminy w części północno-zachodniej i zachodniej.



**Tabela 3.** Straty w produkcji roślinnej w byłym województwie krakowskim w 1996r.**Table 3.** Losses in the plant production in the ex-Cracow Province in 1996

Lp.	Gminy	Powierz. gruntów ornych [km <sup>2</sup> ]	Średni plon przelicz. [t/km <sup>2</sup> ]	Wskaźnik spadku plonu przelicz. wg BIGLEB	Średnia cena 3 ziemiopł. [zł]	Straty w produkcji roślinnej	
						ogółem [tys. zł]	na 100 ha gr. ornich [tys.zł/ 100 ha]
1.	Alwernia	22,1	226,1	0		0	0
2.	Biskupice	28,3	197,2	0,10	0,28	156,3	5,5
3.	Czernichów	40,5	250,1	0,10	0,28	283,6	7,0
4.	Dobczyce	16,9	219,7	0,10	0,28	104,0	6,2
5.	Drwinia	26,5	228,6	0		0	0
6.	Gdów	52,5	224,5	0		0	0
7.	Gołcza	70,5	253,5	0		0	0
8.	Igołomia - Wawrzeńczyce	42,1	254,8	0,10	0,28	300,4	7,1
9.	Iwanowice	57,1	233,1	0,10	0,28	372,7	6,5
10.	Jerzmanowice - Przegonia	49,9	233,4	0		0	0
11.	Kłaj	19,8	250,8	0		0	0
12.	Kocmyrów - Luborzycza	59,0	248,3	0,10	0,28	410,2	7,0
13.	Koniusza	67,5	260,9	0,10	0,28	493,1	7,3
14.	Krzeszowice	51,1	213,0	0,10	0,28	304,8	6,0
15.	Liszki	38,8	257,9	0,10	0,28	280,2	7,2
16.	Michałowice	38,7	254,3	0,10	0,28	275,6	7,1
17.	Mogilany	22,2	219,0	0,10	0,28	136,1	6,1
18.	Myślenice	42,1	217,5	0		0	0
19.	Niepołomice	25,5	220,3	0,10	0,28	157,3	6,2

źródło: opracowanie własne w oparciu o dane WUS (Powszechny spis rolny 1996)

**Tabela 3. cd.** Straty w produkcji roślinnej w byłym województwie krakowskim w 1996r.**Table 3. contd.** Losses in the plant production in the ex-Cracow Province in 1996

Lp.	Gminy	Powierz. gruntów ornych [km <sup>2</sup> ]	Średni plon przelicz. [t/km <sup>2</sup> ]	Wskaźnik spadku plonu przelicz. wg BIGLEB	Średnia cena 3 ziemiopł. [zł]	Straty w produkcji roślinnej	
						ogółem [tys. zł]	na 100 ha gr. ornich [tys.zł/ 100 ha]
20.	Nowe Brzesko	38,5	279,7	0		0	0
21.	Pcim	26,8	197,2	0		0	0
22.	Proszowice	78,0	265,9	0		0	0
23.	Raciechowice	21,2	209,3	0		0	0
24.	Radziemice	47,0	270,2	0		0	0
25.	Siepraw	13,1	203,8	0,10	0,28	74,8	5,7
26.	Skąła	37,5	241,5	0,10	0,28	253,6	6,8
27.	Skawina	38,2	246,3	0,10	0,28	263,4	6,9
28.	Słomniki	78,2	237,1	0,10	0,28	519,2	6,6
29.	Sułkowice	18,3	184,0	0		0	0
30.	Sułoszowa	42,8	235,4	0		0	0
31.	Świątniki Górne	8,8	216,3	0,10	0,28	53,3	6,1
32.	Tokarnia	24,7	204,8	0		0	0
33.	Trzyciąż	69,0	257,9	0		0	0
34.	Wieliczka	39,5	246,3	0,10	0,28	272,4	6,9
35.	Wielka Wieś	28,9	234,6	0,10	0,28	189,8	6,6
36.	Wiśniowa	20,4	200,7	0		0	0
37.	Zabierzów	46,4	249,8	0,10	0,28	324,5	7,0
38.	Zielonki	27,7	231,1	0,10	0,28	179,2	6,5

źródło: opracowanie własne w oparciu o dane WUS (Powszechny spis rolny 1996)

Straty globalne w produkcji roślinnej w pozostałych 21 gminach wykazują duże zróżnicowanie. Można wyróżnić 2 gminy o stratach poniżej 100 tys. zł, tj. Świątniki Górne i Siepraw oraz gminy o stratach znacznie wyższych (nawet 9÷10-krotnie) tj. Kocmyrzów-Luborzyca, Koniusza, Słomniki. Najbardziej skrajne wartości strat występują w gminie Świątniki Górne - 53,3 tys. zł, i w gminie Słomniki - 519,2 tys. zł.

Straty globalne jak wspomniano wyżej są związane z zasobami biotycznymi danego terenu (w tym przypadku gminy). Stąd też wynika zróżnicowanie strat we wspomnianych wyżej gminach, bowiem powierzchnia gruntów ornych w gminie Słomniki jest prawie 9-krotnie większa niż w gminie Świątniki Górne.

Straty jednostkowe w zakresie produkcji roślinnej na terenie byłego województwa krakowskiego zaprezentowano na rys. 1. W 17 gminach byłego województwa straty nie występują. W pozostałych 21 gminach zróżnicowanie jest niewielkie od 5,5÷7,3 tys. zł/100 ha. Wydzielono cztery przedziały klasowe.

Przedział klasowy I (5,5÷6,0 tys. zł/100 ha) obejmuje trzy gminy: Biskupice, Krzeszowice, Siepraw.

Przedział klasowy II (6,1÷6,5 tys. zł/100 ha) obejmuje sześć gmin: Dobczyce, Iwanowice, Mogilany, Niepołomice, Świątniki Górne, Zielonki.

Przedział klasowy III (6,6÷7,0 tys. zł/100 ha) obejmuje siedem gmin: Czernichów, Kocmyrzów - Luborzycę, Skałę, Skawinę, Słomniki, Wieliczkę, Wielką Wieś.

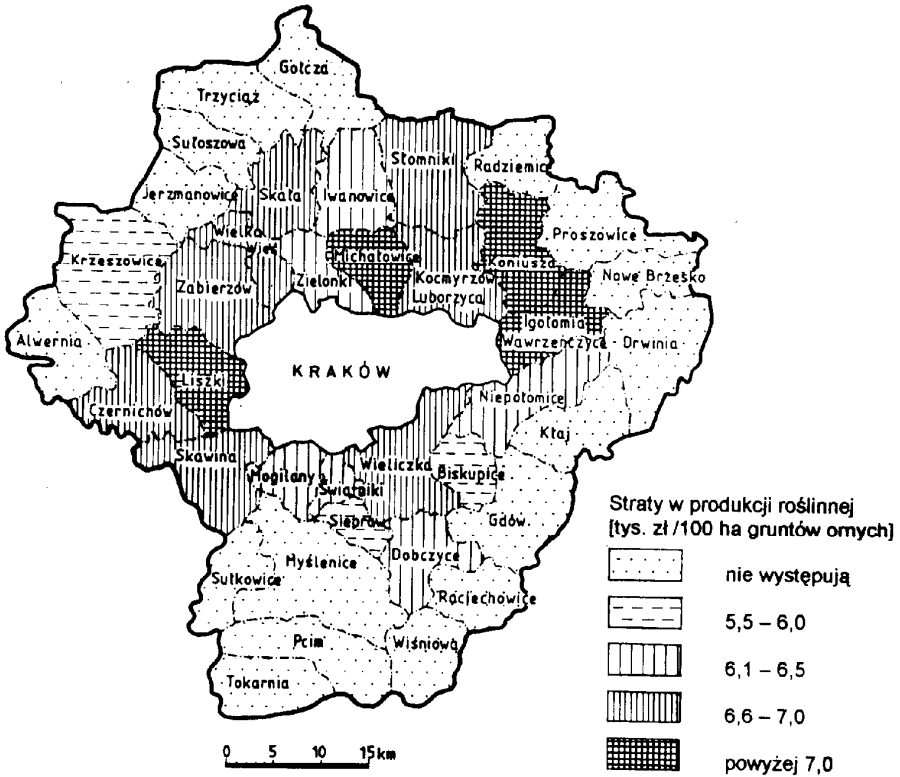
Przedział klasowy IV (7,1÷7,5 tys. zł/100 ha) obejmuje cztery gminy: Igołomię-Wawrzeńczyce, Koniuszę, Liszki i Michałowice.

Straty globalne i jednostkowe w gminach byłego województwa krakowskiego w zakresie produkcji zwierzęcej przedstawiono w tabeli 4.

Straty globalne w produkcji zwierzęcej są znacznie zróżnicowane w gminach byłego województwa krakowskiego od 12,1 tys. w Sułkowicach zł do 277,6 tys. zł w Słomnikach. Jak wspomniano wyżej straty globalne nie odzwierciedlają jednak skali zjawiska.

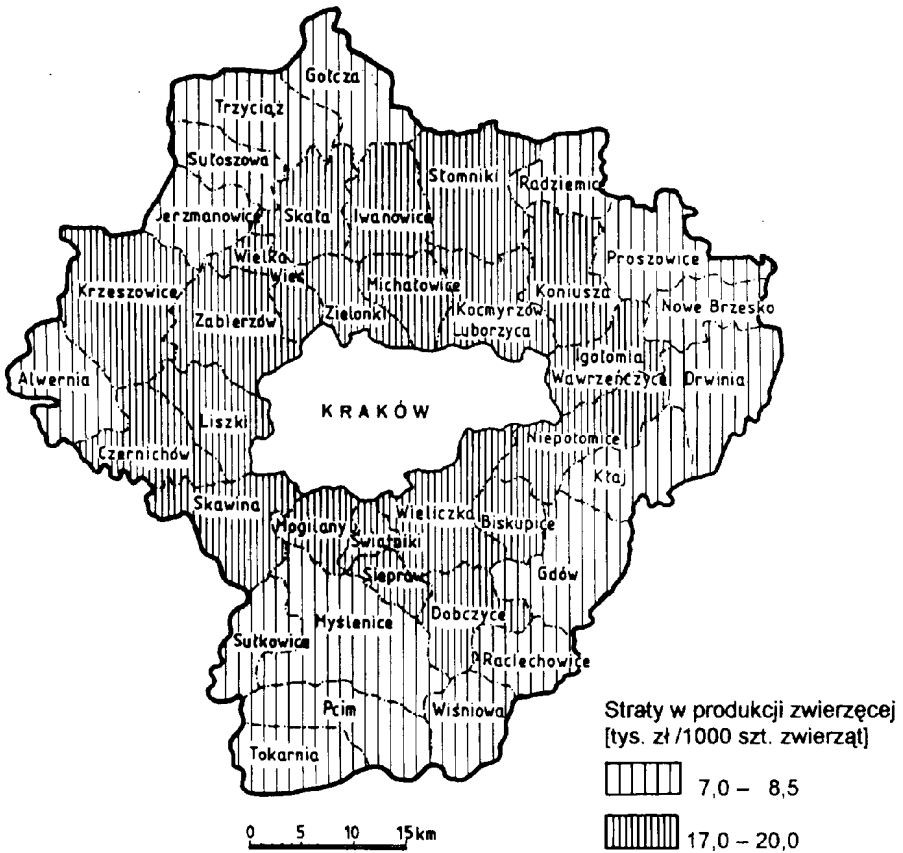
Na rys. 2 przedstawiono straty jednostkowe w produkcji zwierzęcej. Występuje wyraźne wyodrębnienie dwóch przedziałów klasowych. Przedział klasowy I (7,0÷8,5 tys. zł/1000 szt. zwierząt) obejmuje 17 gmin: Nowe Brzesko, Proszowice, Radziemice, Gdów, Drwinię, Gołczę, Raciechowice, Kłaj, Alwernię, Myślenice, Pcim, Sulkowice, Tokarnię, Trzyciąż, Wiśniową, Jerzmanowice-Przeginię.

Przedział klasowy II (18,0÷20,0 tys. zł/1000 szt. zwierząt) obejmuje 21 gmin: Czernichów, Igołomię-Wawrzeńczyce, Kocmyrzów-Luborzycę, Koniuszę, Michałowice, Mogilany, Liszki, Świątniki Górne, Zielonki, Zabierzów, Krzeszowice, Skawinę, Wielką Wieś, Wieliczkę, Biskupice, Iwanowice, Dobczyce, Niepołomice, Skałę, Siepraw.



**Rys. 1.** Przestrzenne zróżnicowanie strat w produkcji roślinnej (tys. zł/100 ha gruntów ornych)

**Fig. 1.** Spatial differentiation of losses in the plant production (thousand of PLN/100 ha of arable land)



Rys. 2. Przestrzenne zróżnicowanie strat w produkcji zwierzęcej (tys. zł/1000 szt. zwierząt)

Fig. 2. Spatial differentiation of losses in the animal production (thousand of PLN/1000 animal)

**Tabela 4.** Straty w produkcji zwierzęcej w byłym województwie krakowskim w 1996r.**Table 4.** Losses in the animal production in the ex-Cracow Province, in 1996

Lp.	Miasta i gminy gminy	Zwierzęta gospod. [szt. fiz.]	Wskaźnik padnięć wg BIGLEB [szt.]	Wartość zwierząt [zł]	Straty	
					ogółem [tys. zł]	na 1000 szt.zwierz. tys. zł/1000 szt.
1.	Alwernia	2003	24	3282,0	15,8	7,9
2.	Biskupice	3620	60	3255,0	70,7	19,5
3.	Czernichów	12346	60	3037,9	225,0	18,2
4.	Dobczyce	3558	60	3264,3	69,7	19,6
5.	Drwinia	7181	24	3227,4	55,6	7,7
6.	Gdów	15065	24	3129,6	113,2	7,5
7.	Gołcza	8388	24	3232,0	65,0	7,7
8.	Igołomia - Wawrzeńczyce	6304	60	3040,3	115,0	18,2
9.	Iwanowice	6737	60	3243,6	131,1	19,5
10.	Jerzmanowice - Przegonia	3314	24	3355,9	26,7	8,1
11.	Kłaj	2629	24	3236,7	20,4	7,8
12.	Kocmyrzów - Luborzycza	11768	60	3032,2	214,1	18,2
13.	Koniusza	13618	60	3068,2	250,7	18,4
14.	Krzyszowice	3903	60	3224,1	75,5	19,3
15.	Liszki	7096	60	3155,7	134,4	18,9
16.	Michałowice	6612	60	3102,5	123,1	18,6
17.	Mogilany	3502	60	3134,3	65,9	18,8
18.	Myślenice	6527	24	3327,2	52,1	8,0
19.	Niepołomice	5412	60	3272,0	106,2	19,6

źródło: opracowanie własne w oparciu o dane WUS (Powszechny spis rolny 1996)

**Tabela 4. cd.** Straty w produkcji zwierzęcej w byłym województwie krakowskim w 1996r.**Table 4. contd.** Losses in the animal production in the ex-Cracow Province, in 1996

Lp.	Miasta i gminy gminy	Zwierzęta gospod. [szt. fiz.]	Wskaźnik padnięć wg BIGLEB [szt.]	Wartość zwierząt [zł]	Straty	
					ogółem [tys. zł]	na 1000 szt.zwierz. tys. zł/1000 szt.
20.	Nowe Brzesko	9517	24	3006,9	68,7	7,2
21.	Pcim	3338	24	3327,0	26,7	8,0
22.	Proszowice	23496	24	3048,6	171,9	7,3
23.	Raciechowice	5604	24	3227,0	43,4	7,7
24.	Radziemice	10319	24	3055,0	75,7	7,3
25.	Siepraw	1444	60	3329,2	28,8	19,9
26.	Skała	3685	60	3303,1	73,0	19,8
27.	Skawina	5309	60	3218,0	102,5	19,3
28.	Słomniki	14697	60	3148,3	277,6	18,9
29.	Sułkowice	1506	24	3340,0	12,1	8,0
30.	Sułoszowa	4714	24	3319,5	37,6	8,0
31.	Świątniki Górne	995	60	3181,5	19,0	19,1
32.	Tokarnia	3030	24	3318,3	24,1	8,0
33.	Trzyciąż	6620	24	3320,5	52,8	8,0
34.	Wieliczka	4507	60	3240,7	87,6	19,4
35.	Wielka Wieś	3417	60	3210,4	65,8	19,3
36.	Wiśniowa	4325	24	3337,2	34,6	8,0
37.	Zabierzów	5490	60	3206,9	105,6	19,2
38.	Zielonki	3081	60	3176,6	58,7	19,1

źródło: opracowanie własne w oparciu o dane WUS (Powszechny spis rolny 1996)

## 4. Podsumowanie

W artykule przeprowadzono szacunki strat w produkcji roślinnej i zwierzęcej w 38 gminach byłego województwa krakowskiego. Obliczenia dotyczyły roku 1996.

Wykazano wyraźne różnice w stratach, jakie ponosi produkcja rolnicza (roślinna i zwierzęca) pod wpływem emisji zanieczyszczeń oraz że produkcja rolnicza gmin zlokalizowanych na obrzeżach byłego województwa krakowskiego jest mniej narażona na ujemne oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza niż w gminach zlokalizowanych w centralnej części województwa. Jest to spowodowane lokalizacją głównych emitentów zanieczyszczeń, tj. elektrociepłowni i kombinatu metalurgicznego w granicach miasta Krakowa oraz napływem zanieczyszczeń spoza jego granic.

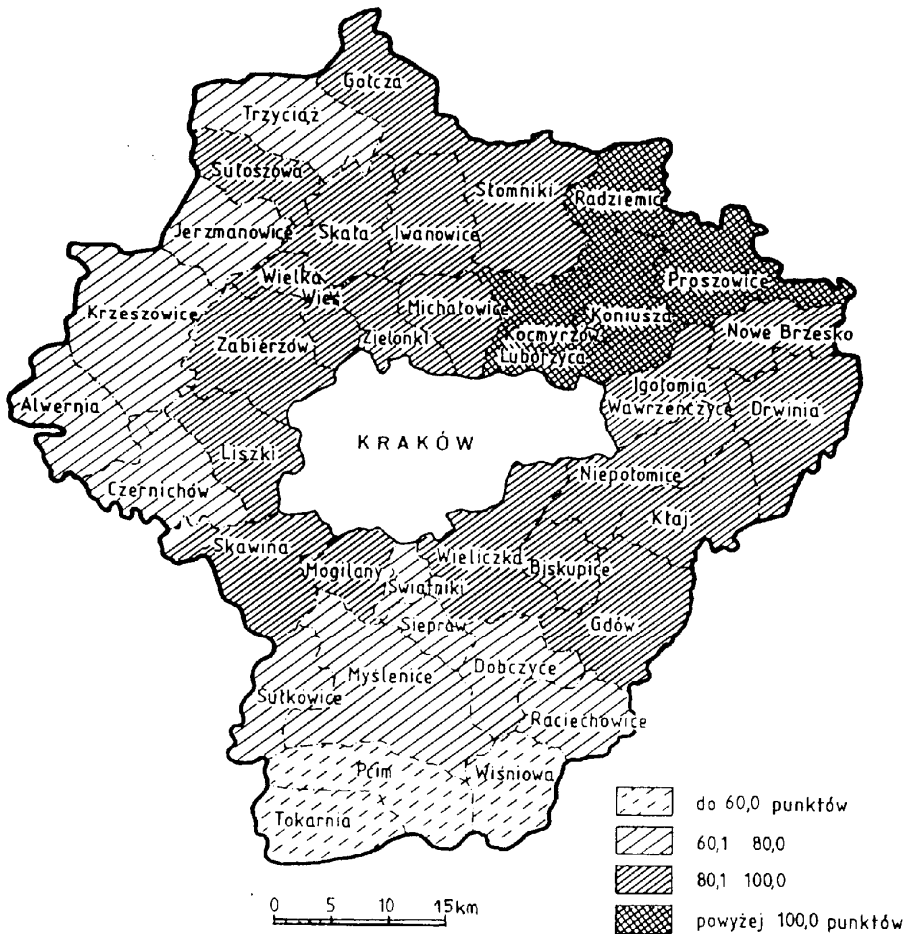
Zanieczyszczenia antropogeniczne przedostające się do atmosfery są w niej rozpraszane i transportowane na różne odległości. W zależności od warunków meteorologicznych i właściwości samych zanieczyszczeń, ich opad na powierzchnię ziemi następuje w różnych odległościach od źródeł emisji. Opad zanieczyszczeń występuje w postaci mokrej i suchej. Ilości jonów wprowadzanych przez deszcz i śnieg zależą głównie od stopnia zanieczyszczenia atmosfery, od kierunku i prędkości napływu mas powietrza z rejonów obciążonych emisjami oraz częstości i wielkości występowania opadów. Szacuje się, że przeciętny spadek podstawowych zanieczyszczeń po deszczu wynosi około 30÷40% pierwotnego zanieczyszczenia.

Czynniki meteorologiczne mają więc decydujący wpływ na rozkład zanieczyszczeń i tym samym strukturę strat w produkcji rolniczej byłego województwa krakowskiego, którą zaprezentowano w tabelach 3 i 4 oraz na rysunkach 1 i 2.

Przestrzenną analizę i ocenę produkcji roślinnej i zwierzęcej byłego województwa krakowskiego porównano z przyrodniczymi warunkami produkcji rolniczej na tym terenie. Posłużono się tzw. metodą puławską opracowaną przez Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach (Waloryzacja rolniczej..., 1981). Metoda ta opiera się na czterech zasadniczych czynnikach: glebie, agroklimacie, rzeźbie i stosunkach wodnych, dla których oceny przyjęto odpowiednie wartości punktowe. Na ostateczny wskaźnik jakości rolniczej przestrzeni produkcyjnej, będący sumą punktów poszczególnych cech diagnostycznych składają się oceny:

- jakości i przydatności rolniczej gleb oparte o znajomość występujących klas gruntów oraz kompleksów glebowo - rolniczych (skala oceny 18÷100 pkt),
- agroklimatu (1÷15 pkt),
- rzeźby terenu (1÷5 pkt),
- stosunków wodnych (1÷5 pkt).





Rys. 3. Waloryzacja rolniczej przestrzeni produkcyjnej województwa krakowskiego  
 Fig. 3. Evaluation of agricultural production space in the Province of Cracow

Jakość użytków rolnych oceniana w teoretycznym przedziale rzędu 20÷120 punktów jest odbiciem przyrodniczych możliwości produkcyjnych danego terenu.

Wyniki waloryzacji rolniczej przestrzeni produkcyjnej województwa krakowskiego przedstawia rys. 3 (Koreleski K., Gawroński K., Magiera-Braś G. 1991).

Przeprowadzona analiza wykazuje, że w wielu gminach (szczególnie tych położonych w północno - wschodniej części byłego województwa krakowskiego) największe straty w produkcji występują na terenach o najlepszej jakości rolniczej przestrzeni produkcyjnej. Występują tu zatem duże straty społeczne, ponieważ tereny charakteryzujące się bardzo dużym przyrodniczym potencjałem produkcyjnym dla rolnictwa są najbardziej skażone przez zanieczyszczenia powietrza co wiąże się z dużymi stratami w produkcji rolniczej.

Uzyskane wyniki mogą być przydatne przy podejmowaniu decyzji o takich działaniach profilaktycznych, jak modyfikacja zabiegów agrotechnicznych i agrochemizacyjnych, dobór gatunków lub odmian/ras odporniejszych na działanie zanieczyszczeń. Mogą również służyć działaniom na rzecz ogólnie pojętej ochrony środowiska przyrodniczego.

## Literatura

1. **Gawrońska G.:** Metoda szacowania strat w rolnictwie i leśnictwie spowodowanych zanieczyszczeniem atmosfery. Studia Rozprawy Monografie nr 52, Wyd. Centrum PPGSMiE PAN, Kraków 1998.
2. **Koreleski K., Gawroński K., Magiera - Braś G.:** Ochrona środowiska. Skrypt dla Kierunku Geodezji i Urzędzeń Rolnych, Wyd. AR w Krakowie 1991.
3. Powszechny spis rolny 1996. Wojewódzki Urząd Statystyczny w Krakowie, Kraków 1997.
4. Raport o stanie środowiska w województwie krakowskim w 1996 roku. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Kraków 1997.
5. Rocznik Statystyczny GUS. Warszawa 1995.
6. Rolnicza przestrzeń produkcyjna Polski w liczbach. Praca zbiorowa pod red. T. Witka, IUNG, Puławy 1974.
7. **Truszkowska R., Rejman-Czajkowska M.:** System oceny wpływu energetyki na środowisko przyrodnicze SOWEP. Polskie Towarzystwo Gleboznawcze, Warszawa 1986.
8. Waloryzacja rolniczej przestrzeni produkcyjnej Polski według gmin. Praca zbiorowa pod red. T. Witka, IUNG, Puławy 1981.

## Spatial Differentiation of Losses in the Plant and Animal Production Caused by the Atmospheric Pollution in the ex Province of Cracow

### Abstract

The paper presents a spatial differentiation of losses in the plant and animal production caused by air pollution in the ex-Province of Cracow. The described losses constitute a difference between the production output to be achieved by agricultural industry in unspoiled natural environment, and the true agricultural output obtained under the existing soil and climatic conditions; the engineering progress and its impact on the real agricultural output were taken into consideration, too.

Losses in the plant production were calculated from the formula below (G. Gawrońska, 1998):

$$S_r = P_r \cdot D_r \cdot B_r \cdot K_r$$

where:

$S_p$  – losses in crop yields [thousand PLN];

$P_p$  – mean yield of 3 field crops (potatoes, sugar beets, and 4 grains) expressed as a converting yield according to T. Witek (Agricultural space..., 1974) [Mg/km<sup>2</sup>];

$B_p$  – converting yield decrease index in BIGLEB;

$K_p$  – 1 Mg yield value – an average price of potatoes, sugar beets and 4 grains according to the announcement by GUS (Head Statistic Office Poland) in the year of the survey.

Losses in the animal production can result either from the direct impact of air pollution on the health condition of animals, as well as on the meat mass increase, or from its indirect influence on the cited elements, i.e. through fodder.

The animal production losses were calculated from the formula:

$$S_z = L_z \cdot 10^{-4} \cdot B_z \cdot K_z$$

where:

$S_a$  – losses in animal husbandry [thousand PLN];

$P_a$  – number of all animals in a community (cattle, pigs/hogs, sheep)

$B_a$  – animal death index in BIGLEB;

$K_a$  – animal's value assessed as a weighed average of a respective animal's mass and price based on the statistical data as given by GUS (Head Statistic Office Poland) in the year of the survey.

The unit losses are calculated based on the above-presented methods. The plant production losses are expressed in thousand PLN per 100 ha; the global animal and plant production losses in the Province of Cracow are given in thousand PLN; they were specified with regard to individual communities in the said Province.

The global losses reflect the escalation of the phenomenon (i.e. of losses) in the respective community or province.

In order to compare all the loss rates in individual communities (provinces) with regard to the equivalent elements (plant and animal production), they were “brought” to the common denominator by a unit loss introduced.

A unit loss in the plant production is a global loss quotient in a community per 100 ha of arable lands.

A unit loss in the animal production is a global loss quotient in a community per 1000 animals.

The global losses in the plant production, as assessed in 21 provinces, are radically different and range from 53.3 thousand PLN in the community of Świątniki Górne, to 519.2 thousand PLN in the community of Słomniki.

The unit losses range from 5.5 thousand PLN/ha to 7.3 thousand PLN/ha.

The assessed global losses in the animal production highly differ in the surveyed 38 communities of the province; they amount from 12.1 thousand PLN in Sułkowice to 277.6 thousand PLN in Słomniki.

The unit losses in the animal production allow for the explicit differentiation of two amount groups: the first group (7.0 to 8.5 thousand PLN/1000 animals) contains 17 communities, and the second one (18.0 to 20.0 thousand PLN/1000) includes 21.

The accomplished analysis shows that in many communities in particular in SE of the ex-Cracow Province, the highest losses are reported in regions with production spaces of the best agricultural quality. This means that in those communities, social losses must be high.

## Zmiany ilościowe ładunku zanieczyszczeń w cieczy nadosadowej w procesie zagęszczania osadu czynnego

*Józef Malej, Adam Boguski*  
*Politechnika Koszalińska*

*Recenzent: Elżbieta Biernacka*

*Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego - Warszawa*

### 1. Wstęp

W czasie zagęszczania i odwadniania osadów następuje w różnym stopniu uwalnianie związków azotu i fosforu. Podczas fermentacji osadów, ciecz nadosadowa jest bardzo zanieczyszczona związkami biogennymi oraz substancjami organicznymi. Ciecz nadosadowa może zawierać od kilku do 30% ładunku zanieczyszczeń surowych ścieków [1,2,3,9]. W badaniach nad zagęszczaniem i odwadnianiem osadów na miejskiej oczyszczalni ścieków o przepustowości  $Q_{\text{śrd}} = 33000 \text{ m}^3/\text{d}$  ustalono bilans związków biogennych w cieczy nadosadowej i w odcieku z wirówki, przedstawiony w tabeli 1 i 2 [11,16,28].

**Tabela 1.** Związki biogenne w cieczy nadosadowej po zagęszczeniu osadu czynnego

**Table 1.** Biogenic compounds in the sedimentation water after sewage sludge thickening

Numer cyklu	Stężenie zanieczyszczeń w cieczy nadosadowej zagęszczonego osadu czynnego							
	PO <sub>4</sub>	Pog	Porg	NH <sub>4</sub>	Nog	Norg	NO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>
Cykl I	29,00	190,00	161,00	29,40	45,00	14,64	56,00	0,96
Cykl II	44,67	172,00	127,33	21,00	38,50	16,50	48,00	1,00
Cykl III	7,20	25,00	17,80	16,60	25,00	8,40	–	–
Cykl IV	6,98	25,00	18,02	16,54	28,00	11,64	–	–

W literaturze podkreśla się, że ciecz nadosadowa z fermentacji osadów – z układów technologicznych z biologiczną defosfotacją – zawiera znaczne ilości fosforanów. Ładunek fosforanów w tej cieczy może osiągnąć do 45% ładunku fosforu zawartego w osadzie doprowadzonym do komory fermentacyjnej. Dlatego też ciecz nadosadowa z fermentacji osadów pochodzących z reaktora z biologiczną defosfotacją wymaga usunięcia fosforanów, przed wprowadzeniem tych wód do układu oczyszczania [6,25].

**Tabela 2.** Bilans związków biogenych w cieczy nadosadowej z WKFo i w odcieku z wirówki

**Table 2.** Biogenic compounds balance in the sedimentation water from SFC and in eluate from centrifuge

Data wykonania pomiaru	Komora fermentacji – WKFo				
	Oznaczenia:				
	Pog. [mg/l]	Nog. [mg/l]	N-NH <sub>4</sub> [mg/l]	pH	Uwodnienie
16.01.97	1120	2250	1100	6,87	95,92
23.01.97	1160	2400	1136	6,94	96,68
19.09.97	1110	2015	989	7,00	97,36
18.12.97	1160	2100	1100	7,01	97,12
Data wykonania pomiaru	Wirówka				
	Oznaczenia:				
	Pog. [mg/l]	Nog. [mg/l]	N-NH <sub>4</sub> [mg/l]	pH	Uwodnienie
16.01.97	240	980	746	7,45	74,52
23.01.97	210	1155	983	7,50	74,42
19.09.97	230	856,5	705	7,39	74,75
18.12.97	250	1005	780	7,30	74,28

Najczęściej zaleca się chemiczne strącanie fosforanów [29]. Podstawowym kryterium decydującym o konieczności oczyszczania wód osadowych jest sprawdzenie, czy zostają zachowane niezbędne proporcje pomiędzy np. BZT<sub>5</sub>/N, BZT<sub>5</sub>/P, ChZT/P i inne – w ściekach dopływających do komór osadu czynnego. Przykładowo obniżenie się wartości ilorazu ChZT/P<sub>og</sub> do poziomu 30÷15 powoduje wzrost stężenia fosforu ogólnego w odpływie do 3÷7 mgP/l [6,15].

W nowych układach technologicznych – w procesie przeróbki osadów – dąży się do całkowitego rozdzielenia ciągu przeróbki osadów od ciągu oczyszczania ścieków. Rozdziela się też ciąg osadu wstępnego od ciągu osadu nadmiernego, np. zagęszczając każdy oddzielnie [6,10,15,19,20].

Dla minimalizacji zawracania fosforu z wodami osadowymi do głównego ciągu oczyszczania proponuje się [6]:

- wstępne kondycjonowanie osadów, głównie przy użyciu różnych reagentów;
- w procesach obróbki osadów maksymalne zachowanie warunków tlenowych np.:
  - zagęszczanie flotacyjne z rozpuszczonym powietrzem;
  - wstępne napowietrzanie osadów przed ich zagęszczaniem;
- oczyszczanie wód osadowych, najczęściej stosując koagulację przy użyciu soli żelaza lub glinu.

## 2. Metoda i zakres badań

Osad czynny (pobrany z recyrkulatu) poddawano procesowi sedymentacji w leju Imhoffa odczytując objętość osadu w przedziałach czasowych: 15-30-60-90-120 minut. W cieczy nadosadowej wykonano oznaczenia:

- odczyn pH,
- utlenialność ( $\text{KMnO}_4$ ),
- zawiesina ogólna,
- sucha masa osadu,
- fosforany,
- uwodnienie osadu.

W drugiej części osadu, po 90 minutach sedymentacji pobierano ciecz nadosadową i dodawano reagenty o zmiennych dawkach. Po dodaniu reagenta stosowano mieszanie szybkie – 5 minut, po czym wolne – 30 minut. Ciecz nadosadową poddano analizie jak w próbie porównawczej.

Zastosowano dwa rodzaje reagentów o zmiennych dawkach – przedstawionych na rysunku nr 12.

Przyjęto, że zmniejszanie się objętości osadu zależne było od równoczesnych procesów sedymentacji i komprymacji cząstek osadu (zagęszczanie i ściskanie).

## 3. Omówienie wyników badań

Przy użyciu reagentów uzyskano zmniejszenie ładunku zanieczyszczeń w cieczy nadosadowej. We wszystkich czterech seriach badań stwierdzono wysoką obniżkę stężenia zanieczyszczeń, co zobrazowano na rysunkach nr 12, 13, 14.

Porównując skuteczność dwóch reagentów wyższe efekty uzyskiwano stosując PIX:

- obniżka fosforanów

49,76÷88,31%, dla bentonitu +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,

76,20÷92,33%, dla PIX.

➤ obniżka utlenialności

4,10÷55,00%, dla bentonitu + Ca(OH)<sub>2</sub>,  
45,00÷72,70%, dla PIX.

Największą wartość obniżenia uzyskiwano stosując najwyższe dawki (próby nr 3, 5, 6).

We wszystkich czterech seriach badań do 30 minut, ciecz nadosadowa była bardzo mętna z dużą ilością zawiesiny drobnocząsteczkowej. W czasie od 30 do 120 minut następowało klarowanie się cieczy.

We wszystkich czterech seriach notowano wyrównane obniżenie zawiesiny i suchej pozostałości co obrazuje rysunek nr 14:

- zawiesina ogólna, obniżenie 93,50÷96,00%,
- sucha pozostałość, obniżenie 94,00÷95,00%.

Najwyższą wartość obniżki zawiesiny ogólnej (94,00%) uzyskano stosując PIX – przy najniższej dawce – 0,1 ml/l. W miarę zwiększania dawki obniżał się efekt klarowania cieczy i zmniejszała się wartość obniżki do 73,30% – co obrazuje rysunek nr 9 i 14.

Zastosowane reagenty zakwasały bądź alkalizowały środowisko – zależnie od dawki, co ilustruje rysunek nr 10 i 11:

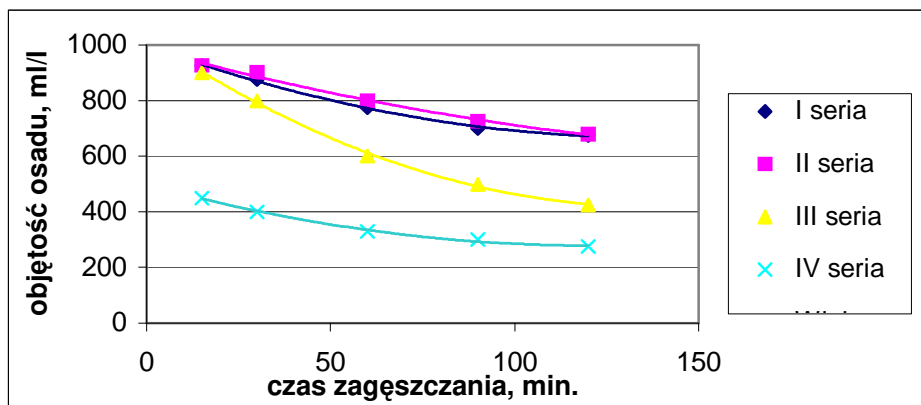
- bentonit + Ca(OH)<sub>2</sub> – mieszanina alkalizująca pH 8,3÷10,6,
- PIX – reagent zakwaszający pH 6,2÷5,2.

Uwzględniając proces usuwania azotu – w układach wielofazowych osadu czynnego A<sub>2</sub>/O – alkalizacja ścieków lub recyrkulatu jest korzystna. W regionach obfitujących w miękką wodę trudno jest zaprojektować proces nityfikacji bez wprowadzenia korekty odczynu wapnem [14].

W innych badaniach stwierdzono, że przy niekorzystnym indeksie osadowym o wartości = 272,0÷309,0 cm<sup>3</sup>/g, dodawany reagent alkalizujący, bentonit + CaO, powodował skuteczną obniżkę wartości indeksu osadowego, z równoczesną obniżką fosforanów o 84,3÷60,8% [8].

Przyjmując tlenową stabilizację i higienizację osadu z udziałem CaO, z reguły nie stosuje się oczyszczania wód osadowych. Stosując reagenty alkalizujące ogranicza się stopień recyklingu metali ciężkich z osadem czynnym. Stopień przechodzenia metali z osadów do cieczy nadosadowej uwarunkowany jest potencjałem oksydoredukcyjnym i odczynem danego środowiska [3]. W osadzie czynnym może następować koncentracja metali ciężkich 4000÷10000 razy większa niż w ściekach surowych [4,5]. Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych decyduje o możliwości ich zagospodarowania lub np. spalania [20,22,23,24].





Rys. 1. Zależność objętości osadu od czasu zagęszczania

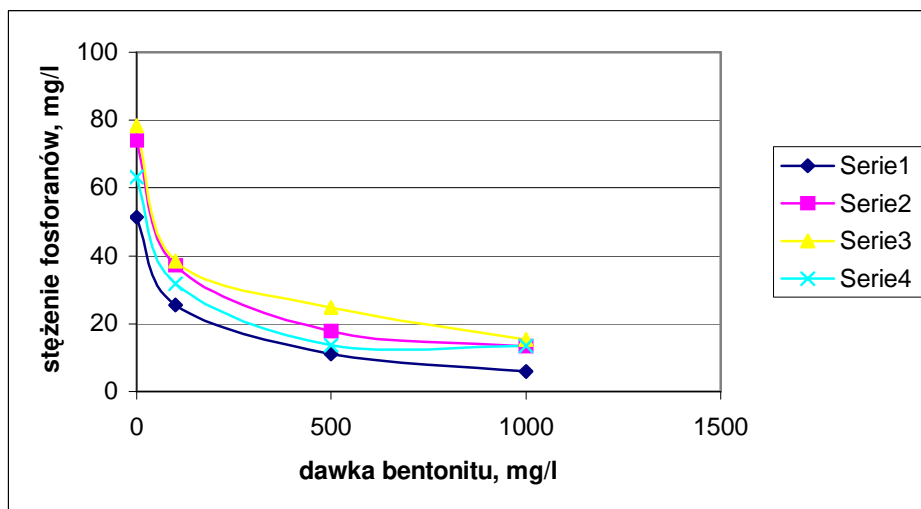
Fig. 1. Dependence of sludge volume on thickening time

Seria 1 –  $U_0 = 99,46 \%$ ,  $U_z = 99,20 \%$ , s.m. = 5,4 mg/l,

Seria 2 –  $U_0 = 99,50 \%$ ,  $U_z = 99,26 \%$ , s.m. = 5,0 mg/l,

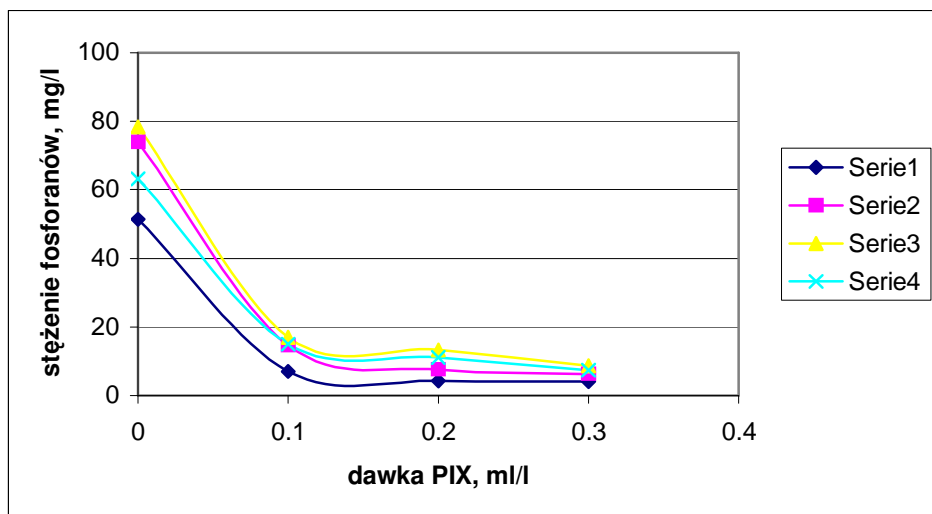
Seria 3 –  $U_0 = 99,38 \%$ ,  $U_z = 98,54 \%$ , s.m. = 6,2 mg/l,

Seria 4 –  $U_0 = 99,60 \%$ ,  $U_z = 98,55 \%$ , s.m. = 4,0 mg/l,

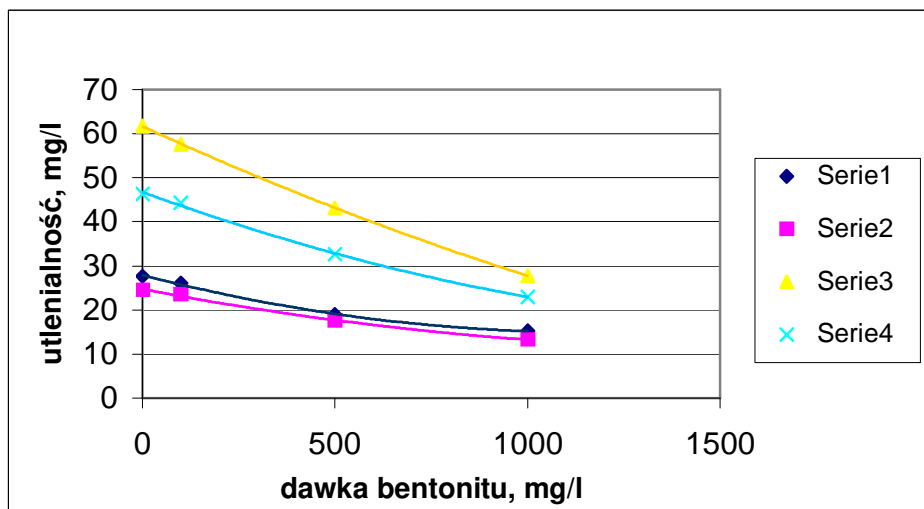


Rys. 2. Stężenie fosforanów w cieczy nadosadowej w zależności od dawki bentonitu

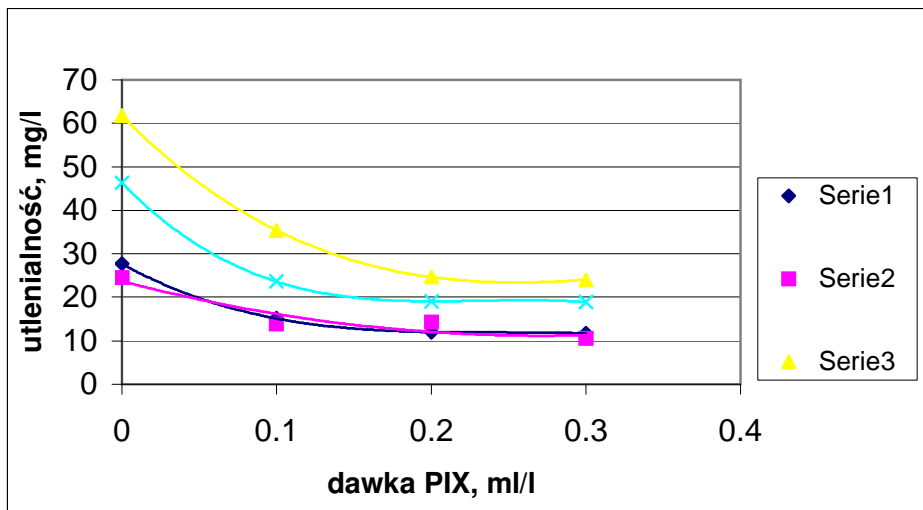
Fig. 2. Dependence of phosphates concentration in sedimentation water on bentonite dose



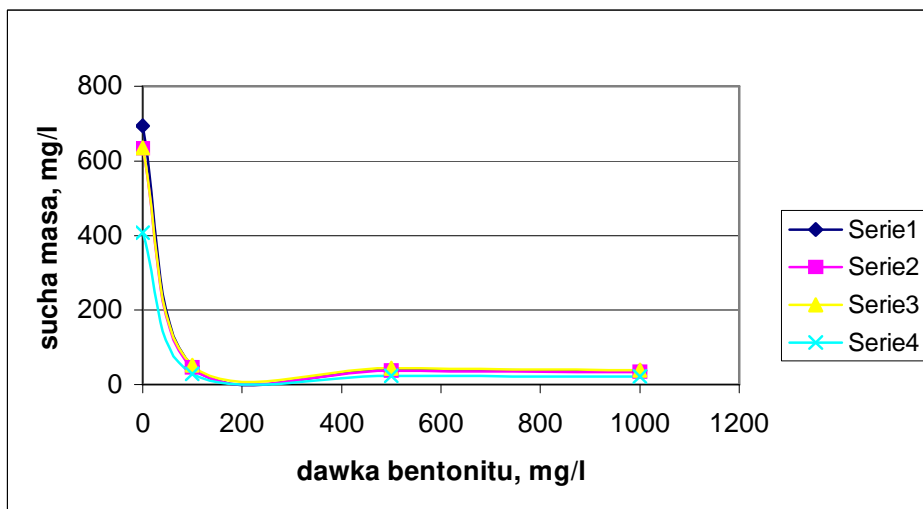
Rys. 3. Stężenie fosforanów w cieczy nadosadowej w zależności od dawki PIX-u  
 Fig. 3. Dependence of phosphates concentration in sedimentation water on PIX dose



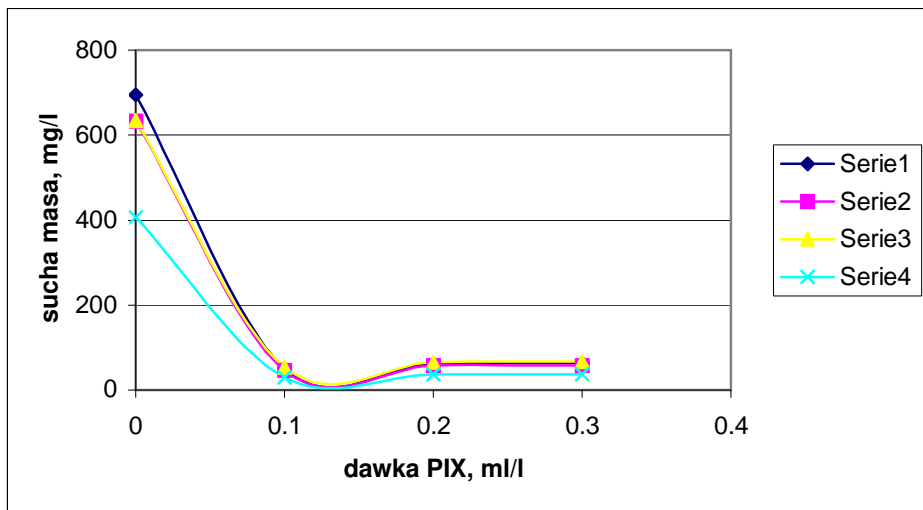
Rys. 4. Utlenialność w cieczy nadosadowej w zależności od dawki bentonitu  
 Fig. 4. Dependence of oxygen consumption in sedimentation water on bentonite dose



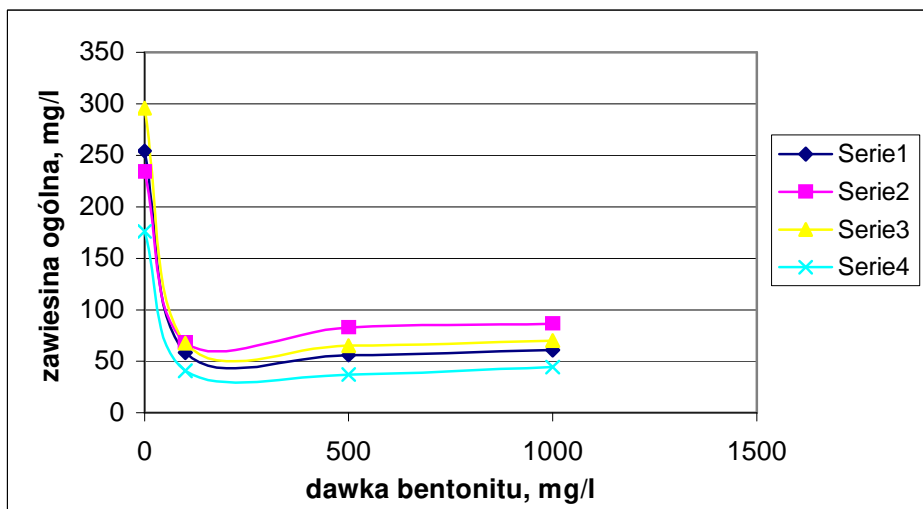
Rys. 5. Utlenialność w cieczy nadosadowej w zależności od dawki PIX-u  
 Fig. 5. Dependence of oxygen consumption in sedimentation water on PIX dose



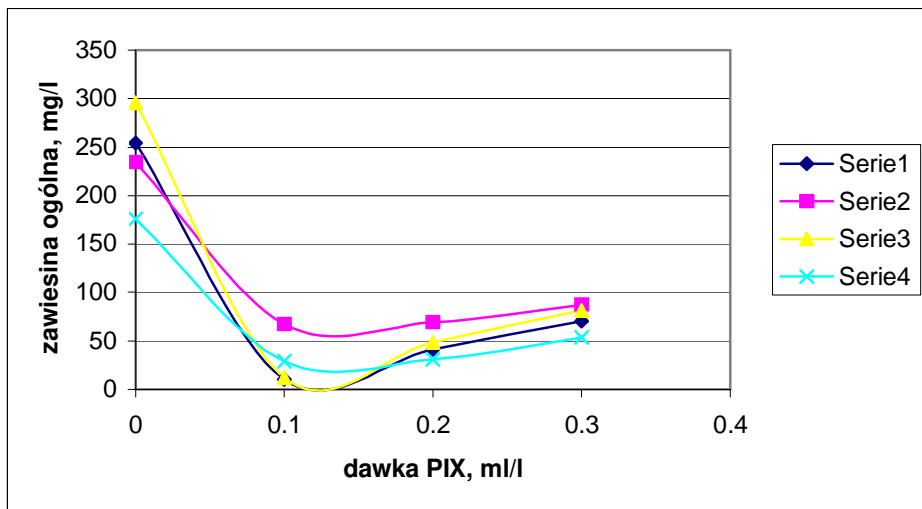
Rys. 6. Sucha masa w cieczy nadosadowej w zależności od dawki bentonitu  
 Fig. 6. Dependence of dry mass in sedimentation water on bentonite dose



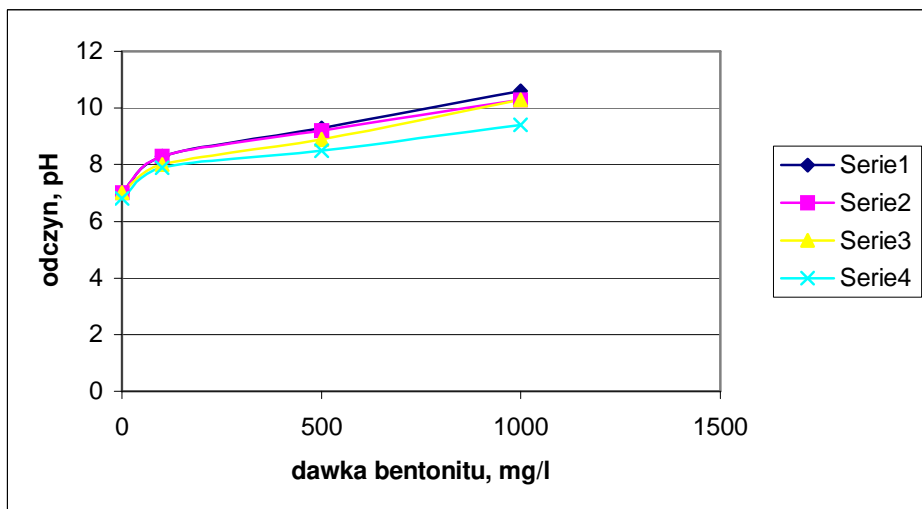
**Rys. 7.** Sucha masa w cieczy nadosadowej w zależności od dawki PIX-u  
**Fig. 7.** Dependence of dry mass in sedimentation water on PIX dose



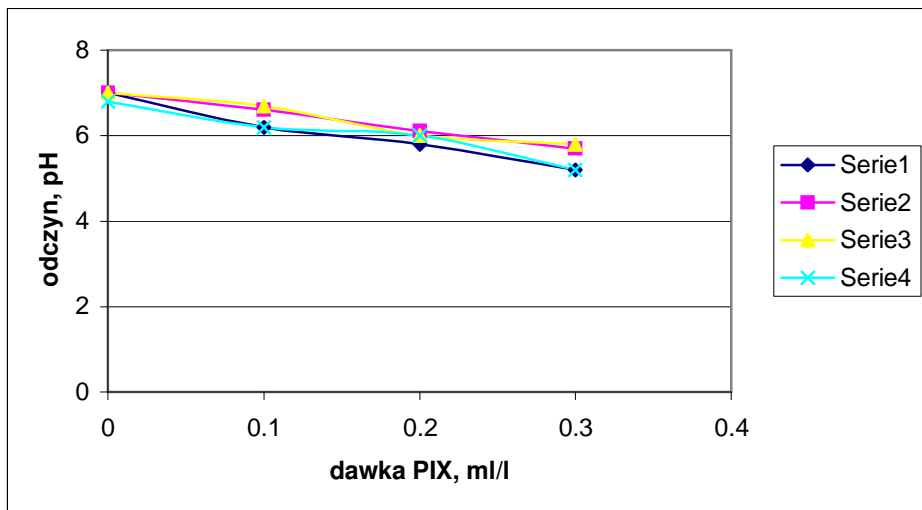
**Rys. 8.** Zawiesina ogólna w cieczy nadosadowej w zależności od dawki bentonitu  
**Fig. 8.** Dependence of total suspension in sedimentation water on bentonite dose



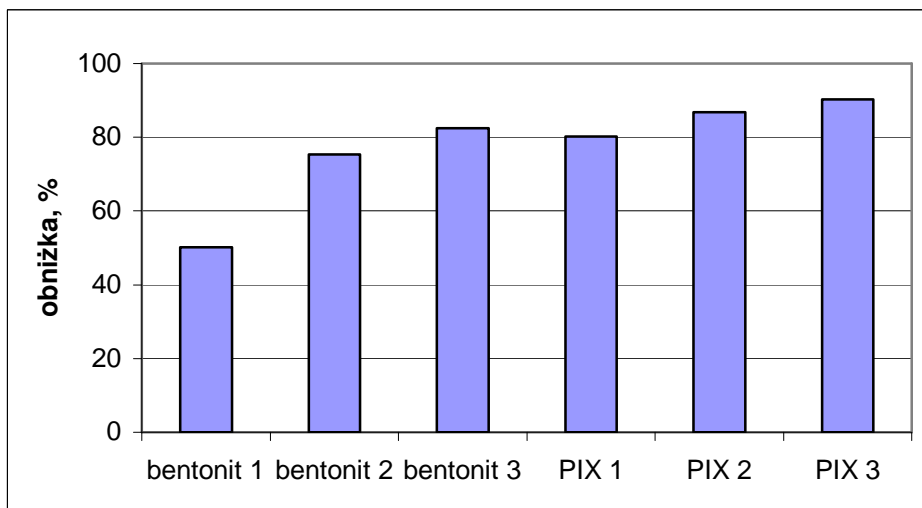
**Rys. 9.** Zawiesina ogólna w cieczy nadosadowej w zależności od dawki PIX-u  
**Fig. 9.** Dependence of total suspension in sedimentation water on PIX dose



**Rys. 10.** Odczyn w cieczy nadosadowej w zależności od dawki bentonitu  
**Fig. 10.** Dependence of reaction in sedimentation water on bentonite dose

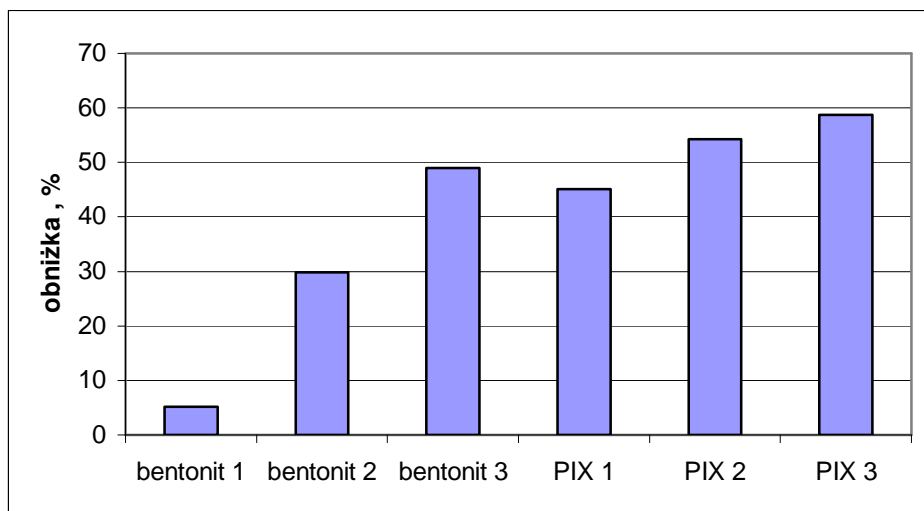


Rys. 11. Odczyn w cieczy nadosadowej w zależności od dawki PIX-u  
 Fig. 11. Dependence of reaction in sedimentation water on PIX dose



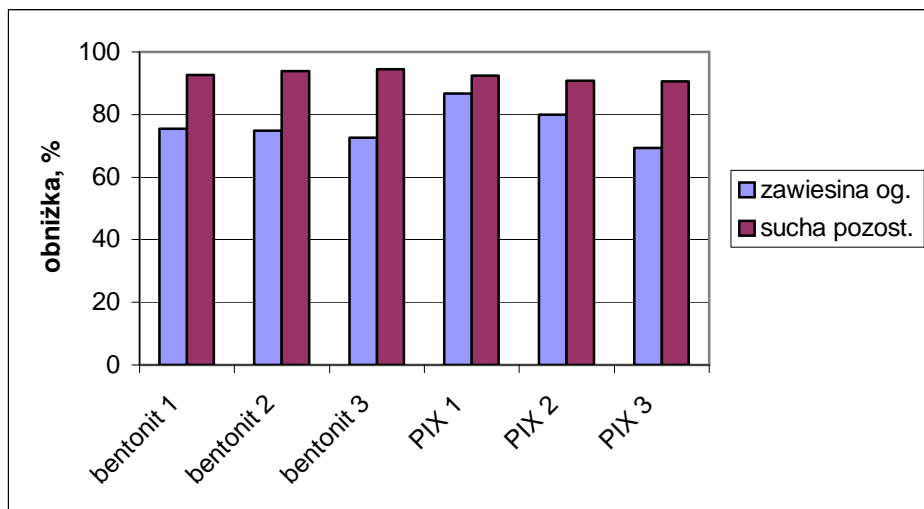
Rys. 12. Zestawienie sprawności usuwania fosforanów dla PIX-u i bentonitu  
 bentonit 1 – dawka bentonitu 100 mg/l + 30 mg Ca(OH)<sub>2</sub>/l,  
 bentonit 2 – dawka bentonitu 500 mg/l + 150 mg Ca(OH)<sub>2</sub>/l,  
 bentonit 3 – dawka bentonitu 1000 mg/l + 300 mg Ca(OH)<sub>2</sub>/l,  
 PIX 1 – dawka PIX 0,1 ml/l,  
 PIX 2 – dawka PIX 0,2 ml/l,  
 PIX 3 – dawka PIX 0,3 ml/l

Fig. 12. Breakdown of phosphates removal efficiency for PIX and bentonite



Rys. 13. Zestawienie sprawności obniżenia utlenialności dla PIX-u i bentonitu

Fig. 13. Breakdown of oxygen demand efficiency for PIX and bentonite



Rys. 14. Zestawienie obniżenia zawiesiny ogólnej i suchej pozostałości dla PIX-u i bentonitu

Fig. 14. Breakdown of total suspension and dry residue reduction for PIX and bentonite

Proces uwalniania się fosforu do wód nadosadowych – w czasie sedymentacji i zagęszczania – jest znany [6,7,10,16,19,20]. Zalecane w literaturze wstępne kondycjonowanie osadu lub oczyszczanie wód nadosadowych [6] zastosowane we własnych badaniach, pozwoliły w dużym stopniu zmniejszyć stężenie fosforanów w wodach nadosadowych do poziomu  $4,00 \div 8,77 \text{ mg P/dm}^3$  w porównaniu ze stężeniem początkowym  $51,33 \div 78,40 \text{ mg P/dm}^3$  – zobrazowano to na rysunkach nr 2, 3.

W innych badaniach własnych [11,28] stwierdzono, że w czasie zagęszczania osadu – w czasie od 15 do 150 minut – w cieczy nadosadowej w przypadku osadów mieszanych – osad czynny + osad chemicznie strącony – stężenie fosforanów było o 90% niższe w porównaniu do przypadku zagęszczania samego osadu.

W wyniku zagęszczania się osadów zmniejszała się ich objętość o  $26,0 \div 53,0\%$ , z jednoczesnym zmniejszeniem się uwodnienia osadów, co ilustruje rysunek nr 1.

#### **4. Wnioski**

1. W wyniku zastosowania reagentów uzyskano skuteczne obniżenie ładunku zanieczyszczeń w cieczy nadosadowej; podczas zagęszczania osadu czynnego.
2. Zastosowane dwa rodzaje reagentów o zmiennych dawkach (rysunek nr 12) powodowały zakwaszenie lub alkalizację środowiska w zależności od dawki:
  - bentonit +  $\text{Ca(OH)}_2$  – mieszanina alkalizująca pH  $8,3 \div 10,6$ ,
  - PIX – reagent zakwaszający pH  $6,2 \div 5,2$ .
3. Uzyskano wysoką obniżkę: fosforanów, utlenialności, zawiesiny ogólnej, i suchej pozostałości. Wyższe obniżki uzyskano stosując PIX:
  - obniżenie fosforanów:
    - 76,20  $\div$  92,33%, dla PIX,
    - 49,76  $\div$  88,31%, dla bentonitu +  $\text{Ca(OH)}_2$ .
  - obniżenie utlenialności:
    - 45,00  $\div$  72,70%, dla PIX,
    - 4,10  $\div$  55,00%, dla bentonitu +  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Obniżenie zawiesiny ogólnej i suchej pozostałości była wyrównana dla zmiennych dawek dwu reagentów:

- zawiesina ogólna, 93,50  $\div$  96,00%,
- sucha pozostałość, 94,00  $\div$  92,00%.



4. Stwierdzono, że najskuteczniejszą była najmniejsza dawka reagenta PIX – 0,1 ml/l, w odniesieniu do klarowania cieczy. W miarę zwiększania dawki, pogarszało się klarowanie cieczy, co uwidoczniło się w zmniejszonej obniżce zawiesiny ogólnej od 95,00 do 72,30%. W odniesieniu do innych wskaźników zanieczyszczeń obniżka wzrastała wraz ze zwiększeniem dawki reagentów.
5. Za optymalny reagent w procesie kondycjonowania osadów lub oczyszczania wód nadosadowych – można uznać bentonit + Ca(OH)<sub>2</sub>. Reagent alkalinizujący obok skuteczności w obniżce ładunków zanieczyszczeń ogranicza przechodzenie metali ciężkich do wód osadowych. Powszechnie uznaje się, że stopień przechodzenia metali z osadów do cieczy np. nadosadowej – uwarunkowany jest potencjałem oksydo-redukcyjnym i odczynem danego środowiska. Umiarkowana alkalizacja recyrkulatu dopływającego do reaktora z osadem czynnym jest korzystna z uwagi na proces nityfikacji.

## **Literatura**

1. **Boruszko D.:** Znaczące parametry charakterystyczne dla wód osadowych z oczyszczalni ścieków miejskich. Sympozjum Szkoleniowo-Naukowe pt. Znaczenie procesów jednostkowych w technologii wody i ścieków. Koszalin – Ustronie Morskie 27÷30 maj 1998.
2. **Boruszko D.:** Ocena efektywności oczyszczania wód nadosadowych metodą osadu czynnego. X Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna pt. Problemy gospodarki wodno-ściekowej w regionach rolniczo-przemysłowych. Augustów 1999.
3. **Boruszko D., Wierzbicki T.L.:** Charakterystyka wód nadosadowych powstających na oczyszczalniach ścieków oraz ich wpływ na pracę oczyszczalni ścieków i środowisko. Konferencja Naukowo-Techniczna pt. Nowe technologie w uzdatnianiu wody, oczyszczaniu ścieków i gospodarki osadowej. Częstochowa 1997.
4. **Bartoszewski K.:** Ocena efektywności mechanicznego zagęszczania i odwadniania osadów. I Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna pt. Problemy gospodarki osadowej w oczyszczalniach ścieków. Częstochowa 1995.
5. **Mytelka A. i inni:** Heavy metals in wastewater and treatment plant effluents. IW-PCF, 1973/3, p. 1859.
6. **Coleman P.:** Przeróbka i gospodarka osadami w oczyszczalniach ścieków. LEM Projekt S.C. Usuwanie związków biogenych ze ścieków. Kraków 1997.
7. **Banas J.:** Analiza i ocena procesów przeróbki osadów w oczyszczalniach w Dębicy i Jaśle. Materiały NFOS. Dębica – Jasło 1996.
8. **Boguski A., Malej J.:** Zmiana wartości indeksu osadowego w warunkach zastosowania wybranych reagentów. X Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna pt. Problemy gospodarki wodno-ściekowej w regionach rolniczo-przemysłowych. Augustów 1999.
9. Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków. PZiTS Poznań – LEM S.C. Kraków. Poznań 1997.

10. **Zielewicz-Madej E., Fukas-Płonka Ł.:** Kryterium wyboru przeróbki osadów ściekowych. Konferencja Szkoleniowa pt. Przeróbka i zagospodarowanie osadów dla małych i średnich oczyszczalni ścieków. Fundacja Wody. Gdańsk 1998.
11. **Malej J.** i inni: Badania nad zagęszczaniem i odwadnianiem osadów ściekowych przy użyciu koagulantu i środka wspomagającego. Sprawozdanie z tematu nr 501.01.229 – maszynopis. Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie. Koszalin 1988.
12. **Malej J.:** Przemienne napowietrzanie komór osadu czynnego. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 4/1986.
13. **Malej J.:** Charakterystyka fizyczno-chemiczna ścieków i osadów na oczyszczalni w Grzybowie. Sprawozdanie z badań – maszynopis. Wyższa Szkoła Inżynierska w Koszalinie. Koszalin 1992.
14. **Barnard J.L.:** Zintegrowane usuwanie azotu i fosforu. Project LEM S.C. Usuwanie związków biogenych ze ścieków. Kraków 1997.
15. **Oleszkiewicz A.J., Bamaud J.L.:** Fermentacja kwaśna osadu wstępnego dla intensyfikacji biologicznego usuwania fosforu i azotu. Project LEM S.C. Usuwanie związków biogenych ze ścieków. Kraków 1997.
16. **Sikora K.:** Analiza przemian związków biogenych na oczyszczalni ścieków i projekt koncepcyjny wieży stripingowej do doczyszczania odcieków z gospodarki osadowej. Praca magisterska – maszynopis. Politechnika Koszalińska. Koszalin 1998.
17. **Piecuch T.:** Termiczna utylizacja odpadów i ochrona powietrza przed szkodliwymi składnikami spalin. Politechnika Koszalińska. Koszalin 1998.
18. **Bernacka J., Pawłowska L.:** Zagospodarowanie i wykorzystanie osadów z miejskich oczyszczalni ścieków. IOŚ. Warszawa 1994.
19. **Fukas-Płonka Ł., Zulewicz-Madej E.:** Charakterystyka ilościowo-jakościowa osadu w zależności od przyjętej technologii oczyszczania ścieków. Konferencja Szkoleniowa pt. Przeróbka i zagospodarowanie osadów dla małych i średnich oczyszczalni ścieków. Fundacja Wody. Gdańsk 1998.
20. **Fukas-Płonka Ł., Zulewicz-Madej E.:** Nowe kierunki badań osadów ściekowych i kontroli procesów przeróbki osadów. Konferencja Szkoleniowa pt. Przeróbka i zagospodarowanie osadów dla małych i średnich oczyszczalni ścieków. Fundacja Wody. Gdańsk 1998.
21. **Szpadt R.:** Zagospodarowanie i unieszkodliwianie osadów z małych oczyszczalni ścieków. Konferencja Naukowo-Techniczna pt. Gospodarka ściekami i odpadami w gminach. PZiTS Poznań 1993.
22. **Kempa E.S.:** Osady ściekowe – odpad czy produkt oczyszczania ścieków. Konferencja Naukowo-Techniczna pt. Wykorzystanie osadów ściekowych – techniczne i prawne uwarunkowania. Częstochowa 1996.
23. **Kempa E.S.:** Modelowy osad ściekowy – teoretyczne uwarunkowania a techniczna realność. I Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna pt. Problemy gospodarki osadowej w oczyszczalniach ścieków. Częstochowa 1995.
24. **Urbaniak M.:** Przerób i wykorzystanie osadów ze ścieków komunalnych. Ekoinżynieria, Lublin – Łódź 1997.

25. **Bartoszewski K.:** Kontrola przebiegu procesu fermentacji osadów w komorach fermentacyjnych. I Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna pt. Problemy gospodarki osadowej w oczyszczalniach ścieków. Częstochowa 1995.
26. **Dąbek D.:** Projekt koncepcyjny zagęszczania osadu nadmiernego. Praca dyplomowa, maszynopis. Politechnika Koszalińska, Koszalin 1996.
27. **Kowal A.:** Odnowa wody. Politechnika Wrocławska, Wrocław 1997.
28. **Malej J., Boguski A.:** Zanieczyszczenie wód osadowych w beztlenowej przeróbce osadów. Sprawozdanie z tematu badawczego, maszynopis. Koszalin 1999.
29. **Anielak A. M.:** Fizyko-chemiczne oczyszczanie ścieków. Wydawnictwo PWN – Warszawa 2000.

## **Quantitative Changes of Contaminants Load in Sedimentation Water in Process of Activated Sludge Thickening**

### **Abstract**

During sludge thickening and dewatering phosphorus and nitrogen compounds are freed in various degrees. During fermentation of sludge, sedimentation water is very polluted with nutrient compounds and organic substances. Sedimentation water may include for few to 30% of contaminants load in the raw sewage. Phosphates load in this water may reach even 45% of phosphorus load included in the sludge directed to a fermentation chamber. That is why the sedimentation water from sludge coming from reactor with biological dephosphatation requires phosphates removal, before it is directed back to the sewage treatment system.

To minimise turning phosphorus back along with sedimentation water to the main system of sewage treatment following methods are proposed:

- preconditioning of sludge, using mainly different reagents;
- preservation of maximum oxygen conditions in the sludge processing processes, by for example:
  - flotation thickening with solved air;
  - preaeration of sludge before they are thickened;
- sedimentation water treatment, using, most often, coagulation with iron or aluminium salts.

This paper shows results of research on possibility of sedimentation water's pollution reduction during activated sludge thickening, using following reagents:  $\text{Ca(OH)}_2$  + bentonite and PIX ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ).

Results of the research allow drawing following conclusions:

1. As a result of reagents usage, during activated sludge thickening, effective reduction of contaminants load in the sedimentation water was achieved.
2. Two kinds of used reagents with different doses (Fig. 12) caused acidification or alkalisation of the medium depending on dose:
  - bentonite +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – alkalisating mixture pH 8.3÷10.6,
  - PIX – acidifying reagent pH 6.2÷5.2.
3. High reduction of phosphates, oxygen consumption, total suspension and dry residue were achieved. Higher reduction was achieved using PIX:
  - phosphates reduction:  
76.20÷92.33%, for PIX,  
49.76÷88.31%, for bentonite +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
  - oxygen consumption reduction:  
45.00÷72.70%, for PIX,  
4.10÷55.00%, for bentonite +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Reduction of total suspension and dry residue was similar for various doses of two reagents:

- total suspension, 93.50÷96.00%,
  - dry residue, 94.00÷92.00%.
4. It was affirmed that the most effective dose of PIX reagent was the smallest one– 0.1 ml/l, with reference to the water clarification. Along with dose increase, clarification of the water deteriorated, and it appeared in the decreased reduction of total suspension, from 95.00 to 72.30%. Taking into consideration other contamination indexes, reduction increased along with reagent dose increase.
  5. Bentonite +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  may be considered as a optimal reagent in the process of sludge conditioning or sedimentation water treatment. Alkalisating reagent beside effectiveness in contaminants load reduction, limits heavy metals passing through to sedimentation water. It is commonly considered, that degree of heavy metals passing through from sludge to water (for example sedimentation) is conditioned on oxidoreductional potential and reaction of given medium. Moderate alkalisation of recirculate directed to the reactor with activated sludge is beneficial when considering nitrification process.
  6. It was affirmed, that alkalisating reagents ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  + bentonite) are more effective in contaminants load reduction in sedimentation water and have good influence on nitrification process, which in many cases causes significant consumption of alkalinity.
  7. Inflow of recirculate to reaction chambers with increased pH is favourable.

# Znaczenie narzędzi ekonomiczno-prawnych i rozwiązań organizacyjnych dla wdrażania rozwoju zrównoważonego

*Franciszek Piontek*  
*Akademia Ekonomiczna, Katowice*

*Recenzent: Włodzimierz Deluga*  
*Politechnika Koszalińska*

## 1. Wstęp

Rozwój zrównoważony i trwały jest zadaniem globalnym przynajmniej w dwóch aspektach. Na taki rozwój wskazuje się jako na postulowaną strategię, którą świat będzie zmuszony przyjąć i jej się podporządkować. Globalność rozwoju zrównoważonego i trwałego obejmuje wszystkie sfery działania każdej społeczności i każdej jednostki. Potwierdzają to rozważania zawarte w pracy „Mnożnik Cztery”. Podwójny dobrobyt – dwukrotnie mniejsze zużycie zasobów naturalnych [56]. W Polsce stwierdzenia powyższe znajdują swoją konkretyzację w konstytucyjnej zasadzie rozwoju zrównoważonego, a więc są składową szeroko rozumianego ustroju Państwa. W. Radecki zauważa bowiem, że ustawodawca – w hierarchii wartości konstytucyjnych – usytuował ochronę środowiska i zrównoważony rozwój obok fundamentalnych dla każdego państwa wartości takich jak niepodległość i integralność narodu [48]. Takie umocowanie rozwoju zrównoważonego i trwałego sprawia, że podejmowane są wysiłki o znaczeniu podstawowym na rzecz wdrożenia konstytucyjnej zasady. Przykładem mogą być prace Sejmowej Komisji Ochrony Środowiska Zasobów Naturalnych i Leśnictwa związane:

- ze zgłoszeniem wniosku (luty 1999) i rezducji Sejmu (marzec 1999) w sprawie przedstawienia przez Rady Ministrów projektu Strategii zrównoważonego rozwoju Polski do roku 2025 (druk sejmowy 848),
- z przewidywaną na listopad roku 2000 oceną Strategii Zrównoważonego Rozwoju Polski do 2025 roku (plan pracy Komisji OŚŻNiL na II półrocze 2000r).

Z drugiej strony wiele rozwiązań w procesie transformacji polskiej gospodarki, sfery społecznej i przyrodniczej stanowi w praktyce zaprzeczenie idei

i strategii rozwoju zrównoważonego i trwałego. Obserwowane rozbieżności upoważniają do sformułowania zapytania o przyczyny tego stanu rzeczy, o to czym w rzeczywistości uwarunkowane jest wdrażanie strategii rozwoju zrównoważonego i trwałego, co stanowi czynniki barierotwórcze i ograniczają wdrażanie takiego rozwoju.

Podjęta w niniejszej pracy problematyka stanowi kontynuację i rozwinięcie rozważań podjętych w pracach [33,36] i w referatach wygłoszonych na Konferencjach naukowych, organizowanych w Ustroniu Morskim w latach 1997 i 1999 [42].

Dla niniejszych rozważań formułuje się następującą hipotezę: **Barierami ograniczającymi i uniemożliwiającymi wdrażanie rozwoju zrównoważonego i trwałego są stosowane w praktyce narzędzia ekonomiczno-prawne i rozwiązania organizacyjne.** Sposób stosowania i korzystania z tych narzędzi i rozwiązań wypracowany został również w procesach specyficznej globalizacji (wiek od XVIII do XX), ale miała ona charakter wyłącznie ekonomicznym a więc sektorowym, z przewagą zależności kolonialnych. Z tego właśnie powodu wymienione narzędzia i rozwiązania – stosowane w praktyce – uniemożliwiają a nawet wykluczają wdrażanie rozwoju zrównoważonego i trwałego. Dalsze stosowanie tych narzędzi wymaga ich głębokiej weryfikacji aksjologicznej i ich otwarcia na takie aksjomaty, które leżą u podstaw rozwoju zrównoważonego i trwałego.

W niniejszym referacie (i artykule) nie było możliwe objęcie analizą i oceną wszystkich narzędzi - ekonomicznych i prawnych oraz rozwiązań organizacyjnych, a także sposobu ich stosowania – z punktu kreowania bądź ograniczania możliwości wdrażania rozwoju zrównoważonego i trwałego. Ograniczono się zatem do przedstawienia:

- sporu wokół definicji rozwoju zrównoważonego i trwałego,
- sposobu korzystania z kategorii efektywności i rachunku ekonomicznego,
- skutków jakie dla wdrażania rozwoju zrównoważonego i trwałego wywołują wybrane rozwiązania prawne i organizacyjne.

## 2. Spór wokół definicji rozwoju zrównoważonego i trwałego

Rozwój zrównoważony (sustainable development) nie został wymyślony przez dyplomatów dopiero na Szczycie Ziemi (1992). Jak zauważono w pracy [56, s.199] rozwój zrównoważony to pradawna zasada kultur ludzkich. Nawet zwierzęta musiały jej przestrzegać jeszcze przed pojawieniem się człowieka. Pasożyty i drapieżniki musiały uważać, by nie wyniszczyć populacji, z której żyły. Także roślinożerne nie mogły nadmiernie wypasać swoich terenów. Oznacza to, że w rozwoju zrównoważonym chodziło o zachowanie proporcji.

Także ludzkość nie miała początkowo innego wyboru jak podporządkować się zasadom rozwoju zrównoważonego, co było czymś naturalnym i miało wymiar cywilizacyjny [56, s.199]. Tak było dopóki wzrost ludności 238 ————— *Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska*

i możliwości techniczne zużywania zasobów były ograniczane. Oczywiście rzeczą jest, że nie wykluczało to możliwości prowadzenia gospodarki rabunkowej, ale w wymiarze lokalnym.

Nowa dyskusja o zrównoważeniu – w warunkach krańcowo zmienionych – wzięła swój początek z ochrony przyrody. Na początku lat 80-tych XX wieku w ramach International Union for the Conservation of Nature opracowano studium na temat zrównoważonego wykorzystania zasobów. Jego centralnym hasłem było zrównoważenie (sustainability). Następnie koncepcja ta przeszła do Światowej Komisji ds. Środowiska i Rozwoju (tzw. Komisji Brundtland od nazwiska jej przewodniczącej, norweskiej premier Gro Harlem Brundtland). Raport tej Komisji łącznie z deklaracją z Rio uczynił filarem dzisiejszych usiłowań – jak stwierdza się w pracy [56, s.200] – pogodzenie celów ekologii i rozwoju. Komisja Brundtland zaprezentowała też następującą – zdaniem autorów pracy [s.200] – trochę nieprecyzyjną definicję rozwoju zrównoważonego: „Ludzkość jest w stanie uczynić rozwój zrównoważonym: zapewnić by zaspokoił on terażniejsze potrzeby, nie zagrażając zdolności przyszłych pokoleń do zaspokajania własnych potrzeb [14, s.8].

W tej sytuacji jest sprawą oczywistą, że w literaturze pojęcie zrównoważonego i trwałego rozwoju (w Polsce zwanego ekorozwojem) definiowane jest w sposób bardzo różny. W dostępnych definicjach akcentowane są różne aspekty tego interdyscyplinarnego pojęcia. Pewnego przeglądu tych definicji dokonali R. Kreibich i B. Poskrobko [21,46]. Również na IV Międzynarodowej Konferencji ISEE/RC,99 „Przyroda i społeczeństwo u progu następnego tysiąclecia. Globalizacja i ekologiczno-ekonomiczne problemy regionalne”, Saratow 5÷9 lipiec 1999r. podjęto próbę zdefiniowania zrównoważonego rozwoju eksponując trzy podejścia do tej problematyki, na jakie wskazuje się w literaturze, a które są z nim bardzo wyraźnie związane:

- przyrodnicze – podkreślające potrzebę dostosowywania działalności gospodarczej i aktywności społecznej do istniejących możliwości ekosystemów,
- ekonomiczne – wskazujące na potrzebę równoważenia działalności gospodarczej i produktywności ekosystemów, wcześniej w ramach tego podejścia eksponowano zaspokajanie potrzeb współczesnych i przyszłych pokoleń,
- cywilizacyjne, według których równoważenie powinno odbywać się nie pod kątem istniejących technik i technologii, lecz z punktu najnowszych osiągnięć naukowych.

W dyskusji zauważono, że polityka ekologiczna i gospodarcza w warunkach ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju nie są tożsame. Zdaniem uczestników Konferencji polityka ochrony środowiska powinna odnosić się ściśle do sektora przyrodniczego i jego ochrony. Natomiast polityka zrównoważonego i trwałego rozwoju powinna być ściśle sprzężona z polityką gospodarczą i społeczną, a dodać należy, że także z polityką ekologiczną.

Powołana Konferencja w Saratowie bardzo trafnie wskazała na:

- wielowymiarowość rozwoju zrównoważonego,
- jego odmienność od polityki ekologicznej i
- na potrzebę zintegrowanych ujęć tej problematyki.

Przeprowadzona analiza w miarę jednoznacznie wskazuje, że wdrażanie rozwoju zrównoważonego i trwałego zależy od:

- sposobu rozumienia tego pojęcia, w tym określenia jego zakresu przedmiotowego oraz
- stosowanych narzędzi ekonomicznych, prawnych i rozwiązań organizacyjnych, z których korzysta każda polityka.

Procesy gospodarcze – jak zaznaczono w pracach [36,37] korzystają z trzech rodzajów kapitału, a można powiedzieć, że poprzez te procesy kształtowane są wzajemne proporcje między poszczególnymi rodzajami kapitału:

- ekonomicznym (E),
- ludzkim (L),
- przyrodniczym (P).

stąd:

**E : L : P**

Podobny pogląd prezentują autorzy pracy [56, s.14], kiedy stwierdzają: „pilnie potrzebujemy ekonomicznych bodźców, by dać pracę większej liczbie ludzi i zużywać mniej kilowatogodzin, ton i baryłek ropy”.

Proporcje dotyczące zużywania poszczególnych kapitałów można mierzyć w różny sposób. W pracy [56] autorzy podają przykłady wskazujące na dysproporcje między energią wydatkowaną na wytworzenie określonego produktu, a energią konsumowaną w danym produkcie finalnym. Wzrost gospodarczy ukierunkowany jest przede wszystkim – jeśli nie wyłącznie – na powiększanie kapitału ekonomicznego (E). Pozostałe rodzaje kapitałów L i P jedynie – jak się podkreśla – warunkują procesy wzrostu. Z reguły też wzrost kapitału (E) odbywa się kosztem kapitału ludzkiego (L) i przyrodniczego (P). Nie ulega wątpliwości, że różne dziedziny nauki i różne instytucje, a także przedstawiciele kapitału (E) podejmują w praktyce rozważania i przedsięwzięcia zmierzające do naprawienia, czy skorygowania dysproporcji jakie wytwarzane są między poszczególnymi rodzajami kapitałów (W, L i P). Powszechnie znanymi przedsięwzięciami są: akcje charytatywne, polityka społeczna i demograficzna [36], przedsięwzięcia proekologiczne. Czy jednak owe przedsięwzięcia są w stanie wygenerować trwałe tendencje do zapewnienia właściwych proporcji między poszczególnymi rodzajami kapitału z punktu zapewnienia trwałości rozwoju?

Art. 3, pkt. 1 Znowelizowanej ustawy o ochronie i kształtowaniu środowiska stosuje pojęcie równowagi przyrodniczej przez którą rozumie stan,



w którym istnieje równowaga we wzajemnym oddziaływaniu na określonym obszarze człowieka, składników przyrody żywej i układu warunków siedliskowych tworzonych przez składniki przyrody nieożywionej”. W języku ekonomicznym ten ustawowy zapis może oznaczać postulowanie właściwych proporcji między poszczególnymi rodzajami kapitału (E : L : P).

Z kolei w oparciu o art. 3 pkt. 3a Znowelizowanej ustawy o ochronie i kształtowaniu środowiska – można powiedzieć – że ustawa – w sposób w miarę jasny i integralny – definiuje rozwój poprzez wskazywanie na:

- równoważenie szans dostępu do środowiska (społeczeństw, obywateli, współczesnych i przyszłych pokoleń),
- integrowanie działań politycznych,
- zachowanie równowagi przyrodniczej,
- zachowanie trwałości podstawowych procesów przyrodniczych.

W swej istocie jednak zawarta w Ustawie definicja zrównoważonego (trwałego) rozwoju w większym stopniu akcentuje:

- rolę i znaczenie kapitału przyrodniczego (P),
- problematykę kapitału ludzkiego (L) ogranicza do zapewnienia szans dostępu, a więc jedynie do tworzenia określonych możliwości,
- problematyka kształtowania proporcji między poszczególnymi rodzajami kapitału (E : L : P) nie znajduje w tej definicji wyraźnego odzwierciedlenia, a w szansach dostępu nie wymienia się kapitału ekonomicznego (E),
- Pozostaje też faktem, że cytowana definicja zrównoważonego rozwoju nie została sformułowana w żadnej ustawie o znaczeniu ogólnym, np. w Konstytucji RP, a jedynie w sektorowej Ustawie o ochronie i kształtowaniu środowiska. Wysoka ranga konstytucyjnej zasady zrównoważonego [48] przez ten fakt wydaje się być pomniejszana i uszczuplana.

W wyniku przeprowadzonych rozważań można wskazać na dwie kwestie, które spowodowały, że dotychczas nie zapewniono szeroko rozumianych narzędzi (ekonomicznych, prawnych i rozwiązań organizacyjnych) dla wdrażania rozwoju zrównoważonego i trwałego a mianowicie:

- koncepcja rozwoju zrównoważonego i trwałego nie posiada swojego adresata,
- definicja rozwoju zrównoważonego i trwałego wymaga doprecyzowania.

Odnośnie pierwszej kwestii stwierdzić należy, że Północ sądziła i nadal sądzi, że koncepcja rozwoju zrównoważonego jest po to, by nadać rozwojowi Południa charakter zrównoważony.

Natomiast Południe uważa, że termin „zrównoważony i trwały rozwój” „ukuty” został dla niezrównoważonego stylu życia Północy. Deklaracja bowiem z Rio dopuszcza obydwie interpretacje. Z jednej strony 3 i 4 zasada Deklaracji skierowane są wyraźnie ku Południowi, z drugiej strony zasady 7 i 8 kierowane

są głównie ku Północy. Zasada 7 podkreśla bowiem odpowiedzialność Północy z uwagi na jej rolę. Zasada 8 brzmi: „Dla osiągnięcia zrównoważonego rozwoju i wyższej jakości życia dla wszystkich, państwa muszą zredukować i zlikwidować swoje wzorce produkcji i konsumpcji” [56, s.200-201]. Sektorowe traktowanie wymienionych zasad jest wygodniejsze, bowiem Północ, ani Południe nie są skłonne dokonać wyborów egzystencjalnych uwarunkowanych kompleksowym rozumieniem zasad Deklaracji z Rio.

W Polsce art. 90, ust. 3 Znowelizowanej ustawy o ochronie i kształtowaniu środowiska zobowiązuje Ministra Środowiska, wojewodów oraz rady gmin do opracowywania programów zrównoważonego rozwoju. Można jednak powiedzieć, że i ten artykuł nie posiada swojego adresata. Nie zostało bowiem wydane rozporządzenie określające maksymalny termin dla opracowywania takich programów ani nie określono konsekwencji za niedopełnienie obowiązku wynikającego z ustawy. W odniesieniu do Ministerstwa – jak już w tekście zaznaczono – Sejmowa Komisja OŚZNiL inspirowała wygezekwowanie realizacji tego ustawowego wymogu.

W kwestii drugiej stwierdzić należy, że rozwój zrównoważony i trwały nie może być artykułowany poprzez definicje dotyczące poszczególnych rodzajów kapitału. Wtedy bowiem rozwój zrównoważony nie różni się od podejść sektorowych. Tymczasem rozwój zrównoważony – co należy podkreślić – jest jednością i nową jakością. Na podstawie wielu analiz – korzystną dla rozważań podjętych w niniejszym artykule - wydaje się być następująca definicja zrównoważonego (trwałego) rozwoju: **Przez zrównoważony (trwały) rozwój rozumie się kształtowanie i poprawę jakości życia współczesnych i przyszłych pokoleń poprzez właściwe kształtowanie proporcji między poszczególnymi rodzajami kapitału: ekonomicznym, ludzkim i przyrodniczym.** Tę definicję ukształtowały analizy zawarte w pracach [33,36,37]. Wskazana w definicji jakość życia pełni funkcje kryterialne. Analiza i ocena skuteczności stosowania narzędzi ekonomiczno-prawnych i rozwiązań organizacyjnych dla wdrażania rozwoju zrównoważonego i trwałego przeprowadzona została w aspekcie sformułowanej definicji tego pojęcia.

### **3. Kategoria efektywności i rachunek ekonomiczny jako narzędzie wdrażania bądź wykluczania rozwoju zrównoważonego i trwałego**

Integralne czy sektorowe traktowanie poszczególnych rodzajów kapitału (E, L i P) zależy od rodzaju efektywności zadawanej do oceny procesów funkcjonowania zarówno we wzroście gospodarczym ukierunkowanym przede wszystkim na kapitał ekonomiczny (E) jak i w rozwoju zrównoważonym i trwałym uwzględniającym trzy rodzaje kapitału (E, L i P). Przy ocenie tych procesów obowiązuje bowiem następująca zasada zgodności: **natura podmiotu ocenianego (specyfika jego działalności) – rodzaj efektywności** a w dalszym etapie - metodyka oceny i mechanizmy wdrażania. Zasada ta ma charakter aksjologiczny,

z czego oceniający nie zawsze zdają sobie sprawę. Nieprzestrzeganie tej zasady oddziałuje dezintegrująco i przyczynia się do tworzenia sektorowości i dysproporcji między kapitałami: E, L i P oraz dysproporcji wewnątrz zbiorów reprezentujących poszczególne kapitały, a więc staje się przyczyną tworzenia złych struktur, które obce są rozwojowi zrównoważonemu i trwałemu.

Przy ocenie możliwości wpisania określonego sektora w kategorię efektywności należy uwzględnić wszystkie jej rodzaje. Nie wystarczy bowiem głosić, że jakiś sektor musi być „efektywny”, np. górnictwo węgla kamiennego, hutnictwo, służba zdrowia, czy szkolnictwo.

Również autorzy pracy Mnożnik Cztery wydają się podzielać ten pogląd, kiedy wskazują na siedem racji przemawiających za rewolucją efektywności: lepsze życie, mniej zanieczyszczeń i marnotrawstwa, osiąganie zysków, wykorzystanie rynków i zaprzęgnięcie gospodarki, wielokrotne wykorzystywanie kapitału – zwłaszcza w krajach rozwijających się, bezpieczeństwo międzynarodowe, sprawiedliwość pracy [56, s.12÷13].

Istnieją dwa podstawowe rodzaje efektywności: **społeczna i ekonomiczna**. Ich istota, specyfika oraz warunki konieczne i dostateczne niezbędne dla zaistnienia wyróżnionych rodzajów efektywności zostały omówione w pracach [52,29,33,36,37,38,42].

**Efektywność społeczną** można zapisać w sposób następujący:

$$E_s = \frac{\text{Efekt społeczny (Fs)}}{\text{Nakład (Ns)}}$$

Wyróżnienie tak rozumianej efektywności społecznej nie posiada wyłącznie charakteru teoretycznego i akademickiego. Znajduje ono bezpośrednie zastosowanie do oceny efektywności przedsięwzięć związanych z wdrażaniem zrównoważonego rozwoju, a w szczególności:

- oceny efektywnego wydatkowania ekologicznych funduszy celowych, [29,34,38], które powołane zostały w celu realizacji zasady zrównoważonego rozwoju (art. 87a Znowelizowanej ustawy o ochronie i kształtowaniu środowiska).
- oceny efektywności realizacji priorytetów przyjętych w programie zrównoważonego rozwoju (art.88f, ust. 3, pkt. 5 Ustawy),
- ratowania zdegradowanego środowiska przyrodniczego, które jest naszym „domem” i należy je ratować za wszelką cenę, a także – co stwierdzam na podstawie wieloletnich badań i analiz - do
- kształtowania właściwych proporcji między wykorzystaniem kapitału: ekonomicznego (w tym uprzedmiotowionego), ludzkiego i przyrodniczego (E, L i P) [37].

Efektywność społeczna to nie jest efektywność, która dotyczy akcji charytatywnej. To efektywność, w której o tym, co ma być w liczniku decyduje dekret lub ustawa (np. w Polsce - art. 5 Konstytucji RP), ale może o tym decydować również dobrze ukształtowana świadomość społeczna. Określony w taki sposób priorytet jest absolutnie ważny. Każdy niezbędny nakład musi być poniesiony, aby priorytet został zrealizowany. Jest pytaniem, czy państwo (rząd) może zrzec się swoich uprawnień w zakresie wyznaczania elementów ze zbioru (Fs) na rzecz podmiotów szczebla podstawowego (a usiłuje to uczynić, kiedy bezkrytycznie i we wszystkich wymiarach odwołuje się do rynku, a kategorię efektywności społecznej próbuje zastąpić efektywnością ekonomiczną – właściwą dla szczebla podstawowego).

W ramach efektywności społecznej (Es) należy wyróżnić efektywność ekologiczną ( $E_{\text{ekol}}$ ), o której traktuje art. 88f, ust. 3, pkt 5 Znowelizowanej ustawy o ochronie i kształtowaniu środowiska. Efektywność ekologiczna jako składowa efektywności społecznej jest relacją:

$$E_{\text{ekol}} = \frac{\text{Priorytet nadrzędny (Fe)}}{\text{Nakład (ekologiczny) (Ns)}}$$

Przeprowadzenie oceny w ramach efektywności  $E_s$  i  $E_{\text{ekol}}$  ma charakter przede wszystkim jakościowy i można sformułować następujące kroki postępowania, których należy przestrzegać dla zapewnienia efektywności społecznej i ekologicznej wydatkowania określonych środków (ponoszenia nakładów).

- *przed podjęciem decyzji:*

- ocena poprawności stosowanych kryteriów umożliwiających zaliczenie odpowiednich elementów do zbiorów priorytetów (Fs) i podzbioru (Fe), występujących w liczniku (w zapisie efektywności społecznej i ekologicznej zgodnie z art. 88f., ust. 3, pkt. 1 i 2 Znowelizowanej ustawy o ochronie i kształtowaniu środowiska). Właśnie od realizacji przyjętych priorytetów zależy wdrażanie zrównoważonego i trwałego rozwoju. Owszem prawdą jest, że polska ustawa akcentuje zbiór priorytetów przyrodniczych (P) stanowiących składowe rozwoju zrównoważonego i trwałego, ale praca Mnożnik Cztery – uzasadnia niniejsze rozumowania i uświadamia, że można i należy je rozszerzyć na trzy rodzaje kapitału E, L i P w ramach efektywności społecznej ( $E_s$ ), której składową jest efektywność ekologiczna ( $E_{\text{ekol}}$ ).
- porównanie przyjętych priorytetów (lub celów społecznych) z priorytetami standardowymi (celami standardowymi) ustalonymi na zasadzie dedukcji z koncepcji rozwoju zrównoważonego lub z dokumentów światowych - np. z kategoriami zawartymi w Agendzie 21 albo określonymi w polityce eko-

logicznej państwa [45]. Należą tu także wskazania dotyczące rozwoju zrównoważonego i trwałego, które wynikają z dokumentów Stolicy Apostolskiej [15, 16, 32],

- porównanie przyjętych priorytetów z obowiązującymi unormowaniami prawnymi dotyczącymi wydatkowania określonych funduszy, np. ekologicznych funduszy celowych,
- *po jej wykonaniu:*
- porównanie zrealizowanych priorytetów (celów) z priorytetami (celami) przyjętymi do realizacji.

Pamiętać przy tym należy, że powinna obowiązywać zasada hierarchizacji zarówno samych priorytetów, jak i kryteriów ich ustalania. W praktyce bardzo często obowiązujące rozwiązania dotyczące m. in. wydatkowania celowych funduszy ekologicznych - nie przestrzegają tej zasady.

W przypadku efektywności społecznej (ekologicznej) ważny jest stopień realizacji przyjętych celów (priorytetów) działania. Ponoszony na ich realizację nakład ma znaczenie drugorzędne, co nie oznacza, że należy marnować wydatkowane środki (pieniądze). Jest jednak nieporozumieniem, kiedy instytucje odpowiedzialne za wydatkowanie środków w ramach efektywności społecznej i ekologicznej (w myśl art. 88f, ust. 3 pkt. 5 Znowelizowanej ustawy o ochronie i kształtowaniu środowiska) usiłują swoją efektywność dokumentować przy pomocy wskaźnika malejących nakładów np. na tonę zatrzymanych zanieczyszczeń (co w wymiarze ekonomiczno-sektorowym wydaje się być i jest słuszne) i to w sytuacji, gdy stopień realizacji przyjętych priorytetów (w praktyce rozproszonych w ogromnej liczbie tzw. przedsięwzięć priorytetowych ustalonych przez niektóre wojewódzkie fundusze OŚiGW) – nie wskazuje na jednoznaczną realizację priorytetu nadrzędnego [29].

Można przyjąć, że przy **wydatkowaniu środków w ramach efektywności społecznej i ekologicznej obowiązują dwie zasady:**

- **realizacja priorytetu jest nadrzędna w stosunku do wydatkowanych środków,**
- **z drugiej jednak strony obowiązuje zasada nie marnowania – czyli oszczędzania – środków wydatkowanych na realizację poszczególnych priorytetów, a więc chodzi o powiązanie efektywności społecznej, w tym ekologicznej z efektywnością ekonomiczną.**

Zrealizowanie tych dwóch zasad w praktyce będzie możliwe, jeśli dla poszczególnych priorytetów (celów strategicznych) zostaną opracowane przynajmniej dwa alternatywne programy prowadzące do ich osiągnięcia. Z dużym

uproszczeniem dla priorytetu „zmniejszenie zagrożenia zdrowia” – poprzez poprawę jakości powietrza - można przyjąć następujące programy:

- ograniczenie emisji pyłów i gazów pochodzących z emisji przemysłowej, której efekty często osiągane są w znacznej odległości (5÷10 tys. km),
- zmniejszenie niskiej emisji na danym obszarze poprzez:
  - program gazyfikacji,
  - program wykorzystania ciepła z elektrowni w sposób zintegrowany, np.: w powiązaniu z własnymi źródłami paliw.

Przyjęty program realizacji priorytetu uzasadnia wydatkowanie określonych nakładów niezbędnych dla realizacji celu nadrzędnego, jakim w zapisie ( $E_{ekol}$ ) jest nadrzędny priorytet. Z kolei minimalizacja nakładów na realizację składowych tego programu zapewnia efektywność ekonomiczną na drodze realizacji priorytetu (nadrzędnego celu) podjętego z punktu efektywności społecznej ( $E_s$ ) w tym ekologicznej ( $E_{ekol}$ ). W tej sytuacji dyskusja nad kosztem poniesionym na tonę zatrzymanych pyłów i gazów z punktu stopnia realizacji priorytetu nie znajduje uzasadnienia. Można empirycznie udowodnić, że wydatkowaniu środków preferencyjnego finansowania na redukcję pyłów i gazów w niektórych przypadkach towarzyszy wzrost zatrzymanych emisji przy braku zmian jakości powietrza, a więc zjawisko świadczące co najmniej o wątpliwym realizowaniu priorytetu nadrzędnego [29].

W wyniku proponowanych procedur efektywność społeczna i ekologiczna (jako jej składowa), którą przyjęto za punkt wyjścia dla naszych rozważań - nad narzędziami wdrażania rozwoju zrównoważonego i trwałego - została potraktowana w sposób zintegrowany z efektywnością ekonomiczną.

W przypadku **efektywności ekonomicznej** warunkiem koniecznym jej istnienia jest relacja nakładu do efektu, przy czym mierzalny jest zarówno nakład jak i efekt oraz odniesienie tej relacji do właściwego kryterium (warunek dostateczny), którym w gospodarce rynkowej mogą być: różne mierniki, a w szczególności: stopa procentowa na rynku pieniężnym, średnia stopa zysku oraz szeroko rozumiane normy prawne artykułujące różnego rodzaju kryteria, w tym finansowe i podatkowe, kryteria podziału zysku, dochodów itd.

W strategii wzrostu gospodarczego efektywność ekonomiczna przyjmuje postać:

$$E_e = \frac{P}{N} \geq r$$

przy czym ( $r$ ) oznacza kryterium odniesienia – stopa procentowa na rynku pieniężnym lub średnia stopa zysku w gospodarce.

Nie podzielamy poglądu autorów w pracy Mnożnik Cztery: „tam gdzie efektywność jest opłacalna potrafi ona dojść na rynku do głosu. Przepisy państwowe nie są tam potrzebne” [56, s.13]. Efektywność ekonomiczna zawsze zależy od kryteriów – bezpośrednio i pośrednio, także od przepisów podatkowych, które oddziałuje kryterialnie. Małe jest prawdopodobieństwo, aby przepisy podatkowe przestały obowiązywać. Chodzi raczej o dobre przepisy państwowe i zgoda co do tego, że „Trzeba unikać sytuacji, w których przedsiębiorstwa ponoszące większe ryzyko dla rewolucji efektywności są za to karane [56, s.13].

W gospodarce rynkowej, w codziennej praktyce zbiór kryteriów – świadomie, czy nieświadomie zadawanych – powoduje, że szybkość działania – mierzona wzrostem wydajności PKB i stopą zysku - staje się nadrzędnym celem w całej strategii wzrostu gospodarczego, a efektem ubocznym tego procesu jest wytwarzanie złych struktur między poszczególnymi kapitałami (E : L : P), co nie tylko godzi w ..., ale wyklucza zrównoważony i trwały rozwój.

W rozwoju zrównoważonym efektywność ekonomiczna (i jej mierniki) musi zmienić swoją postać i uwzględnić kolejne wymiary jakie posiada rozwój zrównoważony i potrzebę kształtowania proporcji między wszystkimi rodzajami kapitału, czyli chodzi o rewolucję efektywności. Na obecnym etapie należy być świadomym braków metodologicznych i informacyjnych, które utrudniają posługiwanie się takim miernikiem w praktyce, nie mówiąc o barierach formalnych (tj. prawnych, których brak zwalnia od takich ocen).

W zrównoważonym rozwoju przy zintegrowaniu celów ekonomicznych, ekologicznych i społecznych wzór efektywności ekonomicznej, ekologicznej i społecznej przyjmuje postać:

$$Eees = \frac{\overset{\text{I}}{\text{P}}}{\text{N}} + \frac{\overset{\text{II}}{\text{Se} + \text{Ks}}}{\text{Ne} + \text{Ns}} \geq \text{Kr}$$

gdzie:

Eees - zintegrowana efektywność ekonomiczna, ekologiczna i społeczna,

N - nakład ponoszony na uzyskanie efektu ekonomicznego,

Ne - nakład ponoszony na uzyskanie efektu ekologicznego,

Ns - nakład ponoszony na uzyskanie efektu społecznego lub korzyści pozagospodarczych,

P - efekt ekonomiczny,

Se - efekt ekologiczny (bezpośredni i pośredni, w tym straty ekologiczne, które nie wystąpiły w wyniku poniesionych nakładów) Ne,

- Ks - korzyści społeczne (pozagospodarcze), które uzyskano w wyniku poniesionych nakładów, np. na służbę zdrowia, prorodzinną politykę, kształcenie świadomości społecznej,
- Kr - teoretycznie przyjęte kryteria odniesienia, tj. stopa procentowa na rynku pieniężnym, średnia stopa zysku, a także obowiązujące unormowania prawne dotyczące kapitału ludzkiego i przyrodniczego oraz ochrony szeroko rozumianych wartości pozaekonomicznych.

Pierwsza część wzoru oznaczona symbolem (I) jest efektywnością ekonomiczną związaną z kryteriami ekonomicznymi, a w szczególności ze stopą zysku, podobnie jak w strategii wzrostu gospodarczego (we wzorze  $E_c$ ). Ta część wzoru nie tylko nie wyklucza, ale postuluje wzrost gospodarczy nazwany też w literaturze rozwojem zrównoważonym (harmonijnym) [31], a ostatnio także – konkurencyjnym wzrostem zrównoważonym. Tak rozumiany rozwój nie ma jednak nic wspólnego z rozwojem zrównoważonym i trwałym. Z punktu rozwoju zrównoważonego istotne znaczenia ma część (II) wzoru Eees. Jej uwzględnienie w procesie gospodarowania decyduje o tym, czy w wyniku niewłaściwego, bądź właściwego tempa działania w gospodarce są i będą wytwarzane złe czy dobre struktury i czy człowiek, i jego środowisko w procesie powiększania kapitału ekonomicznego będą traktowane sektorowo, czy integralnie, czy będzie miejsce na siedem racji przemawiających za rewolucją efektywności [56, s.12] czy będzie miejsce na inne aksjomaty poza maksymalizowaniem zysku. Właściwe proporcje między poszczególnymi kapitałami niezbędne są z punktu rozwoju zrównoważonego i trwałego [37].

- Na podstawie wielu rozważań i analiz można stwierdzić, że stosowanie:
- **kategorii efektywności społecznej ( $E_s$ ) i ekologicznej ( $E_{ekol}$ ) jest właściwe dla wyższych szczebli kierowania**, dla podmiotów, które opracowują strategię, w tym strategię zrównoważonego rozwoju i określają relacje między wykorzystaniem poszczególnych rodzajów kapitału oraz dla gmin, które funkcjonują jako składowa władzy publicznej. Oznacza to, że tą kategorią efektywności winny kierować się również zespoły opracowujące programy restrukturyzacji określonego sektora, regionu itd.
  - natomiast **jednostki gospodarujące szczebla podstawowego** zobowiązane są do przestrzegania:
    - **efektywności ekonomicznej ( $E_c$ )** - w neoliberalnej strategii wzrostu gospodarczego, a
    - w rozwoju zrównoważonym (trwałym) - do **zintegrowanej efektywności ekonomicznej, ekologicznej i społecznej (Eees)**, zadawanej kryteriami m.in. artykułowanymi w normach prawnych (Kr).



Dla uświadomienia skali skutków wynikających ze stosowania niewłaściwych rodzajów efektywności do oceny zjawisk gospodarczych wystarczy stwierdzić, że:

- realny socjalizm do oceny efektywności poszczególnych kopalń i przedsiębiorstw stosował efektywność społeczną (skutki były oczywiste), a
- neoliberalizm do oceny wszystkich procesów gospodarczych i społecznych – stosuje kategorię efektywności ekonomicznej, a nawet finansowej. Skutkiem takiego zabiegu może być tylko ograniczanie bądź likwidacja określonych sektorów. Stosowanie wąsko rozumianej efektywności finansowej z natury rzeczy nie liczy się z efektywnym zatrudnianiem poszczególnych rodzajów kapitałów, a eliminuje realizację ekologicznych (i społecznych) priorytetów [29],
- stosowanie efektywności ekonomicznej ( $E_e$ ) do oceny efektywności funkcjonowania funduszy celowych (w tym ekologicznych) godzi w art. 88f, ust. 3, pkt 5 Znowelizowanej ustawy o ochronie i kształtowaniu środowiska, podporządkowuje fundusze celowe kapitałowi ekonomicznemu ( $E$ ) i czyni z instytucji, które zarządzają funduszami celowymi – **instytucje parabankowe**,
- w odniesieniu do kapitału ludzkiego ( $L$ ) niewłaściwe stosowanie kategorii efektywności generuje bezrobocie i degradowa jakość kapitału ludzkiego,
- w konsekwencji ogranicza bądź wyklucza możliwość wdrażania rozwoju zrównoważonego i trwałego.

Jest rzeczą oczywistą, że w praktyce do oceny efektywności podejmowanych przedsięwzięć bezpośrednio nie stosuje się wyróżnionych rodzajów efektywności (por. prace [52,29,33,36,37,38,42]), a sięga się do określonych procedur, metodyk (rachunków) i wskaźników, które powinny artykułować sformułowaną na wstępie zasadę zgodności (w członie rodzaj efektywności – metodyka oceny). Takie postępowanie jest w pełni uzasadnione i logicznie poprawne.

W literaturze rachunek ekonomiczny stosowany w ochronie środowiska jest nazywany rachunkiem sozoekonomicznym. Pod pojęciem **rachunku sozoekonomicznego** rozumie się zbiór określonych procedur postępowania wykorzystujących właściwe metody oraz uwzględniających stosowne kryteria w celu ukazania wielowariantowej opłacalności podejmowanych rozwiązań [33]. Można powiedzieć, że rachunek sozoekonomiczny jest rachunkiem ekonomicznym poszerzonym o inne wymiary (osie) [6,49], w szczególności o wymiar przyrodniczy, a także społeczny, jeśli stosować go dla wdrażania zrównoważonego (trwałego) rozwoju. Rachunek sozoekonomiczny różni się od rachunku ekonomicznego:

- liczbą i rodzajem ograniczeń wyznaczających obszar dopuszczalnych rozwiązań [17],

- liczbą i rodzajem kryteriów wyboru wykorzystywanych dla osiągnięcia wymaganej efektywności,
- rodzajami efektywności, dla osiągnięcia których jest on stosowany [40].

Oznacza to, że rachunek ekonomiczny i sozoekonomiczny jest narzędziem, od którego zależy gospodarowanie poszczególnymi rodzajami kapitału, a w konsekwencji wdrażanie rozwoju zrównoważonego i trwałego.

Skoro rachunek sozoekonomiczny jest narzędziem umożliwiającym zapewnienie efektywności, należy udzielić odpowiedzi na dwa podstawowe pytania:

- jaki rodzaj efektywności powinno zapewniać stosowanie rachunku sozoekonomicznego, a
  - jaki rodzaj efektywności realizuje rachunek ekonomiczny:
- Dla oceny efektywności rozwiązań i przedsięwzięć w skali makro, a także dla wydatkowania ekologicznych funduszy celowych właściwą jest efektywność społeczna ( $E_s$ ) i ekologiczna ( $E_{ekol}$ ) – obydwie zintegrowane z efektywnością ekonomiczną (wg zasady oszczędzania nakładów przy zachowaniu nadrzędności realizacji priorytetów [26]). Zapewnieniu takich efektywności winien służyć rachunek sozoekonomiczny, w którym dominują oceny jakościowe. Metodykę i przykłady takiego rachunku zawierają prace [29,38,39,40].
  - Natomiast dla oceny efektywności poszczególnych, przedsiębiorstw, jednostek produkcyjnych i usługowych, właściwa jest:
    - we wzroście gospodarczym – efektywność ekonomiczna ( $E_e$ ), której zapewnieniu służy stosowanie rachunku ekonomicznego,
    - w zrównoważonym (trwałym) rozwoju – zintegrowana efektywność (Eees), dla zapewnienia której winien być stosowany również rachunek sozoekonomiczny. W ramach tej efektywności i takiego rachunku winny też być oceniane programy realizacyjne nadrzędnego priorytetu zdekomponowane na przedsięwzięcia priorytetowe (i programy określające realizację celów strategicznych) przyjęte w ramach efektywności ekologicznej  $E_{ekol}$  (i społecznej  $E_s$ ). Według zintegrowanej efektywności winno być oceniane wydatkowanie środków przez pożyczkobiorców ekologicznych funduszy celowych [38].

Metody stosowane w rachunku sozoekonomicznym – na szczeblu podstawowym - dotyczą identyfikacji i wyceny występującej we wzorze (Eees) relacji [30,23,49,58,59]:

$$\frac{Se}{Ne} = \frac{\text{Korzyści} - \text{Koszty (straty)}}{\text{Nakłady}}$$

W ostatnich latach w praktyce posługiwania się rachunkiem ekonomicznym na rzecz ochrony środowiska i zrównoważonego (trwałego) rozwoju pojawiają się określone nieprawidłowości przejawiające się w:

- wykorzystywaniu metodyk (formuł rachunków) właściwych do oceny gospodarowania kapitałem wyłącznie ekonomicznym (E) – **także** - do oceny kapitału ludzkiego (L), i przyrodniczego (P). Przykładem takiego podejścia są liczne odwoływania się zespołów oceniających – prawie w odniesieniu do wszystkich dziedzin – do zgodności z zaleceniami UNIDO.
- modyfikowania metodyk (formuł rachunków) – właściwych dla oceny przedsięwzięć ekonomicznych – o elementy dotyczące np. kapitału przyrodniczego (P) w sposób przypadkowy, tj. z pominięciem wskazanej zasady zgodności. Przykładowo takiemu podejściu dali wyraz Autorzy artykułu pt.: „Ocena efektywności ekonomicznej inwestycji proekologicznych” (w:) „Ekoinżynieria” 1998, nr 11, dowodząc przy tym – bez uzasadnienia i sprzecznie z logiką – że „zaproponowano praktyczne i metodologicznie poprawne wskaźniki efektów ekologicznych”. Pisałem o tym w artykułach [34] (a por. także [19]).

Istotna też jest odpowiedź na pytanie, czy przy ocenie efektywności wydatkowania ekologicznych funduszy celowych, a więc wydatkowanie środków na realizację priorytetów wolno posługiwać się dyskontem, które jest ściśle związane z produkcyjnymi i ekonomicznymi aspektami procesu gospodarowania. Aby uzyskać pożądane dobra konsumpcyjne i korzystać z życia, i wolnego czasu, kapitaliści inwestują rezygnując z bieżącej konsumpcji i używając rachunku zdyskontowanych bieżących wartości netto, który wykorzystuje metoda CBA (analizy kosztów i korzyści). Zgodnie z taką metodyką bieżąca wartość netto przyszłych dóbr konsumpcyjnych – jakie możliwe są do uzyskania poprzez inwestowanie – musi zawsze być wyższa od wartości bieżących dóbr konsumpcyjnych, z jakich na bieżąco trzeba zrezygnować, aby dokonać tych inwestycji. Czy takie założenie może stanowić kryterium oceny efektywności wydatkowania ekologicznych funduszy celowych i wdrażania rozwoju zrównoważonego i trwałego, pozostaje pytaniem [53].

W procedurze dyskonta korzyści konsumpcyjne (i wskaźniki preferencji czasu związane z pożyczaniem od konsumentów z niską stopą preferencji czasu i pożyczanie tym z wysoką stopą preferencji czasu, a także inwestorom z projektami inwestycyjnymi o wysokiej stopie zwrotu nakładów harmonizowane są i) dyskontowane przy użyciu stopy procentowej, która jest parametrem (i kryte-

rium) względnym. Z tego powodu pytaniem jest, czy takie kryterium można uważać za właściwe dla określania - między innymi - kierunków efektywnego wydatkowania ekologicznych funduszy celowych w celu realizacji konstytucyjnej zasady rozwoju zrównoważonego i trwałego.

A zatem zakres i zasadność stosowania określonej metodyki dla oceny efektywności wydatkowania ekologicznych funduszy celowych (lub innej działalności niekomercyjnej) determinowany jest przez właściwe podstawy aksjologiczne wyrażone relacją: **charakter instytucji (natura przedmiotu ocenianego) – rodzaj efektywności – metodyka oceny.**

Naruszenie tej relacji może powodować błędne liczenie efektywności i eliminowanie określonych wartości o charakterze podstawowym, a także gościć w podstawowe proporcje kapitałowe (E : L : P).

Nie można metod właściwych dla oceny efektywności instytucji komercyjnych, projektów inwestycyjnych – a więc działalności pożyczkobiorców – stosować do oceny efektywności ekologicznej wydatkowania ekologicznych funduszy celowych, których zadaniem jest finansowanie priorytetów i wdrażanie rozwoju zrównoważonego i trwałego. Nie można żadnej metody modyfikować w sposób dowolny i „według potrzeb”.

#### **4. Wybrane mechanizmy ekonomiczno-prawne i rozwiązania organizacyjne warunkujące wdrażanie rozwoju zrównoważonego i trwałego**

Nie sposób w niniejszym referacie (i artykule) dokonać analizy i oceny wszystkich narzędzi, od stosowania których zależy wdrażanie rozwoju zrównoważonego i trwałego. Skoncentrowano się zatem na takich wybranych instrumentach, których oddziaływanie zapewnione zostało w sposób sformalizowany (tj. przy wykorzystaniu unormowań prawnych) oraz - na ważnych rozwiązaniach organizacyjnych.

Pierwszym zbiorem narzędzi, od stosowania których zależy kształtowanie proporcji między trzema rodzajami kapitału (E, L i P) są standardy, w tym standardy UE zadawane w formie dyrektyw, mogące mieć szczególne znaczenie dla gospodarowania wyróżnionymi kapitałami. Podobnie jak każde narzędzie ekonomiczno-prawne, standardy mogą pełnić funkcje zarówno pozytywne jak i negatywne, np.:

- wymuszać poprawę jakości,
- być nośnikami obcych strategii (wzorców),
- wymuszać zmianę dotychczasowych struktur,
- zmuszać do ponoszenia kosztów dla ich osiągnięcia.

Nie można a priori określić pozytywnych i negatywnych skutków dostosowywania się do standardów. Na ogół skutki takie ujawniają się po dłuższym czasie, w określonych przedziałach, a przekroczenie granicy przedziału może zmienić charakter skutków, zwłaszcza pośrednich, których odbiorcami są pozostałe kapitały (L i P), a więc szeroko rozumiane otoczenie.

Należy jednak zwrócić uwagę na trzy problemy związane z dostosowywaniem się do standardów:

- Osiąganie standardów nie musi być równoważne z realizacją określonych dyrektyw. Problem wymaga oddzielnego rozpracowania, ale można podać przykłady, kiedy Polska bliska była spełnienia standardów dotyczących np. ograniczenia emisji SO<sub>2</sub> z wyprzedzeniem prawie pięcioletnim (Drugi Protokół Siarkowy), a zgodnie z zaleceniami realizowano kosztowne inwestycje w energetyce i nie podejmowano trudu uporządkowania niskiej emisji [40].
- Instrukcja UNEP jako punkt wyjścia dla kreowania priorytetów - w ramach zrównoważonego (trwałego) - rozwoju wyznacza diagnozę i waloryzację określonego układu w wymiarze ekonomicznym, ekologicznym i społecznym. Również w dokumentach z Lucerny (1993) [47, s.18] i 11 zasada Deklaracji z Rio wskazują na prawo poszczególnych krajów do kreowania własnych priorytetów i do zróżnicowania standardów środowiskowych i standardów rozwoju dla poszczególnych państw [3,20]. Bez priorytetów ustalonych w oparciu o własną diagnozę i waloryzację określonego układu lokalnego czy krajowego nie sposób wdrożyć zrównoważonego (trwałego) rozwoju, a więc nie sposób także ukształtować właściwych proporcji między wyróżnionymi kapitałami (E, L i P). Standardy zewnętrzne mogą w tym zakresie – przynajmniej w określonych sferach – oddziaływać wyraźnie dezintegrująco. Warto zatem w kwestii standardów przytoczyć opinię T. Żylicza: „możemy zaakceptować standardy i normy ekologiczne UE i powinniśmy traktować je jako punkt wyjścia dla dalszych negocjacji, musimy jednak dążyć do uzyskania zgody na stosowanie własnych metod osiągnięcia tych standardów. Chociaż Unia będzie się starać zmusić nas do przyjęcia technologii i rozwiązań stosowanych na jej terenie, to nie możemy się na to zgodzić, bo narazi nas to na zbyt wysoki koszt i nie przyniesie wymiernych i oczekiwanych rezultatów w postaci stanu środowiska przyrodniczego [55, s.129] – nie mówiąc o pozostałych kapitałach (bezrobocie w (L) i braku konkurencyjności w (E)).
- Z problematyką standardów i unijnych dyrektyw łączy się również - pozornie odległy problem - szeroko rozumianej, zinstytucjonalizowanej nauki. Aktualnie często spotykamy się z zarzutem, że – m.in. w zakresie ekonomii środowiskowej – nie jesteśmy w stanie zaoferować konkurencyjnego produktu ośrodkom (uczonym) zagranicznym. Wielu też naszych uczonych - niezależnie od dziedziny nauki – lansuje poglądy, że współczesny rozwój naszej nauki powinien polegać na szerokim otwieraniu bram i umysłów na podaż obcych koncepcji i rozwiązań oraz na podporządkowywaniu zarówno

przedmiotu i zakresu badań, jak i warsztatu badawczego – naukowym ośrodkiem zewnętrznym. Jest sprawą oczywistą, że obserwowane zjawisko jest złożone i należy je oceniać z uwzględnieniem specyfiki dziedziny nauki, której dotyczy. Z drugiej strony pozostaje prawdą, że tam, gdzie zmierza się do podporządkowania – wszystkiego co możliwe – określonym standardom i dyrektywom – tam nie ma miejsca na własny produkt intelektualny, ani na koncepcje, ani na rozwiązania praktyczne. Nie jest zatem przypadkiem obserwowane zjawisko, że szeroko rozumiane placówki naukowo-badawcze funkcjonują w poczuciu niepewności i borykają się z wieloma trudnościami. Nie jest też przypadkiem, że część kadry naukowej próbuje dokumentować swoją „naukową autentyczność” poprzez ustawiczne zmienianie zainteresowań i tzw. „znanie się na wszystkim”, co gorsza obserwuje się „kształcenie” – w tym duchu – młodej kadry. Stwierdzam, że opisane zjawiska stanowią głębokie ugodzenie w najdelikatniejszą sferę kapitału ludzkiego (L) w wymiarze perspektywicznym.

Drugi zbiór narzędzi, od których stosowania zależy kształtowanie proporcji między kapitałami (E, L i P), to sposób finansowania, a więc źródła i mechanizmy zasilania tego procesu.

Odnośnie źródeł, którymi m.in. są ekologiczne fundusze celowe (FOŚiGW) można stwierdzić, że mają one głębokie umocowanie w art. 5 Konstytucji RP, gdzie stwierdza się: „Rzeczpospolita Polska ... zapewnia ochronę środowiska ...” i w akcie wykonawczym (art. 87a) Znowelizowanej ustawy o ochronie i kształtowaniu środowiska. Nie ma zapewnienia ochrony środowiska w wymiarze realnym bez funduszy. O mechanizmach gromadzenia środków pisałem już w artykule [39]. Można krótko stwierdzić, że funkcjonujące – przy obecnym stanie prawnym – źródła finansowania ochrony środowiska i mechanizmy gromadzenia i wydatkowania środków winny spełniać zasadę zgodności: **natura podmiotu (przedsięwzięcia) - kategoria efektywności - metodyka oceny – mechanizmy oddziaływania.**

Tymczasem wytyczne Unii Europejskiej w sprawie pomocy publicznej na ochronę środowiska – a nie na wdrażanie zrównoważonego rozwoju, tj. nie na kształtowanie proporcji między trzema kapitałami (E, L i P) – są jednoznaczne [41]:

- zgodnie z art. 92 – 94 Traktatu o stowarzyszeniu pomoc świadczona przez państwo członkowskie lub pochodząca z funduszy państwowych – **bez względu na formę jej udzielania** – jest niezgodna z zasadami wspólnego rynku, jeżeli:
  - wypacza lub zagraża wypaczeniem wolnej konkurencji,
  - wpływa na handel między państwami członkowskimi,
- formy pomocy publicznej to: dotacje pieniężne lub rzeczowe, kredyty preferencyjne, gwarancje i poręczenia kredytów, instrumenty kapitało-

- we (zakup akcji lub udziałów), obniżenie kwot z tytułu należności na cele socjalne, dostawy dóbr i usług na preferencyjnych warunkach,
- pomoc państwa jest dopuszczalna na likwidację szkód powstałych w wyniku katastrof przyrodniczych i warunkowo – za zgodą Komisji Europejskiej – na:
    - wspieranie obszarów dotkniętych wysokim bezrobociem,
    - wsparcie projektów o znaczeniu ogólnoeuropejskim (transport, ochrona środowiska w celu zapewnienia minimum określonego w normach obowiązkowych, komunikacja),
  - w redystrybucji środków pochodzących z opłat ekologicznych (emisyjne, produktowe, koncesyjne, depozytowe) wykorzystuje się w różnych państwach agencje państwowe (a dodać należy, że też dysponują funduszami publicznymi i nie podlegają kontroli), a zwłaszcza programy i specjalne fundusze; duże dotacje pochodzą też z funduszy samorządów lokalnych (a więc akcentowany jest wymiar lokalny wydatkowania owych środków).
  - przy redystrybucji środków zaczyna coraz szerzej być stosowane kryterium rodzaju źródła, co zatwierdzono zaleceniami UE (ref. OJ No C 72, 10.3.1994, p. 3) może to ograniczać realizację takich priorytetów niezbędnych dla wdrażania rozwoju zrównoważonego i trwałego, których obszar oddziaływania nie był wcześniej objęty opłatami za korzystanie ze środowiska (np. za generowanie hałasu),
  - na obecnym etapie strona polska wystąpiła o przejściowe dopuszczenie dofinansowania inwestycji do 50% ich wartości [41].

Nie sprzyja wdrażaniu rozwoju zrównoważonego i trwałego rozwiązania organizacyjne, jakim jest Światowa Organizacja Handlu WTO, której nadrzędną ideologią jest wolny handel, tzn. istniejący w interesie globalnych korporacji i wypierający wszystkie inne wartości. Wszystko co przeszkadza globalnemu handlowi staje się dla WTO przeszkodą. W praktyce te przeszkody to: przepisy prawne państw narodowych, przepisy chroniące środowisko przyrodnicze, drobny biznes, prawa człowieka, konsumenta, pracowników itp. Przykładowe doniesienia zdają się potwierdzać to stwierdzenia, np.

- WTO zarządził, że Stany Zjednoczone muszą zmienić część prawa dotyczącego ochrony atmosfery, aby dopuścić import bardziej zanieczyszczonej benzyny (co w praktyce może oznaczać większe skażenie powietrza i więcej chorób płuc),
- Unia Europejska nie mogła zablokować importu wieprzowiny z USA, mimo zagrożenia potencjalnie rakotwórczymi hormonami,
- dążenie, aby żaden rząd nie mógł zablokować importu genetycznie zmodyfikowanej żywności,
- inne dążenia to wejście w „sektory publiczne” takie jak edukacja, ochrona zdrowia, publiczne radio i telewizja, dostarczanie wody, likwidacja taryf na

produkcję drewna, co powoduje – zdaniem ekspertów – dewastację ostatnich dziewiczych lasów [źródło: <http://www.turnpoint.org.>].

Podobny pogląd na temat roli znaczenia WTO dla wdrażania rozwoju zrównoważonego i trwałego wyrażają Autorzy pracy Mnożnik Cztery [56, s.263-265], a zapewnienia (GATTi) WTO, że wolny handel czyni nas bogatszymi, tak że możemy sobie pozwolić na wydawanie większej części dochodu narodowego na ochronę środowiska” itp. – uważają za „zwykłą retorykę legislacyjną” [56, s.264].

Dodać jeszcze należy, że tam gdzie panuje wszechpotężny wolny handel tam obowiązuje wyłącznie wąsko rozumiana efektywność ekonomiczna ( $E_c$ ), tam nie ma miejsca na rozwój zrównoważony i trwały.

Istotne znaczenie dla wdrażania i wykluczania rozwoju zrównoważonego i trwałego, i traktowania kapitału ludzkiego (L), i przyrodniczego (P) mają też różne formy własności dotyczących kapitału ekonomicznego (E). W celu uświadomienia sobie praktycznych skutków tego stwierdzenia należy wyróżnić trzy spośród możliwych rozwiązań:

- a) społeczną (a więc niczyją, jak to miało miejsce w praktyce minionego okresu), własność kapitału ekonomicznego (w tym środków produkcji). W tej sytuacji istnieje – zwykle pozorna – nadrzędność kapitału ludzkiego (L), a koszty środowiskowe nie mają większego znaczenia. Opisane rozwiązanie prowadzi – w długim okresie czasu – do deprecjonowania kapitału ekonomicznego (E) i przyrodniczego (P), a w konsekwencji godzi także w kapitał ludzki (L),
- b) prywatną własność kapitału ekonomicznego (E) (w tym środków produkcji), ale właściciele tego kapitału pozostają poza granicami kraju. Wtedy możliwe są dwa rozwiązania:
  - rozwój kapitału ekonomicznego (E) (w tym środków produkcji) przy równoczesnym uwzględnieniu kapitału ludzkiego (L) i przyrodniczego (P), a więc kształtowanie pożądaných proporcji ( $E : L : P$ ) albo
  - rozwój kapitału ekonomicznego (E) z pominięciem kapitału ludzkiego (L) i przyrodniczego (P). Praktycznym przykładem takiej sytuacji może być przewidywany model 20:80 (20% - zatrudnionych, 80% - bezrobotnych jako efekt globalizacji [20]) oraz lokowanie brudnych technologii w krajach słabszych ekonomicznie, co umożliwiają przedsiębiorstwa wielonarodowe. Również supermarkety umożliwiają lokowanie przeterminowanej żywności na wyspiskach m.in. w krajach Europy Środkowej i Wschodniej.

Oczywiście, że większym prawdopodobieństwem realizacji odznacza się wariant drugi, a postęp techniczno-technologiczny i robotyzacja stwarzają dla tego wariantu bardzo skuteczne przesłanki umożliwiające jego wdrożenie.

- c) prywatną własność kapitału ekonomicznego (E), (w tym środków produkcji), przy czym właścicielami kapitału (E) są mieszkańcy danego obszaru,



integralnie związani z konkretnym środowiskiem lokalnym, a więc również z kapitałem ludzkim (L) i przyrodniczym (P).

Tylko ostatnia z wymienionych form własności (c) zapewnia kształtowanie właściwych proporcji (E : L : P) i ogranicza zjawisko sektorowości w traktowaniu poszczególnych rodzajów kapitału, a tym samym umożliwia wdrażanie rozwoju zrównoważonego i trwałego.

W przedstawionym rozumowaniu i we wskazanych racjach znajdują uzasadnienie:

- wołania S. Bratkowskiego o koncentrację lokalnego kapitału poprzez organizację komunalnych kas oszczędności [4,5] oraz,
- dążenia do powszechnego uwłaszczenia i własnościowego upodmiotowienia mieszkańców istniejących układów lokalnych [36].

Podważanie zasadności tych postulatów [28] godzi w atrybut tożsamości w procesach rozwoju, który to atrybut jest niezbędny dla integralnego traktowania wszystkich rodzajów kapitału (E, L i P). A zatem stwierdzenie: „... nie spotkałem jeszcze żadnego ekonomisty, który traktowałby serio ... projekt powszechnego uwłaszczenia” [38] nie znajduje merytorycznego uzasadnienia. Zagadnienia techniczne związane z procesem uwłaszczenia to oddzielna sprawa wykraczająca poza ramy niniejszego artykułu. Podobny pogląd wyraża M. Łętowski: „..., tylko taki ustrój prywatnej własności jest zdrowy, który zapewnia maksymalnie powszechny do niej dostęp. Najbliższy nauce Kościoła jest dziś kapitalizm ludowy. Warta jest zatem wsparcia każda decyzja władz, która uwłaszcza polskie społeczeństwo, która sprawia, że maksymalnie dużo Polaków staje się właścicielami bądź współwłaścicielami narodowego majątku” [22] i może współuczestniczyć w kształtowaniu relacji (E : L : P).

## 5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych rozważań można wskazać na następujące racje, które ograniczają możliwości – a być może nawet wykluczają – wdrażanie rozwoju zrównoważonego i trwałego:

- pojęcie to (i koncepcja) nie zostało jednoznacznie zdefiniowane,
- nie posiada ono swojego adresata,
- w praktyce nie tylko nie stosuje się narzędzi umożliwiających jego wdrażanie, ale wręcz przeciwnie – dominują narzędzia, które wykluczają wdrażanie rozwoju zrównoważonego i trwałego,
- koncepcja rozwoju zrównoważonego i trwałego posiada potężną konkurencję w postaci globalizacji o charakterze stricte ekonomicznym.

## Literatura

1. Alternatywna polityka transportowa w Polsce według zasad ekorozwoju, Instytut na Rzecz Ekorozwoju, Raport 4, Warszawa 1999.
2. **Dąbrowski S.:** Podstawowy problem a nie sukces, „Rzeczpospolita” nr 58, 1997.
3. Dokumenty końcowe Konferencji Narodów Zjednoczonych „Środowisko i Rozwój”, Rio de Janeiro, 3-14 czerwca 1992. Szczyt Ziemi, IOS, Warszawa 1998.
4. **Bratkowski S.:** Pieniądz mały i wielki, „Rzeczpospolita” nr 105, 2000.
5. **Bratkowski S.:** Kto zajmuje się tymi pieniędzmi, „Rzeczpospolita”, nr 266, 2000.
6. **Borys T.:** (red.), Wskaźniki ekorozwoju, Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1999.
7. **Ejdys J., Iwaniuk H, Poskrobko B.:** IV Międzynarodowa Konferencja ISE-E/RC'99 Przyroda i społeczeństwo u progu następnego tysiąclecia. Globalizacja i ekologiczno-ekonomiczne problemy regionalne, Saratov, 5-9 lipiec 1999r. (w:) Ekonomia i Środowisko, nr 2, 1999.
8. Ekorozwój poprzez odmaterializowanie produkcji i konsumpcji. Strategia dla nowej polityki ekologicznej w Polsce. Instytut na Rzecz ekorozwoju, Warszawa, wrzesień 1999.
9. **Famielec J., Górka K., Mojżesz G.:** Ocena strat ekologicznych powodowanych przez przemysł województwa krakowskiego, Zeszyty Naukowe AE w Krakowie nr 320, Kraków 1989.
10. **Fiedor B., Graczyk A.:** Zasady wyboru priorytetów stosowane przez podmioty finansujące projekty proekologiczne, Ekonomia i Środowisko, 1997 nr 2 (11), Białystok 1997.
11. **Fiedor B. i in.:** Identyfikacja, ocena i kryteria porównywania skutków zaburzeń powodowanych w systemie gospodarczym przez preferencyjne finansowania przedsięwzięć proekologicznych, Wrocław 1997, (maszynopis).
12. **Fiedor B., i in.:** Przewodnik metodyczny. Identyfikacja, ocena i kryteria porównywania skutków zaburzeń powodowanych w systemie gospodarczym przez preferencyjne finansowanie przedsięwzięć proekologicznych, Wrocław 1997 (maszynopis).
13. **Górka K., Poskrobko B., Radecki W.:** Ochrona środowiska, Problemy społeczne, ekonomiczne i prawne, PWE, Warszawa 1991.
14. **Hauff, Volker (Hrsg):** Unsere gemeinsame Zukunft. Der Brundtland – Bericht, Greven: Eggenkamp, 1987.
15. **Jan Paweł II:** Encyklika Sollicitudo rei socialis, Wrocław 1988.
16. **Jan Paweł II:** Zrównoważony rozwój – do członków Papieskiej Akademii Nauk, list z 12.03.1999r.
17. **Jankowska – Kłapkowska A.:** Ekologiczno-ekonomiczna efektywność gospodarowania (w) Ekonomiczne i socjologiczne problemy ochrony środowiska. Praca zb. pod red. A. Ginsberta – Geberta, Ossolineum 1985.
18. Koncepcja nowych mechanizmów ekonomicznych w zakresie ochrony środowiska (Projekt z dnia 13.05.1999, MOŚZNiL, Warszawa 1999 – maszynopis).

19. **Kozuła B.:** Analiza porównawcza systemów finansowania inwestycji proekologicznych w Niemczech i w Polsce, AE Kraków, Kraków 2000 (m-pis).
20. **Kozłowski S.:** Deklaracja z Rio w sprawie środowiska i rozważenia początkiem ery przemysłowej (w:) *Więś i państwo* 1992, Nr 4.
21. **Kreibich R. (Hrsg):** Nachhaltige Entwicklung. Leitbild für die Zukunft von Wirtschaft und Gesellschaft, Weinheim – Basel 1999.
22. **Łętowski M.:** Oddaj zagrabione (w:) *Powściągliwość i Praca* nr 5, 2000.
23. **Łojewski S.:** *Ekonomia środowiskowa*, Akademia Techniczno-Rolnicza w Bydgoszczy, Bydgoszcz 1998.
24. **Martin H.P., Schumann H.:** Pułapka globalizacji. Atak na demokrację i dobrobyt. Wydawnictwo Dolnośląskie, Wrocław 1999.
25. **Mazurski K.R.:** Podstawy socjologii, „Sudety”, Wrocław 1998.
26. **Miłaszewski R.:** Zagadnienie oceny efektywności przedsięwzięć w dziedzinie ochrony wód powierzchniowych (w:) *Ekonomiczne i socjologiczne problemy ochrony środowiska II*. Praca zb. pod red. A. Ginsberta – Geberta, Ossolineum, Wrocław 1998.
27. **Mishan E.:** Spór o wzrost gospodarczy PIW, Warszawa 1996.
28. Nie wolno szargać tragedii, Gość Niedzielny, KAI, nr 7, 2000.
29. Ocena efektywności ekonomicznej działań ekologicznych w województwie katowickim w latach 1994 – 1997, w tym realizowanych z udziałem środków funduszy ochrony środowiska i gospodarki wodnej, Praca zb. pod red. F. Piontka, etap I, II, III, Katowice 1998 – 1999 (maszynopis).
30. **Opaluch J.J.:** Rynkowe metody wyceny ekonomicznej (w:) *Ekonomiczna wycena środowiska przyrodniczego*. Praca zb. pod red. G. Andersona i J. Śleszyńskiego, Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1996.
31. **Perroux F.:** *Economie du XX-ieme siecle*, Paris 1970.
32. **Paweł VI:** *Encyklika Populorum progressio*, Paris 1968.
33. **Piontek F., Piontek B., Piontek W.:** *Ekorozwój i narzędzia jego realizacji*, Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1997.
34. **Piontek F.:** *Metodyka oceny efektywności wydatkowania ekologicznych funduszy celowych* (w:) *Rocznik ochrony środowiska*, Tom 1, Rok 1999, Koszalin 1999.
35. **Piontek B.:** *Jakość życia i sposoby jej mierzenia w strategii wzrostu gospodarczego i w zrównoważonym rozwoju*, (w:) *Problemy Ekologii* 1999 nr 6.
36. **Piontek F.:** *Środowisko przyrodnicze a strategia gospodarowania* (w:) *Problemy Ekologii*, 1999, nr 2.
37. **Piontek F.:** *Górnictwo węgla kamiennego a kategoria efektywności i programowanie zrównoważonego rozwoju* (w:), *Szkoła Ekonomiki i zarządzania w Górnictwie '99*, AGH, Komitet Górnictwa PAN, Kraków 1999.
38. **Piontek F. i in.:** *Efektywność ekologiczna wydatkowania ekologicznych funduszy celowych posiadających osobowość prawną* (w druku).
39. **Piontek F.:** *Mechanizmy ekonomiczne stosowane w ochronie środowiska a kategoria efektywności* (w:) *problemy ekologii* 1999, nr 6.
40. **Piontek W.:** *Rachunek sozoekonomiczny wydatkowania środków funduszy ekologicznych*. Praca doktorska, AE Wrocław, Katowice – Białystok – Jelenia Góra 2000.

41. **Piontek F.:** Sozoeconomiczny rachunek opłacalności górnictwa węgla kamiennego w warunkach gospodarki rynkowej i samorządności terytorialnej, Ossolineum, Wrocław 1994.
42. **Piontek F., Piontek B.:** Wzrost gospodarczy a zrównoważony rozwój – środowisko, mierniki efektywności, współzależności i strategie wdrażania (w:) Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska. IV Ogólnopolska Konferencja Naukowa, Politechnika Koszalińska, Komitet Górniczy PAN, Koszalin – Ustronie Morskie 1999.
43. **Piontek F., Piontek B.:** Zrównoważony rozwój – mierniki jego mierzenia – proekologiczne ukierunkowanie sprawozdawczości, AE Katowice, 1999 (maszynopis).
44. **Piontek F.:** Integracja Polski z Unią Europejską a wdrażanie konstytucyjnej zasady zrównoważonego rozwoju (w:) Integracja Polski z Unią Europejską w dziedzinie ochrony środowiska. Pod red. M. Burchard – Dziubińskiej, Wyd. Biblioteka, Łódź 2000.
45. II Polityka ekologiczna Państwa (Projekt), Ministerstwo Środowiska, Warszawa, czerwiec 2000.
46. **Poskrobko B.:** Ekorozwój – wyzwanie cywilizacyjne, 1999 (maszynopis).
47. Program działań na rzecz Europy Środkowej i Wschodniej. Skrócona wersja dokumentu przyjętego na konferencji ministerialnej w Lucernie, Szwajcaria 28-30 kwietnia 1993.
48. **Radecki W.:** Konstytucyjne podstawy ochrony środowiska (w:) Problemy Ekologii 1997, nr 6.
49. Rachunek społeczno-ekonomiczny racjonalności funkcjonowania ZWCh „Chemitex – Celwiskoza w kotlinie Jeleniogórskiej. Praca zb. pod red. A. Ginsberta – Geberta i T. Borysa. UM w Jeleniej Górze i TNOiK we Wrocławiu, Jelenia Góra 1986.
50. Strategia finansów publicznych i rozwoju gospodarczego 2000 – 2010. Rada Ministrów – Ministerstwo Finansów, czerwiec 1998.
51. Strategia działania Narodowego Funduszu ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, Warszawa, wrzesień 1999
52. **Sulmicki P.:** Planowanie i zarządzanie gospodarcze, PWE, Warszawa 1973.
53. **Thurow L.C.:** The Future of capitalism, Yale 1996.
54. Układ przemysłowy 450 kV prądu stałego Szwecja – Polska a środowisko, Materiały informacyjne Edycja II, Warszawa, październik 1997.
55. Unia Europejska a ochrona środowiska. Wybrane fakty i przemyslenia. Instytut na Rzecz Ekorozwoju, Warszawa, sierpień 1998.
56. **Von Weizsäcker E.U., Lovins A.B., Lovins L.H.:** Mnożnik Cztery. Podwójny dobrobyt – dwukrotnie mniejsze zużycie zasobów naturalnych. Nowy raport dla Klubu Rzymskiego. Przełożył Andrzej Lis. Red. Naukowa K. Żmijewski, Toruń 1999.
57. **Woś A.:** Ekonomia odnawialnych zasobów naturalnych, SGH, Warszawa 1993.
58. **Winpenny J.T.:** Wartość środowiska. metody wyceny ekonomicznej, PWE, Warszawa 1995.
59. **Zakrzewski M.:** Metoda oceny wpływu zamierzonej inwestycji na środowisko, Człowiek i Środowisko, t. I, nr 3, Warszawa 1977.

## **Significance of Economical and Legal Instruments and Organisational Solutions for Initiation of Balanced Development**

### **Abstract**

It is proved in this paper, that used in practice economical and legal instruments and organisational solutions are barriers, which limit and prevent from initiating balanced and permanent development, are used in practice economical and legal instruments and organisational solutions. The way of application and usage of those instruments and solutions was also worked out in specific globalisation processes (ages from XVIII to XX), but it had solely economical sector character, with domination of colonial dependencies. This is why mentioned instruments and solutions – used in practice – prevent and even preclude initiation of balanced and permanent development. Further using of those instruments requires deep axiological verification and their opening on such axioms, which lay in the basis of balanced and permanent development. Idea of balanced and permanent development, categories of efficiency, sozoeconomical calculation, selected organisational solutions (including WTO), property character and selected legal solutions are analysed.

It was not possible to analyse and evaluate all the instruments – economical and legal as well as organisational solutions, and also the way of their usage – from the point of view of creating or limiting possibilities of balanced and permanent development initiation in this paper. So the Author restricted this paper showing only: dispute about definition of balanced and permanent development, the way of efficiency and economic calculation categories usage, consequences of selected legal and organisational solutions have on balanced and permanent development initiation.

On the basis of the conducted considerations, following reasons, which limit possibilities – and maybe even preclude – initiation of the balanced and permanent development:

- this idea (and conception) have not been unambiguously defined yet,
- it has no own addressee,
- instruments preventing from its initiation not only are not used in practice but on the contrary, instruments which prevent from initiation of the balanced and permanent development are dominating,
- coception of balanced and permanent development has a mighty competition in the form of globalisation with strict economical character.

# Początek wrzenia w przepływie proekologicznych czynników chłodniczych

*Tadeusz Bohdal*  
*Politechnika Koszalińska*

*Recenzent: Marian Rubik*  
*Politechnika Warszawska*

## 1. Wstęp

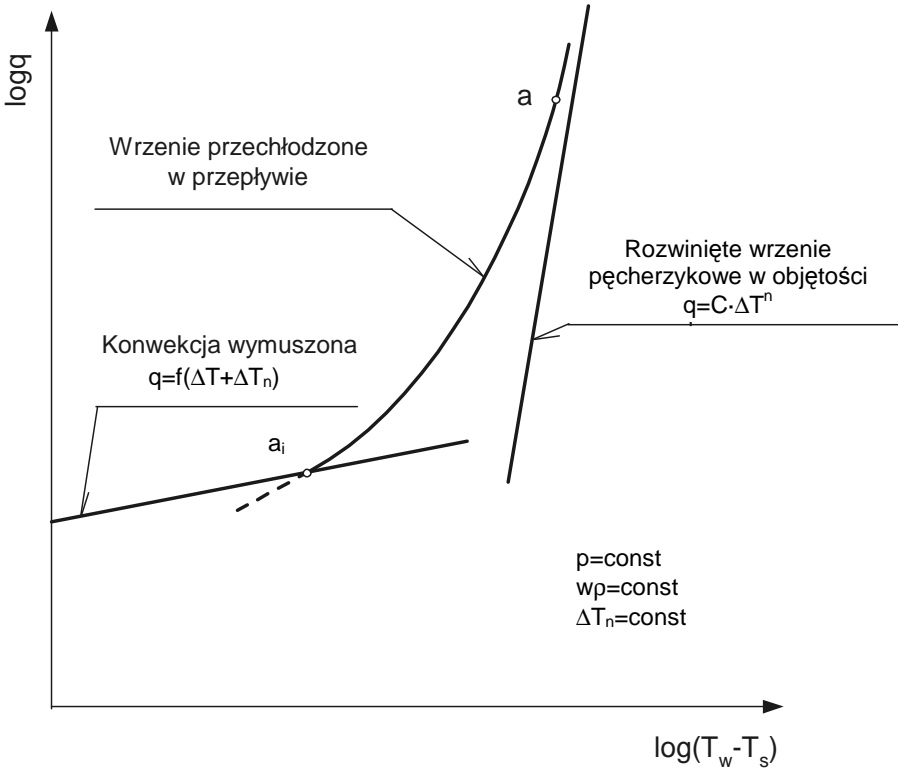
Wrzenie w przepływie rozpoczyna się (podobnie jak wrzenie w objętości) w chwili, gdy przegrzanie w cieczy w pobliżu ścianki osiągnie wymaganą wartość. Do tego momentu wymiana ciepła pomiędzy ścianką a substancją jednofazową (cieczą) odbywa się na drodze konwekcji wymuszonej w określonych warunkach. Zazwyczaj przepływ jednofazowy ma charakter turbulentny i może być opisany empiryczną korelacją Dittusa – Boeltera o postaci [8]:

$$Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4} . \quad (1)$$

Pomijając wpływ temperatury na zmianę fizycznych właściwości cieczy można przyjąć, że w warunkach konwekcji wymuszonej współczynnik przejmowania ciepła  $\alpha$  od powierzchni wewnętrznej kanału jest funkcją gęstości strumienia masy ( $w\rho$ ), czyli:

$$Nu \approx Re^{0,8} . \quad (2)$$

Przy dostatecznie dużym przegrzaniu cieczy przy ściance kanału, pomimo niższej temperatury płynu  $T_F$  w rdzeniu przepływu od temperatury nasycenia  $T_s$ , występuje w kanale wrzenie zwane *wrzeniem przechłodzonym*. Według wielu badaczy [6,8,9,10] w obszarze wrzenia przechłodzonego ma miejsce superpozycja wymiany ciepła podczas jednofazowej konwekcji wymuszonej i wymiany ciepła z wrzeniem pęcherzykowym, co obrazowo przedstawiono na rys. 1.



**Rys. 1.** Interpretacja wrzenia przechłodzonego w przepływie w układzie współrzędnych  $\log q - \log(T_w - T_s)$

**Fig. 1.** Interpretation of boiling over-cooled in flow in  $\log q - \log(T_w - T_s)$  co-ordinate system

Na rys. 1 przedstawiono krzywą przechłodzonego wrzenia cieczy w układzie współrzędnych  $\log q - \log(T_w - T_s)$  jak również linie opisujące proces wymiany ciepła podczas konwekcji wymuszonej w kanale i wrzenia pęcherzykowego w objętości. W punkcie  $a_i$  zachodzi zjawisko początku wrzenia pęcherzykowego w kanale (punkt  $a_i$  oznaczono symbolem PPWP). Pokazany na rys. 1 stan  $a$  charakteryzuje przejście wrzenia przechłodzonego w rozwinięte wrzenie pęcherzykowe. Położenie stanów  $a$  i  $a_i$  w czasie i przestrzeni zależy nie tylko od rodzaju czynnika, ale również od warunków w jakich zachodzi ten proces. Podczas konwekcji wymuszonej i wrzenia przechłodzonego różnica pomiędzy temperaturą ścianki i temperaturą płynu jest równa sumie różnic temperatur  $\Delta T$  i  $\Delta T_n$ , gdzie:

$$\begin{aligned}\Delta T &= T_w - T_s, \\ \Delta T_n &= T_s - T_F.\end{aligned}\quad (3)$$

## 2. Kryteria określania początku wrzenia pęcherzykowego w przepływie

Problem opisu warunków, w jakich pojawia się zjawisko początku wrzenia pęcherzykowego (*PPWP*) rozpatrywany był przez niektórych badaczy.

J. Madejski [8] opierając się na kryterium aktywizacji zarodków pary podał sposób określania punktu (*PPWP*) na drodze teoretycznej w postaci zależności:

$$\frac{\alpha_k}{\alpha_b} + \frac{\alpha_k \cdot \Delta T_n}{q} = 4 \cdot St \cdot \frac{\bar{q}}{q} \cdot \frac{z_i}{d_e} + \frac{\left(\frac{z_i}{d_e}\right)^{0,7}}{0,7 + \left(\frac{z_i}{d_e}\right)^{0,7}}, \quad (4)$$

gdzie:

$\alpha_k$  – współczynnik przejmowania ciepła w procesie konwekcji wymuszonej w kanale,

$$St = \frac{\alpha_k}{c_p \cdot w \rho} - \text{liczba Stanton}, \quad (5)$$

$$\bar{q} = \frac{1}{z} \int_0^{z_i} q(z) dz - \text{średnia gęstość strumienia ciepła} \quad (6)$$

w kanale o długości  $z$ ,

$z_i$  – współrzędna osiowa,

$d_e$  – średnica hydrauliczna.

W pracy Ünala [11] proponuje się wykorzystanie zasady superpozycji wymiany ciepła w określaniu (*PPWP*). Po przeprowadzeniu analizy teoretycznej i uwzględniając wyniki badań własnych oraz innych autorów stwierdził on, że w punkcie (*PPWP*) wielkość  $C$  określona wzorem

$$\frac{\alpha_i \cdot \Delta T_n}{q_i} = C, \quad (7)$$

jest stałą zależną jedynie od rodzaju i prędkości przepływu czynnika  $w$ .

Przykładowo: woda  $C = 0,24$  dla  $w \geq 0,45$  m/s,

$C = 0,11$  dla  $w < 0,45$  m/s,

R22  $C = 0,18$  dla  $w \geq 0,45$  m/s,

$C = 0,11$  dla  $w < 0,45$  m/s.



Z podanych przez autora [11] zależności wynika, że dla danego czynnika można określić wielkość  $C$  w zależności od zakresu prędkości przepływu. Fakt ten tłumaczy się występowaniem różnych mechanizmów procesu wymiany ciepła w zjawisku początku wrzenia pęcherzykowego. Gdy prędkości przepływu są małe, poniżej 0,45 m/s, to konwekcja wymuszona nie ma większego wpływu na tworzenie pęcherzyków parowych i ich odrywanie od wewnętrznej ścianki kanału. Zaleca się, aby wielkość współczynnika  $\alpha_i$  we wzorze (7) obliczać według korelacji Dittusa-Boeltera (1). Dokładność metody Ūnala wynosi  $\pm 30\%$ .

W pracy Kowalskiego [7] zaproponowano empiryczną metodę określania (PPWP) opartą o wyniki badań własnych i innych autorów sprawdzoną w przypadku wody, R11 i R21. Podano zależność kryterialną, która obowiązuje przy prędkości  $w \geq 0,4$  m/s

$$Ku = \frac{c_p \cdot \Delta T_n}{r} = 1,9 \cdot \left( \frac{q}{w\rho \cdot r} \right)^{0,7} \cdot Pr^{0,7} \cdot Re^{0,16} \quad (8)$$

i sprawdzonym doświadczalnie zakresie liczb bezwymiarowych:

$$\begin{aligned} 0,025 \cdot 10^{-3} < \frac{q}{w\rho \cdot r} < 2,27 \cdot 10^{-3}, \\ 0,84 < Pr < 3,5, \\ 30 \cdot 10^3 < Re < 505 \cdot 10^3. \end{aligned} \quad (9)$$

Gdy prędkość przepływu  $w < 0,4$  m/s to obowiązuje zależność:

$$Ku = \frac{c_p \cdot \Delta T_n}{r} = 0,0135 \cdot \left( \frac{q}{\mu' \cdot r} \cdot \sqrt{\frac{\sigma}{g \cdot (\rho' - \rho'')}} \right)^{0,7} \cdot Pr^{1,55} \quad (10)$$

przy czym zakres stosowalności wynosi:

$$\begin{aligned} 0,261 < \frac{q}{\mu' \cdot r} \cdot \sqrt{\frac{\sigma}{g \cdot (\rho' - \rho'')}} < 5,81, \\ 0,84 < Pr < 5,5. \end{aligned} \quad (11)$$

W pracy Mikielwicz [9] proponuje się, że strefa przechłodzonego wrzenia cieczy rozpoczyna się w przekroju kanału, w którym współczynnik

przejmowania ciepła przy wrzeniu przechłodzonym jest równy współczynnikowi przejmowania ciepła przy konwekcji wymuszonej. Z korelacji empirycznej dotyczącej wrzenia przechłodzonego [9] uzyskuje się zależność uogólnioną na niedogrzanie cieczy  $\Delta T_n$  w przekroju kanału od którego rozpoczyna się strefa wrzenia przechłodzonego:

$$\frac{c_p' \cdot \rho' \cdot \Delta T_n}{r \cdot \rho''} = 2780 \cdot \left( \frac{q}{w' \cdot \rho'' \cdot r} \right)^{1,165} \quad (12)$$

W pracy [6] podano zależność do określenia procesu niedogrzanania cieczy  $\Delta T_n$  przy wrzeniu cieczy, przy którym zastępuje początek wrzenia przechłodzonego (PPWP) w postaci:

$$\Delta T_n = 0,376 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{q^{1,1} \cdot d^{0,2}}{(w\rho)^{0,8}} \quad (13)$$

Podobną zależność podaje także autor pracy [10]. Jak w wyniku z zależności (12) i (13) wykładniki potęg przy gęstości strumienia ciepła  $q$ , są zbliżone. Występująca w równaniu (12) zależność stopnia niedogrzanania  $\Delta T_n$  od średnicy kanału  $d$  i gęstości strumienia masy ( $w\rho$ ) wynika prawdopodobnie z tego, że przy tego typu pomiarach bada się zależność współczynnika przejmowania ciepła  $\alpha$  od gęstości strumienia ciepła  $q$ , którą następnie porównuje się z zależnością analogiczną opisującą wymuszony ruch konwekcyjny cieczy. Stąd wynikają wielkości  $d^{0,2}$  i  $1/(w\rho)^{0,8}$  uwidocznione w korelacji (13).

Przedstawione powyżej wybrane próby różnych autorów opisanego początku wrzenia pęcherzykowego w kanale (PPWP) dotyczą w większości przypadków stabilnego prowadzenia procesu. Linia  $a_i - a$  pokazana na rys. 1 dotyczy stabilnej równowagi układu a realizowane procesy wrzenia przebiegające według niej nazwano ogólnie wrzeniem przechłodzonym.

Wiadomo jednak, że zjawisku początku wrzenia pęcherzykowego towarzyszą, w niektórych zakresach (i dla niektórych czynników) zjawiska o charakterze niestabilnym. Rozpatrując łącznie oba zjawiska i ich wzajemny wpływ uzyskuje się nieco inny obraz i inne muszą być metody jego opisu. Jeżeli procesowi towarzyszy zjawisko zerowego kryzysu wrzenia a więc termicznego opóźnienia rozpoczęcia wrzenia pęcherzykowego, wówczas PPWP oznacza stan, w którym przy zwiększaniu niedogrzanania cieczy do temperatury nasycenia  $\Delta T_n$  wrzenie przechłodzone ulega zakończeniu, co wykazały uprzednie badania eksperymentalne autora niniejszej pracy. W przypadku wystąpienia zerowego kryzysu wrzenia otrzymywane są stany układu o parametrach na prawo od linii  $a_i -$

a przedstawionej na rys. 1. Są to stany układu o równowadze metastabilnej. W tych przypadkach położenie punktu opisującego początek przechłodzonego wrzenia pęcherzykowego (PPWP) będzie zależało od tego jak daleko, zmieniając parametry występujące w prezentowanych powyżej zależnościach, „udało się opóźnić” rozpoczęcie procesu wrzenia (na przykład zmniejszając niedogrzaenie cieczy  $\Delta T_n$ , zwiększając gęstość strumienia ciepła  $q$ , zmniejszając gęstość strumienia masy ( $w\rho$ ) lub ciśnienie  $p$ ).

Przedstawione w rozdziale 3 wyniki badań eksperymentalnych autora opisują wpływ zerowego kryzysu wrzenia na położenia początku wrzenia pęcherzykowego w przepływie i wynikające stąd skutki.

### 3. Własne badania eksperymentalne

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych autora dotyczące początku wrzenia pęcherzykowego (PPWP) w przepływie w kanale rurowym przykładowo dla czynnika chłodniczego R123. Badania przeprowadzono na stanowisku pomiarowym opisanym szczegółowo w pracach [3,4,5].

Celem badań było określenie termodynamicznego parametrów stanu czynnika, w którym powstają pierwsze pęcherzyki parowe (stan  $a_i$  na rys. 1).

Pomiary prowadzono utrzymując na stałym zadanym poziomie parametry czynnika chłodniczego na dopływie do kanału pomiarowego. Wartości parametrów dobierano tak, aby w odcinku obserwacyjnym umieszczonym na wypływie czynnika z kanału pomiarowego przepływała ciecz z minimalną ilością pęcherzyków parowych. Proces wrzenia rozpoczął się przy końcu kanału pomiarowego. Wartości temperatury ścianki  $T_w$  rejestrowano za pomocą zestawu termopar w przekroju poprzecznym kanału oddalonym o 0,1 m od przekroju wypływu czynnika z odcinka pomiarowego. Temperaturę czynnika  $T_F$  określano na podstawie pomiarów temperatury płynu na dopływie i wypływie z kanału pomiarowego. Temperaturę nasycenia  $T_s$  wyznaczano na podstawie wyników pomiaru ciśnienia na dopływie i wypływie z odcinka badawczego. Badania przeprowadzono dla dwóch przypadków, a mianowicie zwiększając oraz zmniejszając quasistatycznie gęstość strumienia ciepła  $q$  doprowadzanego do ścianki. Ten sposób postępowania uwzględnia możliwość występowania zerowego kryzysu wrzenia.

W tabeli 1 podano wyniki pomiarów początku wrzenia pęcherzykowego (PPWP) uzyskane na drodze wzrostu gęstości strumienia  $q$ , zaś w tabeli 2 przy obniżaniu wielkości  $q$ . Na rys. 2 przedstawiono wynik obserwacji początku wrzenia pęcherzykowego czynnika R123 na pionowej rurze w szczelinie pierścieniowej.

**Tabela 1.** Wyniki badań początku wrzenia pęcherzykowego (PPWP) w kanale poziomym przy quasistatycznym wzroście gęstości strumienia ciepła  $q$   
**Table 1.** Research results on bubble boiling start in the horizontal channel by quasistatic increase of heat stream density  $q$

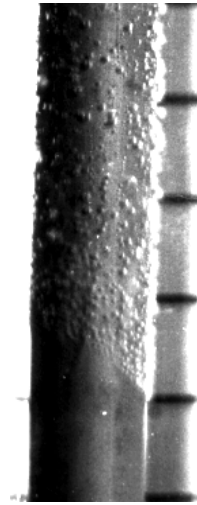
p	T <sub>F1</sub>	T <sub>F2</sub>	T <sub>w</sub>	T <sub>s</sub>	q	(wρ)	α <sub>EXP</sub>	B1
[10 <sup>5</sup> Pa]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[W/m <sup>2</sup> ]	[kg/m <sup>2</sup> s]	[W/m <sup>2</sup> K]	
4,191	63,14	70,75	87,33	74,01	14372	475	866,82	5,26
4,015	61,26	68,54	85,03	72,02	14237	472	863,37	4,76
3,891	60,51	66,78	90,21	70,70	12359	400	527,48	6,25
3,691	60,25	65,61	82,08	68,50	11412	419	692,89	5,88
3,591	57,13	64,25	79,08	67,41	10452	411	704,78	4,76
3,291	56,54	61,24	73,46	64,13	7839	369	641,48	4,34
3,191	55,75	60,15	71,63	63,05	6696	364	583,27	4,00
3,091	55,25	59,56	69,25	61,96	5716	363	589,88	4,16
2,991	54,75	58,75	67,98	60,87	5389	352	583,85	4,54
2,891	54,21	57,51	65,04	59,77	7510	897	997,34	3,33
2,691	48,25	52,53	70,58	57,54	15678	931	868,58	3,70
2,692	48,02	52,11	71,14	57,55	15552	951	817,23	3,57
2,591	47,03	51,25	68,71	56,39	17331	963	992,61	3,44
2,68	48,12	52,32	69,12	57,45	16454	948	979,40	3,33
2,491	46,25	50,09	66,13	55,21	15228	972	949,37	3,22
2,391	45,75	49,25	65,08	53,99	14392	974	909,16	3,44
2,489	46,19	50,92	66,10	55,11	15205	970	1001,65	3,70
2,588	46,99	51,97	67,59	56,37	18015	987	1153,33	3,57
2,291	45,08	48,14	64,71	52,73	13718	981	827,88	3,70
2,191	44,25	47,75	62,58	51,42	11758	985	792,85	4,16
2,091	43,75	47,04	61,01	50,04	11432	967	818,91	4,76
1,991	41,75	45,75	56,08	48,58	10962	983	1061,18	3,70
1,891	39,75	42,51	57,22	47,04	12472	955	847,85	3,33
1,791	39,25	42,12	53,79	45,40	9472	965	811,65	3,57
1,691	37,25	40,52	48,71	43,65	9042	895	1104,03	2,61
1,591	36,51	39,53	47,33	41,78	8879	893	1138,33	3,57
1,491	35,75	37,48	45,71	39,76	5389	868	654,80	3,70

**Tabela 2.** Wyniki badań początku wrzenia pęcherzykowego (PPWP) w kanale poziomym przy quasistatycznym obniżaniu gęstości strumienia ciepła  $q$   
**Table 2.** Research results on bubble boiling start in the horizontal channel by quasistatic decrease of heat stream density  $q$

P	T <sub>F1</sub>	T <sub>F2</sub>	T <sub>w</sub>	T <sub>S</sub>	q	(wp)	$\alpha_{EXP}$	B2
[10 <sup>5</sup> Pa]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[W/m <sup>2</sup> ]	[kg/m <sup>2</sup> s]	[W/m <sup>2</sup> K]	
1,709	34,75	38,53	55,17	43,97	11759	739	705,54	3,03
1,809	36,25	40,51	57,04	45,70	12086	701	730,61	3,22
1,909	37,5	41,50	59,04	47,32	13229	714	754,14	3,03
2,009	38,25	42,50	60,29	48,85	13229	726	743,53	2,77
2,109	39,00	44,25	62,00	50,29	13719	614	772,89	2,94
2,409	44,75	48,75	64,17	54,22	14862	940	964,02	2,85
2,509	45,75	49,75	65,42	55,42	15352	948	979,91	2,78
2,609	47,02	51,25	67,42	56,60	15351	924	949,60	3,03
2,809	49,25	53,50	70,29	58,86	15352	868	914,26	3,13
2,909	50,25	54,75	71,42	59,97	15352	864	921,18	3,22
3,009	51,25	56,25	73,42	61,07	15679	818	913,32	3,57
3,109	52,25	57,25	74,29	62,15	15679	818	920,02	3,44
3,209	52,75	58,25	76,21	63,24	18292	808	1018,56	3,57
3,309	53,75	60,25	77,13	64,33	18292	781	1083,26	4,17
3,409	54,50	60,75	78,71	65,41	18455	753	1027,66	3,85
3,714	55,51	63,04	79,96	68,75	16332	494	963,05	2,94
1,32	31,25	33,02	41,46	35,95	5879	799	695,11	2,85
1,82	35,51	40,25	57,21	45,89	12086	856	712,66	3,03
2,12	38,04	43,50	63,50	50,44	18945	744	947,25	2,85
2,72	42,25	52,02	72,38	57,87	19598	407	961,88	3,44
3,32	55,25	59,75	73,25	64,45	9146	521	677,47	2,85
3,92	59,25	66,25	82,13	71,02	11106	416	699,57	3,33
4,12	60,75	69,25	85,92	73,22	12739	352	764,33	4,16
4,32	61,75	71,03	87,83	75,38	13229	366	785,87	3,84
4,72	62,25	75,25	91,83	79,43	19272	354	1163,77	4,00
1,41	33,03	35,10	43,92	38,11	6533	910	732,64	2,85
1,51	34,00	36,50	49,00	40,24	8493	757	679,41	3,33
2,11	40,75	45,75	61,17	50,36	11759	553	762,74	3,33

**Rys. 2.** Punkt początku wrzenia pęcherzykowego (*PPWP*) w szczelinie pierścieniowej; czynnik R123,  $(w\rho) = 374 \text{ kg/m}^2\text{s}$ ,  $q=11,3 \text{ kW/m}^2$ ,  $p = 0,389 \text{ MPa}$ ,  $T_{F1} = 60,2^\circ\text{C}$

**Fig. 2.** Point of bubble boiling start (*PPWP*) in ring-shaped gap; medium R123,  $(w\rho) = 374 \text{ kg/m}^2\text{s}$ ,  $q=11,3 \text{ kW/m}^2$ ,  $p = 0,389 \text{ MPa}$ ,  $T_{F1} = 60,2^\circ\text{C}$



#### 4. Analiza wyników badań eksperymentalnych

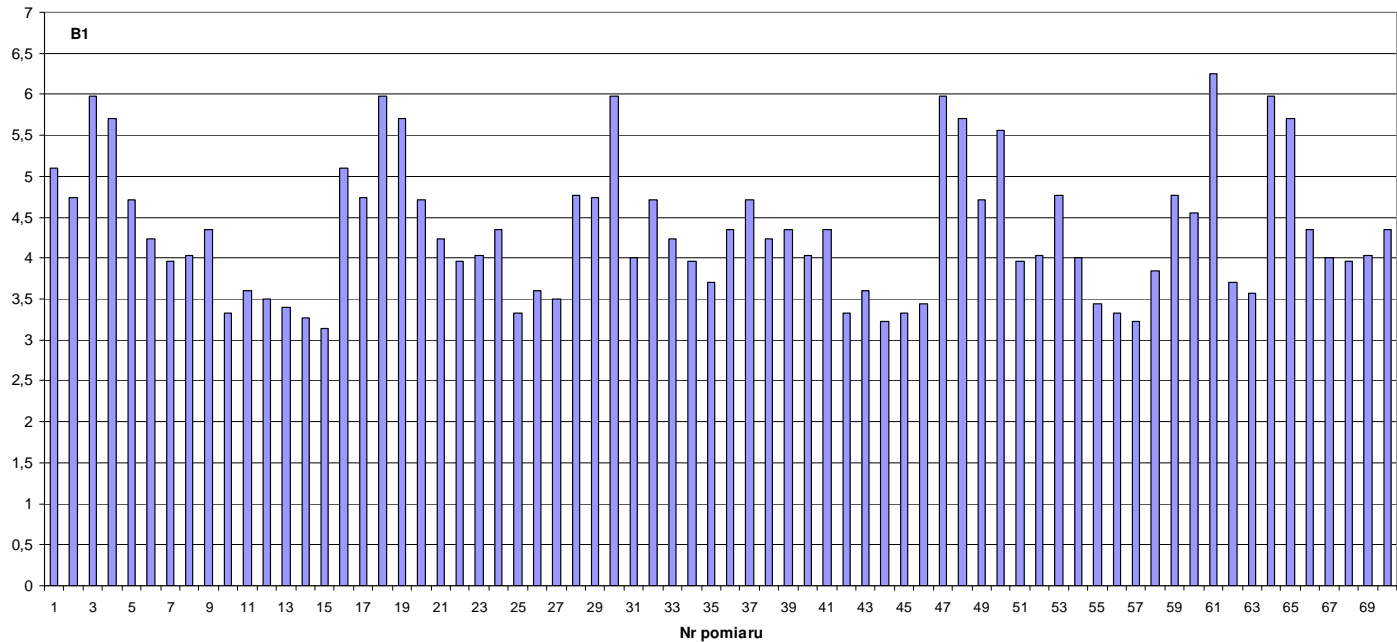
W analizie wyników badań założono, że wrzenie pęcherzykowe rozpoczyna się w kanale rurowym jako wrzenie powierzchniowe przechłodzone. Oznacza to, że temperatura  $T_F$  przepływającej w rdzeniu przepływu cieczy jest niższa od temperatury nasycenia  $T_s$ , której wartość wynika z aktualnego ciśnienia  $p$ . Istnieje zatem lokalne niedogrzanie cieczy do temperatury nasycenia wynoszące  $\Delta T_n$ . Wyniki badań własnych oraz innych autorów [5÷11] wykazały, że inicjacja procesu wrzenia powierzchniowego zależy od wielkości niedogrzanania cieczy  $\Delta T_n$  w rdzeniu przepływu i od przegrzania cieczy przy ścianie kanału  $\Delta T_w$  ( $\Delta T_w = T_w - T_F$ ).

Wprowadzono pojęcie bezwymiarowego współczynnika  $B$  zdefiniowanego związkiem:

$$B = \frac{\Delta T_w}{\Delta T_n} . \quad (14)$$

Wykonano obliczenia współczynnika bezwymiarowego  $B$  opisanego wzorem (14) oddzielnie dla wyników badań zamieszczonych w tabelicy 1 (oznaczono go symbolem  $B1$ ) oraz w tabelicy 2 (symbol  $B2$ ). Na rys. 3 i 4 przedstawiono graficzną interpretację wielkości współczynnika  $B1$  i  $B2$ .

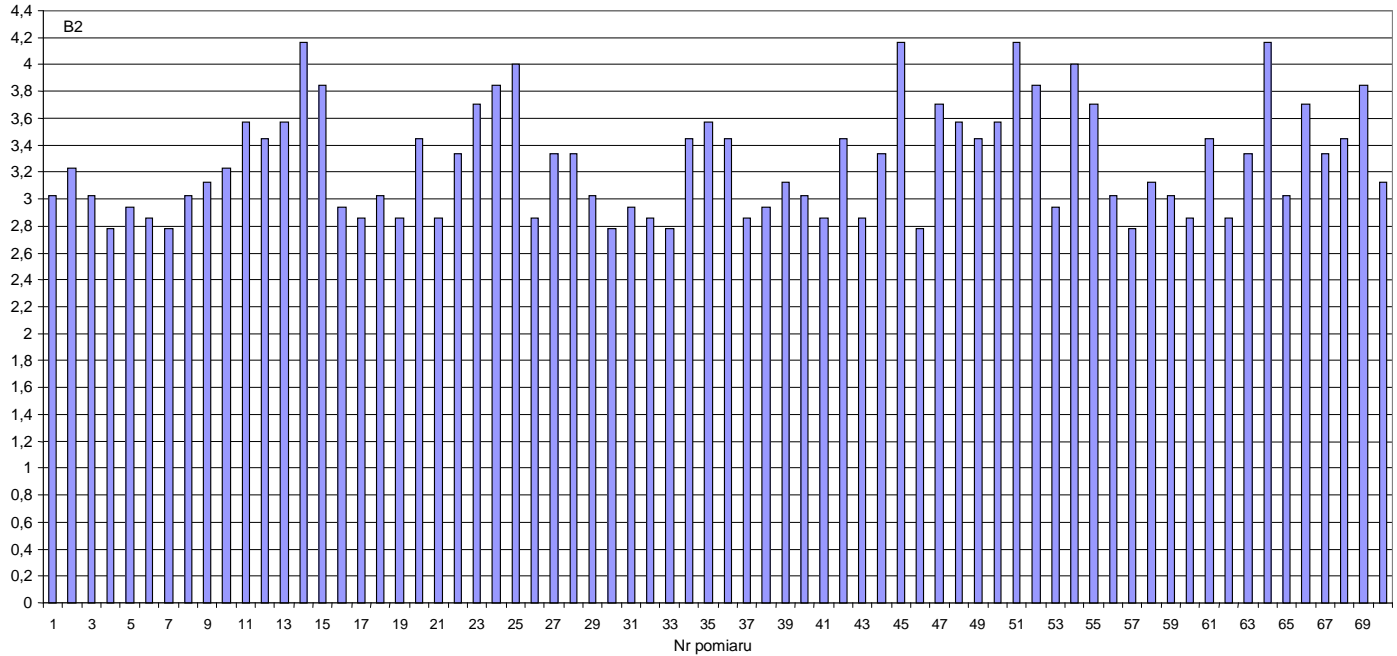




**Rys. 3.** Wyniki obliczeń współczynnika  $B1$  określonego wzorem (14)  
 (quasistatyczny wzrost gęstości strumienia ciepła – tabela 1)

**Fig. 3.** Results of  $B1$  coefficient calculations using equation (14)  
 (quasistatic increase of heat stream density – Table 1)





**Rys. 4.** Wyniki obliczeń współczynnika  $B2$  określonego wzorem (14)  
(quasistatyczne obniżenie gęstości strumienia ciepła - tabela 2)

**Fig. 4.** Results of  $B2$  coefficient calculations using equation (14)  
(quasistatic decrease of heat stream density – Table 2)



Uzyskane wyniki obliczeń wykazały przydatność kryterium (14) do wyznaczania początku wrzenia pęcherzykowego (*PPWP*) w kanale z tym, że uzyskano dwie różne wartości współczynnika *B*. Jeżeli qusistatycznie zwiększano gęstość strumienia ciepła *q* doprowadzanego do ścianki kanału wartość współczynnika *B1* oscylowała wokół  $4,2 \pm 30\%$ . Natomiast przy obniżaniu wielkości *q* wartość *B2* była niższa i wynosiła  $3,2 \pm 20\%$ . Można zatem wprowadzić nowe pojęcia górnej i dolnej wartości bezwymiarowego współczynnika *B* określonego równaniem (14). Istnienie górnej i dolnej wartości współczynnika *B* można wyjaśnić opóźnieniem termicznym generacji pęcherzyków parowych i wpływem zjawiska zerowego kryzysu wrzenia. Rozpoczęcie procesu wrzenia w kanale wymaga zatem spełnienia warunku dodatkowego przegrzania ścianki kanału inicjującego ten proces. Wpływem zerowego kryzysu wrzenia można tłumaczyć również większy rozrzut uzyskanych wartości *B1* ( $\pm 30\%$ ) ze względu na obszar równowagi metastabilnej układu. W tym przypadku położenie punktu (*PPWP*) zależy każdorazowo od tego jak daleko udało się przegrzać ciecz w laminarnej podwarstwie przyściennej przed rozpoczęciem procesu wrzenia. Przy obniżaniu gęstości strumienia ciepła *q* nie obserwuje się tego typu niestabilności a stąd wartość *B2* obarczona jest mniejszym rozrzutem ( $\pm 20\%$ ).

Zaproponowane przez autora kryterium początku wrzenia pęcherzykowego (*PPWP*) porównano ze wzorem Ünala (wzór 7).

Określając przegrzanie cieczy  $\Delta T_w$  ze wzoru Newtona dla przejmowania ciepła:

$$\Delta T_w = \frac{q_i}{\alpha_i}, \quad (15)$$

gdzie:

$q_i$  - lokalna gęstość strumienia ciepła na ściance kanału,

$\alpha_i$  - lokalny współczynnik przejmowania ciepła,

uzyskuje się postać bezwymiarowego współczynnika

$$B = \frac{q_i}{\alpha_i \cdot \Delta T_n} = \frac{1}{C}, \quad (16)$$

gdzie:

*C* - współczynnik Ünala (według wzoru 7) zależny od rodzaju czynnika.

Dla wyników badań eksperymentalnych czynnika chłodniczego R123 uzyskano dolną  $C_1$  i górną  $C_2$  wartość bezwymiarowego współczynnika *C*:

$$C1 = 0,24,$$

$$C2 = 0,31.$$

Przeprowadzone badania dotyczyły w zasadzie ruchu burzliwego, gdzie prędkości przepływu były wyższe od przyjętej przez Ünal wartości granicznej w  $\geq 0,45$  m/s. Dla tego zakresu Ünal zaleca przyjmować dla wody  $C = 0,24$  a dla R22  $C = 0,18$ . Uzyskana dla czynnika R123 *dolna* wartość  $C1 = 0,24$  jest zbliżona do zalecanych przez Ünal z tym, że wyznaczono ją dla przypadku początku wrzenia na drodze wzrostu przegrzania zarodków i ich aktywacji. W przypadku obniżania przegrzania jej wartość jest o około 30% wyższa.

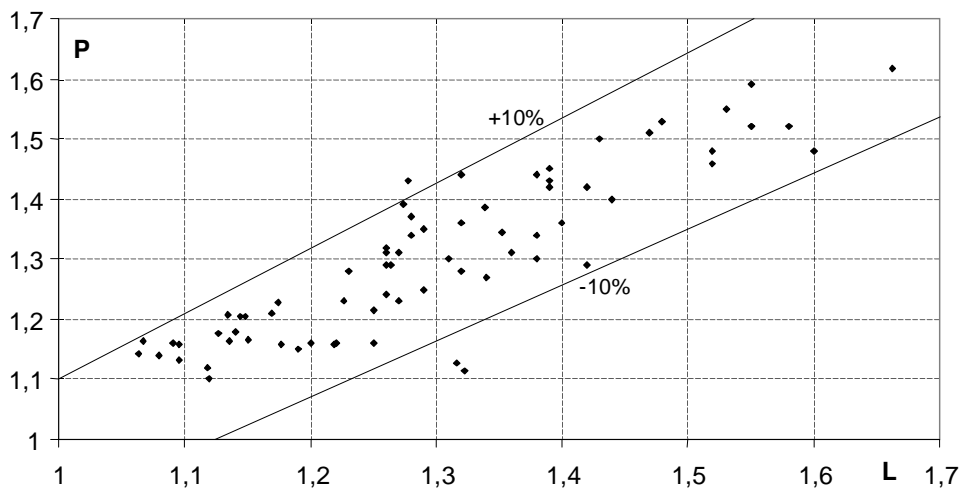
Dobrą zgodność z eksperymentem uzyskano wyniki obliczenia punktu (PPWP) dla początku wrzenia pęcherzykowego w kanale według korelacji zaproponowanej przez *J. Madejskiego* [8] (wzór 4). Wyniki obliczeń były zgodne z wynikami badań dla R123 w granicach  $\pm 10\%$  dla przypadku obniżania gęstości strumienia ciepła i zakończenia procesu wrzenia w kanale. Na rys. 5 przedstawiono porównanie obliczeń według wzoru (4) i wyników pomiarów uzyskanych przez autora dla początku wrzenia pęcherzykowego czynnika R123 w kanale poziomym. Na osi poziomej przedstawiono wartości lewej strony  $L$

$$L = \frac{\alpha_k}{\alpha_b} + \frac{\alpha_k \cdot \Delta t_n}{q} \quad (17)$$

a na osi pionowej strony prawej  $P$

$$P = 4 \cdot St \cdot \frac{q}{d_e} \cdot \frac{z_i}{d_e} + \frac{\left(\frac{z_i}{d_e}\right)^{0,7}}{0,7 + \left(\frac{z_i}{d_e}\right)^{0,7}} \quad (18)$$

równania (4). Korelację (4) można więc z powodzeniem wykorzystywać do określania początku wrzenia pęcherzykowego w tych przypadkach, gdy nie występuje zerowy kryzys wrzenia i nie ma znacznych opóźnień w aktywacji zarodków wrzenia. W przypadku wystąpienia zerowego kryzysu punkt (PPWP) przesuwają się w stronę wyższych wartości gęstości strumienia ciepła  $q$  i przydatność wzoru (4) jest znacznie mniejsza ze względu na występujące rozbieżności wynikające z braku równowagi stabilnej układu.



**Rys. 5.** Wyniki obliczeń według wzoru (4) dla parametrów i wyników badań punktu (PPWP) dla czynnika R123 (stan układu uzyskano drogą quasistatycznego obniżenia gęstości strumienia ciepła na ogrzewanej ściance)

**Fig. 5.** Results of calculations according to equation (4) for parameters and results of research on point of bubble boiling start for medium R123 (state of the system was achieved by quasistatic decrease of heat stream density on heated wall)

## 5. Podsumowanie

Uzyskane wyniki pomiarów potwierdzają występowanie histerezy wymiany ciepła związanej z powstawaniem pęcherzyków parowych i rozpoczęciem wrzenia pęcherzykowego w kanale [1]. Stan układu w zakresie występującej histerezy (i związana z tym praca maszyn i urządzeń chłodniczych) zależy od tego czy osiągnięto go drogą wzrostu czy spadku przegrzania zarodków pary [2]. W ogrzewanym kanale może występować konwekcja wymuszona lub wrzenie pęcherzykowe, co może mieć określone skutki podczas eksploatacji tych urządzeń. Proponowaną przez autora metodykę badań początku wrzenia pęcherzykowego w przepływie w kanale rurowym można z powodzeniem stosować do badań innych czynników chłodniczych. Metoda ta pozwala na określanie parametrów stanu czynnika w punkcie  $a_i$  (PPWP) na rysunku 1, przy czym jej podstawą są fizyczne zjawiska zachodzące podczas wrzenia.

## Literatura

1. **Bohdal T.:** Heat transfer and flow resistance in the zero boiling crisis. The Jubilee 10<sup>th</sup> International Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment Design and Automation, Praha 1990
2. **Bohdal T., Majka K.:** An investigation of bubble boiling process instabilities in channel flow. Recent Advances in Heat Transfer. B. Sunden and A. Žukauskas (Editors) 1992, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, pp.220-230
3. **Bohdal T.:** Bubble boiling of environment-friendly refrigerating media. Progress in Engineering Heat Transfer, Institute of Fluid-Flow Machinery Publishers, Proceedings of The 3<sup>rd</sup> Baltic Heat Transfer Conference, Gdańsk, Poland September 22-24, 1999, pp. 633 - 640
4. **Bohdal T., Rasmus A.:** Badanie wrzenia w przepływie proekologicznych czynników chłodniczych. Wydawnictwo: Środkowo-Pomorskiego Towarzystwa Naukowego Ochrony Środowiska: Rocznik Ochrona Środowiska. Tom 1, 1999, s. 123 – 136
5. **Bohdal T.:** Bubble boiling of environment-friendly refrigeration media. International Journal of Heat and Fluid Flow (2000), No 4, Volume 21, pp. 449 - 455
6. **Głuszczenko I. F., Majewskij E. M.:** Gidrawliczeskoje soprotiwlenije parogienierijuszczego kanała ochładzajemogo wodoj. Tiejpłofizyka i Tiejpłotiechnika, nr 17, 1970.
7. **Kowalski J.:** Określenie początku rozwiniętego wrzenia przechłodzonego w przepływie wymuszonym. Prace Instytutu Maszyn Przepływowych, zeszyt 74 (1977), s. 37-46
8. **Madejski J.:** Wymiana ciepła przy wrzeniu i przepływy dwufazowe. Cz.II, Ośrodek Informacji o Energii Jądrowej, W-wa, 1973
9. **Mikielewicz J.:** Wymiana ciepła i opory przepływu freonu 21 przy wrzeniu przechłodzonym w kanale generatora pary. Prace IMP, Gdańsk 1972, zeszyt 60, s.109-121
10. **Tarasowa N., W., Orłow W., M.:** Tiejpłootdzacza i gidrawliczeskoje soprotiwlenije pri powierchnostom kipienii wody w kolcewych kanałach. Wyd. Energia, Lenin-grad 1964
11. **Unal H.C.:** Prediction of nucleate pool boiling heat transfer coefficient for binary mixtures. Int. J. Heat Mass Transfer 1986, Vol.29, no4, s. 637

## Oznaczenia

- B - współczynnik
- C - współczynnik
- c - ciepło właściwe
- d - średnica
- g - przyspieszenie ziemskie
- Ku - liczba Kutateladzego
- Nu - liczba Nusselta
- p - ciśnienie

- Pr - liczba Prandtla
- q - gęstość strumienia ciepła
- Re - liczba Reynoldsa
- r - ciepło parowania
- St - liczba Stanton
- T - temperatura
- (wρ) - gęstość strumienia masy
- z - współrzędna osiowa
- $\alpha$  - współczynnik przejmowania ciepła
- $\mu$  - dynamiczny współczynnik lepkości
- $\rho$  - gęstość
- $\sigma$  - napięcie powierzchniowe

Indeksy dotyczą:

dolne:

- b - wrzenia w objętości
- e - średnicy ekwiwalentnej
- EXP - wartości eksperymentalnej
- F - płynu
- i - kolejnej wartości, lokalnej wartości
- k - konwekcji
- n - niedogrzenia
- p - stałego ciśnienia
- s - nasycenia
- w - ścianki
- 1 - parametrów na dopływie do kanału
- 2 - parametrów na wypływie z kanału

górne:

- prim - cieczy
- bis - pary

## **Boiling Start in Flow of Environment Friendly Refrigerating Media**

### **Abstract**

Boiling in the flow starts (like boiling in the volume) in the moment, when overheating of the liquid near the wall reaches sufficiently high value. Up to this moment exchange of heat between the wall and the one phase substance (liquid) is done on the way of forced convection under particular conditions. Usually one phase flow has a turbulent nature and may be described with empirical correlation of Dittus – Boelter.

Passing over the influence of the temperature on change of thermo-physical properties of the liquid under forced convection conditions, it is stated that coefficient of heat interception  $\alpha$  from the inner surface of the channel is the function of mass stream density ( $w\rho$ ).

When the liquid is overheated sufficiently enough by the wall of a channel, in spite of the lower temperature of the liquid  $T_F$  in the core of the flow than saturation temperature  $T_s$ , a kind of boiling appears in the channel – so called overcooled boiling. According to many researchers in the overcooled boiling area superposition of heat exchange during one phase forced convection and heat exchange with bubble boiling has a place.

This paper shows the results of the Author's experimental research on the point of the bubble boiling start during the flow in a pipe channel of for example refrigerating medium R123. Research was conducted on the measuring stand described in detail in other Author's works.

The aim of the research was to determine parameters of the medium's thermodynamical state, in which first steam bubbles arise (state  $a_i$  in the Fig. 1).

Obtained results of the research confirm occurrence of heat exchange hysteresis connected with steam bubbles arising and start of the bubble boiling in the channel. The state of the system in the range of occurring hysteresis (and the work of machines and cooling devices connected with this) depends on if it is reached on the way of increase or decrease of steam nucleuses overheating. In the heated channel forced convection or bubble boiling may occur and this might give rise to specific consequences for exploitators of those devices. Methodology of research on the start of the bubble boiling during the flow in the pipe channel proposed by the Author may be successfully used for other refrigerating media. This method allows determining, in the quantitative way, parameters of the medium's state in  $a_i$  point and it is justified by the physical basics of phenomena occurring during boiling.



## Badania laboratoryjne oczyszczania ścieków osadem czynnym z zastosowaniem zeolitu i PIX-u

*Anna M. Anielak, Krzysztof Piaskowski*  
*Politechnika Koszalińska*

*Recenzent: Jan Dojlido*

*Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej - Warszawa*

### 1. Wstęp

W wyniku zaostżenia wymagań stawianych ściekom odprowadzanym do odbiornika coraz częściej stosuje się oczyszczanie fizykochemiczne. Stanowi ono uzupełnienie oczyszczania mechanicznego i biologicznego. Fizykochemiczne oczyszczanie polega najczęściej na stosowaniu koagulacji lub sorpcji. Przy czym sorpcja może być prowadzona w warunkach statycznych i dynamicznych. Sorpcję dynamiczną, którą zazwyczaj jest ostatni węzeł układu technologicznego, stosuje się rzadko i w szczególnych przypadkach. Sorpcja statyczna polega na dozowaniu do ścieków adsorbentu w miejsce odczynników chemicznych (koagulantów). W zależności od miejsca dozowania reagentów rozróżnia się oczyszczanie fizykochemiczne:

- bezpośrednie – prowadzone w oczyszczalniach mechanicznych,
- wstępne – koagulant dozowany jest przed osadnikami wstępnymi w układzie oczyszczalni mechaniczno-biologicznej,
- symultaniczne – reagenty dozowane są bezpośrednio do komory osadu czynnego lub bezpośrednio przed nią,
- końcowe – reagenty dozowane są przed osadnikiem wtórnym,
- wielopunktowe – reagenty dozowane są przed oczyszczaniem mechanicznym i biologicznym.

Metodami fizykochemicznymi usuwane są zanieczyszczenia zawieszonowe i rozpuszczalne, na przykład ze ścieków komunalnych można usunąć 70÷95% fosforu. Ilość usuniętego fosforu zależy od jego stężenia i form występowania, a także od miejsca dozowania adsorbentu. Od dziesięciu lat (na Węgrzech od 1987 roku) w niektórych oczyszczalniach do oczyszczania ścieków

komunalnych stosowane są zeolity. Adsorbenty te pozytywnie wpływają na aktywność osadu czynnego, przyspieszają jego proces sedimentacji i odwadniania. Dotychczas brak jest jednak wytycznych dotyczących oczyszczania ścieków komunalnych z zastosowaniem zeolitów.

Dlatego celem pracy było określenie skuteczności oczyszczania modelowych ścieków metodą osadu czynnego w obecności zeolitu *Zeoforte* i PIX oraz zasadności prowadzenia dalszych badań.

## 2. Metoda prowadzenia badań

Badania prowadzono w 3-ch etapach:

- hodowla osadu czynnego i jego adaptacja do modelowych ścieków,
- adaptacja osadu czynnego do pracy w obecności PIX i zeolitu *Zeoforte*,
- ocena efektywności oczyszczania biologicznego z symultanicznym dozowaniem reagentów.

**Tabela 1.** Fyzykochemiczny skład syntetycznych ścieków modelowych oraz proporcje między C, N i P

**Table 1.** Physico-chemical composition of synthetic model sewage and proportions between C, N and P

Parametr	Jednostka	Wartość
pH	-	7,2
BZT <sub>5</sub>	mgO <sub>2</sub> /L	700
ChZT <sub>cr</sub>	mgO <sub>2</sub> /L	900
Azot ogólny Kjeldahla	mgN/L	138
Azot amonowy	mgN <sub>NH4</sub> /L	27,0
Fosfor ogólny	mgP/L	55,6
Fosforany rozpuszczalne	mgPO <sub>4</sub> /L	170
Zasadowość ogólna	mval/L	4,0
<b>Proporcje wymagane</b>		<b>Uzyskane</b>
ChZT/BZT <sub>5</sub>	≤ 2	1,3
BZT <sub>5</sub> /N <sub>og</sub>	≥ 3÷4	5,1
BZT <sub>5</sub> /P <sub>og</sub>	≥ 20÷25	13

Badania przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych. Komorę osadu czynnego symulowały leje Imhoffa o objętości 1 litra, w których napowietrzanie prowadzono aeratorami akwarystycznymi. Leje umieszczone były w komorze nastołowej KL VS-1. Oczyszczane ścieki stanowił modelowy roztwór przygotowany z wody wodociągowej (25%) i redestylowanej, peptonu (750 mg/L) oraz 4 mL/L buforu fosforanowego o pH 7,2 (8,5g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 21,8g K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 44,7g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 12H<sub>2</sub>O w 1 L wody destylowanej). Skład jakościowo-ilościowy

ścieków modelowych podano w tabl. 1. Ścieki charakteryzowały się nadmierną ilością fosforu ogólnego ( $BZT_5/P_{og}=13$ ).

W procesie fizykochemicznego oczyszczania ścieków dozowanymi reagentami były PIX i zeolit o nazwie handlowej *Zeoforte* (produkt firmy Zeotrade – Węgry). *Zeoforte* jest to produkt drobno przemieleny aktywowany siarczanem żelazowym, zawierający 55% klinoptylolitu [1]. Skład chemiczny zeolitu przedstawiono w tabeli 2. Jest to glinokrzemian o zawartości  $SiO_2=69,5\%$  i  $Al_2O_3=11,65\%$  z domieszką kationów potasu, wapnia, sodu, żelaza i magnezu.

**Tabela 2.** Skład chemiczny zeolitu *Zeoforte*  
**Table 2.** Chemical composition of *Zeoforte* zeolite

Składnik	Zawartość [%]
SiO <sub>2</sub>	69,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,65
K <sub>2</sub> O	4,44
Na <sub>2</sub> O	0,44
CaO	1,83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,06
MgO	0,55

Osad czynny adaptowano do modelowych ścieków w lejach Imhoffa w następujący sposób [2, 3]. Roztwór modelowy ścieków zaszczerpiono w ilości 200 mL/L osadem czynnym pochodzącym z miejskiej oczyszczalni ścieków „Jamno” miasta Koszalin. Każdego dnia z leja Imhoffa pobierano 200 cm<sup>3</sup> mieszaniny, następnie przerywano napowietrzanie i po 30 minutowym odstaniu odlewano znad osadu ścieki sklarowane. Pozostałość uzupełniano modelowymi ściekami do objętości  $V=1$  L i napowietrzano przez 23 h. Po tym czasie czynności powtarzano.

Po 29 dobach hodowli zróżnicowano warunki pracy osadu czynnego. W jednej komorze napowietrzania (w leju) ścieki stanowiły próbę odniesienia, natomiast do drugiej komory (leja) dodawano koagulant *PIX* i zeolit *Zeoforte*. Dozowane reagenty były przygotowane w postaci roztworu rzeczywistego i zawiesinowego. Badania prowadzono w ciemni - celem wyeliminowania wpływu energii słonecznej na wzrost mikroorganizmów osadu czynnego.

Aby ustalić efektywność działania dozowanych reagentów przeprowadzono następujące badania. Do kolb o pojemności 250 mL dozowano reagenty w ilościach od 0 do 20 mg/L i uzupełniano do 100 mL roztworem modelowych ścieków. Do tak przygotowanego podłoża dodawano 100 mL roztworu osadu czynnego uzyskując jego stężenie około 1 mg/L i objętość próby  $V=200$  mL. Roztwór osadu czynnego przygotowywano następująco. Po adaptacji osad przemywano i zagęszczano w wirówce sedymentacyjnej przy prędkości 2000

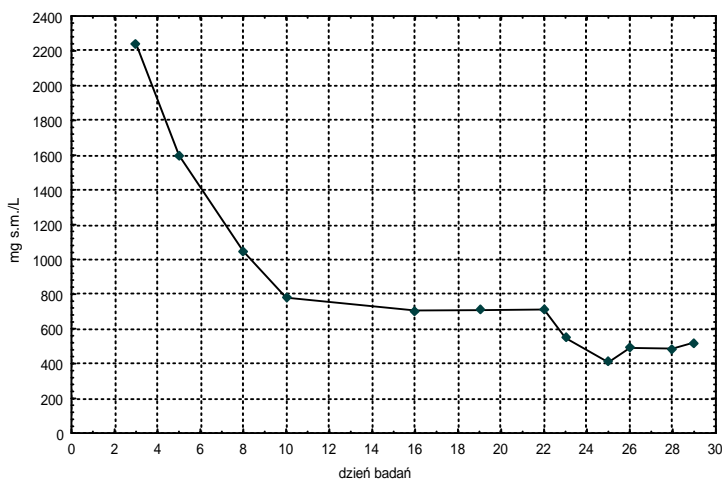
obr/min, i czasie wirowania równym jednej minucie. Zagęszczony osad rozcieńczano modelowymi ściekami.

Próby przygotowane w wymieniony sposób mieszano na wytrząsarce, z prędkością 150 obr/min. Czas trwania wytrząsania wynosił 24, 48 i 72 h. Następnie próbę sączone przez filtr membranowy o porowatości 0,22  $\mu\text{m}$ . Otrzymany filtrat poddawano fizyczno-chemicznej analizie.

### 3. Opis i analiza wyników badań

#### 3.1. Hodowla osadu i adaptacja do ścieków modelowych

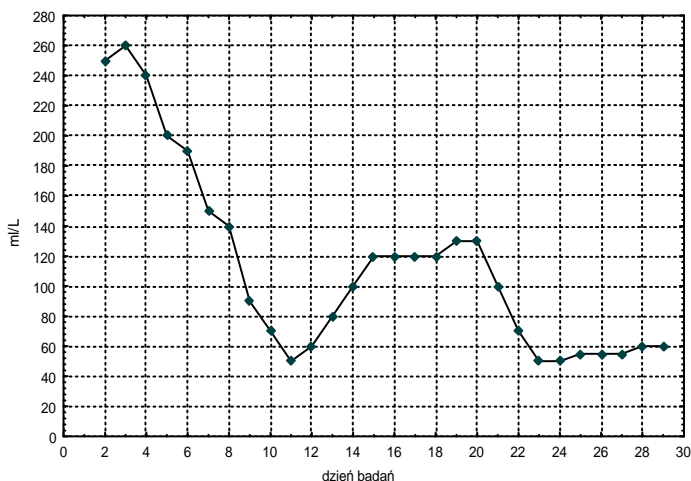
Osad czynny przygotowywany zgodnie z metodyką przedstawioną w punkcie 2 adaptowano do modelowych ścieków przez 29 dób. W czasie hodowli obserwowano w poszczególnych dniach zmianę ilości biomasy (rys. 1) i objętości wysedymetowanego po 30 minutach osadu czynnego (rys. 2).



**Rys. 1.** Zmienność ilości biomasy osadu czynnego w dniach hodowli

**Fig. 1.** Variability of activated sludge biomass amount in days of culture

Analiza wyników badań wskazuje, że do 11 doby hodowli ilość zawiesziny łatwo opadającej zmniejszyła się z około 250 mL/L do 50 mL/L w następnym dniu nastąpił przyrost objętości osadu, a ustabilizowaną objętość osadu czynnego przyjęto po 23 dobach hodowli. Wyniki przedstawione w tabeli 3 dowodzą, że był on łatwo opadający, o indeksie objętościowym równym 120 mL/g i suchej masie 500 mg s.m.o./L. Obciążenie komory napowietrzania w badaniach z ustabilizowanym osadem wynosiło 0,7 kg BZT<sub>5</sub>/m<sup>3</sup>. Wiek osadu wynosił 5 dób, a obciążenie osadu 1,4 kg BZT<sub>5</sub>/kg s.m.o. d - a więc parametry technologiczne były typowe dla procesu wysokoobciążonego.



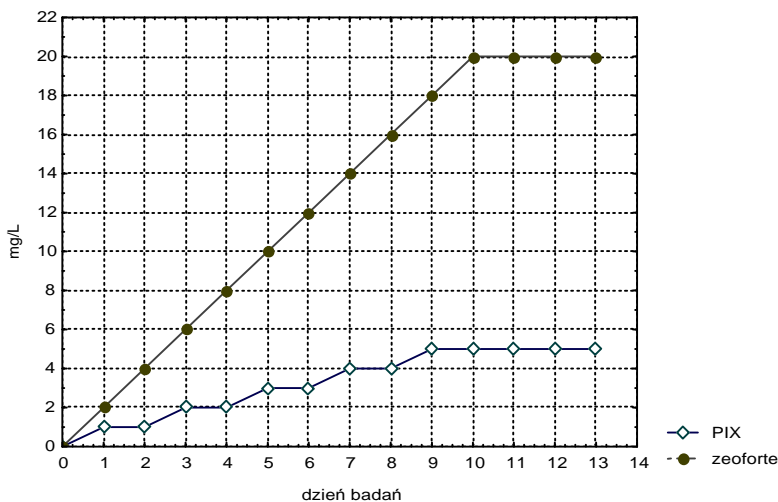
**Rys. 2** Ilość zawiesiny łatwo opadającej w poszczególnych dniach hodowli osadu czynnego  
**Fig. 2** Amount of easily settling suspension in individual days of activated sludge culture

Osad, którym szczepiono ścieki charakteryzował się znaczną ilością bakterii nitkowatych (duża objętość osadu w pierwszych dobach adaptacji). Bakterie te jednak przy intensywnym napowietrzaniu w dużym stopniu były eliminowane. Zmieniała się również barwa osadu z ciemno szarej na jasnożółtą, a także pH ścieków oczyszczonych z 7,0 do około 8,5. W osadzie pojawiły się orzęski osiadłe i wolnopływające, typowe dla osadu wysokoobciążonego.

### 3.2. Adaptacja osadu czynnego do pracy w obecności PIX i zeolitu

**Tabela 3.** Parametry technologiczne pracy ustabilizowanego osadu czynnego  
**Table 3.** Technological parameters of stabilised activated sludge working

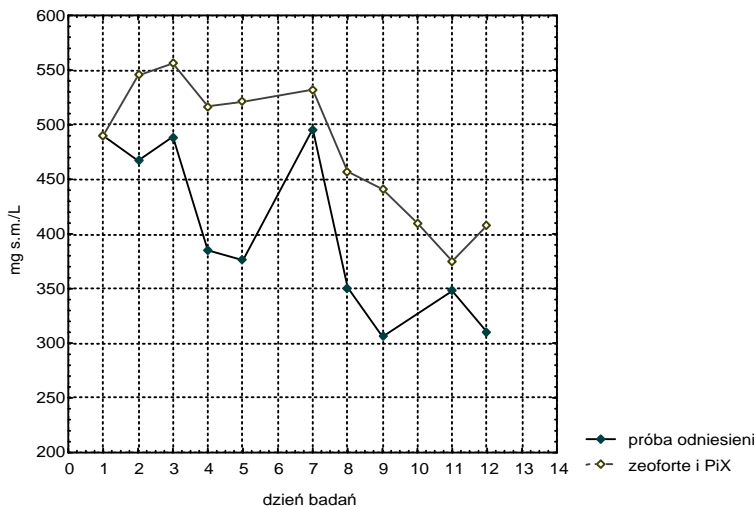
Parametr	Jednostka	Wartość
Temperatura procesu	°C	20÷2
Wiek osadu	d	5,0
Sucha masa osadu	mg sm/L	500
Zawiesina łatwo opadająca	mL/L	60
Indeks objętościowy	mL/g	120
Obciążenie komory	kg BZT <sub>5</sub> /m <sup>3</sup>	0,7
Obciążenie osadu	kg BZT <sub>5</sub> /kg sm d.	1,4
Czas zatrzymania ścieków w osadniku wtórnym	h	0,5
Czas zatrzymania ścieków w komorze napowietrzania	h/d	23
Tlen rozpuszczony	mgO <sub>2</sub> /L	5,9÷6,7



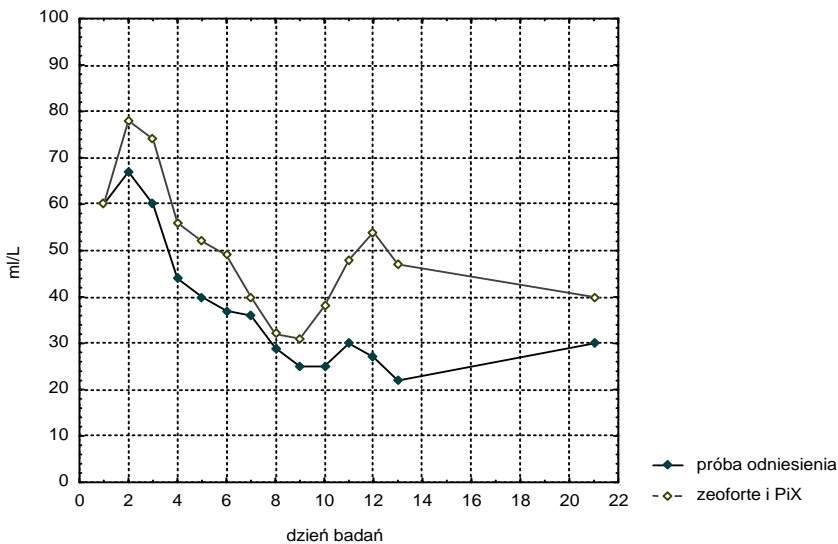
**Rys. 3.** Dozowanie reagentów do komór napowietrzania podczas adaptacji osadu czynnego  
**Fig. 3.** Reagents dosage to aeration chambers during activated sludge adaptation

W 29 dniu hodowli osadu rozpoczęto dozować do komory osadu czynnego PIX i zeolit. Ilości dozowanych reagentów (rys. 3) były zwiększane sukcesywnie z każdym dniem adaptacji osadu. W dziesiątym dniu stężenia reagentów ustabilizowały się na poziomie: Zeoforte 20 mg/L, PIX 5 mg/L. W trakcie adaptacji osadu warunki tlenowe były dobre, stężenie tlenu w komorach kształtowało się w granicach od 5,9 do 6,7 mgO<sub>2</sub>/L. Temperatura ścieków wynosiła 20÷22°C. Zasadowość ścieków oczyszczonych w obu próbach utrzymywała się na stałym poziomie (7,0 mval/L).

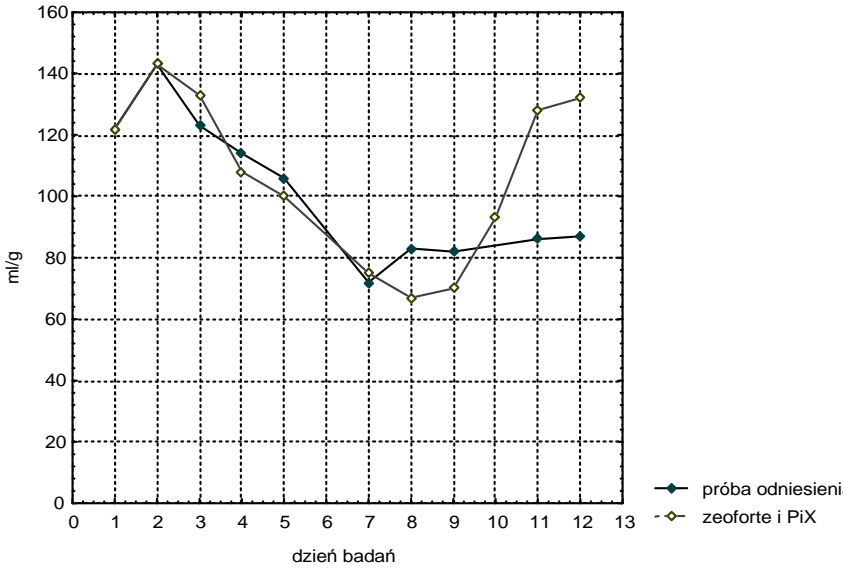
Charakterystykę pracy osadu czynnego w dniach adaptacji przedstawiono na rys. od 4 do 12. Analiza wyników badań wskazuje, że zarówno w próbie kontrolnej, jak i z reagentami z upływem czasu ubywało biomasy. Na przykład w trzecim dniu adaptacji w próbie z reagentami było 556 mg s.m.o./L, a w jedenastym tylko 375 mg s.m.o./L (rys. 4). Tendencję tę potwierdza ilość zawiesiny łatwo opadającej, na przykład w czwartym dniu w próbie z reagentami było jej 56 mL/L, a w dziewiątym dniu 31 mL/L (rys. 5). Podobne zależności zaobserwowano dla objętościowego indeksu osadu (IOO), który od drugiego do siódmego dnia obserwacji zmniejszył się z 143 do 75 mL/g, a więc był w granicach wartości indeksu osadu charakteryzującego się dobrymi właściwościami sedymentacyjnymi. Również w następnych dniach, pomimo wzrostu, wartość indeksu osadu była zadowalająca (rys. 6).



**Rys. 4.** Zmiany ilości biomasy osadu czynnego w dniach adaptacji do zeolitu Zeoforte i PiX  
**Fig. 4.** Biomass in activated sludge amount changes in days of adaptation to Zeoforte zeolite and PiX

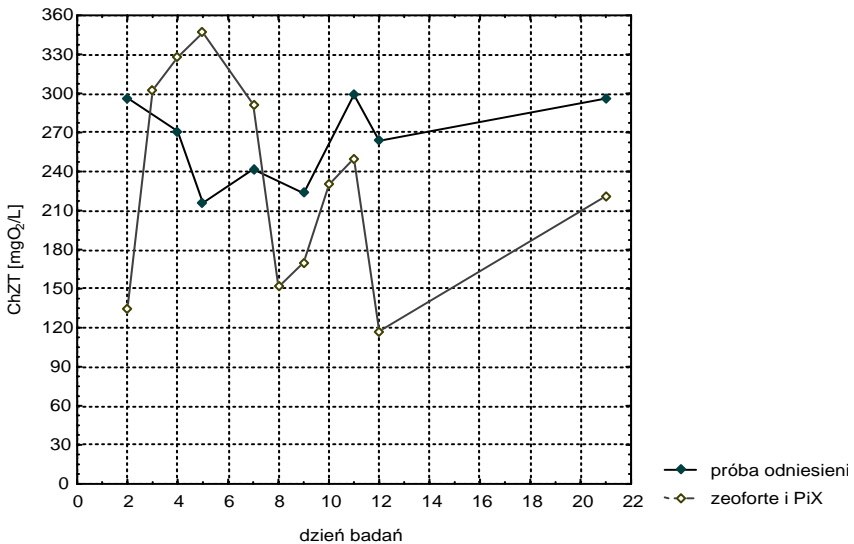


**Rys. 5.** Ilość zawiesiny łatwo opadającej w poszczególnych dniach adaptacji osadu czynnego do zeolitu Zeoforte i PiX  
**Fig. 5.** Amount of easily settling suspension in particular days of activated sludge adaptation to Zeoforte zeolite and PiX



**Rys. 6.** Zmiany objętościowego indeksu osadu (IOO) podczas adaptacji osadu czynnego do reagentów

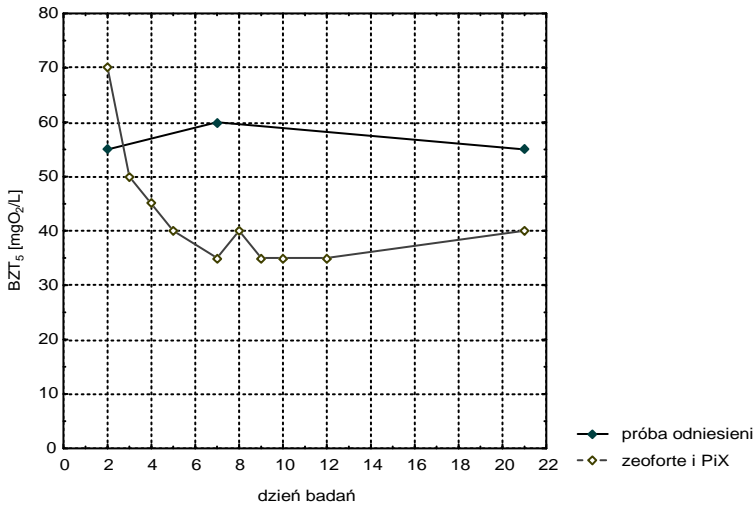
**Fig. 6.** Changes of volumetric sludge index during activated sludge adaptation to reagents



**Rys. 7.** Zmiany wartości ChZT<sub>cr</sub> podczas adaptacji osadu czynnego do dozowanych reagentów

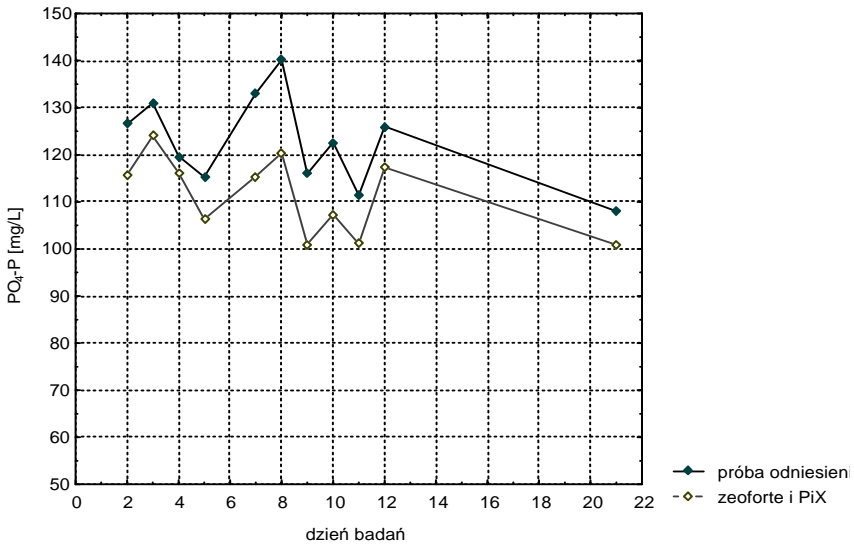
**Fig. 7.** Changes of COD<sub>cr</sub> value during activated sludge adaptation to dosed reagents





**Rys. 8.** Zmiany wartości BZT<sub>5</sub> podczas adaptacji osadu czynnego do PIX i zeolitu *Zeoforte*

**Fig. 8.** Changes of BOD<sub>5</sub> value during activated sludge adaptation to PIX and *Zeoforte* zeolite



**Rys. 9.** Zmiany ilości PO<sub>4</sub>-P podczas adaptacji osadu czynnego do PIX i zeolitu *Zeoforte*

**Fig. 9.** Changes of PO<sub>4</sub>-P amount during activated sludge adaptation to PIX and *Zeoforte* zeolite

Dla ścieków oczyszczonych wyznaczano wartości BZT<sub>5</sub>, ChZT<sub>Cr</sub> i PO<sub>4</sub>-P. Otrzymane wyniki badań przedstawiono w tabeli 4 i na rys. od 7 do 9.

Analiza wyników badań wskazuje, że najtrudniejszymi dla adaptacji osadu czynnego było pierwszych siedem dni. Osad w obecności PIX i zeolitu wykazywał pogorszenie efektów pracy. Na przykład w piątym dniu badań ChZT w próbie odniesienia wynosiło 216 mgO<sub>2</sub>/L, a w próbie z reagentami 346 mgO<sub>2</sub>/L. W kolejnych dniach relacje między tymi próbami uległy odwróceniu, tzn. większą redukcję zanieczyszczeń organicznych obserwowano w próbie z reagentami. Dane z tabeli 4 wskazują, że efektywność usunięcia ze ścieków substancji organicznych wyrażonych BZT<sub>5</sub> wynosiła średnio 91÷92%, ChZT<sub>Cr</sub> 70%, a fosforanów około 30%.

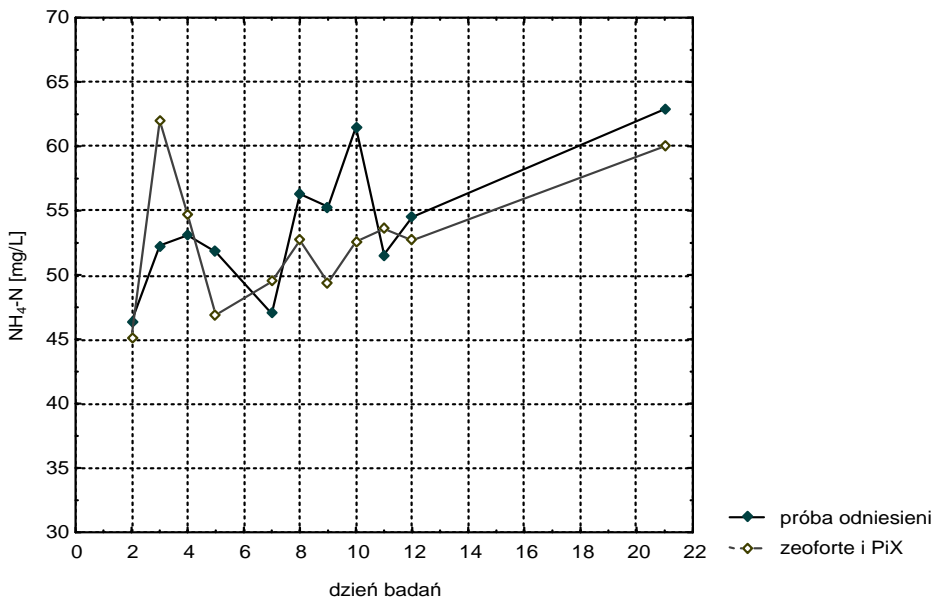
Widoczna jest średnio kilkuprocentowa przewaga pod względem zmniejszenia chemicznego i biologicznego zapotrzebowania na tlen w próbie z reagentami (rys. 7 i 8 oraz tab. 4). Wynika z tego, że zastosowanie reagentów w bardzo niewielkim stopniu poprawia efektywność usuwania związków węgla, chociaż może oddziaływać katalitycznie na mikroflorę osadu czynnego, po dłuższym okresie adaptacji. Również w próbach z reagentami z większą efektywnością usuwane są rozpuszczalne fosforany (średnio 10%).

**Tabela 4.** Procentowa efektywność oczyszczania ścieków modelowych - w próbie odniesienia i z reagentami

**Table 4.** Percentage efficiency of model sewage treatment in the reference test and with reagents

Doba	Próba odniesienia (zerowa)			Próba z reagentami		
	BZT <sub>5</sub>	ChZT <sub>Cr</sub>	PO <sub>4</sub> -P	BZT <sub>5</sub>	ChZT <sub>Cr</sub>	PO <sub>4</sub> -P
2	92,1	67,1	25,6	90,0	85,1	31,9
3	-	-	22,9	92,9	66,4	27,1
4	-	69,6	29,6	93,6	63,6	31,6
5	-	76,0	32,2	94,3	61,5	37,5
6	-	-	-	-	-	-
7	91,4	73,1	21,8	95,0	67,6	32,1
8	-	-	17,5	94,3	83,2	29,2
9	-	75,2	31,8	95,0	81,1	40,6
10	-	-	27,9	95,0	74,4	36,9
11	-	66,8	34,5	-	72,2	40,5
12	-	70,7	25,9	95,0	87,0	31,0
21	92,1	67,1	36,5	94,3	75,4	40,6

„-” oznacza brak danych



**Rys. 10.** Stężenie azotu amonowego  $\text{NH}_4\text{-N}$  podczas adaptacji osadu czynnego do PIX i zeolitu *Zeoforte*

**Fig. 10.** Concentration of ammonium nitrogen  $\text{NH}_4\text{-N}$  Changes of  $\text{BOD}_5$  value during activated sludge adaptation to PIX and *Zeoforte* zeolite

Nie zaobserwowano w obu próbach zmniejszenia ilości azotu amonowego (rys. 10), chociaż w próbie z reagentami jego stężenie jest ostatecznie mniejsze o kilka miligramów niż w próbie bez reagentów. Wartości te są jednak zdecydowanie większe od stężenia w ściekach modelowych, co może wynikać z dużej ilości azotu organicznego i jego amonifikacji (ścieki modelowe zawierały 27 mg/L azotu amonowego i 138 mg/L azotu ogólnego Kjeldahla). Na podstawie braku azotu azotanowego w oczyszczonych ściekach, należy sądzić, iż proces nityfikacji w ogóle nie zachodził w komorze osadu czynnego. Zbyt krótki wiek osadu przyjęty w opisanych badaniach (5 dób) nie zapewnił wzrostu i rozwoju bakterii nityfikacyjnych. Minimalny wiek osadu w tym procesie wynosi bowiem 10 dób, a powyżej 20 uznaje się jako gwarantujący pełną nityfikację ścieków [4].

**Tabela 5.** Wpływ rodzaju i dawki reagentów na efektywność symultanicznego oczyszczania modelowych ścieków  
**Table 5.** Influence of reagent type and dose on efficiency of simultaneous model sewage treatment

Oznaczenia	Próba											
	1			2			3			4		
	PIX	0 ml/L		Zeolit	0 mg/L	20 mg/L		5 mg/L	0 mg/L		5 mg/L	20 mg/L
	Dzień badań											
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
pH	8,3	8,4	8,6	8,1	8,0	8,3	8,1	8,2	8,3	8,1	8,2	8,3
Temperatura °C	22,1	22,8	22,2	22,1	22,8	22,2	22,1	22,8	22,2	22,1	22,8	22,2
Fosforany mg PO <sub>4</sub> /L	133,1	111,5	98,6	121,0	116,8	100,1	118,0	113,0	111,6	120,0	118,0	118,0
Azot amonowy mg N <sub>NH4</sub> /L	75,0	78,9	80,8	69,2	78,6	77,2	118,1	70,5	79,9	62,3	72,6	72,4
ChZT <sub>cr</sub> mg O <sub>2</sub> /L	243,7	167,4	144,1	166,7	155,4	83,7	154,3	151,1	209,7	140,3	154,4	160,2

Reasumując badania adaptacji osadu czynnego wykazały, że w obecności PIX (5 mg/L) i zeolitu Zeoforte (20 mg/L) uzyskuje się lepsze parametry ścieków oczyszczonych niż podczas ich oczyszczania bez dodatku reagentów. Na przykład w 12 dobie badań efektywność zmniejszenia BZT<sub>5</sub> w próbie z reagentami była o około 4% większe niż w próbie odniesienia, ChZT większe o 16%, a PO<sub>4</sub>-P o 6%.

### 3.3. Ocena efektywności oczyszczania biologicznego z symultanicznym dozowaniem reagentów

Celem sprawdzenia, który z dozowanych reagentów jest skuteczniejszy w oczyszczaniu ścieków przeprowadzono badania z czterema próbami o zmiennym składzie dozowanych reagentów.

Wyniki badań trwających trzy doby, będące oceną efektywności oczyszczania ścieków osadem czynnym w obecności reagentów przedstawiono w tabeli 5. Otrzymane zależności wskazują, że najlepsze wyniki oczyszczania ścieków uzyskuje się w przypadku dozowania tylko zeolitu. Następuje zmniejszenie stężenia azotu amonowego i ChZT w stosunku do stężeń charakteryzujących próbę odniesienia, tzn. bez dozowanych reagentów. Fosforany są na poziomie stężenia będącego w próbie odniesienia. W przypadku stosowania tylko PIX obserwuje się w trzeciej dobie badań wzrost o 36% stężenia substancji organicznych - co może dowodzić, że w obecności PIX zachodzi pogorszenie pracy i kondycji osadu czynnego. Należy jednak to potwierdzić w dalszych badaniach.

## 4. Wnioski

Podsumowując wyniki wstępnych badań można podać następujące wnioski:

1. Osad czynny dość dobrze adaptuje się do zeolitu *Zeoforte*.
2. Efekty oczyszczania ścieków osadem czynnym w obecności zeolitu są zbliżone do otrzymywanych w obecności PIX.
3. Dozując do ścieków w procesie ich biologicznego oczyszczania zeolit *Zeoforte* (20 mg/L) i PIX (5 mg/L) uzyskuje się wzrost efektywności ich oczyszczania.
4. Istnieje zasadność prowadzenia dalszych badań oczyszczania ścieków z symultanicznym dozowaniem zeolitów i przy większym wieku osadu (z uwzględnieniem procesu nityfikacji i denityfikacji).

## Literatura

1. **Piaskowski K., Anielak A.M.:** Zeolity naturalne i ich zastosowanie w oczyszczaniu wody i ścieków. *Ekologia i Technika*. Vol. VIII, nr 2, 31 – 41, 2000.
2. **Anielak A.:** Biodegradacja wybranych barwników oraz ich wpływ na pracę osadu czynnego. *WSInż. Monografie 49*. Koszalin 1993.
3. **Dojlido J.:** Metody pomiaru biodegradacji. *Nowa Technika w Inżynierii Sanitarnej. Wodociągi i Kanalizacja*. Arkady, Warszawa, 1982.
4. *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*. Praca zbiorowa, redakcja Dymaczewski z., Sozański M.M. Wyd. PZiTS o/Poznań, Poznań 1999.

## Laboratory Research of Sewage Treatment with Activated Sludge Using Zeolite and PIX

### Abstract

Due to rising requirements made for the sewage directed to receiving water more and more often physico-chemical treatment is used. It is a supplement of mechanical and biological treatment. Physico-chemical treatment mostly consists in using coagulation or sorption processes. Sorption may be conducted under the static and dynamic conditions. Dynamic sorption, which is usually the last node of the technological system, is used seldom and in special cases. Static sorption consists in dosing of adsorbent into the sewage instead of chemical reagents (coagulants). With physico-chemical methods suspension and soluble contaminants are removed, for example 70÷95% of phosphorus may be removed from municipal sewage. Quantity of removed phosphorus depends on its concentration and forms of occurrence, as well as place of adsorbent dosing.

For ten years (in Hungary since 1987) in some municipal sewage treatment plants, natural minerals – zeolites – have been used. Those adsorbents have a positive influence on activity of activated sludge, accelerate process of its sedimentation and dewatering. In the face of growing requirements made for the sewage directed to receiving body of water, zeolites are an alternative for the commonly used chemical coagulants. But the lack of guidelines and experiments determining optimal conditions of running processes with usage of natural zeolites presents the barrier to dissemination of this adsorbent in the sewage technology.

This paper presents results of the preliminary laboratory research on Zeoforte zeolite with PIX coagulant application in the model sewage treat-

ment using activated sludge method. The aim of the research is to determine effectiveness of used processes and legitimacy of conducting further research.

Dosed PIX is a popular chemical coagulant used in sewage treatment plants produced in the form of solution on the basis of iron (III) sulphate. And zeolite with commercial name Zeoforte (product of Zeotrade Company – Hungary) is product containing 55% of natural klinoptylolite is used in the loose form, activated with iron (III) sulphate.

Research was conducted under laboratory conditions. Activated sludge chamber was simulated by Imhoff's funnels of 1 litre volume, in which aeration was made using aerators. Imhoff's funnels were placed in the KL VS-1 chamber. Model solution, prepared of water from water supply system and from redistiller as well as nutrient substances, mainly peptone, was used as treated sewage. Activated sludge was adapted to the model sewage in funnels by seeding with sludge from municipal sewage treatment plant in Koszalin and culture through 29 days. A set obtained this way was a stable working one, with technological parameters typical as for the highly loaded process. Age of sludge was 5 days, sludge load was 1.4 kg BOD<sub>5</sub>/kg s.d.m. d, and aeration chamber load was 0.7 kg BOD<sub>5</sub>/m<sup>3</sup>. Research with usage of reagents was conducted under such conditions. In one aeration chamber sewage was a reference test, into the other aeration chamber coagulant PIX and Zeoforte zeolite were dosed. Those reagents were prepared in the form of the real and suspension solution, which doses were successively increased to the level: *Zeoforte* 20 mg/L, PIX 5 mg/L.

Analysis of obtained results shows, that activated sludge in the presence of PIX and zeolite revealed deterioration of work effects in the first few days, however in the next days relations between the tests went opposite. This means higher reduction of contaminants content was observed in the test with reagents than in the reference test. Reagents usage improves efficiency of carbon compounds removal (COD, BOD<sub>5</sub>) in a very small degree. But soluble phosphates are removed with higher efficiency (on average 10%).

Summing up the results of preliminary research one may say that effects of sewage treatment with activated sludge in the presence of zeolite are similar to effects obtained using PIX. Dosing into the sewage *Zeoforte* zeolite (20 mg/L) and PIX (5 mg/L), during its biological treatment, a small increase of its treatment efficiency is obtained. But positive influence of simultaneous dosing of zeolite along with PIX coagulant on the quality of treated sewage as well as on microorganisms work was noted. This research revealed the necessity and legitimacy of conducting further analysis, which has aim in determining optimal doses and technological parameters of sewage treatment process with application of natural zeolites.

# Praktyczne aspekty wydłużenia czasu pracy kolumny sorpcyjnej bez wspomagania oraz ze wspomaganiami poprzedzającym złożem filtracyjnym

*Bronisław Bartkiewicz  
Politechnika Warszawska*

*Tadeusz Piecuch, Jacek Piekarski  
Politechnika Koszalińska*

*Recenzent: Mirosław Szklarczyk  
Politechnika Wrocławska*

## 1. Wstęp

Złoża sorpcyjne tworzone z węgla aktywnych [1,2] stanowią dzisiaj bardzo często newralgiczne węzły typowych obiegów wodno-ściekowych zakładów przemysłowych. Dobór rodzajów węgla aktywnych i ich wprowadzanie do konkretnych układów wodno-mułowych zakładów przemysłowych determinowany jest najczęściej ilością oraz jakością ścieków poprodukcyjnych danego zakładu. Jednocześnie niezwykle ważnym czynnikiem warunkującym wprowadzanie kolumn sorpcyjnych do tych obiegów są możliwości finansowe zakładu – nie każdy zakład może sobie na węgle aktywne pozwolić, bowiem ich stosowanie podraża koszty eksploatacyjne, na skutek konieczności wymiany takiego zużytego sorbentu, który następnie staje się odpadem. Dlatego też, projektant obiegu wodno-mułowego w porozumieniu z inwestorem, którym najczęściej jest dany zakład przemysłowy stoi przed dylematem: czy wydłużyć okres efektywnego użytkowania danej kolumny sorpcyjnej poprzez zastosowanie dodatkowego węzła - filtracji grawitacyjnej, który poprzedza węzeł sorpcji i który to węzeł filtracyjny ma dodatkowo doczyścić po uprzedniej koagulacji zdekantowany ściek w pierwszym węźle procesu jego oczyszczania. Ten zdekantowany ściek, który najczęściej zawiera poniżej  $1 \text{ g/dm}^3$  zawiesiny jest w odniesieniu do niektórych ocen [3] tzw. przelewem sklarowanym na „zero przemysłowe”, natomiast w odniesieniu do ogólnych przepisów i norm dotyczących oczyszczania



ścieków pod kątem ich odprowadzania do ziemi i zbiorników otwartych [6] jest to wartość dosyć wysoka, a w odniesieniu do przyjętego założenia bezpośredniego wprowadzania takiego ścieku zdekantowanego na kolumnę sorpcyjną na tyle wysoką, że będzie powodować skrócenie jej efektywnego czasu pracy, na skutek tworzenia pokryć mułowych na sorbencie, a tym samym szybszego zmniejszenia chłonności sorpcyjnej danej kolumny.

Z drugiej strony wprowadzenie dodatkowego węzła filtracji grawitacyjnej, doczyszczającej zdekantowany przelew (wodę nadosadową) po koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej to dodatkowy koszt zarówno inwestycyjny, jak i eksploatacyjny, gdyż takie złoże filtracyjne np. piasku, także trzeba wymieniać co pewien czas na skutek procesu kolmatacji [4] – a to z kolei nie tylko zwiększenie kosztów ale określony kłopot techniczny. Oczywiście piaskowe złoże filtracyjne można także płukać, najczęściej przeciwwąadowo i pod ciśnieniem – ale to też pewien koszt (np. zużycie wody czystej) pojawienie się ścieku popłuczynowego, który należy oczyścić zawracając go najczęściej na pierwszy węzeł do procesu koagulacji, gdzie jednak z biegiem czasu następuje w obiegu wzrost koncentracji zawiesiny właśnie tej najtrudniej sedymentującej.

Wydaje się zatem sprawą ważną, aby dla każdego konkretnego zakładu przemysłowego w odniesieniu do jego kondycji finansowej z jednej strony, oraz w odniesieniu do rodzaju ścieków przemysłowych z drugiej strony, rozważyć możliwość wzajemnych relacji pracy kolumny sorpcyjnej dla danych warunków koagulacji i sedymentacji ścieków na węźle pierwszym w układzie bez filtracji przed kolumną sorpcyjną oraz w układzie z kolumną filtracyjną przed kolumną sorpcyjną.

Właśnie odpowiedzi na powyższe pytanie, głównie w odniesieniu do czynnika technicznego użytkowania kolumny sorpcyjnej w odniesieniu do jej pracy na konkretnych ściekach przemysłowych pochodzących z wydziału myjki zrębków Zakładu Przetwórstwa Drewna Polspan-Kronospan ma udzielić niniejsza publikacja.

## 2. Badania własne

Ściek surowy poprodukcyjny pochodzący z Myjki Zrębków Zakładu Przetwórstwa Drewna Polspan-Kronospan w Szczecinku o charakterystyce technologicznej podanej w tabeli 1 poddano najpierw procesowi koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej [5], a następnie przyjęto dwa warianty dalszego doczyszczania cieczy nadosadowej po procesie koagulacji i sedymentacji. A mianowicie:

- wariant I - ciecz zdekantowaną wprowadzono bezpośrednio na węzeł sorpcji – tabela 2,

- wariant II - ciecz zdekantowaną przepuszczono najpierw przez grawitacyjne złoża filtracyjne zbudowane z piasku – tabela 2.

Piasek użyty do badań otrzymano ze Stacji Uzdatniania Wody w Koszalinie, jako typowy, używany w tej stacji.

**Tabela. 1.** Charakterystyka ścieku poprodukcyjnego z Wydziału Myjki Zrębków Zakładu POLSPAN-KRONOSPAN w Szczecinku [5]

**Table 1.** Characteristics of post-production wastewater from Chip Washing Division of POLSPAN-KRONOSPAN Plant in Szczecinek [5]

Lp.	Wskaźnik	Symbol	Jednostka	Wartość
1	Odczyn	pH	-	5,7
2	Chemiczne zapotrzebowanie tlenu	ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	12300
3	Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu	BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	4800
4	Zawiesina ogólna	Z	mg/dm <sup>3</sup>	23520
5	Substancje rozpuszczone	S <sub>R</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	2830
6	Sucha pozostałość	S <sub>P</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	26350
7	Ekstrakt eterowy	E <sub>E</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	426
8	Ogólny węgiel organiczny	OWO	mg/dm <sup>3</sup>	14830

Złoże filtracyjne i sorpcyjne miało:

- wysokość - H=2 m,

oraz średnicę:

- złożo filtracyjne -  $\phi_f = 12$  cm,
- złożo sorpcyjne -  $\phi_s = 5$  cm.

Zmiennymi wynikowymi pracy kolumny sorpcyjnej bez poprzedzającej filtracji jak i z poprzedzającą filtracją zdekantowanego ścieku pokoagulacyjnego były: odczyn pH, chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT, biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT<sub>5</sub>, zawiesina ogólna Z, substancje rozpuszczone S<sub>R</sub>, sucha pozostałość S<sub>P</sub>, ekstrakt eterowy E<sub>E</sub>, ogólny węgiel organiczny OWO.

**Tabela 2.** Wyniki badań wpływu zmian ilości ścieków przepuszczonych przez kolumnę sorpcyjną V [dm<sup>3</sup>] na zmianę wartości rozpatrywanych wskaźników zmiennych wynikowych w eluacie

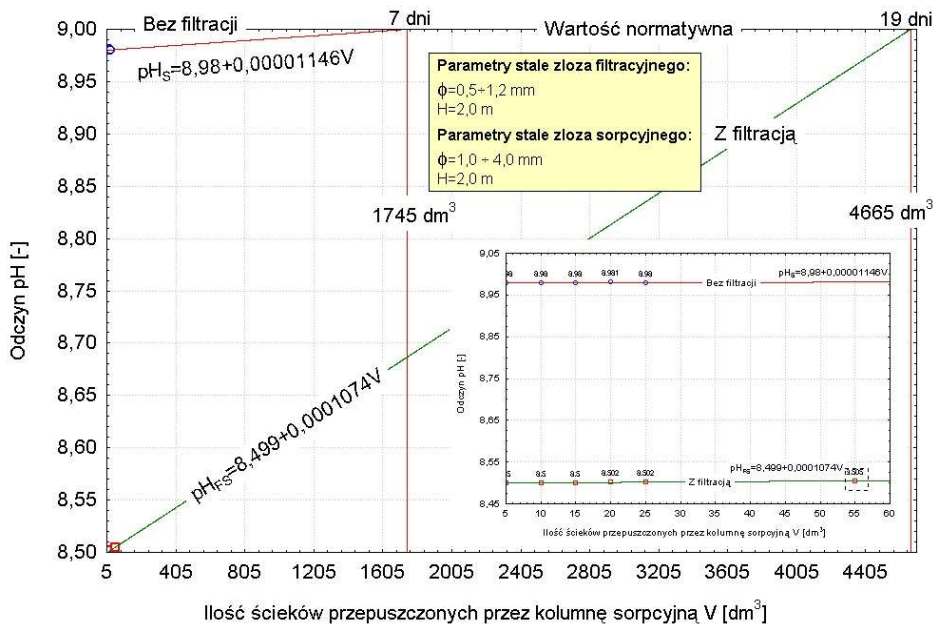
**Table 2.** Results of research on influence of sewage volume passed through a sorptional column V [dm<sup>3</sup>] on the change of variable result indexes values in eluate

Lp.	Wskaźnik	Symbol	Jednostka	Ciecz nadosadowa po koagulacji	Rodzaj	Ilość ścieków przepuszczonych przez kolumnę sorpcyjną V [dm <sup>3</sup> ]						Norma
						5	10	15	20	25	55	
1.	Odczyn	pH	[-]	12,3	Bez filtracji	8,980	8,981	8,98	8,981	8,981		6,5÷9,0
					Z filtracją	8,500	8,500	8,500	8,502	8,502	8,505	
2.	Chemiczne zapotrzebowanie tlenu	ChZT	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	1604	Bez filtracji	97	98	97	97	98		150
					Z filtracją	53	53	54	54	53	54	
3.	Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu	BZT <sub>5</sub>	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	580	Bez filtracji	30	32	30	30	32		30
					Z filtracją	16	16	17	17	17	18	
4.	Zawiesina ogólna	Z	[mg/dm <sup>3</sup> ]	1276	Bez filtracji	34	35	34	34	35		50
					Z filtracją	21	21	22	22	21	22	
5.	Substancje rozpuszczone	S <sub>R</sub>	[mg/dm <sup>3</sup> ]	2780	Bez filtracji	1000	1005	1010	1005	1010		2000
					Z filtracją	644	646	645	648	650	664	
6.	Sucha pozostałość	S <sub>P</sub>	[mg/dm <sup>3</sup> ]	4056	Bez filtracji	1034	1040	1044	1039	1045		2050
					Z filtracją	665	667	667	670	671	686	
7.	Ekstrakt eterowy	E <sub>E</sub>	[mg/dm <sup>3</sup> ]	320	Bez filtracji	20	21	21	20	21		30
					Z filtracją	12	12	12	13	13	13	
8.	Ogólny węgiel organiczny	OWO	[mg/dm <sup>3</sup> ]	1400	Bez filtracji	156	158	158	157	157		40
					Z filtracją	61	61	62	62	63		

### 3. Opis i analiza wyników

#### 3.1. Odczyn pH

Wyniki badań wpływu dawki ścieków nadanych na kolumnę sorpcyjną na zmianę odczynu pH eluatu bez poprzedzającej filtracji jak i z poprzedzającą filtracją ujęto graficznie na rysunku 1. Z przebiegu wykresów na tym rysunku widać, że bez poprzedzającej filtracji złożo sorpcyjne pracowało 7 dni do momentu osiągnięcia granicznej wartości pH=9 określonej jako dopuszczalna norma.



**Rys. 1.** Ekstrapolowany wykres wpływu ilości ścieków przepuszczonych przez kolumnę sorpcyjną V [dm<sup>3</sup>] na wartość wskaźnika odczynu pH [-] w eluacie  
**Fig. 1.** Extrapolated chart of sewage volume passed through a sorption column V [dm<sup>3</sup>] influence on pH reaction index value [-] in eluate

Natomiast przy zastosowaniu poprzedzającego sorpcje węzła filtracji tę wartość graniczną odczynu pH=9 osiągnął eluat po 19 dniach. W praktyce, zakładając w uproszczeniu, iż w analizowanym przedziale przebiegi zbliżone są do linii prostej można prognozować, że w odniesieniu do normatywnej wartości odczynu pH kolumna sorpcyjna będzie pracować około 14 dni bez poprzedzającego procesu filtracji i około 38 dni z poprzedzającym procesem filtracji – jest

to niewątpliwie różnica istotna, bowiem czas pracy kolumny został wydłużony o 2,7 razy. Określone przebiegi aproksymowano funkcją liniową, i tak utrata zdolności sorpcyjnej złoża bez poprzedzającej filtracji jest opisana równaniem:

$$\text{pH}_S=8,98+0,00001146V \quad (1)$$

natomiast z procesem filtracji jest opisana równaniem:

$$\text{pH}_{FS}=8,499+0,0001074V \quad (2)$$

gdzie:

V – ilość ścieków przepuszczona przez kolumnę sorpcyjną [dm<sup>3</sup>].

Oczywiście, wydaje się wysoce prawdopodobne, iż po przyjęciu określonej dużej ilości ścieków, złoża sorpcyjne w ostatniej fazie pracy, tuż przed utratą zdolności sorpcyjnych zaczną je najpierw gwałtownie tracić, co graficznie (dotyczy to i pozostałych wykresów aproksymacyjnych – rys. 2÷8) zostanie przedstawione przejściem linii prostej w krzywą wykładniczą.

### 3.2. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT

Wyniki badań wpływu dawki ścieków nadanych na kolumnę sorpcyjną na wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT, zostały przedstawione na rysunku 2. Z przebiegu wykresów na tym rysunku widać, że bez poprzedzającej filtracji złoża sorpcyjne pracowało 9 dni do momentu osiągnięcia granicznej wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT=150 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> określonej jako dopuszczalnej normą.

Natomiast przy zastosowaniu poprzedzającego sorpcje węzła filtracji tę wartość graniczną wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT=150 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> eluat osiągnął po 24 dniach. Ogólnie proces sorpcji na węglu aktywnym ma właśnie obniżyć głównie wskaźnik chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT [2]. W praktyce, biorąc w uproszczeniu, iż w analizowanym przedziale przebiegi zbliżone są do linii prostej można przewidzieć, że w odniesieniu do normatywnej wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT=150 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> kolumna sorpcyjna będzie pracować około 18 dni bez poprzedzającego procesu filtracji i około 48 dni z poprzedzającym procesem filtracji – jest to niewątpliwie różnica istotna, bowiem czas pracy kolumny został wydłużony o 2,7 razy. Określone przebiegi aproksymowano funkcją liniową, i tak utrata zdolności sorpcyjnej złoża bez poprzedzającej filtracji jest opisana równaniem:

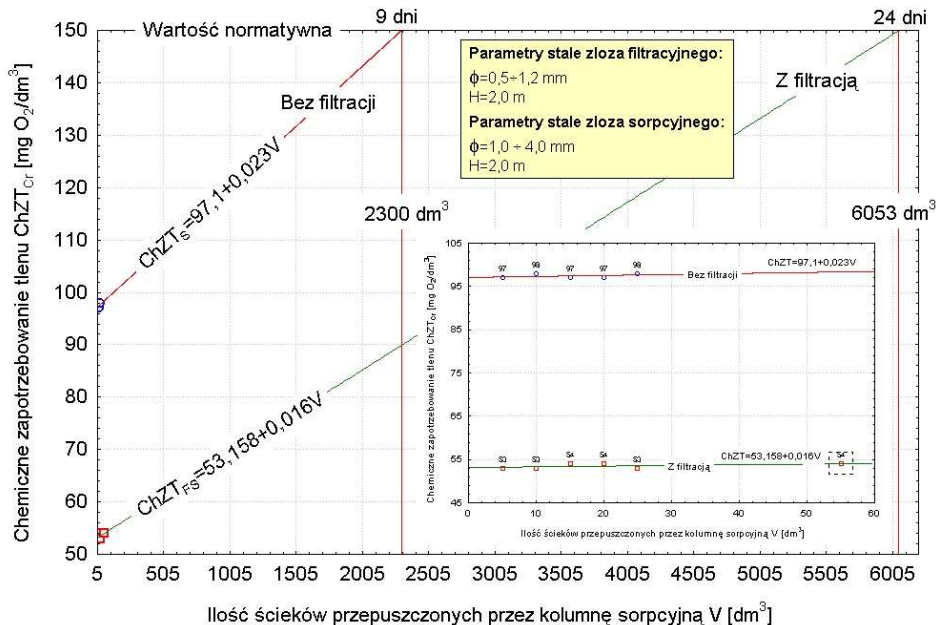
$$\text{ChZT}_S=97,1+0,023V \quad (3)$$

natomiast z procesem filtracji jest opisana równaniem:

$$\text{ChZT}_{\text{FS}} = 53,158 + 0,016V \quad (4)$$

gdzie:

V – ilość ścieków przepuszczona przez kolumnę sorpcyjną [dm<sup>3</sup>].

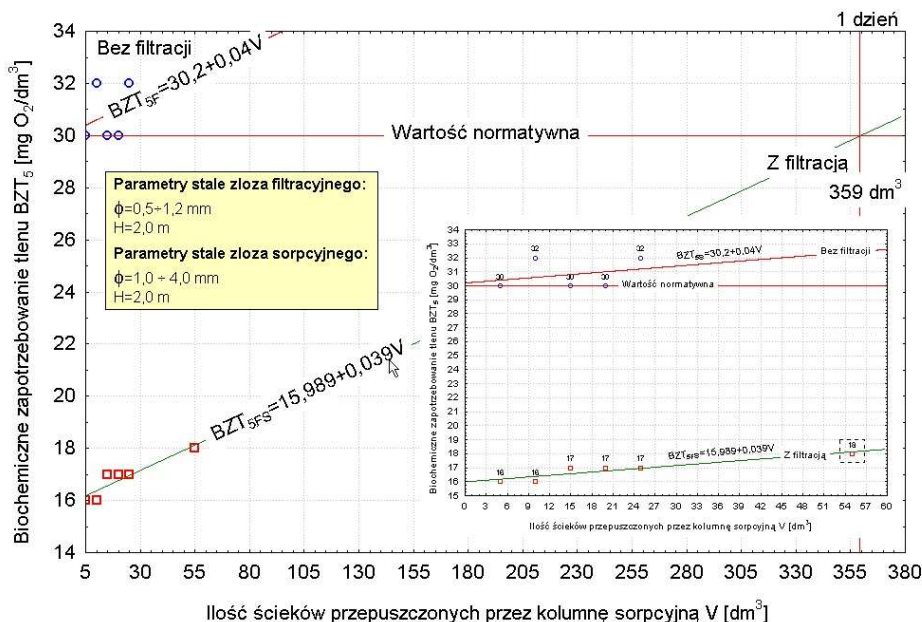


**Rys. 2.** Ekstrapolowany wykres wpływu ilości ścieków przepuszczonych przez kolumnę sorpcyjną V [dm<sup>3</sup>] na wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT [mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>] w eluacie

**Fig. 2.** Extrapolated chart of sewage volume passed through a sorptional column V [dm<sup>3</sup>] influence on chemical oxygen demand COD index value [mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>] in eluate

### 3.3. Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT<sub>5</sub>

Wyniki badań wpływu dawki ścieków nadanych na kolumnę sorpcyjną na wartość wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT<sub>5</sub>, zostały przedstawione na rysunku 3. Z przebiegu wykresów na tym rysunku widać, że bez poprzedzającej filtracji złożo sorpcyjne nie osiąga granicznej wartości ChZT<sub>5</sub>=30 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> określonej jako dopuszczalna norma.



**Rys. 3.** Ekstrapolowany wykres wpływu ilości ścieków przepuszczonych przez kolumnę sorpcyjną V [dm<sup>3</sup>] na wartość wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT<sub>5</sub> [mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>] w eluacie

**Fig. 3.** Extrapolated chart of sewage volume passed through a sorptional column V [dm<sup>3</sup>] influence on biochemical oxygen demand BOD<sub>5</sub> index value [mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>] in eluate

Natomiast przy zastosowaniu poprzedzającego sorpcje węzła filtracji tę wartość graniczną wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT<sub>5</sub> = 30 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> osiągnął eluat po 1 dniu. W praktyce, zakładając w uproszczeniu, iż w analizowanym przedziale przebiegi zbliżone są do linii prostej można powiedzieć, że w odniesieniu do normatywnej wartości wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT<sub>5</sub> = 30 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> kolumna sorpcyjna będzie pracować około 2 dni z poprzedzającym procesem filtracji – jest to niewątpliwie różnica istotna, bowiem osiągnięto wartość wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT<sub>5</sub> poniżej normy. Określone przebiegi aproksymowano funkcją liniową, i tak utrata zdolności sorpcyjnej złoża bez poprzedzającej filtracji jest opisana równaniem:

$$BZT_{5F} = 30,2 + 0,04V \quad (5)$$

natomiast z procesem filtracji jest opisana równaniem:

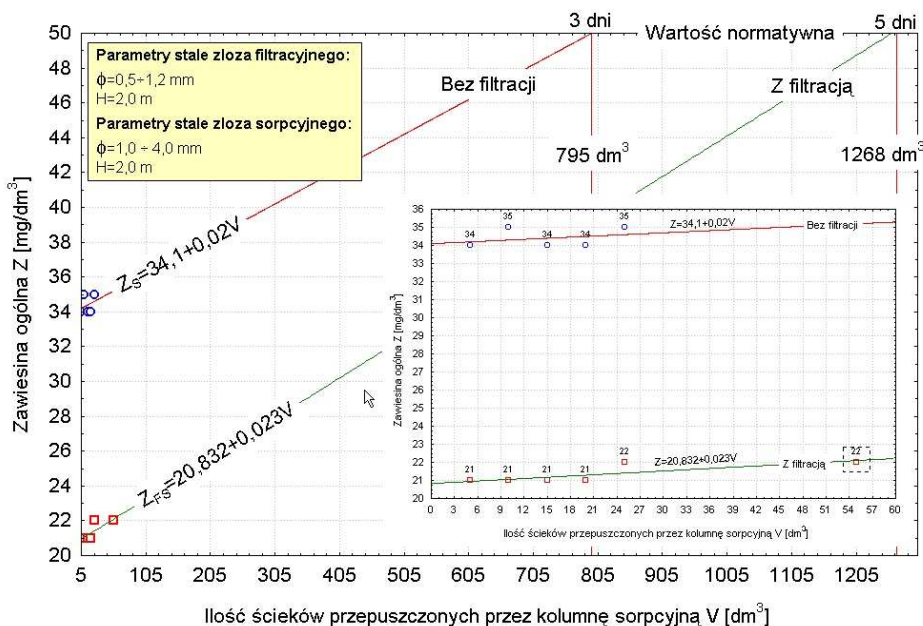
$$BZT_{5FS} = 15,989 + 0,039V \quad (6)$$

gdzie:

V – ilość ścieków przepuszczona przez kolumnę sorpcyjną [dm<sup>3</sup>].

### 3.4. Zawiesina ogólna Z

Wyniki badań wpływu dawki ścieków nadanych na kolumnę sorpcyjną na wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej Z, zostały przedstawione na rysunku 4. Z przebiegu wykresów na tym rysunku widać, że bez poprzedzającej filtracji złoża sorpcyjne pracowało 3 dni do momentu osiągnięcia granicznej wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej  $Z=50 \text{ mg/dm}^3$  określonej jako dopuszczalna norma.



**Rys. 4.** Ekstrapolowany wykres wpływu ilości ścieków przepuszczonych przez kolumnę sorpcyjną V [dm<sup>3</sup>] na wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej Z [mg/dm<sup>3</sup>] w eluacie

**Fig. 4.** Extrapolated chart of sewage volume passed through a sorptional column V [dm<sup>3</sup>] influence on total suspension Z index value [mg/dm<sup>3</sup>] in eluate

Natomiast przy zastosowaniu poprzedzającego sorpcje węzła filtracji tę wartość graniczną wskaźnika zawiesiny ogólnej  $Z=50 \text{ mg/dm}^3$  osiągnął eluat po 5 dniach. W praktyce, przyjmując w uproszczeniu, iż w analizowanym przedziale, przebiegi zbliżone są do linii prostej można powiedzieć, że w odniesie-



niu do normatywnej wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej  $Z=50 \text{ mg/dm}^3$  kolumna sorpcyjna będzie pracować około 6 dni bez poprzedzającego procesu filtracji i około 10 dni z poprzedzającym procesem filtracji – jest to różnica istotna, bowiem czas pracy kolumny został wydłużony o 1,7 razy. Określone przebiegi aproksymowano funkcją liniową, i tak utrata zdolności sorpcyjnej złoża bez poprzedzającej filtracji jest opisana równaniem:

$$Z_s = 34,1 + 0,02V \quad (7)$$

natomiast z procesem filtracji jest opisana równaniem:

$$Z_{FS} = 20,832 + 0,023V \quad (8)$$

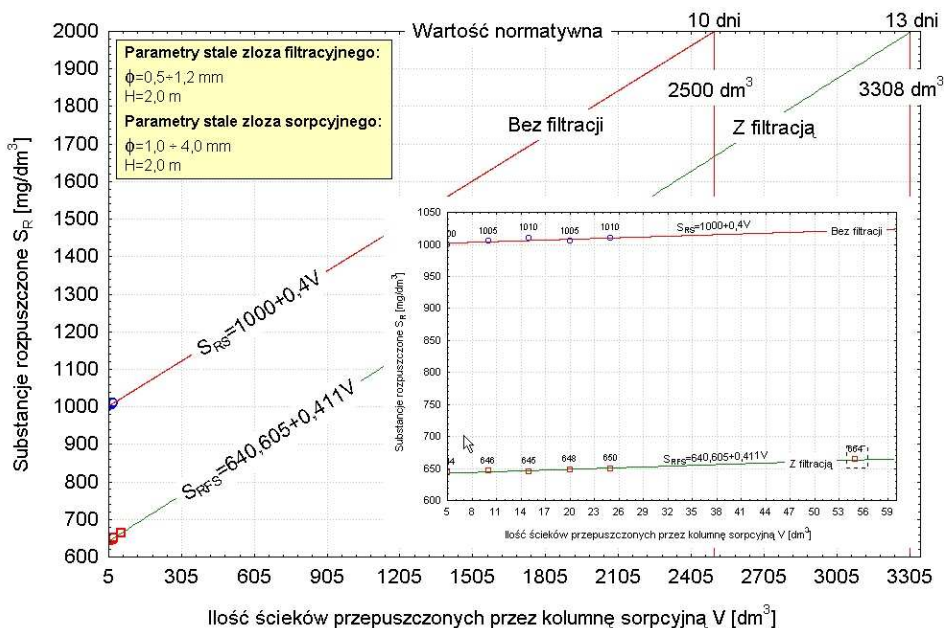
gdzie:

V – ilość ścieków przepuszczona przez kolumnę sorpcyjną [ $\text{dm}^3$ ].

### 3.5. Substancje rozpuszczone $S_R$

Wyniki badań wpływu dawki ścieków nadanych na kolumnę sorpcyjną na wartość wskaźnika substancji rozpuszczonej  $S_R$ , zostały przedstawione na rysunku 5. Z przebiegu wykresów na tym rysunku widać, że bez poprzedzającej filtracji złożo sorpcyjne pracowało 10 dni do momentu osiągnięcia granicznej wartości wskaźnika substancji rozpuszczonej  $S_R=2000 \text{ mg/dm}^3$  określonej jako dopuszczalnej normą.

Natomiast przy zastosowaniu poprzedzającego sorpcje węzła filtracji tę wartość graniczną wskaźnika substancji rozpuszczonej  $S_R=2000 \text{ mg/dm}^3$  osiągnął eluat po 13 dniach. Zwraca uwagę fakt, iż użyte do badań złożo piaskowe wyraźnie spowodowało wypadkowe obniżenie wskaźnika substancji rozpuszczonej, a to prawdopodobnie można tłumaczyć tym, że w piasku który tu nie jest mineralogicznie jednorodny, istnieją domieszki o właściwościach sorpcyjnych dla soli (np.: glinokrzemiany). Zwraca jednocześnie uwagę, wyraźna zmiana odczynu pH przy zastosowaniu węzła filtracji, czyli korzystna zmiana warunków zachodzenia reakcji i wytrącania się nowych związków chemicznych i ich późniejsza kolmatacja w złożu. W praktyce, zakładając w uproszczeniu, iż w analizowanym przedziale przebiegi zbliżone są do linii prostej można powiedzieć, że w odniesieniu do normatywnej wartości wskaźnika substancji rozpuszczonej  $S_R=2000 \text{ mg/dm}^3$  kolumna sorpcyjna będzie pracować około 20 dni bez poprzedzającego procesu filtracji i około 26 dni z poprzedzającym procesem filtracji – jest to niewątpliwie różnica istotna bowiem czas pracy kolumny został wydłużony o 1,3 razy.



**Rys. 5.** Ekstrapolowany wykres wpływu ilości ścieków przepuszczonych przez kolumnę sorpcyjną  $V$  [dm<sup>3</sup>] na wartość wskaźnika substancji rozpuszczonej  $S_R$  [mg/dm<sup>3</sup>] w eluacie

**Fig. 5.** Extrapolated chart of sewage volume passed through a sorptional column  $V$  [dm<sup>3</sup>] influence on dissolved matter  $S_R$  index value [mg/dm<sup>3</sup>] in eluate

Określone przebiegi aproksymowano funkcją liniową, i tak utrata zdolności sorpcyjnej złoża bez poprzedzającej filtracji jest opisana równaniem:

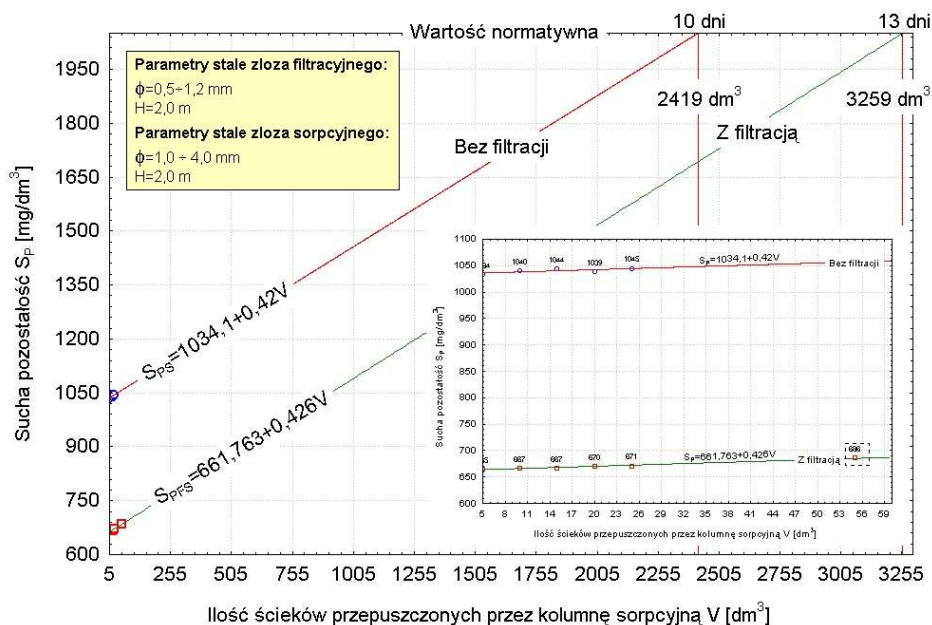
$$S_{RS} = 1000 + 0,4V \quad (9)$$

natomiast z procesem filtracji jest opisana równaniem:

$$S_{RFS} = 640,605 + 0,411V \quad (10)$$

gdzie:

$V$  – ilość ścieków przepuszczona przez kolumnę sorpcyjną [dm<sup>3</sup>].

3.6. Sucha pozostałość  $S_p$ 

**Rys. 6.** Ekstrapolowany wykres wpływu ilości ścieków przepuszczonych przez kolumnę sorpcyjną V [dm<sup>3</sup>] na wartość wskaźnika suchej pozostałości  $S_p$  [mg/dm<sup>3</sup>] w eluacie  
**Fig. 6.** Extrapolated chart of sewage volume passed through a sorptional column V [dm<sup>3</sup>] influence on dry residue  $S_p$  index value [mg/dm<sup>3</sup>] in eluate

Wyniki badań wpływu dawki ścieków nadanych na kolumnę sorpcyjną na wartość wskaźnika suchej pozostałości  $S_p$ , zostały przedstawione na rysunku 6. Z przebiegu wykresów na tym rysunku widać, że bez poprzedzającej filtracji, złożo sorpcyjne pracowało 10 dni do momentu osiągnięcia granicznej wartości wskaźnika suchej pozostałości  $S_p=2050$  mg/dm<sup>3</sup> określonej jako dopuszczalna norma.

Natomiast przy zastosowaniu poprzedzającego sorpcje węzła filtracji tę wartość graniczną wskaźnika suchej pozostałości  $S_p=2050$  mg/dm<sup>3</sup> osiągnął eluat po 13 dniach. W praktyce, biorąc w uproszczeniu, iż w analizowanym przedziale przebiegi zbliżone są do linii prostej można powiedzieć, że w odniesieniu do normatywnej wartości wskaźnika suchej pozostałości  $S_p=2050$  mg/dm<sup>3</sup> kolumna sorpcyjna będzie pracować około 20 dni bez poprzedzającego procesu filtracji i około 26 dni z poprzedzającym procesem filtracji – jest to różnica istotna, bowiem czas pracy kolumny został wydłużony o 1,3 razy.

Określone przebiegi aproksymowano funkcją liniową, i tak utrata zdolności sorpcyjnej złoża bez poprzedzającej filtracji jest opisana równaniem:

$$S_{PS} = 1034,1 + 0,42V \quad (11)$$

natomiast z procesem filtracji jest opisana równaniem:

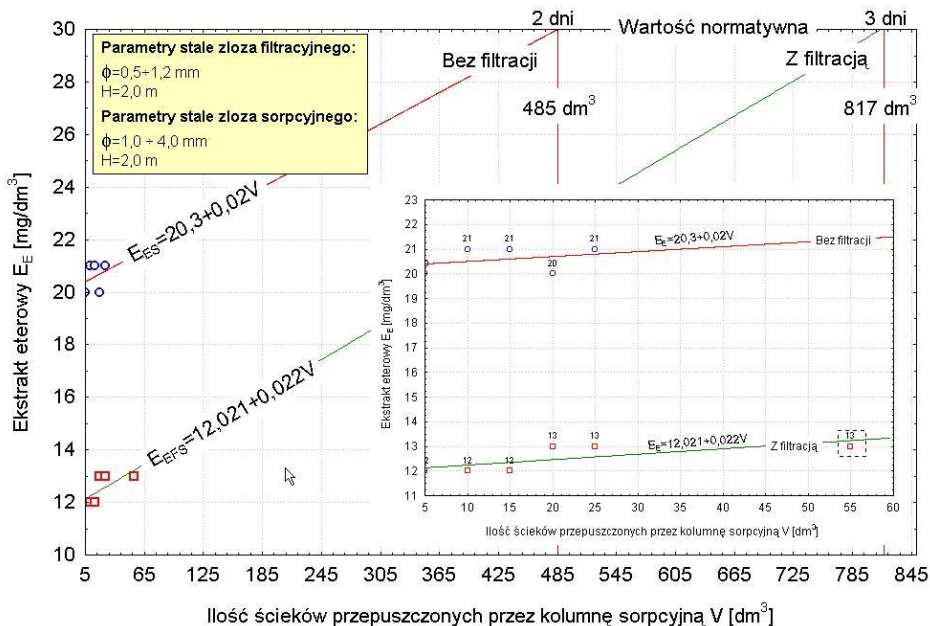
$$S_{PFS} = 661,763 + 0,426V \quad (12)$$

gdzie:

V – ilość ścieków przepuszczona przez kolumnę sorpcyjną [dm<sup>3</sup>].

### 3.7. Ekstrakt eterowy E<sub>E</sub>

Wyniki badań wpływu dawki ścieków nadanych na kolumnę sorpcyjną na wartość wskaźnika ekstraktu eterowego E<sub>E</sub>, zostały przedstawione na rysunku 7. Z przebiegu wykresów na tym rysunku widać, że bez poprzedzającej filtracji złożo sorpcyjne pracowało 2 dni do momentu osiągnięcia granicznej wartości wskaźnika ekstraktu eterowego E<sub>E</sub>=30 mg/dm<sup>3</sup> określonej jako dopuszczalna norma.



**Rys. 7.** Ekstrapolowany wykres wpływu ilości ścieków przepuszczonych przez kolumnę sorpcyjną V [dm<sup>3</sup>] na wartość wskaźnika ekstraktu eterowego E<sub>E</sub> [mg/dm<sup>3</sup>] w eluacie

**Fig. 7.** Extrapolated chart of sewage volume passed through a sorption column V [dm<sup>3</sup>] influence on ether extract E<sub>E</sub> index value [mg/dm<sup>3</sup>] in eluate

Natomiast przy zastosowaniu poprzedzającego sorpcje węzła filtracji tę wartość graniczną wskaźnika ekstraktu eterowego  $E_E=30 \text{ mg/dm}^3$  osiągnął eluat po 3 dniach. W praktyce biorąc w uproszczeniu, iż w analizowanym przedziale przebiegi zbliżone są do linii prostej można powiedzieć, że w odniesieniu do normatywnej wartości wskaźnika ekstraktu eterowego  $E_E=30 \text{ mg/dm}^3$  kolumna sorpcyjna będzie pracować około 4 dni bez poprzedzającego procesu filtracji i około 6 dni z poprzedzającym procesem filtracji – jest to różnica istotna, bowiem czas pracy kolumny został wydłużony o 1,5 razy.

Określone przebiegi aproksymowano funkcją liniową, i tak utrata zdolności sorpcyjnej złoża bez poprzedzającej filtracji jest opisana równaniem:

$$E_{ES} = 20,3 + 0,02V \quad (13)$$

natomiast z procesem filtracji jest opisana równaniem:

$$E_{EFS} = 12,021 + 0,022V \quad (14)$$

gdzie:

V – ilość ścieków przepuszczona przez kolumnę sorpcyjną [ $\text{dm}^3$ ].

### 3.8. Ogólny węgiel organiczny OWO

Wyniki badań wpływu dawki ścieków nadanych na kolumnę sorpcyjną na wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO zostały przedstawione na rysunku 8. Z przebiegu wykresów na tym rysunku widać, że w układzie bez poprzedzającej filtracji oraz w układzie z poprzedzającą filtracją złożo sorpcyjne nie osiągnie granicznej wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego  $OWO=30 \text{ mg/dm}^3$  określonej jako dopuszczalna norma. Określone przebiegi aproksymowano funkcją liniową, i tak utrata zdolności sorpcyjnej złoża bez poprzedzającej filtracji jest opisana równaniem:

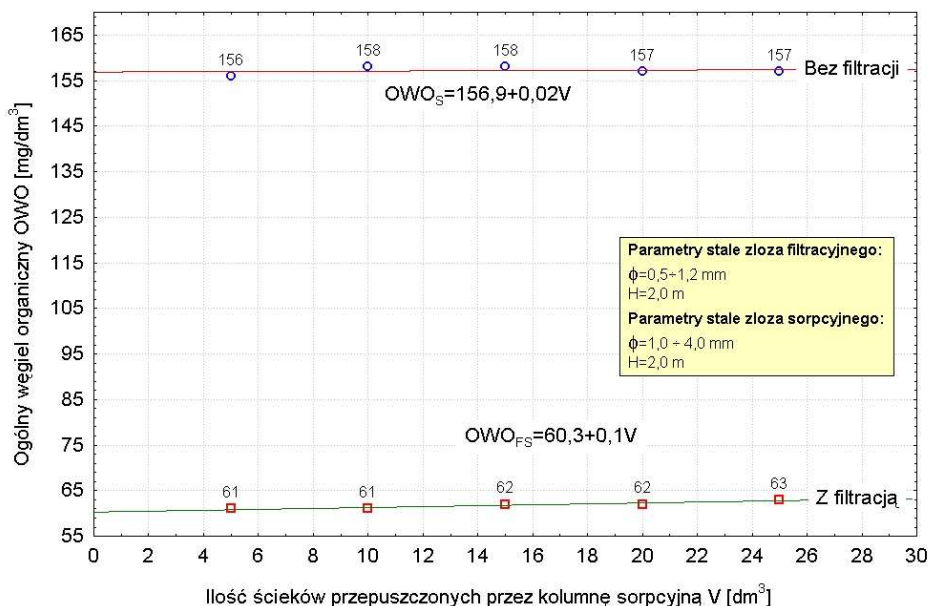
$$OWO_S = 156,9 + 0,02V \quad (15)$$

natomiast z procesem filtracji jest opisana równaniem:

$$OWO_{FS} = 60,3 + 0,1V \quad (16)$$

gdzie:

V – ilość ścieków przepuszczona przez kolumnę sorpcyjną [ $\text{dm}^3$ ].



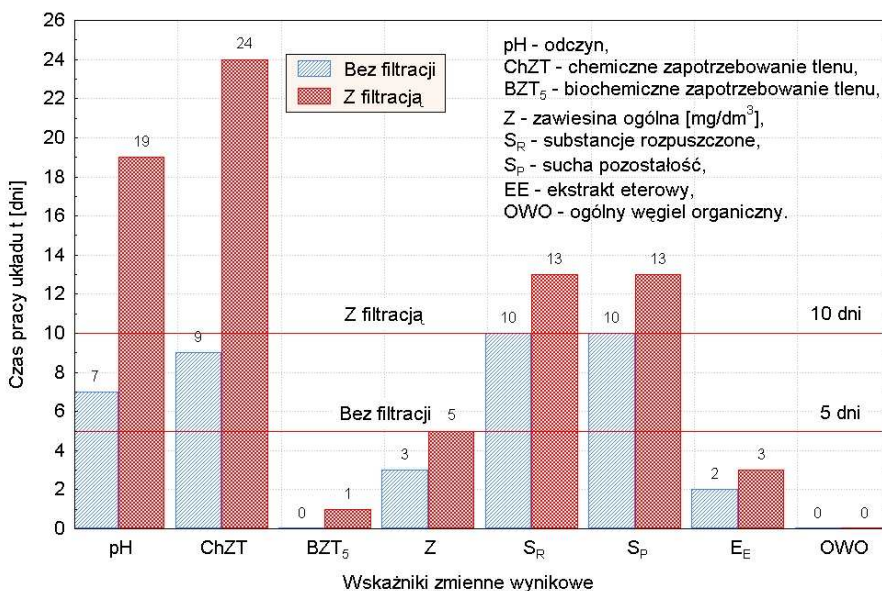
**Rys. 8.** Ekstrapolowany wykres wpływu ilości ścieków przepuszczonych przez kolumnę sorpcyjną V [dm<sup>3</sup>] na wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm<sup>3</sup>] w eluacie

**Fig. 8.** Extrapolated chart of sewage volume passed through a sorptional column V [dm<sup>3</sup>] influence on total organic carbon TOC index value [mg/dm<sup>3</sup>] in eluate

### 3.9. Podsumowanie

Dla dogodnej możliwości porównania wydłużenia czasu pracy kolumny sorpcyjnej różnych badanych wskaźników zanieczyszczeń eluatu przedstawiono na rysunku 9 te wskaźniki w formie diagramu w odniesieniu do czasu pracy kolumny sorpcyjnej bez filtracji i z poprzedzającą filtracją. Analiza diagramu wskazuje, że największy pozytywny wpływ na wydłużenie efektywnej pracy kolumny sorpcyjnej z zastosowaniem procesu filtracji ma przede wszystkim obniżenie wartości zanieczyszczeń w odniesieniu do wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT.

Również wyraźne i istotne znaczenie ma zastosowanie węzła filtracji w odniesieniu do utrzymania normy w dłuższym czasie wartości odczynu pH. Natomiast dla pozostałych badanych zmiennych wpływ zastosowania węzła filtracji przed węzłem sorpcji jest mniejszy.



**Rys. 9.** Diagram czasu pracy układu t [dni] bez filtracji oraz z filtracją przy charakterystyce ścieku nadanego przedstawionego w tabeli 2

**Fig. 9.** Diagram of system working time t [days] without filtration and with filtration when sewage characteristics is as shown in Table 2

Jest sprawą oczywistą, że wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT dla ogólnego efektu podczyszczania ścieków jest bardzo ważna, szczególnie w odniesieniu do faktu stosowania kolumny sorpcyjnej, której głównym zadaniem jest obniżanie tego wskaźnika.

Zatem, wydłużenie czasu pracy kolumny sorpcyjnej lub skracanie czasu pracy kolumny i jej częstsza wymiana głównie z powodu konieczności jak najdłuższego utrzymania w granicach normy, wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT musi być odniesiona do:

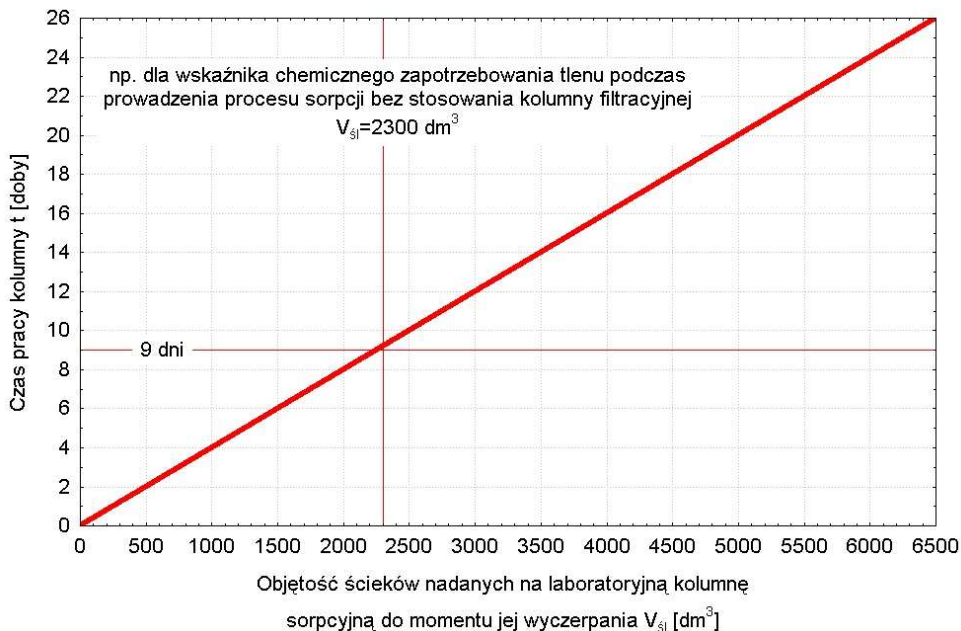
- kondycji finansowej danego zakładu,
- zgody na ewentualne uproszczenie technologiczne tj. pominięcie węzła filtracji,
- oceny kosztów inwestycyjnych oraz eksploatacyjnych wynikających z wprowadzeniem węzła filtracji.

Można przyjąć do tego typu szacunkowej analizy, co także wynika z obserwacji procesu filtracji tu prowadzonej w warunkach laboratoryjnych, że w przybliżeniu po czasie wyczerpania się złoża sorpcyjnego należało by równolegle wymienić współpracujące filtracyjne złożo piaskowe lub je zregenerować – przepłukując przeciwwądem pod ciśnieniem.



### 3.10. Praktyczne zastosowanie wyników badań

Celem praktycznego zastosowania wyników badań przeprowadzonych w ramach niniejszej publikacji, na rysunku 10 przedstawiono wpływ objętości ścieków nadanych na laboratoryjną kolumnę sorpcyjną do momentu jej wyczerpania na czas pracy kolumny w warunkach praktyczny podany w dobach. Taka kolumna zastosowana w praktyce w odniesieniu do Zakładu Przetwórstwa DREW na Polspan-Kronospan ma parametry: wysokość  $H=2$  m i średnice  $\phi=0,5$  m.

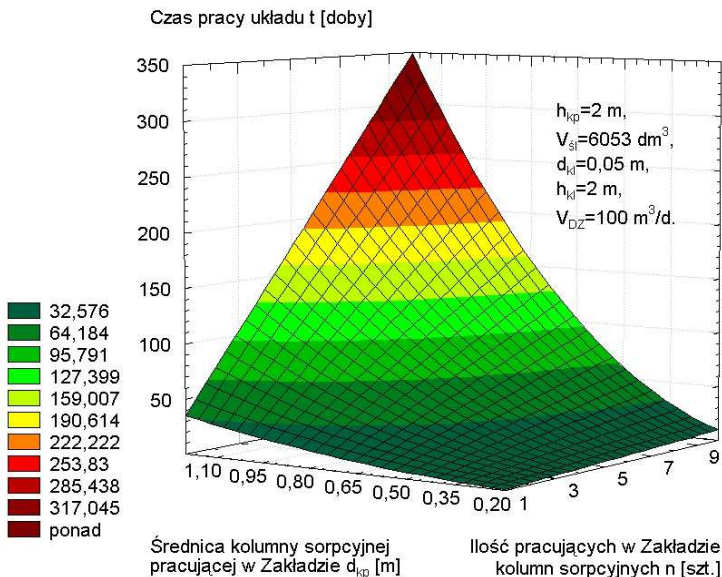


**Rys. 10.** Wykres wpływu objętości ścieków nadanych na laboratoryjną kolumnę sorpcyjną do momentu jej wyczerpania  $V_{sl}$  [dm<sup>3</sup>] na wartość czasu pracy kolumny  $t$  [doby]

**Fig. 10.** Chart of influence of sewage volume passed through a laboratory sorptional column until it is depleted  $V_{sl}$  [dm<sup>3</sup>] on column working time  $t$  [days]

W odniesieniu do tych badań opracowano program komputerowy przydatny do projektowania węzła sorpcji na węglu aktywnym ścieków poddanych wcześniej koagulacji wodorotlenkiem wapnia  $Ca(OH)_2$ , zdekantowanych a następnie podanych na złożę filtracyjne a dopiero filtrat podany jest na złożę sorpcyjne.





**Rys. 11.** Wykres wpływu ilości n [szt] oraz średnicy  $d_{kp}$  [m] pracujących w Zakładzie kolumn sorpcyjnych na wartość czasu pracy kolumny t [doby]

**Fig. 11.** Chart of influence of amount n [units] and diameter  $d_{kp}$  [m] sorptional columns working in the Plant on column working time value t [days]

Czas pracy kolumn sorpcyjnych t [doby] można wyliczyć z ogólnego równania, które otrzymano z równań bilansu przepływu i proporcji w odniesieniu do warunków prób laboratoryjnych i pracy konkretnej kolumny w warunkach przemysłowych:

$$t = \frac{n \cdot d_{kp}^2 \cdot h_{kp} \cdot V_{sl}}{1000 \cdot d_{kl}^2 \cdot h_{kl} \cdot V_{DZ}} [\text{doby}] \quad (17)$$

gdzie:

n – ilość pracujących w Zakładzie kolumn sorpcyjnych [szt],

$d_{kp}$  – średnica kolumny sorpcyjnej pracującej w Zakładzie [m],

$h_{kp}$  – wysokość kolumny sorpcyjnej pracującej w Zakładzie [m],

$V_{sl}$  – objętości ścieków nadanych na laboratoryjną kolumnę sorpcyjną do momentu jej wyczerpania [ $\text{dm}^3$ ],

$d_{kl}$  – średnica kolumny sorpcyjnej pracującej w laboratorium [m],

$h_{kl}$  – wysokość kolumny sorpcyjnej pracującej w laboratorium [m],

$V_{DZ}$  – objętość ścieków poprodukcyjnych powstałych w Zakładzie w ciągu doby [ $\text{m}^3/\text{d}$ ].

Zwraca się uwagę, że opracowany wzór [17] i program komputerowy jest o tyle uniwersalny, iż można go stosować dla układu bez procesu filtracji poprzedzającego sorpcję. W tym przypadku przykładowo dla wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT nie wprowadza się do równania wartości początkowej  $V_{s1}=6053 \text{ dm}^3$  (tj z filtracją) lecz wartość  $V_{s1}=2300 \text{ dm}^3$  (tj. bez filtracji) – patrz rysunek 2, 10 i 11. Podobnie należy postąpić dla pozostałych wskaźników wynikowych.

#### 4. Wnioski

Z przeprowadzonych wyników badań oraz ich analizy można przedstawić pewne ogólne wnioski:

1. Oczyszczanie ścieków, poprzez wprowadzanie ich na kolumnę sorpcyjną w danym układzie obiegu wodno-ściekowego w przypadku gdy, taki ściek zdekantowany po koagulacji zawiera zawiesiny ogólnej około  $1276 \text{ mg/dm}^3$  powinno być poprzedzone węzłem filtracji, gdyż ze względu na podstawowy wskaźnik tj. chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT a także odczyn pH wydłuża czas pracy takiej kolumny sorpcyjnej o około 2,7 razy.
2. Wpływ zastosowania złoża filtracyjnego poprzedzającego kolumnę sorpcyjną jest różny dla różnych wskaźników zanieczyszczenia eluatu po procesie sorpcji w aspekcie wydłużenia realnego efektywnego czasu pracy kolumny sorpcyjnej.
3. Wprowadzanie węzła filtracji przed procesem sorpcji powoduje jednak pewne dodatkowe problemy natury technicznej i zwiększa koszty nie tylko inwestycyjne, (które nie są tu znacznie) lecz zwiększa koszty głównie eksploatacyjne obiegu, związane z tym węzłem.

#### Literatura

1. **Anielak A. M.:** „Chemiczne i fizyko-chemiczne oczyszczanie ścieków”, PWN – Warszawa 2000,
2. **Bartkiewicz B.:** „Ścieki przemysłowe”, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, 1993,
3. **Battaglia A.:** „Odwadnianie produktów wzbogacania i obiegi wodne płuczek”, Wydawnictwo Górnictwo-Hutnicze, Katowice 1963,
4. **Piecuch T.:** „A Theoretical Study of the Process Of Gravitational Filtration With Information on Present Problems of Water and Wastes Economy”, Monography, Polish Association of Friends of Science on The Earth, Częstochowa, May 1984,
5. **Piekarski J.:** „Opracowanie technologii oczyszczania ścieków przemysłowych pochodzących z produkcji płyt wiórowych”, Praca doktorska, Warszawa, czerwiec 2000,
6. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 05.11.91 w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód i do ziemi. Dz. U. nr 116, poz. 503.

## **Practical Aspects of Extending Working Time of Sorptional Column without Assist and with Assist of Preceding Filtration Bed**

### **Abstract**

Sorptional beds of active carbons are often trouble nodes of water sewage cycles of industrial plants. Designer of water sewage cycle, in consultation with investor, has a question: to extend efficient usage period of a column by application of additional node – gravitational filtration, which precedes sorption node.

This paper should answer this question taking as an example of existing industrial wastewater from Chip Washing Division of POLSPAN-KRONO-SPAN Wood Processing Plant in Szczecinek.

Post-production raw wastewater coming from Chip Washing Division, which technological characteristics is given in the Table 1, at first was treated using coagulation process and then gravitational sedimentation process. In the next step there were to variants of further treatment of sedimentation water after coagulation and sedimentation processes. Namely:

- variant I – decanted water was moved directly to the sorption node – Table 2
- variant II – decanted water was at first passed through gravitational filtration bed made of sand – Table 2.

With reference to the research a computer programme was developed. This programme may be useful in designing node of sorption on active carbon of wastewater treated earlier using coagulation with calcium hydroxide  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , decanted and then directed to the filtration bed and only then filtrate is directed to the sorption bed.

Analysing results of the research following conclusions may be drawn:

1. Wastewater treatment on sorptional column in the given water sewage cycle system, in case when after coagulation wastewater contains about  $1276 \text{ mg/dm}^3$  of total suspension, should be preceded by filtration node, because taking into consideration COD and pH it extends column working time about 2.7 times.
2. Influence of a filtration bed preceding sorptional column is different for different eluate pollution indexes after sorption process in the aspect of extending real effective sorptional column working time.
3. Introduction of filtration node before sorption process causes additional technical problems and increases investment costs as well as exploitation costs of the cycle.

# Występowanie i zawartości arsenu, antymonu i selenu w wodach i innych elementach środowiska

*Przemysław Niedzielski, Marcin Siepak, Jerzy Siepak  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza - Poznań*

*Recenzent: Anna M. Anielak  
Politechnika Koszalińska*

## 1. Wstęp

Arsen, antymon i selen należą do pierwiastków śladowych występujących w środowisku. Ich wszechobecne mikrocząsteczki o złożonych właściwościach chemicznych wzbudzają ogromne zainteresowanie wśród wielu naukowców stając się przedmiotem badań naukowych. Przyczyną nowego spojrzenia na obecność i rolę mikrocząsteczek w środowisku jest ciągły rozwój metod analitycznych, toksykologii, biochemii, chemii środowiska i ochrony środowiska. Wraz z rozwojem tych dziedzin naukowych mamy coraz więcej informacji odnośnie występowania i roli arsenu, antymonu i selenu we wszystkich ekosystemach. Rozpatrując występowanie, właściwości chemiczne w tym i ekotoksyczność nie sposób rozpatrywać środowiska wodnego w oderwaniu od innych jego elementów. Traktując ekosystem jako integralną całość, której elementy połączone są wzajemnymi zależnościami i wpływami, omówiono rolę arsenu, antymonu i selenu w różnych elementach środowiska naturalnego, począwszy od atmosfery, przez litosferę do hydrosfery, omówiono również rolę fizjologiczną (w tym toksykologię) i zawartości w tkankach organizmów roślinnych i zwierzęcych.

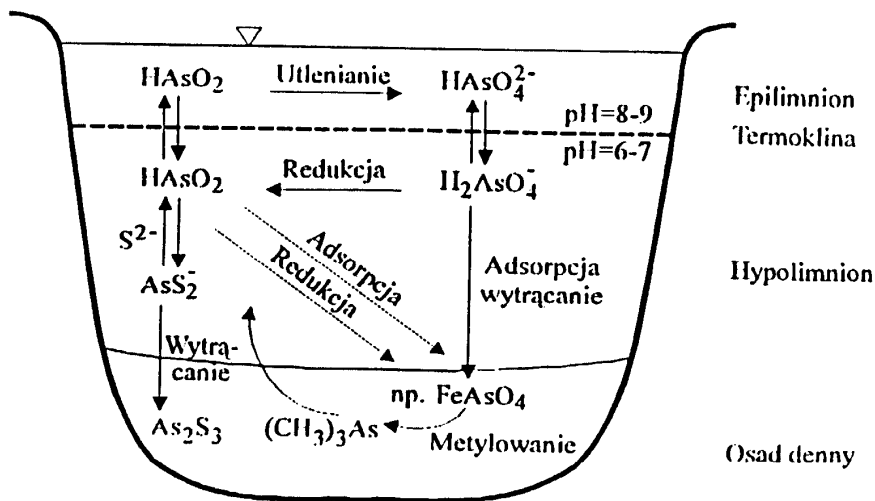
## 2. Występowanie arsenu w środowisku

Jest pierwiastkiem należącym do grupy Va układu okresowego i przejawia właściwości amfoteryczne. W zależności od warunków oksydacyjno-redukcyjnych środowiska występuje na czterech stopniach utlenienia ( $\text{As}^{3-}$ ,  $\text{As}^0$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ). Najczęściej występuje As (V) w postaci anionu  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  oraz As (III) jako  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , który dominuje w warunkach redukcyjnych o niskim pH. W stanie wolnym występuje w odmianach alotropowych  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ . Tworzy szereg

anionów kompleksowych,  $\text{AsO}_4^{3-}$  zachowuje się jak fosforany i wanadany, a także występuje łącznie z metalami Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Fe, Ag i Au. Może występować w postaci nieorganicznej i organicznej [1÷6].

Za naturalną zawartość arsenu w powietrzu, gdzie ulega on łatwemu rozprzestrzenianiu pod wpływem wiejących wiatrów przyjmuje się zakres od 0,01 do 1  $\text{ng/m}^3$ . Do źródeł naturalnych arsenu w atmosferze zaliczamy: wybuchy wulkanów, falowanie powierzchni mórz, procesy mikrobiologiczne itp., natomiast źródła antropogeniczne to: spalanie węgla, wydobywanie surowców mineralnych, produkcja akumulatorów, nawożenie gleb, przemysł hutniczy i metalurgiczny. Największe stężenia arsenu w powietrzu odnotowywane są na terenach miejskich od kilku ng do kilkudziesięciu  $\mu\text{g}$  w  $\text{m}^3$  i uprzemysłowionych, gdzie może przekraczać 1  $\mu\text{g/m}^3$ . W powietrzu atmosferycznym występuje głównie arsen nieorganiczny [1,7].

Zróżnicowanie zawartości arsenu w glebach zawiera się od 0,2 do 16  $\mu\text{g/g}$  [1]. Nawet gleby nie narażone na bezpośrednie zanieczyszczenie związkami arsenu wykazują zawartości tego pierwiastka nie odpowiadające naturalnym, co spowodowane jest powszechnością zanieczyszczenia. Wszystkie związki i minerały arsenu są łatwo rozpuszczalne, szczególnie w glebach kwaśnych o warunkach redukcyjnych. Migracja arsenu do hydrosfery ograniczona jest silną sorpcją przez substancję organiczną, wodorotlenki żelaza i glinu oraz przez minerały ilaste [7]. Jony arsenianowe mogą być szybko pochłaniane przez wodorotlenki co wpływa na szybkość ich przemieszczania się [3]. Zróżnicowanie form arsenu w glebach zależy nie tylko od warunków oksydacyjno-redukcyjnych, ale także od procesów mikrobiologicznych, które powodują utlenianie arsenków do arsenianów oraz metylację [7]. W warstwie gleby natlenionej (strefie areacji) występuje As (V), natomiast w warunkach redukujących przekształca się w As (III) [3]. Koncentracja arsenu w glebach zanieczyszczonych osiąga nawet wartości do 2500  $\mu\text{g/g}$  w rejonach przemysłu metalurgicznego i chemicznego oraz w dużych aglomeracji miejskich. Arsen będąc wiązany przez komponenty glebowe ulega nagromadzeniu w powierzchniowych poziomach, szczególnie w przypadku zanieczyszczenia tym pierwiastkiem. W glebach użytkowanych rolniczo dopuszczalna zawartość wynosi 20  $\mu\text{g/g}$ . Zmniejszenie toksycznego działania arsenu w glebach polega na okresowym zmniejszeniu jego mobilności poprzez wiązanie w wyniku dodania siarczanu żelazowego, siarki, węglanu wapnia, nawozów fosforowych oraz zmianę warunków redukcyjnych na oksydacyjne.

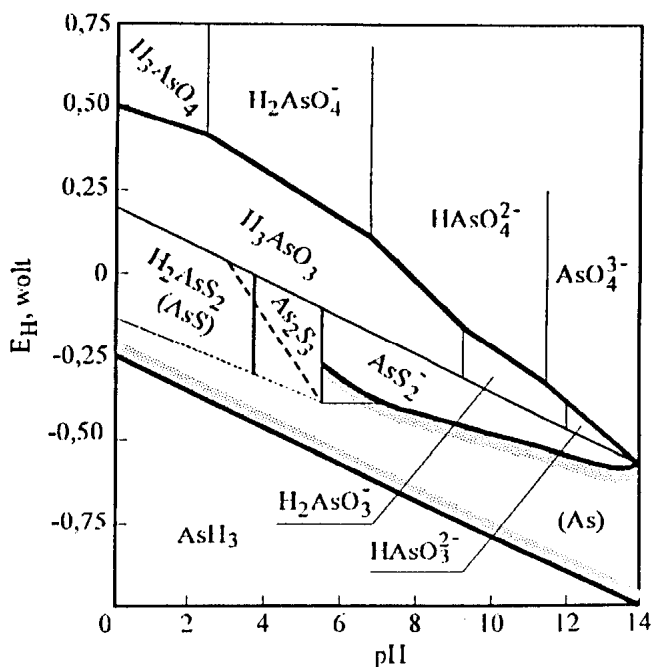


Rys. 1. Obieg arsenu w jeziorze stratyfikowanym [2]

Fig. 1. Arsenic cycle in stratified lake [2]

Arsen jest pierwiastkiem który łatwo przechodzi z litosfery do hydrosfery i jest powszechnym składnikiem wód naturalnych. Zawartość jego w wodach jest zróżnicowana i zależy od otaczających je utworów geologicznych, stopnia zanieczyszczenia środowiska oraz procesów biometylacji i demetylacji. Stąd naturalna zawartość arsenu może się wahać od dziesiątych części ng/mL do dziesiątek  $\mu\text{g/mL}$  (niektóre wody gruntowe - Kalifornia, Chile, Indie – kilkaset ng/mL, podobna zawartość związków As (III) i As (V) [8], wody mineralne np. źródło Łądek Zdrój zawiera kwas arsenowy działający wraz z innymi związkami leczniczo). Naturalna zawartość arsenu w wodach powierzchniowych zwykle oscyluje na poziomie około 1 ng/mL, dopuszczalna zawartość w wodzie pitnej w Polsce to 50 ng/mL. Związki arsenu są łatwo sorbowane w osadach dennych szczególnie przez materię organiczną i wodorotlenki glinu i żelaza. Zawartość arsenu w osadach dennych ze względu na jego mobilność w hydrosferze zmienia się dynamicznie i wynosi kilka - kilkadziesiąt  $\mu\text{g/g}$  [1,9]. W jeziorze stratyfikowanym następuje obieg arsenu pomiędzy strefami termicznymi oraz między wodą a osadami dennymi. W epilimnionie w warunkach znacznego natlenienia wody (warunki aerobowe), arseniany (III) ulegają utlenianiu do arsenianów (V). W warunkach tlenowych zachodzi również hydroliza związków żelaza (II) i utlenianie powstałego wodorotlenku [10], wodorotlenek żelaza (III) wytrąca się z zaadsorbowanymi na swej powierzchni związkami metali. Część arsenianów przechodzi do hypolimnionu, gdzie w warunkach beztlenowych następuje redukcja arsenianów (V) do arsenianów (III). Następnie w wyniku dynamicznych pro-

cesów współstrącania, krystalizacji i adsorpcji, arsen jest usuwany do osadów dennych, a tam - w zależności od warunków mogą powstawać związki rozpuszczalne, nierozpuszczalne siarczki lub wolny arsen [2]. Zawartość arsenu w osadach dennych zbiorników wodnych i rzek waha się w granicach od kilku do kilkudziesięciu  $\mu\text{g/g}$  [1]. Z kolei zachodzące w osadach dennych mikrobiologiczne procesy metylacji prowadzą do powstawania form labilnych, przechodzących z osadów do toni wodnej, gdzie przeważa nieorganiczna forma arsenu [11].



**Rys. 2.** Zależność  $E_H$  od pH dla arsenu ( $25^\circ\text{C}$ ), stężenie As  $10^{-5}$  mol/L [2]

**Fig. 2.** Dependence of  $E_H$  on pH for arsenic ( $25^\circ\text{C}$ ), concentration of As  $10^{-5}$  mol/L [2]

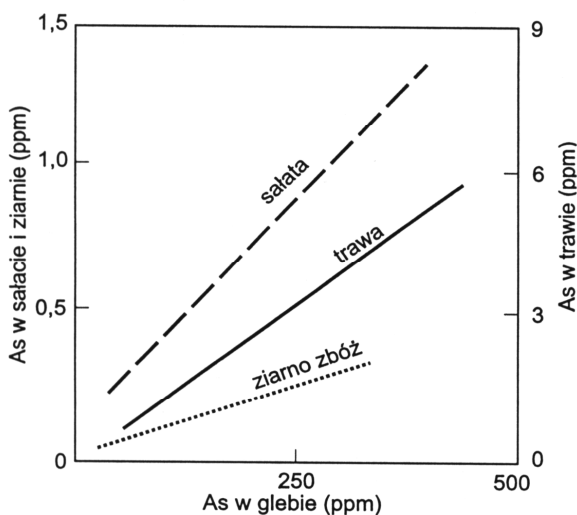
Arsen tworząc kompleksy z niskocząsteczkowymi związkami organicznymi adsorbuje się na zawieszinie tworząc mało labilne połączenia, dlatego znaczna jego część występuje w zawieszinie [2]. Głównymi formami arsenu spotykanymi w wodach są arseniany (III), arseniany (V) z tendencją do wzajemnego przekształcania się w zależności od warunków środowiskowych oraz związki organiczne: kwas monometyloarsenowy (MMAA) i dimetyloarsenowy (DMAA) [2,11]. Natomiast w układzie As(III)/As(V) przeważają związki na wyższych stopniach utlenienia [9]. W zależności od  $E_H$  i pH arsen w wodach powierzchniowych może występować w różnych formach. Przy wysokim  $E_H$  występują stabilne formy  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{3-}$ . Przy średnim  $E_H$  w warun-

kach lekko redukujących dominują formy arsenowe:  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$ .  $\text{HAsS}_2$  występuje przy niskim pH i w obecności siarczoków. Przy pH wyższym od 3,7 przeważa  $\text{AsS}_2^-$ . Przy niższych wartościach  $E_H$  stabilną formą jest arsen metaliczny. Przy bardzo niskim  $E_H$  może wytworzyć się  $\text{AsH}_3$ , który jest łatwo rozpuszczalny w wodzie [2,5].

W pracach różnych autorów można odnaleźć wyniki oznaczeń arsenu (w tym i oznaczeń specyficjnych) w wodach naturalnych. Wody pitne zawierają od kilku ( $1\div 10$ ) ng/mL (Niemcy) według Schaumlofell'a [12], około 1 ng/mL tylko As (V) oznaczyli w wodach mineralnych w Polsce Chwastowska [13] oraz w Belgii Saverwyns [14]. Chakraborti oznaczył 0,006 ng/mL As (III) i 3,88ng/mL As (V) w wodzie kranowej w Belgii [15], kilkadziesiąt – Saverwyns w wodzie mineralnej (Volvic - Francja) 22 ng/mL związków As (V) przy nieobecności (na poziomie detekcji) As (III) [14], woda źródłana termalna (Niemcy) zawierała według Henze 67 ng/mL [16] do kilkuset ng/mL – wody pitne z terenu Indii oznaczane przez zespół Chatterjee zawierające  $58\div 164$  ng/mL As (III) i 181-275 ng/mL As (V) [8] i niektóre wody mineralne w Hiszpanii badane przez Vebera [17]. Podobnie kształtują się zawartości arsenu w wodach powierzchniowych – rzecznych w Niemczech 1,5 ng/mL As (V) i 0,5 ng/mL As (III) w badaniach Driehausa [18], dla wód Wisły 0,134 ng/mL As (III) i 1,02 ng/mL As (V), dla wód rzek bardzo czystych uzyskano (Kanke) znacznie niższe zawartości arsenu 0,006 ng/mL [19] do (Chakraborti) 0,026 ng/mL [15] dla As (III) i 0,007 ng/mL (Japonia) [19] do 0,35 ng/mL (Belgia) [15] dla As (V). W wodach jezior stratyfikowanych w Nowej Zelandii Aggett stwierdził spadek zawartości As (V) na rzecz As (III) wraz ze wzrostem głębokości [21]. W pracach Siepaka i zespołu stwierdzono średnią zawartość arsenu w wodach Wielkopolskiego Parku Narodowego na poziomie 0,40 ng/mL przy rozpiętości od poniżej 0,15 do 1,5 ng/mL. Dla wód Drawieńskiego Parku Narodowego stwierdzono zawartość średnią 0,95 ng/mL i rozpiętość od poniżej 0,15 do 3,45 ng/mL. W wodach jezior Pojezierza Wielkopolskiego, w tym wodach zbiorników śródmiejskich Poznania i Gniezna stwierdzono wyraźnie wyższą zawartość średnią arsenu na poziomie 1,3 ng/mL przy rozpiętości od 0,65 do 2,65 ng/mL. W badanych wodach podziemnych południowej Wielkopolski stwierdzono zawartości arsenu średnio około 0,90 ng/mL (od pon. 0,15 do 3,0 ng/mL) [22÷30]. Dopuszczalne stężenia arsenu w wodach powierzchniowych w Polsce wynosi dla I i II klasy 50 ng/mL, dla klasy III 200 ng/mL, w USA wody powierzchniowe powinny zawierać mniej niż 100 ng/mL. Dla wody do picia górna granica zawartości arsenu to 50 ng/mL w Polsce, Japonii, WNP, Austrii, Czechach, na Węgrzech, 40 ng/mL w Niemczech, 10 ng/mL w USA. Celowe wydaje się rozróżnianie form występowania arsenu w wodach, ze względu na ich różną toksyczność [2]. Zalecenia WHO wskazują na 50 ng/mL (1984 r. [31]) lub 10 ng/mL (1993 r. [32]) jako maksymalną zawartość arsenu w wodzie do picia, będącej głównym źródłem arsenu nieorganicz-



nego dla organizmu. Wraz z rozwojem chemii analitycznej i udostępnianiem coraz doskonalszych narzędzi analizy chemicznej oraz z rozszerzaniem się wiedzy na temat procesów zachodzących w środowisku i organizmach ulegają zmianie przepisy normujące zawartość arsenu w wodzie do picia. I tak obecnie w krajach Unii Europejskiej dopuszczalne stężenie arsenu w wodzie pitnej wynosi 50 ng/mL [33], proponowana jest zmiana na 10 ng/mL [34], podobnie w Polsce [35] (tabela 3). Nowe normatywy mogą pociągać za sobą również poważne konsekwencje. Przykładowo przyjęte w Niemczech regulacje stosujące nowe normatywy (10 ng/mL zamiast 40 ng/mL) zmusiły zmianę sposobu uzdatniania wód z niektórych bogatych w arsen źródeł przez zastosowanie m.in. koagulacji powierzchniowej [36].

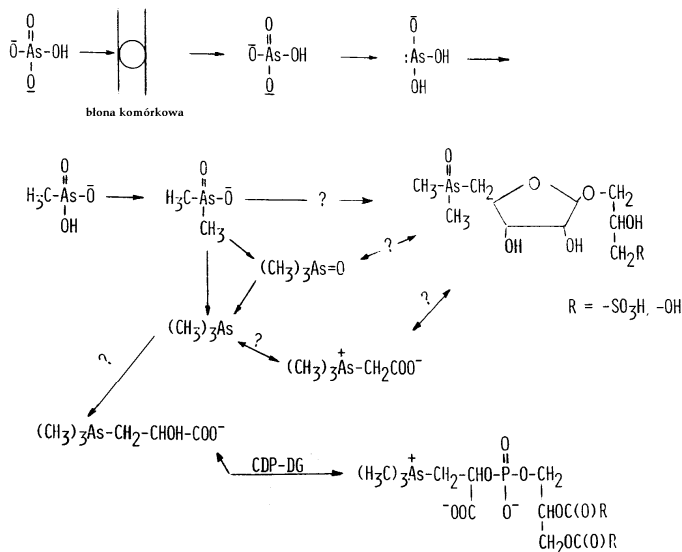


**Rys. 3.** Stężenie As w roślinach w zależności od jego stężenia w glebie [1]

**Fig. 3.** Concentration of As in plants depending on its concentration in soil [1]

Związki arsenu pobierane są z podłoża łatwo, zawartość arsenu w roślinach jest proporcjonalna do jego zawartości w glebie (rys. 3). Oznacza to bierny mechanizm pobierania arsenu. Niektóre rośliny mają zdolność znacznego kumulowania arsenu zwykle w liściach i korzeniach, pobieranie arsenu zachodzi nie tylko z podłoża przez system korzeniowy, lecz również z powietrza (pyły, opady) przez liście. Rośliny z obszarów nie narażonych bezpośrednio na zanieczyszczenie związkami arsenu zawierają 3÷1500 ng/mL, w zależności od gatunku i badanych organów roślinnych [1]. W przypadku zanieczyszczenia podłoża (lub powietrza) związkami arsenu jego zawartość może wzrastać nawet do kilku tysięcy ppm. Przy dużym poziomie arsenu w tkankach następuje zaburzenie równowagi pobierania makroelementów P, K, Ca, Mg [1,11]. Wśród bakterii

glebowych przy dużym narażeniu na arsen pojawia się mechanizm odpornościowy, organizmy te biorą udział w procesach metylacji i utleniania związków arsenu. Procesy przyswajania i wydalania związków arsenu przebiegają wielotorowo, z utworzeniem różnorodnych związków arsenoorganicznych (rys. 4).



**Rys. 4.** Reakcje biochemiczne arsenu w komórkach alg [37]

**Fig. 4.** Biochemical reactions of arsenic in algae cells [37]

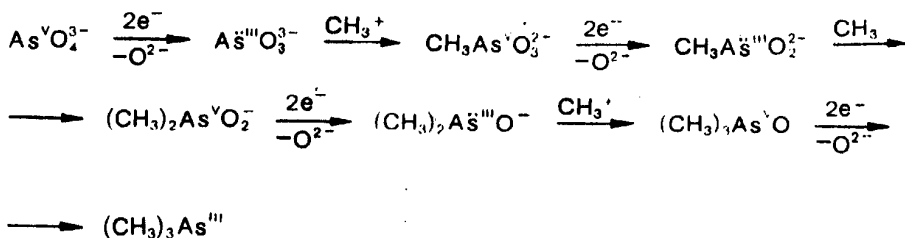
**Tabela 1.** Związki arsenu o znaczeniu środowiskowym [9]

**Table 1.** Arsenic compounds with environmental significance [9]

Związek	Wzór chemiczny
kwask arsenowy (III), As (III)	HAsO <sub>2</sub>
kwask arsenowy (V), As (V)	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>
kwask monometyloarsenowy, MMAA	H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )AsO <sub>3</sub>
kwask dimetyloarsenowy, DMAA	H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsO <sub>2</sub>
tlenek trimetyloarsenowy, TMAO	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As <sup>+</sup> O <sup>-</sup>
tetrametyloarsen	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> As <sup>+</sup>
arsenobetaina, AsB	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> COOH
arsenocholina, AsC	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
arsenolipidy, AsL	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CHOHCOOH
arsenocukry, AsS	

Arsen jest pierwiastkiem szeroko rozpowszechnionym w środowisku człowieka. W zależności od stężenia, czasu ekspozycji, formy występowania, stopnia utlenienia, drogi wchłaniania oddziaływania związków arsenu na organizm człowieka mogą być różne.

Naturalna zawartość arsenu w organizmach zwierzęcych zależy od środowiska (wyższa zawartość w organizmach wodnych) i badanych tkanek, waha się od setnych części do kilkudziesięciu  $\mu\text{g/g}$ . U ludzi wyższe zawartości arsenu występują w wątrobie, kościach, skórze i jej wytworach (paznokcie i włosy, w których zawartość może być traktowana jako wskaźnikowa). Arsen nie został uznany za niezbędny do funkcjonowania organizmu jednak małe ilości tego pierwiastka działają stymulująco, nie jest znany mechanizm tego oddziaływania. Toksyczność arsenu zależy od jego formy: związki As (III) wykazują większą toksyczność od związków As (V), które są z kolei bardziej toksyczne od form organicznych [38,39]. Arsen blokuje funkcje biochemiczne enzymów wykazując powinowactwo do grup sulfhydrylowych. Ponadto związki arsenu wykazują utajone działanie nowotworowe i teratogenne [1]. Nieorganiczne związki As (III) dobrze rozpuszczalne w wodzie wchłaniane są z przewodu pokarmowego człowieka w 45÷95%, natomiast słabo rozpuszczalne tylko w nieznacznym stopniu, związki As (V) są wchłaniane wolniej i w mniejszym stopniu niż As (III). Dzienna dawka arsenu zależy od diety (owoce morza zawierają relatywnie dużo związków arsenu) i mieści się w granicach 10÷300  $\mu\text{g}$  [11]. Dzielne pobranie arsenu przez człowieka waha się w granicach od 10 do 370  $\mu\text{g}$  (67  $\mu\text{g}$  w Wielkiej Brytanii, 118  $\mu\text{g}$  w Danii i 985  $\mu\text{g}$  w Japonii). Dopuszczalna dawka arsenu dla dorosłego człowieka wynosi od 12 do 25  $\mu\text{g/dzień}$ , a toksyczna od 5 do 50  $\text{mg/dzień}$ . Arsen (III) w organizmie jest utleniany do As (V) i następnie metylowany, As (V) redukowany jest do As (III) i następnie również podlega metylacji, co schematycznie pokazano na rysunku 5.



Rys. 5. Schemat metabolizmu arsenu [4]

Fig. 5. Diagram of arsenic metabolism [4]

Proces metylacji związków nieorganicznych arsenu jest procesem detoksyfikacji prowadzącym do powstania mniej toksycznych pochodnych. Me- 324 ————— Śródkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska

chanizm procesu metylacji (przedstawiony na rysunku 5) polega na następowaniu po sobie reakcji redox i metylacji [8,9]. Głównym metabolitem wiążącym się z hemoglobina jest kwas dimetyloarsenowy (DMAA), proces eliminacji arsenu z krwi jest wielofazowy, przy połowicznym okresie eliminacji 60÷90 dni. Wskutek metylowania w moczu występują metabolity kwas monometyloarsenowy (MMAA) i dimetyloarsenowy (DMAA) u ludzi, u zwierząt natomiast głównie pochodne dimetylowe. Okres półtrwania arsenu (III) jest znacznie krótszy niż As (V). Nieorganiczne związki arsenu upośledzają procesy metaboliczne komórek wątroby i nerek, przez inhibicję enzymów je regulujących po zablokowaniu grup sulfhydrylowych białek. Istotna jest inhibicja enzymów NAD-zależnych reakcji z pirogronianem, glutaminianem i  $\alpha$ -ketoglutaranem, powodująca powstawanie połączeń arsenu z kwasem dihydroliponowym, niezbędnym w utlenianiu tych substratów. Arseniany (III) powodują zaburzenia mitochondrialnej oksydacyjnej fosforylacji. W środowisku wodnym przy dużym stężeniu arsenu stężenia toksyczne wywołujące śmierć połowy badanej populacji w ciągu 48 godz. (48-h LC50) zawierają się w granicach kilkudziesięciu  $\mu\text{g/mL}$  dla As (III) i ponad 100  $\mu\text{g/mL}$  dla As (V), zależąc od tolerancji gatunkowej i właściwości środowiska (temperatura, pH, twardość wody itp.). Czas śmierci połowy populacji małych, średnich i dużych ryb eksponowanych na 100  $\mu\text{g/mL}$  arsenu wynosi odpowiednio 39, 55 i 73 godz. Kumulacja związków arsenu (III) i (V) zachodzi różnymi drogami. As (III) wiązany jest przez grupy sulfhydrylowe protein zaburzając funkcje enzymatyczne. Arsen (V), nie wykazując powinowactwa do grup sulfhydrylowych inhibituje włączanie grup fosforanowych w DNA, zaburzając mechanizmy przekazywania informacji genetycznej [11,40].

### 3. Antymon w środowisku naturalnym

Należy do pierwiastków grupy Va układu okresowego, które wykazują właściwości amfoteryczne oraz zmienną wartościowość. Występuje na czterech stopniach utlenienia  $\text{Sb}^{-3}$ ,  $\text{Sb}^{+3}$ ,  $\text{Sb}^{+4}$ ,  $\text{Sb}^{+5}$ . Dotychczas wykryto i opisano ponad 3000 związków antymonoorganicznych [4,20]. Antymon występuje w pokładach węgla, zwłaszcza węgla brunatnego, w oleju opałowym, benzynie. W węglach stężenie antymonu osiąga wartości nawet do 30  $\mu\text{g/g}$ , a ich popioły do 100  $\mu\text{g/g}$ . Natomiast w ropie naftowej stężenie waha się w granicach rzędu od 0,00X do 0,X  $\mu\text{g/g}$ . Najważniejszym związkiem antymonu występującym w przyrodzie jest antymonit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), który zawiera 71÷75% czystego metalu i szybko ulega utlenieniu.

Stężenie antymonu w powietrzu uwarunkowane jest działalnością antropogeniczną człowieka. I tak na mniej zanieczyszczonej półkuli południowej, stężenie antymonu w powietrzu osiąga wartości rzędu 0,001  $\text{ng/m}^3$ , a na bar-

dziej zanieczyszczonej półkuli północnej - około  $0,1 \text{ ng/m}^3$ . Jako zanieczyszczenie, antymon wprowadzany jest do atmosfery z gazami odlotowymi pochodzącymi z palenisk materiałów opałowych i śmieci, oraz z zakładów metalurgicznych. Powietrze atmosferyczne w aglomeracjach miejskich zawiera kilkakrotnie wyższe stężenia antymonu od wartości stężeń innych pierwiastków śladowych. Związki antymonu pod wpływem przemieszczania się mas powietrza podlegają transportowi na znaczne odległości.

Stężenia antymonu w glebach mieszczą się w przedziale  $0,3 \div 1,8 \text{ } \mu\text{g/g}$ . Wzrost stężenia obserwowany jest w glebach ciężkich oraz bogatych w substancję organiczną. Miejscowe wyższe stężenia (do około  $10 \text{ } \mu\text{g/g}$ ) mogą być wynikiem działalności antropogenicznej człowieka oraz sorpcją przez substancję organiczną [1,11].

Antymon jest pierwiastkiem, który do wód gruntowych przechodzi w kompleksach z kwasami huminowymi. Jego stężenie w wodach naturalnych waha się w granicach od dziesiątych części do  $1 \text{ ng/mL}$ . Niektóre wody mineralne i gorące źródła mogą zawierać nawet kilka  $\mu\text{g/mL}$  antymonu. Wody opadowe, zwłaszcza na zanieczyszczonych obszarach miejskich, zawierają do kilku  $\text{ng/mL}$ . W wodach zanieczyszczonych poprzez ścieki komunalne bądź odcieki wysypiskowe, jego zawartość wzrasta do około kilku  $\text{ng/mL}$  i może stanowić parametr monitoringowy. Zawartość antymonu w wodach uwarunkowana jest nie tylko przez czynniki antropogeniczne, ale także przez skład chemiczny utworów geologicznych otaczających wody. W środowisku wodnym, antymon wykazuje duże podobieństwo chemiczne do arsenu, szczególnie jeśli chodzi o dystrybucję i specjację [22]. W wodach naturalnych wykrywane są nieorganiczne formy antymonianów (III) i antymonianów (V), oraz pochodnych metylowych: kwas monometyloantymonowy (MMSbA) i kwas dimetyloantymonowy (DMSbA). Poza tym związki Sb (III) oraz Sb (V) ulegają hydrolizie odpowiednio jako  $\text{Sb(OH)}_3$  i  $\text{Sb(OH)}_6^-$  [41]. W Polsce zawartość antymonu w wodzie nie jest aktualnie normowana, proponuje się wprowadzić normatyw:  $5 \text{ } \mu\text{g/l}$  [35]. Dopuszczalne stężenie antymonu w wodzie do picia w Unii Europejskiej wynosi  $10 \text{ } \mu\text{g/l}$  [33], lecz proponuje się obniżyć tę wartość do  $3 \text{ } \mu\text{g/l}$  [34] (tabela 3). Wody pitne oznaczane w Polsce przez Postupolskiego zawierały od  $0,13 \text{ ng/mL}$  [42] do  $0,19 \text{ ng/mL}$  Sb (III) i  $0,39 \text{ ng/mL}$  Sb (V) w badaniach Garbosia [43], woda rzeki Wisły (Postupolski)  $0,60 \text{ ng/mL}$  [42], wody jeziorne  $5\text{-}8 \text{ ng/mL}$  Sb (III) i  $12$  do kilkuset  $\text{ng/mL}$  Sb (V) według Sun'a (Chiny) [44]. W wodach deszczowych w Indiach Tripathi oznaczył  $10 \div 20 \text{ ng/mL}$  antymonu [45], w wodach morskich (Hiszpania) de la Calle Guntinas oznaczyła kilka  $\text{ng/mL}$ , przy przewodzie Sb (V) [46]. W śniegu w Polsce oznaczono (Garboś)  $0,038 \text{ ng/mL}$  Sb (III) i  $0,072 \text{ ng/mL}$  Se (V) [43]. W pracach Siepaka i zespołu stwierdzono średnią zawartość antymonu w wodach Wielkopolskiego Parku Narodowego na poziomie  $0,35 \text{ ng/mL}$  przy rozpiętości od poniżej  $0,15$  do  $2,15 \text{ ng/mL}$ . Dla wód

Drawieńskiego Parku Narodowego stwierdzono zawartość średnią na poziomie 0,50 ng/mL i rozpiętość od 0,20 do 2,60 ng/mL. W wodach jezior Pojezierza Wielkopolskiego, w tym wodach zbiorników śródmiejskich Poznania i Gniezna stwierdzono podobną zawartość średnią antymonu na poziomie 0,50 ng/mL przy rozpiętości od 0,20 do 1,0 ng/mL. W badanych wodach podziemnych południowej Wielkopolski stwierdzono zawartości średnio około 0,50 ng/mL (od 0,20 do 1,25 ng/mL) [22÷30].

Związki antymonu są łatwo pobierane przez rośliny, zwłaszcza gdy występują w postaci rozpuszczonej. Stężenie antymonu w tkankach roślin waha się w granicach od 0,06 do 50  $\mu\text{g/g}$ . Stężenie antymonu w częściach nadziemnych (0,01÷0,03  $\mu\text{g/g}$ ) jest średnio 10-krotnie niższe niż w korzeniach (0,1÷0,2  $\mu\text{g/g}$ ), gdzie jest zatrzymywany. W związku z łatwą fitoprzyswajalnością antymonu należy liczyć się ze wzrostem jego zawartości w roślinach na terenach zanieczyszczonych [1,4].

Zawartość antymonu w tkankach zwierzęcych zawiera się od dziesiątych części do setek ng/g, największe ilości spotykane są w tkankach twardych ssaków lądowych i w organizmach morskich. Pobierany antymon kumuluje się głównie w nerkach, przy narażeniu na wysokie stężenia zawartość we włosach może stanowić wartość monitoringową osiągając przy ekspozycji na antymon 15  $\mu\text{g/g}$  [4]. Przemiany biochemiczne antymonu przypominają zachowanie się arsenu, z tym że związki antymonu cechuje mniejsza toksyczność [1]. Związki antymonu wchłaniane są przez organizmy drogą pokarmową i oddechową. Występują w tkankach zwierzęcych w stężeniu od 0,000X do 0,X  $\mu\text{g/g}$ , przy czym największe ilości - w tkankach twardych ssaków lądowych oraz organizmów morskich. Zawartość antymonu w tkankach człowieka mieści się w granicach od 5 do 500  $\mu\text{g/kg}$ , przy czym dzienna dawka w pożywieniu osoby dorosłej wynosi 30÷50  $\mu\text{g}$ , a szkodliwa dawka to 100 mg/dzień. Antymon ulega kumulacji głównie w nerkach, włosach, wątrobie i tarczycy. Trójwartościowe związki antymonu kumulują się głównie w krwinkach czerwonych i wątrobie, natomiast pięciowartościowe w osoczu. Zróżnicowanie widoczne jest także w wydalaniu antymonu: trójwartościowe związki, gromadzące się w wątrobie, wydalone są z kałem, natomiast pięciowartościowe z moczem. Zawartość antymonu we włosach człowieka uzależnione jest od stopnia zanieczyszczenia powietrza, a w nerkach od jakości i ilości pobieranego pokarmu. Antymon i jego związki, zwłaszcza trójwartościowe - wykazują właściwości toksyczne. Toksyczność Sb (III) jest dziesięciokrotnie większa od Sb (V) – toksyczność wzrasta wraz z obniżeniem stopnia utlenienia. Objawy zatruc spowodowane działaniem antymonu są zbliżone do działania arsenu, pierwiastka który należy do tej samej grupy. Obserwuje się bóle głowy, osłabienie, zaburzenia oddechu, wymioty, biegunkę. Śmierć po doustnym zażyciu dużej dawki może wystąpić po kilku godzinach. Antymon i jego sole działają toksycznie głównie na ośrodkowy

układ nerwowy i krew. Powodują także zapalenie spojówek oraz skóry, uszkadzają mięsień sercowy i wątrobę. Badania wykazały, że związki antymonu wykazują działanie mutagenne i kancerogenne [1,4,11].

#### 4. Występowanie i zawartość selenu w środowisku

Selen jest niemetalem z grupy tlenowców. W przyrodzie selen podobnie jak arsen występuje na kilku stopniach utlenienia ( $\text{Se}^{-2}$ ,  $\text{Se}^0$ ,  $\text{Se}^{+4}$ ,  $\text{Se}^{+6}$ ) w zależności od potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, pH i udziału mikroorganizmów. Wielowartościowość i złożone właściwości geochemiczne powodują jego zmienne zachowanie się i powstawanie różnych form mobilnych (tabela 2), absorbowanych przez tlenki żelaza, materiały ilaste oraz materię organiczną [6,7].

**Tabela 2.** Formy selenu w środowisku glebowym [7]

**Table 2.** Selenium forms in soil environment [7]

Właściwości gleby	Forma dominująca	Mobilność
Odczyn silnie kwaśny, warunki redukcyjne, substancja org. >2%	selenki, siarczki ( $\text{HSe}^-$ , $\text{H}_2\text{Se}^0$ )	mała
Odczyn obojętny, warunki utleniające, substancja org. <2%	Seleniny ( $\text{SeO}_3^{2-}$ , $\text{HSeO}_3$ )	mała
Odczyn alkaliczny, warunki utleniające	Seleniany ( $\text{SeO}_4^{2-}$ , $\text{HSeO}_4^-$ , $\text{H}_2\text{SeO}_3$ )	duża

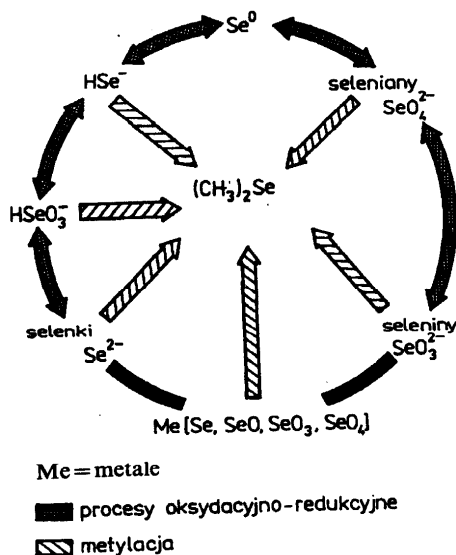
Zawartość selenu w powietrzu waha się w granicach od  $0,004 \text{ ng/m}^3$  nad biegunem południowym do kilkudziesięciu  $\text{ng/m}^3$  nad terenami miejskimi i przemysłowymi. Globalna naturalna emisja selenu do atmosfery w postaci cząstek pyłowych i związków lotnych (około 40% wartości całkowitej) szacowana jest powyżej 6 tyś. ton rocznie, z czego część ulatnia się z powierzchni mórz przez drobnoustroje i rośliny wyższe w formie dwumetylku. Istotną pozycję stanowi emisja selenu ze źródeł przemysłowych, a głównie ze spalania węgla i ropy naftowej, z których do 40% zawartości selenu przedostaje się do atmosfery. O emisji związków selenu podczas procesów spalania (węgle, ropa naftowa) decyduje stosunek Se/S, powstający w procesach spalania dwutlenek (nietrwały) i ulega łatwej redukcji, w odróżnieniu od trwałego dwutlenku siarki. Stosunek Se/S dla węgla kamiennego jest rzędu  $10^{-4}$ , w powietrzu z przed 1960 roku (badania lodu Antarktyki i Grenlandii) stosunek Se/S wahał się w granicach  $2,9 \div 5,9 \cdot 10^{-4}$ , w próbkach badanych po 1960 roku wynosił już  $1,1 \div 1,6 \cdot 10^{-4}$  [40]. Wzrost stężenia selenu w powietrzu odnotowuje się również nad wysypiskami śmieci i nad bagnami, gdzie stężenie jego wynosi około  $1 \text{ ng/m}^3$ . Pierwiastek ten stosunkowo

długo utrzymuje się w powietrzu (około 45 dni), co świadczy o przewadze jego lotnych form. Ponadto wykazuje największy wskaźnik wzbogacenia w pyłach atmosferycznych, w porównaniu z innymi pierwiastkami śladowymi oraz ulega ulatnianiu, co odgrywa dużą rolę w jego przyrodniczym obiegu.

Selen jest pierwiastkiem silnie rozproszonym w skorupie ziemskiej. Średnia zawartość selenu w glebach w skali świata wynosi 0,33  $\mu\text{g/g}$ . Zwiększone ilości selenu występują w glebach bogatych w związki żelaza i substancję organiczną oraz glebach zasolonych. Gleby powstałe z utworów bogatych w selen mogą zawierać 2,3÷4,2  $\mu\text{g/g}$  Se (iły trzeciorzędowe), natomiast gleby piaszczyste wykazują na ogół niskie ilości - w granicach od 0,06 do 0,4  $\mu\text{g/g}$ . Geochemiczne właściwości selenu określają formy jego występowania w glebach i tak:

- w glebach kwaśnych, oglejonych i z dużą zawartością materii organicznej dominują selenki i siarczki selenu. Są one silnie wiązane przez wodorotlenki żelaza, słabo mobilne i charakteryzujące się niską biodostępnością,
- w glebach o średnich warunkach oksydacyjnych i obojętnym pH, występują głównie seleniany (IV), których połączenia z metalami alkalicznymi są łatwo rozpuszczalne i biodostępne. Jednakże przeważają połączenia z tlenkami i wodorotlenkami żelaza o małej biodostępności,
- w glebach alkalicznych o dobrych warunkach tlenowych (utlenianych), najczęściej, występują seleniany (VI), nie podlegające sorpcji na związkach żelaza i są łatwo rozpuszczalne. Charakteryzują się zatem dużą biodostępnością. Wszystkie formy selenu podlegają łatwo transformacji pod wpływem zmian warunków środowiska glebowego. Rozpuszczalne seleniany w glebach o odczynie kwaśnym lub obojętnym, przechodzą w trudno rozpuszczalne seleniny lub związki kompleksowe. Wszystkie związki selenu podlegają w glebie biometylacji do lotnych form  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ , co w znacznym stopniu wpływa na jego obieg geochemiczny [1]. W procesach tych biorą udział zarówno rośliny wyższe, jak i grzyby oraz mikroorganizmy. Powstawanie różnych kompleksowych anionów, jak również organicznych związków i chelatów, modyfikuje właściwości selenu w każdych specyficznych warunkach glebowych. Duży wpływ na zachowanie się selenu w glebie mają mikroorganizmy (np. metylacja, absorpcja), których funkcjonowanie może zostać ograniczone zbyt wysokim stężeniem tego pierwiastka. Do naturalnych źródeł selenu w glebach należą skały macierzyste, opady pochodzenia wulkanicznego oraz parowanie z powierzchni mórz i oceanów. Opad selenu wraz z deszczami jest w niektórych regionach znaczny i może utrzymywać dodatni bilans tego pierwiastka w glebie. Jako zanieczyszczenie gleb selen może pochodzić ze spalania węgla, z nawozów fosforowych oraz z niektórych odpadów bytowych. Ryzyko zanieczyszczenia środowiska selenem nie jest wysokie i problem równowagi geochemicznej nadmiar - niedobór związany jest raczej z czynnikami naturalnymi a nie antropopresyjnymi [1,11].





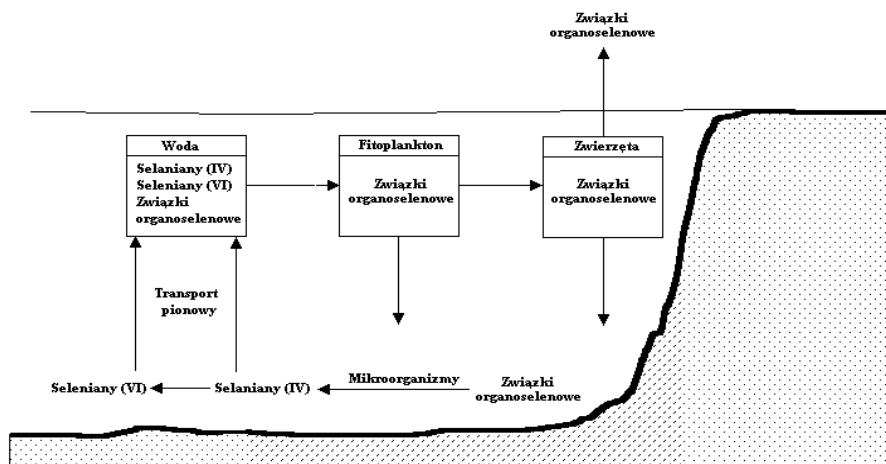
Rys. 6. Przemiany jonów i związków selenu [1]

Fig. 6. Transformations of selenium ions and compounds [1]

Najwięcej selenu mogą doprowadzać do gleb wody gruntowe, krążące w utworach wzbogaconych np. łupki pirytonośne. Selen w glebach jest dodatnio skorelowany z ilością opadów atmosferycznych, a ujemnie z odległością od morza – wraz ze wzrostem odległości od brzegu morza spada zawartość selenu w opadach atmosferycznych.

Zawartość selenu w wodach zależy między innymi od otoczenia geochemicznego, wmywania ze skał i ewentualnego zanieczyszczenia. Stężenia selenu w wodzie wynosi od setnych części do tysiący nanogramów w mililitrze. Największe ilości występują w wodach gruntowych i podziemnych, przepływających przez utwory bogate w selen oraz przez tereny, gdzie składowane są odpady (głównie popioły po spalaniu węgla) [1,2]. W zależności od otoczenia geochemicznego i ewentualnego zanieczyszczenia wody mogą zawierać od setnych części nawet do tysiący ng/mL (wody drenarskie), przy czym zawartość selenu jest większa w wodach śródlądowych. Średnia zawartość w Polsce kształtuje się na około 0,05 ng/mL. Do wód podziemnych selen może być wmywany (również arsen i antymon) ze składowisk odpadów, zwłaszcza popiołów po spalaniu węgla. Porównując zawartości selenu w wodach nie podlegających zanieczyszczeniom z zawartościami w wodach podlegających silnej antropresji nie stwierdza się, poza specyficznymi przypadkami zasadniczych różnic. Wskazuje to o małym wpływie uprzemysłowienia i urbanizacji na zawar-

tość związków selenu w wodzie [2,31]. W wodach o pH zbliżonym do obojętnego dominujące jony  $\text{SeO}_3^{2-}$  i  $\text{SeO}_4^{2-}$  ulegają sorpcji przez minerały żelaza, jego wodorotlenki i materię organiczną i przechodzą do osadów dennych. W środowisku selen występuje w postaci selenków, selenianów (IV) i selenianów (VI), pochodnych di- (lotne dimetyloselen - DMSe i dimetylidwuselen - DMDSe) i trimetylowych (trimetyloselen - TMSe), selenoaminokwasów (selenocysteina - SeC i selenometionina - SeM), oraz w licznych związkach organicznych [47,48,49,50]. W procesach mikrobiologicznych zachodzących w osadach dennych powstają z kolei labilne związki selenoorganiczne, przechodzące do toni wodnej. Hipotetyczny cykl biochemiczny selenu przedstawia rysunek 7.



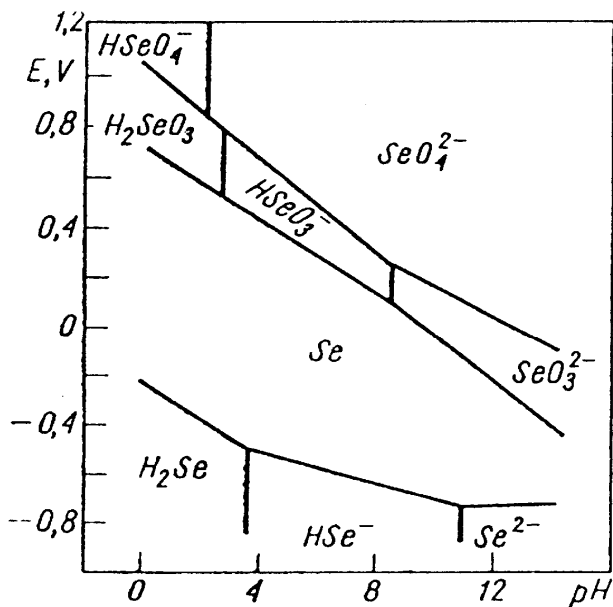
**Rys. 7.** Cykl biogeochemiczny selenu w środowisku wodnym [22]

**Fig. 7.** Biogeochemical cycle of selenium in water environment [22]

Podczas zależności  $E_H$  od pH, selen w wodach powierzchniowych może występować w różnych formach. Przy wysokim  $E_H$  występują następujące formy:  $\text{HSeO}_4^-$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  (seleniany  $\text{Se}^{6+}$ ) i  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  (seleniny  $\text{Se}^{4+}$ ). Przy średnim i niskim  $E_H$  dominują formy selenowe:  $\text{HSeO}_3^-$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$  (seleniny  $\text{Se}^{4+}$ ) oraz selen metaliczny. Natomiast przy bardzo niskim  $E_H$  mamy  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{HSe}^-$ ,  $\text{Se}^{2-}$ .

Prace analityczne różnych autorów podają zawartości selenu w wodach naturalnych. W wodach pitnych zawartość selenu kształtuje się w granicach  $0,02 \div 0,03$  ng/mL prace Vebera [17] i Tao (Niemcy) [52],  $0,2$  ng/mL (Słowenia) Veber [17], Ornemark [54, 55], około  $0,1$  ng/mL w badaniach Carrero [53] i Ornemarka [56], aż do  $0,6$  ng/mL, przy czym przeważają związki Se (VI) [54, 56]. W wodach powierzchniowych zawartość selenu kształtuje się podobnie

0,12 ng/mL oznaczone przez Carrero [53] – 0,15 ng/mL w badaniach Ornemarka w Szwecji [55]. Wody morskie zawierają 0,19 ng/mL (Kubota) [57] do kilku ng/mL w Hiszpanii w badaniach Larraya [58], przy czym wyższa jest zawartość związków Se (IV) – 1,8 ng/mL Se (IV) i 0,98 ng/mL Se (VI). W pracach Siepaka i zespołu stwierdzono niskie, poniżej 0,15 ng/mL zawartości selenu w wodach jezior Wielkopolskiego i Drawieńskiego Parku Narodowego. W wodach jezior Pojezierza Wielkopolskiego, w tym wodach zbiorników śródmiejskich Poznania i Gniezna stwierdzono zawartości selenu od poniżej 0,15 do 0,35 ng/mL. W badanych wodach podziemnych południowej Wielkopolski stwierdzono zawartości selenu poniżej 0,15 ng/mL [22÷30]. Dopuszczalne stężenie selenu w wodach powierzchniowych wynosi od 1 ng/mL w WNP, przez 8 ng/mL w Niemczech, 10 ng/mL w Egipcie, USA, Australii, do 50 ng/mL w Czechach [2]. Zalecenia WHO przewidują maksymalne stężenie selenu w wodzie do picia jako 10 ng/mL (1984 r. [31]) lub 20 ng/mL (1993 r. [32]), przyjmując że z wodą pitną dostarcza się około 10% dziennej dawki selenu [31]. W Unii Europejskiej przyjęto maksymalne stężenie selenu w wodzie do picia jako 10 ng/mL [33], proponując utrzymanie tego progu w przyszłości [34]. Obowiązujące w Polsce regulacje są identyczne jak w Unii Europejskiej [35, 59] (tabela 3).



Rys. 8. Zależność  $E_H$  od pH dla selenu, stężenie Se  $10^{-2}$  mol/L [51]

Fig. 8. Dependence of  $E_H$  on pH for selenium, concentration of Se  $10^{-2}$  mol/L [51]

**Tabela 3.** Maksymalne stężenia As, Sb i Se w wodzie do picia w  $\mu\text{g/l}$  [2,32÷34,59]**Table 3.** Maximum concentrations of As, Sb and Se in the drinking water in  $\mu\text{g/l}$  [2,32÷34,59]

Pierwiastek	w Polsce		w Unii Europejskiej			wg WHO
	obowiązujące	proponowane	zalecane	dopuszczalne	proponowane	
As	50	10	-	50	10	10
Sb	-	5	-	10	3	5
Se	10	10	-	10	10	20

Przypuszcza się niezbędność selenu dla procesów metabolicznych roślin, zwłaszcza akumulujących ten pierwiastek. Może on zastępować siarkę wchodząc na jej miejsce do aminokwasów (selenometionina, selenocysteina) i uczestniczyć w przemianach metabolicznych. Przyswajalność selenu zależy od stężenia i form w jakich ten pierwiastek występuje: w formach nieorganicznych (-II), (0), (IV), (VI) i w związkach organicznych o różnej mobilności [50]. Rośliny łatwo pobierają rozpuszczalne formy selenu, jednak znaczne różnice gatunkowe i odmianowe wskazują na selektywność tego procesu. Pobieranie jest skorelowane dodatnio z pH i temperaturą natomiast ujemnie z ilością opadów, często również zawartość selenu w roślinach jest wprost proporcjonalna do jego zawartości w podłożu. Grzyby i bakterie wykazują tendencję do kumulowania selenu (współczynnik kumulacji nawet do 10). Zawartość selenu w roślinach waha się od kilkudziesięciu do ponad tysiąca  $\text{ng/mL}$ , w zależności od gatunku i badanego materiału. Fizjologiczna rola selenu w roślinach nie została jeszcze w pełni określona, a jego niezbędność dla rozwoju roślin dotychczas nie jest potwierdzona. Przypuszcza się jednak, że ma pewne znaczenie w metabolizmie roślin akumulujących go, zwłaszcza w dużych ilościach. Różnica między ilością selenu potrzebną do życia, a szkodliwą jest bardzo mała. Selen w formach rozpuszczalnych jest łatwo pobierany przez rośliny, jednak pobór jest selektywny, ponieważ zaznaczają się duże różnice gatunkowe i odmianowe. Również czynniki glebowe i klimatyczne wpływają w istotnym stopniu na bioprzyswajalność tego pierwiastka. Pobieranie selenu wzrasta w miarę wzrostu pH gleby i temperatury otoczenia, a maleje wraz z nasileniem opadów deszczowych. Najślabiej bioprzyswajalność zachodzi z kwaśnych gleb, przy temperaturze  $< 15^\circ\text{C}$  i przy częstych deszczach, a intensywnie pobierany jest z gleb alkalicznych, zasolonych, a także zanieczyszczonych. Selen może ograniczać pobieranie metali śladowych, a zwłaszcza Mn, Zn, Cu i Cd poprzez systemy korzeniowe roślin. Interakcja między selenem a poszczególnym metalem zależy od ilościowych proporcji i może dać efekt synergistyczny. Zwiększone zawartości siarki i fos-

foru w glebie obniżają dostępność selenu, działając antagonistycznie w procesie pobierania przez rośliny [1].

Zawartość selenu w organizmach zwierzęcych wynosi od setnych części do kilku  $\mu\text{g/g}$ . Biologiczna funkcja selenu, będącego pierwiastkiem niezbędnym wiąże się z jego obecnością w peroksydazie glutationowej, będącej antyutlenia-czem lipidów błon komórkowych, odgrywając rolę podobną do witaminy E ( $\alpha$ -tokoferol) i mogąc ją zastępować. Selen jest również składnikiem innych enzymów oksydacyjno-redukcyjnych i cytochromów biorąc udział w metabolizmie komórek. Bioprzyswajalność selenu zależy od formy jego występowania, najłatwiej pobierane są seleniany (VI) i aminowe związki selenu, przyswajalność spada przy dużych zawartościach siarki i metali ciężkich w pożywieniu [1]. Dzienna dawka selenu w diecie ludzi wynosi  $50\div 100$   $\mu\text{g}$  dziennie i nie powinna przekraczać 200  $\mu\text{g}$ . Niedobór selenu wywołuje zmniejszenie sprawności układu krążenia i odpornościowego, martwicę wątroby i niedoczynność tarczycy oraz może być czynnikiem zwiększającym ryzyko choroby nowotworowej. Przy nadmiarze selenu pojawia się niedokrwiistość, atrofia, uszkodzenia wytworów skóry (włosy, paznokcie), ślepota stanowiące (przy różnym nasileniu) zespół choroby alkalicznej (selenoza) - występując często w rejonach gleb alkalicznych o dużej zawartości i bioprzyswajalności selenu. Selen tworząc w organizmie słabo rozpuszczalne selenki metali (Cd, Hg, Pb, Ag, Ta) wyłącza metale z biochemicznego obiegu. Natomiast metale te wykazując skłonność do łączenia się z białkami niskocząsteczkowymi (np. metionina) ograniczają przyswajanie selenu. Antagonizm selen - siarka może zarówno obniżać toksyczność selenu jak i potęgować jego niedobór w organizmie [1]. Tworzenie się pochodnych metylowych selenu jest procesem detoksykacji, powstające związki są mniej toksyczne od ich nieorganicznych prekursorów [48]. Rola selenu związana jest w organizmie z kontrolą procesów peroksydacji lipidów, DNA i RNA. Ponadto, przenikając przez błony komórkowe reaguje z białkami pobudzając syntezę przeciwciał. Uczestnicząc w przenoszeniu elektronów z białkowych wiązań Fe-S chroni błony organelli komórkowych przed utleniającym działaniem lipidów. Tworząc selenoaminokwasy (selenocysteina, selenometionina) bierze udział w procesach redukcyjnych. Działanie toksyczne polega na jego kompetencyjnym działaniu z siarką i zaburzeniu prawidłowego jej metabolizmu fizjologicznego (np. powstawanie selenoaminokwasów, kwasów selenomerkaptoowych). Nie wyklucza się również toksycznego działania selenu w procesach oksydacyjnych glutationu, koenzymu A i kwasu liponowego. Działanie toksyczne selenu może przebiegać wielotorowo:

1. konkurencyjne działanie w stosunku do siarki w związkach czynnych biologicznie,

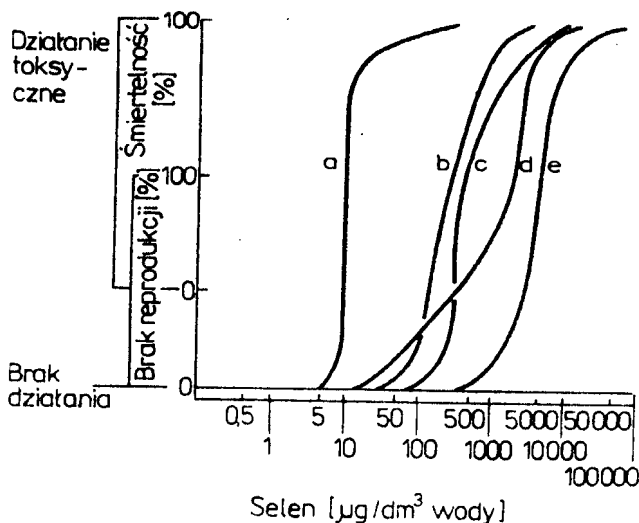
- zaburzenia procesów alkilacji prowadzące do dysfunkcji niektórych szlaków metabolicznych (np. amin katecholowych),
- powstawanie toksycznych związków alkiloselenowych, reakcje selenianów (IV) z grupami tiolowymi.

**Tabela 4.** Zestawienie zawartości As, Sb i Se w wybranych elementach środowiska [1]  
**Table 4.** Sheet of As, Sb and Se content in selected environmental elements [1]

Elementy środowiska		As	Sb	Se
Skały (µg/g)	Magmowe	0,5÷2	0,2÷1	0,01÷0,05
	Osadowe	1÷13	0,05÷2	0,05÷0,6
Biolity i ich produkty (µg/g)	Węgle	5÷15	1,1÷3	3÷4,1
	Ropa naftowa	0,005÷1,14	-	0,02÷1
	Olej opałowy	0,2÷1	0,003÷0,5	-
	Benzyna	0,02->2	>0,005	0,001-<0,2
Powietrze (ng/m <sup>3</sup> )	Biegun pd.	0,007	0,001÷0,003	4÷8 pg/ m <sup>3</sup>
	Spitsbergen	0,01÷1,5	0,002÷0,22	35÷200 pg/m <sup>3</sup>
	Europa	2÷53	2÷50	150÷11000 pg/m <sup>3</sup>
Wody (µg/l)	Morskie	2÷4	0,2÷0,5	0,03÷0,1
	Rzeczne	<1÷5	0,2÷1	0,06÷22
	Gruntowe	10	0,13	-
Gleby (mg/kg)	Dopuszczalne wartości w glebach uprawnych	20	~10	3-10
Rośliny (µg/kg)		3÷330	0,06÷50 (mg/kg)	10÷500 (mg/kg)
Zwierzęta (µg/kg)		50÷1500	2÷500	0,05÷8 (mg/kg)
Dawka z pokarmem µg/dzień		330	30÷50	30

Olbrzymim problemem może być niewielka rozpiętość pomiędzy dawką selenu niezbędną do funkcjonowania organizmu (50÷200 µg/24 godz., zalecane 80 µg dziennie dla mężczyzn i 55 µg dziennie dla kobiet [11]) a dawką toksyczną (700 µg/24 godz.) [4,11,40]. Kontrowersyjne może więc być stosowanie preparatów czy diet wzbogaconych w selen (np. drożdże, w tym piwne) zawierając dużą ilość związków selenu mogą stanowić komponent takiej diety. Stężenie selenu w środowisku wodnym, przy którym następuje śmierć połowy grupy badanej dla ryb w ciągu 96 godz. (96-h LC50) jest mniejsze - 11,2 µg/g niż podobne wartości dla arsenu (12,5 µg/g), chromu (55,0 µg/g) i miedzi

(84,6  $\mu\text{g/g}$ ), co świadczy o jego większej toksyczności. Wartości dla różnych gatunków są różne, w obrębie tego samego gatunku zależą od indywidualnej wytrzymałości osobnika, właściwości środowiska wodnego (temperatura, pH, twardość itp.), formy występowania toksykanta we wodzie. Dawka 48 h LC50 dla minogów wynosi dla selenianów (IV) 1,1 ppm i 2,0  $\mu\text{g/g}$  dla selenianów (VI). Przy wysokich zawartościach selenu w środowisku wodnym następuje jego akumulacja w organizmach, w zależności od stężenia selenu i czasu ekspozycji zawartość w mięsie ryb może wynosić kilka-kilkaset  $\mu\text{g/g}$  [40].



a - ryby b - ptaki wodne c - owady, skorupiaki, mięczaki d - plankton e - rośliny

Rys. 8. Działanie toksyczne selenu na różne organizmy [4]

Fig. 8. Toxical impact of selenium on different organisms [4]

Obecność selenu w wodzie antagonistycznie redukuje toksyczność rtęci, kadmu, srebra i arsenu. Dla rtęci interakcje z selenem zależą od stężenia: dla zawartości rtęci w środowisku wodnym poniżej 0,07  $\mu\text{g/g}$  zaznacza się synergiczne oddziaływanie selenu, powyżej 0,10  $\mu\text{g/g}$  - antagonizm przy zawartości selenu na poziomie  $\mu\text{g/g}$  [11,40].

## 5. Podsumowanie

Związki arsenu, antymonu i seleniu są śladowymi składnikami chemicznymi ekosystemów (w tym oczywiście ekosystemów wodnych) coraz częściej monitorowanymi w środowisku. Zainteresowanie oznaczeniami tych pierwiastków wynika z kilku przyczyn. Pierwiastki te rzadko osiągają w (nawet zanieczyszczonym) środowisku stężenia toksyczne, jednakże niewielka rozpiętość dawki przyjmowanej przez organizmy (często koniecznej dla ich prawidłowego funkcjonowania) i dawki toksycznej przy powszechności ich występowania wymaga kontroli. Zawartość związków arsenu, antymonu i seleniu w środowisku może stanowić element monitoringu rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń, informować o nasileniu procesów antropopresyjnych. Wreszcie istotnym staje się określanie poziomu naturalnego - tła hydrogeochemicznego, bądź przy niemożności wykluczenia zmian antropopresyjnych, poziomu odniesienia dla czasu wykonania analizy. Istotności nabiera tu rozróżnienie form występowania pierwiastków w środowisku - analiza specjacyjna [60]. Oznaczenia takie rozszerzając wiedzę o środowisku naturalnym stanowią często punkt odniesienia przy określaniu tendencji zachodzących w ekosystemach i ich dynamiki, co za tym idzie stanowiąc podstawę do dalszych działań w zakresie czy ochrony środowiska czy inżynierii ekologicznej.

## Literatura

1. **Kabata-Pendias A., Pendias H.:** Biogeochemia pierwiastków śladowych, PWN, 1999
2. **Dojlido J.R.:** Chemia wód powierzchniowych, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, 1995
3. Państwowa Inspekcja Sanitarna, Główny Inspektorat Sanitarny, Kryteria zdrowotne środowiska, tom 18 Arsen, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa 1990
4. **Seńczuk W.:** Toksykologia, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1999
5. **Gomółka E., Szaynok A.:** Chemia wody i powietrza. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997
6. **Macioszczyk A.:** Hydrogeochemia. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1987
7. **Kabata-Pendias A.:** Biogeochemia arsenu i seleniu, Arsen i selen w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne, 9-16, 1994
8. **Chatterjee A., Das D., Mandal B.K., Chowdhury T.R., Samanta G., Chakraborti D.:** Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India : the biggest arsenic calamity in the world. Part I. Arsenic species in drinking water and urine of the affected people, Analysts, Vol. 120 (3), 643-650, 1995
9. **Burguera M., Burguera J.L.:** Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples, Talanta 44, 1581-1604, 1997
10. **Siepak J.:** red., Fizyczno-chemiczna analiza wód i gruntów, Wyd. UAM, Poznań 1992
11. **Merian E.:** Metals and their compounds in the environment, VCH, New York, 1991



12. **Stummeyer J., Harazim B., Wippermann T.:** Speciation of arsenic in water samples by high-performance liquid chromatography-hydride generation-atomic absorption spectrometry at trace levels using a post-column reaction system, 'Fresenius' J Anal Chem, 354, 344-351, 1996
13. **Chwastowska J., Sterlińska E., Zmijewska W., Dudek J.:** Application of a Chelating Resin Loaded with Thionalide to Speciation Analysis of As III,V in Natural Waters, Chem. Anal. (Warsaw) 41, 45-53, 1996
14. **Saverwyns S., Zhang X., Vanhaecke F., Cornelis R., Moens L., Dams R.:** Speciation of Six Arsenic Compounds Using High-performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry With Sample Introduction by Termospray Nebulization, JAAS, 12(10), 1047-1052, 1997
15. **Chakraborti D., De Jonghe W., Adams F.:** The determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry with a graphite furnace, Anal. Chim. Acta, 120, 121-127, 1980
16. **Henze G., Wagner W., Sander S.:** Speciation of arsenic(V) and arsenic(III) by cathodic stripping voltammetry in fresh water samples, Fresenius J Anal. Chem., 358, 741-744, 1997
17. **Veber M., Cujes K., Gomisek S.:** Determination of selenium and arsenic in mineral waters with hydride generation atomic absorption spectrometry, JAAS, 9(3), 285-290, 1994
18. **Driehaus W., Jekel M.:** Determination of As(III) and total inorganic arsenic by on-line pretreatment in hydride generation atomic absorption spectrometry, 'Fresenius' J Anal Chem 343, 343-352, 1992
19. **Kanke M., Kumamaru T., Sakai K., Yamamoto:** Determination of arsenic by graphite furnace atomic absorption spectrometry combined with liquid-liquid extraction of arsenomolibdic acid, Anal Chim Acta, 247, 13-18; 1991
20. **Russewa E., Hawezov I., and Detchewa A.:** Arsenic speciation in waste waters by extraction chromatography followed by atomic absorption spectrometry, Fresenius J Anal Chem, 347, 320-323, 1993
21. **Aggett J., Kriegman M.R.:** The extent of formation of arsenic(III) in sediment interstitial waters and its release to hypolimnetic waters in lake Ohakuri, Water Res, 22, 1988, 407-411
22. **Niedzielski P., Siepak J.:** Oznaczanie specjacyjne arsenu, antymonu i selenu w wodach, red. J. Siepak, Analiza specjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych, Wydawnictwo Naukowe UAM Poznań 47-66, 1998
23. **Niedzielski P.:** Zastosowanie metody absorpcyjnej spektrometrii atomowej z generowaniem wodorków w oznaczeniach arsenu, antymonu i selenu w próbkach wód naturalnych, praca doktorska Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, Poznań, 1999
24. **Niedzielski P., Siepak J., Kowalczuk Z.:** Speciation Analysis of Arsenic, Antimony and Selenium in the Surface Waters of Poznań, Polish Journal of Environmental Studies, 8(3), 183-187, 1999
25. **Niedzielski P., Siepak J., Kowalczuk Z.:** Speciation Analysis of Arsenic, Antimony and Selenium in the Waters of Lakes Subjected to Various Levels of Anthropopressure, Chemia i inżynieria ekologiczna, 4, 1-9, 1999

26. **Niedzielski P., Siepak J., Kowalczyk Z.:** Speciation Analysis of Arsenic, Antimony and Selenium in Waters of the Lednickie Lake, Archives of Environmental Protection, 1, 73-82 2000
27. **Niedzielski P., Siepak J.:** Arsenic, antimony and selenium in surface waters in western Poland", Chemical & Environmental Research (w druku)
28. **Niedzielski P., Siepak J.:** Speciation analysis of arsenic, antimony and selenium in city area surface waters, Chemical & Environmental Research, (w druku)
29. **Niedzielski P., Siepak J.:** The content of arsenic, antimony and selenium in underground, mineral and tap water samples from western Poland, Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, (w druku)
30. **Niedzielski P., Siepak J., Siepak M.:** Analiza specjacyjna arsenu, antymonu i seleniu w wodach mineralnych i wodociągowych, Przyroda i Człowiek, w druku
31. Guidelines for drinking-water quality, WHO, 1991
32. Guidelines for drinking water quality. Second edition. Volume 1. Recommendations, WHO, 1993
33. Council Directive of 15 July 1980 relating to the quality of water intended for human consumption (80/778/EEC). Official Journal of the European Communities. No 1 229/11, 1980
34. Proposal for a Council Directive concerning the quality of water intended for human consumption [95/0010 (SYN)]. Preparation of the „Environment” council meeting
35. **Wichrowska B.:** Aktualne normatywy jakości wody do picia. Rocznik PZH, nr 2, 1997
36. **Sobesto J., Stover T.:** Arsenic removal from potable water by means of flocculation filtration, International conference „Municipal and rural water supply and water quality” Poznań, 1998
37. **Lederer W.H., Fensterheim R.J.:** Arsenic - industrial, biomedical, environmental perspectives, Van Nostrand Reinhold Company, 1983
38. **Lamble K.J., Hill S.J.:** Arsenic speciation in biological samples by on-line high performance liquid chromatography-microwave digestion-hydride generation-atomic absorption spectrometry, Anal Chim Acta 334, 261-270, 1996
39. **Burguera M., Burguera J.L., Brunetto M.R.:** Flow-injection atomic spectrometric determination of inorganic arsenic (III) and arsenic (V) species by use of an aluminium-column arsine generator and cold-trapping arsine collection, Anal Chim Acta, 261, 105-113, 1991
40. **Sorensen E.M.B.:** Metal poisoning in fish, CRC Press, 1991
41. **Smichowski P., Madrid Y., Camara C.:** Analytical methods for antimony speciation in waters at trace and ultratrace levels. A review, Fresenius J Anal. Chem., 360, 623-629, 1998
42. **Postupolski A., Golimowski J.:** Trace Determination of Antimony and Bismuth in Snow and Water Samples by Stripping Voltammetry, Electroanal, 3, 793-797, 1991
43. **Garboś S., Bulska E., Hulanicki A., Shcherbinina N.I., Sedykh E.M.:** Proconcentration of inorganic species of antimony by sorption on Polyorgs 31 followed by atomic absorption spectrometry determination. Anal Chem Acta, 342, 167-174, 1997
44. **Sun Y.C., Yang J.Y., Lin Y.F., Yang M.H.:** Determination of antimony(III,V) in natural waters by coprecipitation and neutron activation analysis, Anal Chim Acta, 276, 33-37, 1993

45. **Tripathi A.N., Patel K.S.:** Determination of antimony in rain water at the nanogram level with surfactant and brilliant green, *Fresenius J Anal Chem*, 360, 270-272, 1998
46. **de la Calle Guntinas M.B., Madrid Y., Camara C.:** Flow-injection and continuous-flow systems to determine antimony(III) and antimony(V) by hydride generation atomic absorption spectrometry, *Anal Chim Acta*, 252, 161-166, 1991
47. **Pyrzyńska K.:** Speciation analysis of some organic selenium compounds. A review, *Analyst*, 121(08), 77R-83R, 1996
48. **Pyrzyńska K.:** Speciation analyst of selenium, IV International Symposium, Warsaw, 1998
49. **Łobiński R., Adams F.C.:** Speciation analysis by gas chromatography with plasma source spectrometric detection, *Spectrochim Acta*, 52B, 1865-1903, 1997
50. **Pyrzyńska K.:** Specjacja selenu w wodach naturalnych, red. J. Siepak, *Analiza specjacyjna metali*, 29-37, Wyd. UAM, Poznań 1998
51. **Busiew A.I., Tipcowa W.G., Iwanow W.M.:** Chemia analityczna pierwiastków rzadkich. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1982
52. **Tao G., Hansen E. H.:** Determination of Ultra-trace Amounts of Selenium(IV) by Flow Injection Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry With On-line Preconcentration by Coprecipitation With Lanthanum Hydroxide, *Analyst*, 119(2), 333-337, 1994
53. **Carrero P.E., Tyson J.F.:** Determination of selenium by atomic absorption spectrometry with simultaneous retention of selenium(IV) and tetrahydroborate(III) on an anion-exchange resin followed by flow injection hydride generation from the solid phase, *Analyst*, 122(9), 915-919, 1997
54. **Ornemark U., Olin A.:** Preconcentration and separation of inorganic selenium on Dowex 1X8 prior to hydride generation-atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 41, 67-74, 1994
55. **Ornemark U., Pettersson J., Olin A.:** Determination of total selenium in water by atomic-absorption spectrometry after hydride generation and preconcentration in a cold trap system, *Talanta* 39, 1089-1096, 1992
56. **Ornemark U., Olin A.:** Determination of Dissolved Selenium(VI) in Freshwater, *Talanta*, 41, 1675-1681, 1994
57. **Kubota T., Suzuki K., Okutani T.:** Determination of total selenium content in sediments and natural water by graphite furnace-atomic absorption spectroscopy after collection as a selenium (IV) complex on activated carbon, *Talanta* 42, 949-955, 1995
58. **Larraya A., Cobo-Fernandez M.G., Palacios M.A., Camara C.:** Preconcentration of inorganic selenium species (Se (IV) and Se (VI)) in an alumina filled micro-column and on-line determination by hydride generation atomic absorption spectrometry, *Fresenius J Anal Chem* 350, 667-670, 1994
59. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 4 maja 1990 r. Zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze (Dz. U. Nr 35, poz. 205)
60. **Siepak J.:** red., *Analiza specjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 1998

## **Occurrence and Contents of Arsenic, Antimony and Selenium in Waters and Other Elements of the Environment**

### **Abstract**

Arsenic, antimony and selenium are trace elements occurring in the environment. Their ubiquitous microcompounds of complex chemical properties arouse immense interest among many scientists, becoming the subject of scientific research. Continuous development of analytical methods, toxicology, biochemistry, environmental chemistry and environmental protection is a cause of a new look on presence and role of microcompounds in the environment. Along with development of these scientific disciplines we have more and more information regarding the occurrence and the role of arsenic, antimony and selenium in all ecosystems. Considering the occurrence, chemical properties (including ecotoxicity) it is not possible to consider water environment in isolation from other elements. Treating ecosystem as an integrity, which elements are connected with mutual relationships and influences, the role of arsenic, antimony and selenium in different elements of the natural environment (starting from atmosphere, through lithosphere to hydrosphere) is discussed. Also physiological role (including toxicology) of As, Sb and Se as well as content of these elements in tissues of plant and animal organisms is discussed.

As, Sb and Se compounds are trace chemical components of ecosystems (including of course water systems) often monitored in the environment. Interest of determination of these elements results from several reasons. As, Sb and Se elements seldom reach toxic concentrations, but small difference between dose accepted by organisms (often necessary for their correct functioning) and toxic dose, their concentration requires control. Content of As, Sb and Se compounds in the environment may be a component of pollution spread monitoring. Finally it becomes necessary to determine natural level – hydrogeochemical background, or when it is not possible to exclude anthropopression changes, reference level for analysis time. It also becomes essential to differentiate forms of compound occurrence in the environment – speciation analysis. Such analysis extending knowledge of natural environment is often point of reference when tendencies and their dynamics occurring in ecosystems are determined. This means that they may become base for further activities in the scope of environment protection and ecological engineering.

## Teoretyczny model rozwoju zrównoważonego i trwałego

*Barbara Piontek*

*Wyższa Szkoła Ekonomii i Administracji - Bytom*

*Recenzent: Włodzimierz Deluga  
Politechnika Koszalińska*

### 1. Wprowadzenie

Posługiwanie się w nauce różnymi rodzajami modeli polega w głównej mierze na ustalaniu izomorfizmu i analogii między układem badanym, a jego modelem. Wymaga to z jednej strony poprawnego zdefiniowania układu badanego, a z drugiej – modelu. Dla niniejszych rozważań przyjmuje się następującą definicję rozwoju zrównoważonego: jest to trwałą poprawą jakości życia obecnych i przyszłych pokoleń poprzez kształtowanie właściwych proporcji i korzystaniu z trzech rodzajów kapitału: ekonomicznego, ludzkiego i przyrodniczego (E : L : P) [Piontek F, 2000]. Z kolei przez model rozumie się przedmiot lub układ przedmiotów spełniających założenia danej teorii związany z jego realizacją lub interpretacją [Encyklopedia Powszechna, 1986, s. 132]. Celem konstruowania modelu jest graficzne zobrazowanie badanego przedmiotu, zjawiska lub zespołu zjawisk składających się na daną rzeczywistość. Dlatego też najistotniejsze wydaje się być ustalenie takich kryteriów, które pozwolą na:

- zmierzenie badanego przedmiotu, zjawiska lub zespołu zjawisk,
- ukazanie jego struktury w sposób najbardziej rzetelny,
- porównanie badanych zjawisk i relacja między nimi w różnych rzeczywistościach.

W niniejszym artykule podjęto próbę zbudowania teoretycznego modelu rozwoju zrównoważonego i trwałego w oparciu o metodę graficzną. Dotychczas próba taka – w dostępnej literaturze – nie została podjęta.

## 2. Charakterystyka i analiza wybranych modeli ekonomicznych w ujęciu graficznym

W konstruowaniu modeli ekonomicznych, a przede wszystkim modeli rozwoju i stabilizacji ważnym staje się przyjęcie takich aksjomatów, które w sposób kompleksowy i integralny, a nie sektorowy pozwolą badać dany przedmiot, zjawisko lub zespół zjawisk. Aksjomaty te powinny w sposób bezsporny, obiektywny przy uwzględnieniu możliwie wszystkich aspektów stymulować rozwój i stabilizację procesów zachodzących w rzeczywistościach gospodarczych, społecznych, a także cywilizacyjnych.

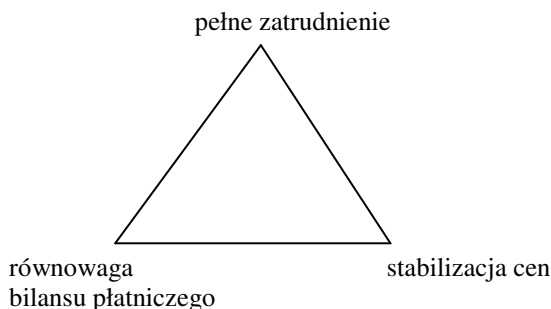
Nawet w latach 70-tych K. Secomski zwrócił się na fakt, że rozumienie pojęcia rozwój nie należy ograniczać jedynie do wymiaru ekonomicznego, ponieważ na rozwój wpływają nie tylko czynniki ekonomiczne, ale także wiele czynników pozaekonomicznych, w tym także społeczne. Wszystkie te czynniki w różnych fazach rozwoju z różnym nasileniem oddziałują w sposób bezpośredni lub pośredni na proces kształtowania rozwoju, a w szczególności na jego dynamikę i kierunki [Secomski K., 1970, s.69]. W podejściu tym bardzo wyraźnie, choć w sposób ogólny wskazano na ważność czynników pozaekonomicznych w procesach kształtowania rozwoju. Z reguły przyjmuje się, że kierunki rozwoju wyznacza się przez określenie celów bądź wiązek celów, których osiągnięcie jest równoznaczne z realizacją konkretnych zadań w określonym czasie i uzyskiwaniem wyznaczonych uprzednio ilościowych efektów. W ten sposób dla kolejnych faz wzrostu gospodarczego określa się konkretny cel lub zespół celów, który chce się zrealizować. W następnych fazach wzrostu, odpowiednio ulega zmianie skala nowych i dawnych celów rozwojowych stosownie do zmieniających się warunków społeczno-ekonomicznych oraz potrzeb odczuwanych przez jednostkę i całe społeczeństwo. Jednakże w przeważającej mierze występuje wiele sprzeczności między wyznaczonymi celami. Bowiern realizacja jednego z wyznaczonych celów wchodzących w skład określonego zespołu, nie rzadko wyklucza lub ogranicza możliwość osiągnięcia innego. Podstawowe natomiast pytanie brzmi: w jakiej relacji procedura ustalania celów i efektów ilościowych pozostaje do kształtowania rozwoju zrównoważonego, a tym samym trwałego i stabilnego?

Potrzeba wyznaczenia celów i określenia relacji istotnych dla właściwego funkcjonowania gospodarki zdecydowały o podjęciu prób sformułowania modeli, które określono mianem „magicznego trójkąta”, „kwadratu”, czy też „pięciokąta”. Analiza tych modeli może być punktem wyjścia dla zbudowania modelu rozwoju zrównoważonego, dlatego w niniejszym artykule objęto je badaniem [Secomski K., 1970, s.30]

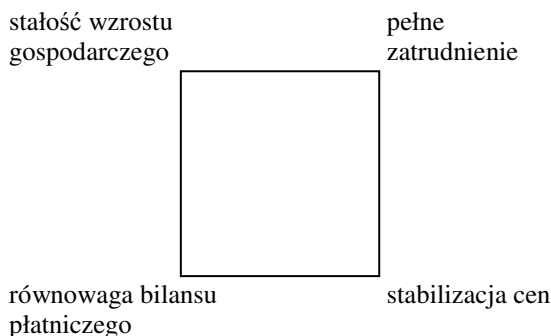
W trójkącie – na rysunku 1 - za podstawowe uznano następujące cele: pełne zatrudnienie, stabilizacja cen oraz równowaga bilansu płatniczego. J. Bień integruje cele trójkąta jako istotne z punktu:

- zadawalającego i ciągłego realizowania polityki wzrostu dochodu narodowego,
- spożycia,
- sprawiedliwości społecznej [J. Bień 1983].

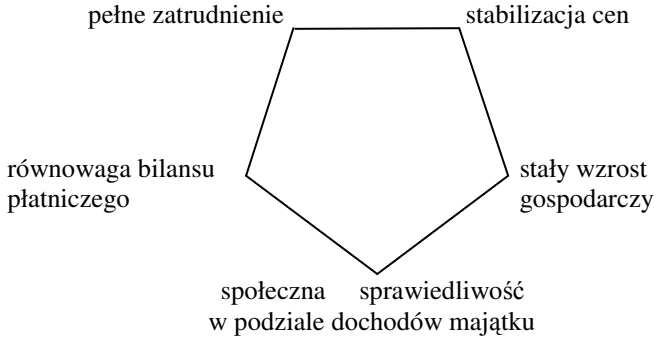
W kwadracie (por. rysunek 2) do wymienionych celów dołącza ono postulat stałości wzrostu gospodarczego [Secomski, 1970], a w pięciokącie (por. rysunek 3) – społeczna sprawiedliwość w podziale dochodów majątku i pełne zatrudnienie stanowią pewną próbę konkretyzacji pozaekonomicznej wiązki celów. Dodać należy, że zwłaszcza ze sprawiedliwością społeczną wiąże się realizacja celów o charakterze jakościowym.



**Rys. 1.** Trójkąt zależności pomiędzy konkurencyjnymi celami Źródło: [Secomski K., 1970]  
**Fig. 1.** Triangle of dependencies among competitive aims Source: [Secomski K., 1970]

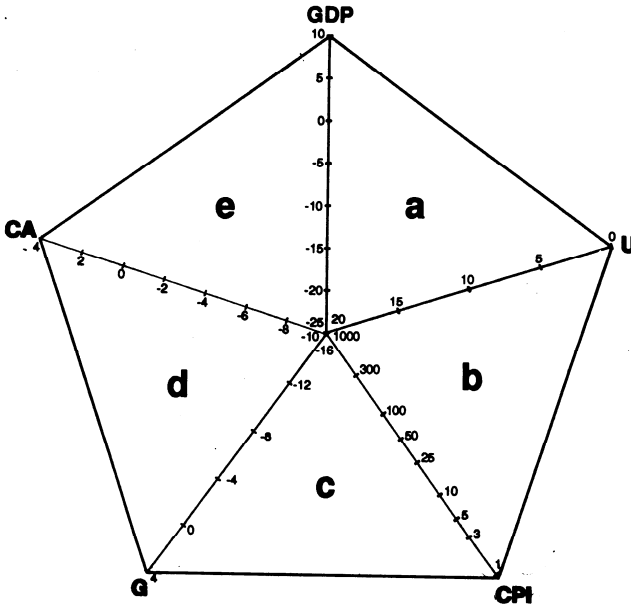


**Rys. 2.** Kwadrat zależności, pomiędzy konkurencyjnymi celami Źródło: [Secomski, 1970]  
**Fig. 2.** Square of dependencies among competitive aims Source: [Secomski K., 1970]



Rys. 3. Pięciokąt zależności pomiędzy konkurencyjnymi celami Źródło: [Markowski, 1988]

Rys. 3. Pentagon of dependencies among competitive aims Source: [Markowski, 1988]



Rys. 4. Pięciokąt stabilizacji makroekonomicznej Źródło: [Kołodko G, 1993, s.52]

Fig. 4. Pentagon of macroeconomical stabilisation Source: [Kołodko G, 1993, s.52]

gdzie:

GDP - stopa wzrostu w proc.

U - stopa bezrobocia w proc. siły roboczej

CPI - stopa inflacji (wskaźnik wzrostu cen konsumpcji)



- G - relacja salda budżetu do produktu krajowego brutto (PKB) w proc.  
CA - relacja salda rachunku obrotów bieżących do produktu krajowego brutto (PKB) w proc.

Bardziej konkretną próbę, określenia kryteriów (celów) stabilizacji w gospodarce, podjął także G. Kołodko formułując „pięciokąt stabilizacji makroekonomicznej” – PSM, który przedstawiono na rysunku 4.

Pięciokąt stabilizacji makroekonomicznej składa się z pięciu następujących trójkątów:

- trójkąt „a” jest trójkątem sfery realnej. Jego rozmiary ograniczają parametry tempa zmian produktu realnego i stopy bezrobocia,
- trójkąt „b” to trójkąt stagflacji (lub slumpflacji) będący funkcją zmian stopy bezrobocia i stopy inflacji,
- trójkąt „c” to trójkąt budżetu i inflacji. Kształt jego zależy od dynamiki inflacji i salda budżetu państwa,
- trójkąt „d” jest trójkątem równowagi finansowej. Wynika on z wielkości salda budżetu i stanu rachunku obrotów bieżących,
- trójkąt „e” obrazuje sektor zewnętrzny. Pole tego trójkąta ograniczone jest zmiennością salda rachunku obrotów bieżących oraz dynamiką produktu globalnego.

Przyjęte w PSM kryteria odniesienia są ze sobą sprzężone w taki sposób, który zmiana wielkości jednego z parametrów pociąga za sobą natychmiastową zmianę wielkości dwu sąsiadujących ze sobą trójkątów. Całkowity obszar PSM jest następujący:

$$[(\Delta \text{GDP} \times U) + (U \times \text{CPI}) + (\text{CPI} \times G) + (\text{CA} + \Delta \text{GDP})] \times k$$

Źródło: [Kołodko G., 1993, s.54]

gdzie:  $k = \frac{1}{2} \sin 720$

Pole PSM zmienia się automatycznie wraz ze zmianami obszaru którekolwiek z trójkątów. Ogólnie biorąc – jak stwierdza G. Kołodko – powiększenie pola PSM oznacza poprawę sytuacji ekonomicznej i odwrotnie – jego zmniejszenie informuje o pogorszeniu się gospodarki. W przyjętym modelu Autor zakłada, że trójkąt sfery realnej (a) - uwzględniający zależności między tempem zmian produktu realnego a stopą bezrobocia - rośnie, kiedy spada skala obniżania się produkcji lub szybciej rośnie jej bezwzględny poziom i gdy spada stopa bezrobocia. Zmiany tej stopy automatycznie pociągają za sobą zmiany

wielkości trójkąta stagflacji (b), którego kształt uzależniony jest od stopy inflacji. Ta z kolei, wraz z relacją salda budżetu wpływa na rozmiary pola trójkąta inflacji (c). Saldo to oraz stan rachunku obrotów bieżących decyduje o wielkości trójkąta równowagi finansowej (d). Wreszcie ten ostatni trójkąt (d) wraz ze wskaźnikiem dynamiki sfery realnej implikuje wielkość i kształt trójkąta sektora zewnętrznego (e) [Kołodko G., 1993, s. 47÷55].

Należy zauważyć, że model G. Kołodki ogranicza się do analizy relacji wyłącznie między wielkościami ekonomicznymi, których przekształcanie staje się celem lub punktem wyjścia. Konstrukcja tego modelu pominęła aksjomaty, które winny być uwzględniane, nie tylko w modelu rozwoju gospodarczego, ale także w modelu wzrostu gospodarczego uwzględniającego element trwałości.

Podjęta próba analizy - przyjętych przez G. Kołodko - relacji między wielkościami ekonomicznymi ma na celu udzielenie odpowiedzi na następujące pytania:

1. Czy i w jakim stopniu przyjęte relacje między wielkościami decydują o trwałości i stabilności rozwoju?
2. Jakie są możliwości kształtowania przyjętych relacji w obecnej rzeczywistości?
3. Jaki jest stopień ich sprzeczności?

Wskazane w tekście założenie, że zmiana wielkości jednego z parametrów powoduje zmiany tylko i wyłącznie dwu sąsiadujących trójkątów wymaga udowodnienia. Ze studiów nad zrównoważonym rozwojem wynika, że nie można wykluczyć zmian w całym obszarze PSM tj. we wszystkich trójkątach na skutek zmiany wielkości występujących w dwu sąsiadujących ze sobą trójkątach. Uwaga ta ma istotne znaczenie z punktu oddziaływania wielkości pozaekonomicznych na procesy rozwoju, na które wskazał K. Secomski [Secomski K., 1970].

Dla zrozumienia procesów wzrostu gospodarczego przydatna jest analiza cyklu światowego popytu i technologii. Cykl ten można analizować w aspekcie różnych zjawisk i wielkości ekonomicznych, pozaekonomicznych, które są w nim kształtowane. Z punktu przyjętej definicji rozwoju zrównoważonego podmiotem rozwoju jest człowiek i jego sytuacja w procesie wzrostu. Stąd też bezrobocie w tym cyklu ma znaczenie kluczowe, a w dalszej kolejności gospodarowanie kapitałem przyrodniczym i ekonomicznym. Łącznie decydują one o jakości życia i powinny być kształtowane w odpowiednich relacjach.

Na długookresowy cykl popytu i technologii składają się następujące fazy [Luttwak E., 2000, s.127]:

### **1. faza I: niedobór i inflacja**

Biezące technologie zastosowane do istniejących zasobów bogactw naturalnych oraz wzrost liczby ludności świata powodują niedobory i wzrost cen (inflację). Bezrobocie jest niskie, bowiem przy danym poziomie technologii można zwiększać produkcję zwiększając liczbę zatrudnionych ludzi. Związek między bezrobociem, a poziomem technologii jest bardzo wyraźny.

### **2. faza II: relacja technologii**

Niedobór w produkcji stymuluje rozwój nowych technologii, ceny jednak nadal rosną. Bezrobocie utrzymuje się na niskim poziomie, natomiast wysoka wielkość produktu krańcowego – przy danym poziomie technologii – powoduje duży popyt na siłę roboczą, co implikuje wzrost płac. Związek między bezrobociem, a poziomem technologii w drugiej fazie również jest oczywisty.

### **3. faza III: nadwyżki i reflacja**

Wprowadzenie nowych technologii → w ślad za tym wzrost podaży → spadek cen (deflacja). Bezrobocie wzrasta do dużego. Nowe technologie eliminują człowieka z cyklu produkcyjnego. Zależność między technologiami a bezrobociem przejawia się w negatywnych dla człowieka skutkach. Dodatkowo masowa produkcja wymaga zwiększonego konsumpcjonizmu i zwielokrotnienia obciążenia środowiska, nie tylko poprzez zapotrzebowanie na surowce i energię, ale także przez wzrost odpadów lokowanych w środowisku przyrodniczym. Stworzone dysproporcje w fazie III powinny ulegać korekcie w fazie IV. W fazie III zmienione uwarunkowania właściwe dla gospodarki określanej mianem turbokapitalistycznej – uniezależniły technologię, a w szczególności wzrost wydajności od poziom zatrudnienia. Kreując materialny dobrobyt, niezbędny dla poprawy jakości życia, faza ta, przy obecnych uwarunkowaniach godzi w zrównoważony rozwój i w jakość życia.

### **4. faza IV: wzrost popytu nad wielkość podaży**

Wzrost gospodarczy i większe realne dochody (spadek cen) powoduje wzrost efektywnego popytu. Pojawiają się niedobory przy danym poziomie technologii. Cykl popytu i technologii wraca z powrotem w fazę I.

Obecna sytuacja różni się jednak od klasycznego cyklu popytu i technologii tym, że w gospodarce turbokapitalistycznej nawet szybki wzrost gospodarczy nie musi powodować redukcji bezrobocia. Widać zatem, że turbokapitalizm pozostaje, bądź może pozostawać w wyraźnej sprzeczności ze zrównoważonym rozwojem naruszając jakość życia i proporcje pomiędzy wyróżnionymi rodzajami kapitałów.

Na skutek komputeryzacji wzrost wydajności pracy utrzymuje się nawet w okresie recesji [Luttwak E., 2000]. Ekonomia wysokiej wydajności i high technology „pożera” społeczeństwu dobrobytu – pracę [Martin H.P., Schumann H., 1999, s.125]. W momencie przechodzenia do fazy IV tj. wzrostu popytu i produkcji produkuje się więcej nie zwiększając liczby zatrudnionych. Wydajność rośnie szybciej aniżeli całościowy wynik gospodarczy. Zjawisko to rodzi tzw. jobless growth, a więc wzrost, który nie tworzy dodatkowych miejsc pracy [Martin H.P., Schumann H., 1999, s.137]. Wyższa wydajność jest równoznaczna ze wzrostem bezrobocia przy jednoczesnym spadku płac. Międzynarodowe przedsiębiorstwa lokalizując swoje produkty przede wszystkim tam, gdzie płace są najniższe przy początkowo zerowych świadczeniach socjalnych i kosztach ochrony środowiska, obniżają absolutną wysokość swoich kosztów. Skutkiem tego jest nie tylko spadek cen, ale o wiele groźniejszy w skutkach spadek ceny siły roboczej [Martin H.P., Schumann H., 1999, s.136].

Tempo wzrostu bezrobocia fazy III na obecnym etapie utrzymuje się także w fazie IV, a jego ograniczenie staje się problemem globalnym. Sytuacja taka zaistniała w wyniku następujących przyczyn:

- zwielokrotniony postęp techniczno-technologiczny fazy III, pobudzany niedoborami produkcji fazy I sprawia, że wzrostowi wydajności towarzyszy wzrost bezrobocia (spadek zatrudnienia),
- równocześnie potrzeba wzrostu wydajności i stopy zysku wymagana jest wąsko rozumianą kategorią efektywności ekonomicznej. Powoduje ona, że przedsiębiorstwa państwowe poddaje się procesom prywatyzacji, co sprzyja eliminacji zbędnego zatrudnienia, a więc wzrostowi bezrobocia. Z kolei w przedsiębiorstwach prywatnych i prywatyzowanych niezbędne zatrudnienie zastępuje się urzędzeniami coraz nowszych generacji, które gwarantują poziom wydajności zapewniający osiągnięcie wymaganej stopy zysku przy malejącym zatrudnieniu.

Przykładów jest wiele m.in.: prywatyzacja British Airways – spadek zatrudnienia o 10 tys. miejsc pracy [Martin H.P., Schumann H., 1999] automatyzacja systemów łączności – redukcja zatrudnienia o 320 tys. miejsc pracy [ITU World Communication Indicators Dotabore, Sirius], spadek zatrudnienia w bankach komercyjnych w USA z poziomu około 480 tys. w 1984 roku do 300 tys. w 1997 roku [Luttwak E., 2000].

Energiczna prywatyzacja może przyczynić się do dużego wzrostu wydajności pracy, spowodowanego wzrostem produktu krajowego brutto, powodując jeszcze większe bezrobocie [ E. Luttwak 2000, s.125÷135].

Powyższe argumenty jednoznacznie wskazują, że przyjęte przez G. Kołodko – Autora PSM – założenie, że pole trójkąta sfery realnej powiększa się

kiedy wzrasta stopa wzrostu (GDP) i spada stopa bezrobocia (U) jest przy obecnych uwarunkowaniach nie zawsze prawdziwe. Nie zapewnia ono stabilizacji i trwałości wymaganej nie tylko w poprawnie zdefiniowanym rozwoju zrównoważonym, ale także w samym wzroście gospodarczym.

Wiele wątpliwości budzi także przyjęcie stopy inflacji, jako kryterium decydującego o stabilności i trwałości rozwoju, a w tym rozwoju ekonomicznego, o którym traktuje PSM. Niewątpliwie walka z inflacją w latach 70-tych i 80-tych stała się podstawowym zadaniem programów gospodarczych większości krajów świata. Jednak w latach 90-tych czynniki inflacyjne zanikały i gospodarka - obecnych lat - jest w o wiele mniejszym stopniu podatna na inflację. Inflacja zanikła w wyniku:

- krachu wartości aktywów wraz z załamaniem się amerykańskiego sektora oszczędnościowo-kredytowego,
- załamania się wartości nieruchomości,
- krachu tajwańskiej i japońskiej giełdy papierów wartościowych [Thurow L.C., 1999].

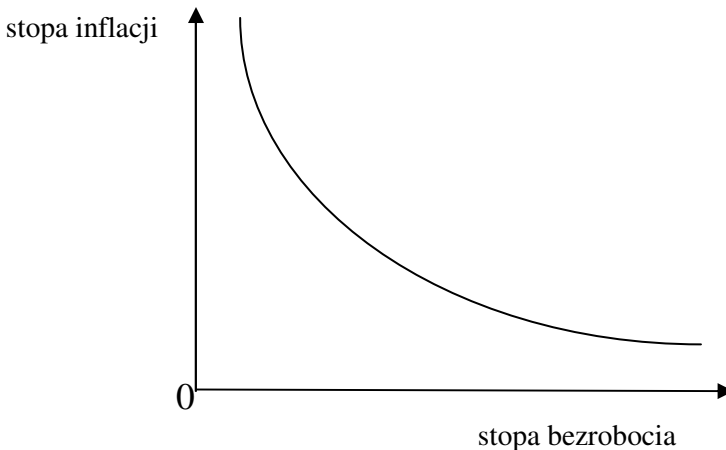
Jak stwierdza Lester C. Thurow przekonania i świadomość zmieniają się jednak wolniej niż rzeczywistość. Procesy inflacyjne uległy zmniejszeniu, ale walka z nimi wciąż dominuje w polityce banków centralnych. Dalej C. Thurow ocenia, że obecna gospodarka znajduje się w warunkach zbliżonych do gospodarki lat 60-tych. Obie te gospodarki cechuje wysoka elastyczność dostaw. W latach 60-tych była ona spowodowana wychodzeniem z depresji po II wojnie światowej oraz integracją gospodarczą wymuszoną zimną wojną. Dziś źródeł wysokiej elastyczności dostaw dopatrywać się można:

- we włączeniu drugiego świata do pierwszego, a więc w zwiększonym stopniu integracji,
- w decyzjach krajów trzeciego świata o zastąpieniu substytucji importu przez wzrost gospodarczy napędzany eksportem – spowodowanym przenoszeniem do tych krajów technologii i poszukiwaniem taniej siły roboczej – co w sytuacji wolnej konkurencji owocuje spadkiem cen, a rzadziej wzrostem płac [Thurow L.C., 1999].

G. Kołodko stwierdza, że stopę inflacji należy utrzymywać na takim poziomie, który nie powoduje redystrybucji majątku i dochodów w skali nieakceptowalnej społecznie i nie obraca się przeciwko wzrostowi produkcji [Kołodko G., 1993, s.48]. Przeprowadzone na zlecenie Bank of England badania nad poziomem inflacji – badaniu zostało poddanych ponad 100 krajów w okresie trzydziestu lat – jednoznacznie wykazały, że stopa inflacji nie przekraczająca 10% rocznie nie ma wpływu na wzrost gospodarczy. Odnotowano także bardzo

niewielki wpływ stopy w krajach, w których znacznie przekroczyła 10% [Brittan S., 1995, s.9].

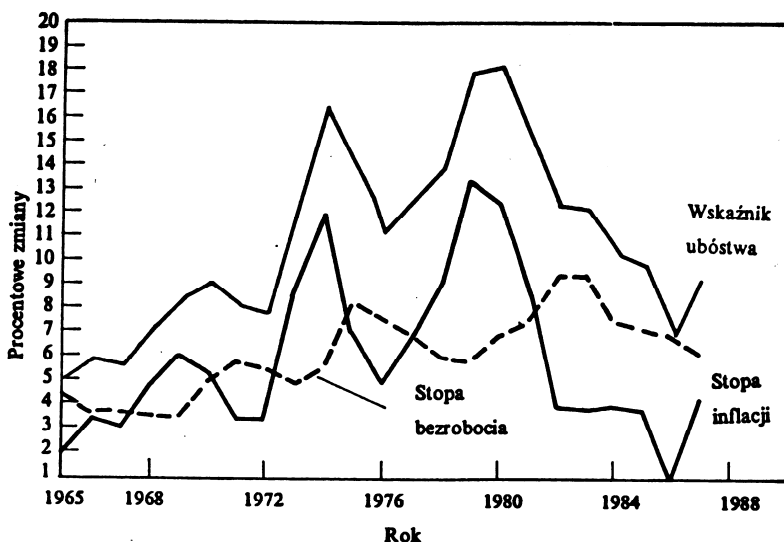
Negatywne skutki pojawiają się dopiero w momencie, w którym unikanie inflacji i spekulacja stają się bardziej opłacalne, aniżeli normalna działalność gospodarcza. Jednak taka sytuacja występuje dopiero przy hiperinflacji. Robert Barro twierdzi, że nie istnieją empiryczne dowody na to, aby umiarkowane stopy inflacji szkodziły wzrostowi [Barro R., 1995, s.90]. W modelu PSM stopa inflacji jest sprzężona zwrrotnie ze stopą bezrobocia. Do końca lat 60-tych tj. w okresie w którym gospodarka charakteryzowała się wysoką elastycznością dostaw między inflacją a bezrobociem występowało ujemne sprzężenie zwrotne. Graficznie relację tę ukazuje tzw. Krzywa Philipsa na rysunku 5.



**Rys. 5.** Krzywa Philipsa Źródło: [Kamerschen D., Mc Kenzie R., Nardinell C., 1992]  
**Fig. 5.** Philips' curve Source: [Kamerschen D., Mc Kenzie R., Nardinell C., 1992]

Krzywa Philipsa obrazuje zakładaną odwrotną zależność między bezrobociem, a inflacją przy założeniu określonej oczekiwanej stopy inflacji. Niższa stopa bezrobocia może być uzyskiwana kosztem wyższej inflacji i odwrotnie. [Kamerschen D., Mc Kenzie R., Nardinelli C., 1992 s. 148].

Lata 70-te i 80-te nie potwierdziły jednakże tej zależności. W okresie tym zarówno bezrobocie jak i inflacja wykazywały tendencje wzrostowe. Zmiany te przedstawiono na rysunku 6.



**Rys. 6.** Zmiany stopy inflacji, stopy bezrobocia i wskaźnika ubóstwa w latach 1965÷1987  
*Źródło: [Kamerschen D., McKenzie R, Nardinelli C., 1992, s.149].*

wskaźnik ubóstwa = sumie wskaźników bezrobocia i inflacji

**Fig. 6.** Changes of inflation rate, unemployment rate and poverty index in years 1965÷1987  
*Source: [Kamerschen D., McKenzie R, Nardinelli C., 1992, p.149].*  
 poverty index = sum of unemployment and inflation indexes

Analizując kształtowanie się krzywych stopy inflacji i stopy bezrobocia należy stwierdzić, że nie były one w latach 70-tych i 80-tych związane ujemnym sprzężeniem zwrotnym. Zarówno bezrobocie, jak i inflacja wykazywały ogólne tendencje wzrostowe. Po roku 1982 stopa inflacji zaczęła się systematycznie obniżać. Powstaje pytanie czy spadek stopy inflacji był spowodowany wzrostem bezrobocia? Źródłem obniżania się stopy inflacji dopatruje się w zmianach struktury gospodarki, a więc w zanikaniu czynników inflacyjnych. Gospodarka od połowy lat 80-tych zaczęła powracać do stanu gospodarki lat 60-tych i obecnie cechuje się - podobnie jak tamte - wysoką elastycznością dostaw. Zmiany stopy inflacji mają niewielki wpływ na zmiany stopy bezrobocia. Ciągły wzrost stopy bezrobocia nie jest spowodowany obniżaniem stopy inflacji. Jego źródeł należy upatrywać w możliwości wzrostu wydajności, bez potrzeby zwiększania liczby zatrudnionych. Jest to spowodowane wzrastającym stopniem technicyzacji i technologizacji procesów gospodarczych. Z punktu zrównoważonego rozwoju zjawisko to stanowi istotny problem wymagający rozwiązania. Uzyskiwany tą drogą wzrost wydajności powoduje spadek cen, a nie wzrost płac. Płace wykazują tendencję rosnącą jedynie wtedy, kiedy występują niedobory siły roboczej, a nie jej nadwyżki [Thurow L.C., 1999, s.245÷255].

Kolejne dwie wielkości ekonomiczne przyjęte w PSM to: relacja salda budżetu do produktu krajowego brutto oraz relacja salda rachunku obrotów bieżących do produktu krajowego brutto. Pierwsza relacja – saldo budżetu – powinna gwarantować utrzymanie długu publicznego poniżej 60% produktu krajowego brutto, ponieważ w ten sposób jest zapewniona równowaga budżetu państwa. Natomiast druga - winna uwzględniać potrzeby pełnej i prawnej obsługi zadłużenia zagranicznego dążąc do jego stopniowego ograniczania [Kłodko G, 1993, s.49].

Przeprowadzona analiza modeli rozwoju i stabilizacji ekonomicznej prowadzi do następujących wniosków i zapytań:

1. Uwzględnione w PSM wielkości ekonomiczne dotyczą przede wszystkim wąsko rozumianej stabilizacji i rozwoju ekonomicznego. Ich rola i znaczenie w rozwoju ekonomicznym są jednak zróżnicowane, a jeszcze bardziej podlegają dywersyfikacji, jeśli spojrzeć na nie z punktu rozwoju zrównoważonego i trwałego.
2. Przyjęte cele i związane z nimi wielkości ekonomiczne ustalone są dla poszczególnych faz wzrostu gospodarczego, którym odpowiadają określone potrzeby społeczne. Jednak potrzeby te podlegają również kształtowaniu poprzez wykorzystywanie wielu metod socjotechnicznych. W. Kłosowski stwierdza, że: „społeczeństwo ma tyleż wolności wyboru, co wygłodniały narkoman: bierny i bezsilny wobec sztucznie wywołanej potrzeby, choć rozpaczliwie aktywny w staraniach o jej doraźne zaspokojenie” [Kłosowski W., 1990].
3. Taki sposób formułowania celów i kryteriów sprawia, że zarówno wiązki celów rozwojowych – podobnie jak potrzeby – mają charakter nieograniczony. I tak cele sformułowane „dziś”, „jutro” mogą ulec dezaktualizacji. W ich miejscu powstaną nowe cele. Sytuacja taka w dłuższym okresie budzi w społeczeństwie nieustanne poczucie braku i pewnej niestabilności. Stąd też, wydaje się konieczne ustalenie takiego systemu formułowania priorytetów, który nie będzie ulegał nieograniczonej i nieustannej dezaktualizacji wraz ze zmniejszającymi się warunkami ekonomicznymi i będzie w sposób jasny i rzetelny ujmował rzeczywiste składowe rozwoju.
4. Środki realizacji tych priorytetów będą różniły się w zależności od specyficznych uwarunkowań, takich jak: etap rozwoju gospodarczego, kultura społeczeństwa, położenie geograficzne, zaludnienie i in.
5. Przedstawione modele (por. rysunek 1, 2 i 3) akcentują przede wszystkim wymiar ekonomiczny rozwoju. Wymiar społeczny – w zaprezentowanych modelach – przejawia się jedynie w aspekcie pełnego zatrudnienia lub likwidacji bezrobocia (por. rysunek 2) oraz społecznej sprawiedliwości w podziale dochodów majątku (por. rysunek 3).



6. Podstawowym pytaniem jest czy można konstruować model rozwoju i stabilizacji posługując się wielkościami ekonomicznymi, które ze swej natury są procesami zmiennymi i okresowymi, a więc są niestabilnymi i nietrwałymi.
7. Z punktu trwałości i zrównoważenia rozwoju pomijanie kapitału przyrodniczego i służebne traktowanie kapitału ludzkiego wobec kapitału ekonomicznego jest niedopuszczalne i sprzeczne.
8. Graficzne ujęcie problematyki stabilizacji i rozwoju zasługuje na uwagę i może być wykorzystywane do przedstawienia istoty i wielowymiarowych treści rozwoju zrównoważonego.

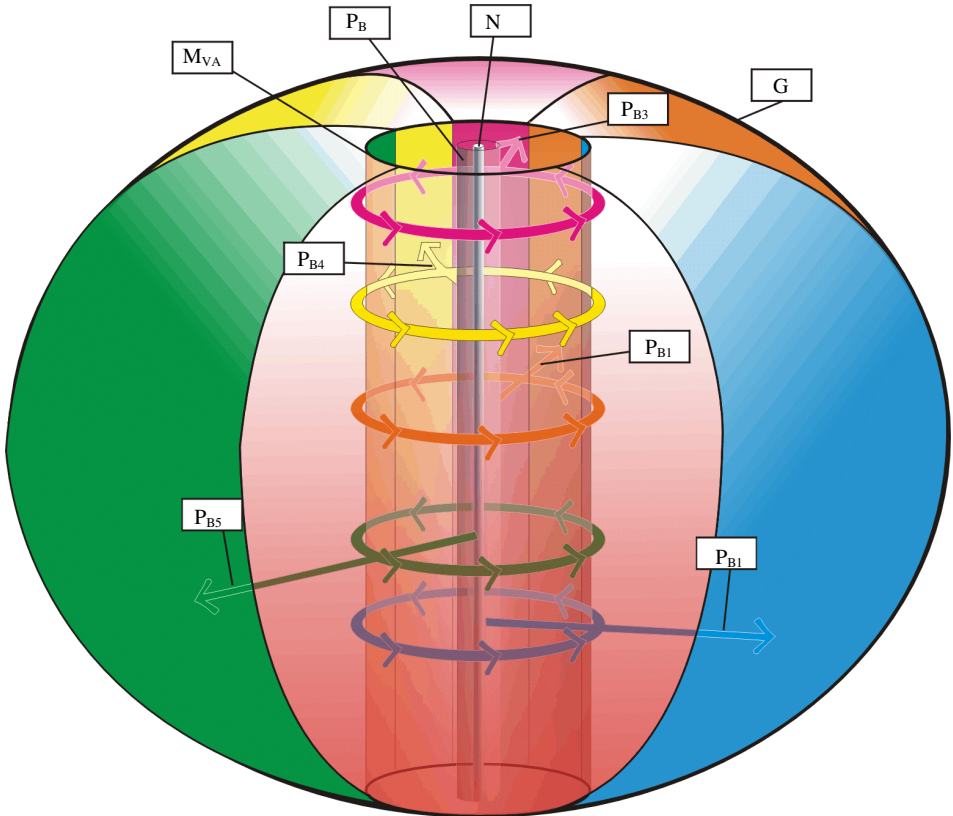
### **3. Próba konstrukcji teoretycznego modelu rozwoju zrównoważonego i trwałego**

Uwzględniając wielowymiarowe treści rozwoju zrównoważonego oraz przesłanki uzasadniające zastosowanie metody graficznej do prezentacji zależności występujących w rozwoju zrównoważonym podjęto - na rysunku 7 - próbę skonstruowania teoretycznego modelu rozwoju zrównoważonego i trwałego. Dla modelowego ujęcia tej problematyki wykorzystano bryłę, jaką jest kula. Doskonałość tej formy graficznej jest właściwa dla odzwierciedlenia nowej jakości, jaka cechuje rozwój zrównoważony i trwały.

W prezentowanym - na rysunku 7 - modelu rozwoju zrównoważonego i trwałego wiązki celów ( $P_{B1}$ ,  $P_{B2}$ ,  $P_{B3}, \dots, P_{BN}$ ) generowane są przez potrzeby ludzkie ( $N$ ). Równocześnie potrzeby będące źródłem tych wiązek stanowią miejsce umocowania wszystkich poszczególnych wiązek celów. Wiązki celów - podobnie jak potrzeby - wykazują tendencje do nieograniczonego powiększania się. Nieograniczoność ta, rozumiana jest nie tylko jako chęć podnoszenia poziomu jakości życia, ale także wypływa z indywidualnych cech jednostek, przez które poszczególne potrzeby są zgłaszane. Wygenerowane wiązki celów poddane zostają ocenie moralnej w sferze opartej na skali wartości i na aksjomatach ( $M_{VA}$ ). W wyniku tej oceny otrzymuje się dwa podzbiory wiązek celów, a mianowicie:

- wiązki zgodne z kryteriami przyjętej skali wartości z aksjomatami,
- wiązki, które tych kryteriów nie spełniają, nie mogą bądź nie powinny być przekazane do realizacji, ponieważ ich realizacja tworzyłaby złe struktury i w sposób znaczący godziłaby w szeroko rozumiany ład.

Wygenerowane wiązki celów realizowane są w sferach, których dotyczą. Jednakże realizacja wiązki celów w jednej sferze ma znaczący wpływ także na pozostałe sfery. Wpływ ten w modelu przedstawia ruch wygenerowanych wiązek celów tworzący spiralę wzdłuż sfery moralnej opartej na skali wartości i aksjomatach ( $M_{VA}$ ).



**Rys. 7.** Teoretyczny model rozwoju zrównoważonego i trwałego *Źródło: Opracowanie własne*

**Fig. 7.** Theoretical model of balanced and permanent development *Source: Author's research*

G – powierzchnia modelu o poziomie jakości życia  $x$ ; N – potrzeby ludzkie ( $N_1, N_2, N_3 \dots N_n$ );  $P_B$  – wiązki celów ( $P_{B1}, P_{B2}, P_{B3}, \dots P_{Bn}$ );  $M_{VA}$  – sfera moralna oparta na skali wartości i aksjomatach

- - gospodarowanie przestrzenią ( $S_M$ )
- - gospodarowanie zasobami przyrodniczymi ( $N_{RM}$ )
- - kształcenie świadomości i wybór modelu życia ( $E_{LM}$ )
- - gospodarowanie zasobami ludzkimi ( $H_{RM}$ )
- - gospodarowanie zasobami ekonomicznymi ( $E_{RM}$ )
- - rozwiązania instytucjonalne ( $I_S$ )



Równowaga w modelu rozwoju zrównoważonego i trwałego zachodzi wtedy, kiedy model przyjmuje kształt idealnej kuli. Istnieje następująca relacja: im kształt modelu swoją formą bardziej zbliżony jest do kształtu kuli, tym rozwój badanych zjawisk - struktura dynamiczna i wzajemne relacje - jest bardziej zrównoważony, trwały i stabilny oraz im bardziej kształt modelu ulega deformacjom, tym rozwój badanych zjawisk wykazuje nierównowagę, niestabilność i nietrwałość.

Zjawiska w wyniku których nierównowaga zostaje naruszona, tj. kształt kuli ulega deformacjom, mogą mieć charakter:

- pozytywny,
- negatywny.

Przypadek I (pozytywny) - tj. w którym w wyniku realizacji wiązek celów tworzą się zjawiska powodujące zachwianie równowagi, co uwidacznia się w deformacjach ( $d_p$ ) na powierzchni modelu - przedstawiono na rysunku 8.

Widoczne w modelu wypukłości ( $d_{p1}$ ,  $d_{p2}$ ,  $d_{p3}$ ) w sferach: gospodarowanie zasobami ekonomicznymi ( $E_{RM}$ ) oraz kształcenie świadomości i wybór modelu życia ( $E_{LM}$ ) gospodarowanie zasobami przyrodniczymi ( $H_{RM}$ ), mają charakter pozytywny, bowiem realizacja danych wiązek celów ( $P_{B1}$  i  $P_{B2}$ ,  $P_{B3}$ ) nie dokonuje się kosztem innych sfer i nie wywołuje żadnych negatywnych skutków w pozostałych sferach. W tym przypadku deformacje ( $d_{p1}$ ,  $d_{p2}$ ), uwidaczniające się w modelu jako wypukłości na powierzchni, oznaczają postęp w rozwoju danych sfer  $E_{RM}$  i  $E_{LM}$   $N_{RM}$ . Powstała nierównowaga nie jest zjawiskiem negatywnym. Jest ona krótkookresowa, nie narusza osiągniętego wcześniej stanu równowagi i poziomu jakości życia „x” we wszystkich sferach. W celu osiągnięcia ponownego stanu równowagi należy podjąć w pozostałych sferach, tj.  $H_{RM}$ ,  $S_M$ ,  $I_S$  określone procesy dostosowawcze, tj. uwzględniające i odpowiadające przedmiotowo zmianom wywołanym postępem rozwoju. W wyniku podjętych działań dostosowawczych powierzchnia modelu zwiększy się z rozmiaru  $G$  do  $G'$ . Stan równowagi ponownie zostanie osiągnięty, z tym że poziom jakości życia będzie wyższy, bowiem zmieni się z poziomu  $x$  do  $x'$ . Można zatem stwierdzić, że zmiany w objętości powierzchni modelu oznaczają zmiany w poziomie jakości życia. Im większa powierzchnia modelu tym wyższy poziom jakości życia oraz im powierzchnia jest mniejsza tym poziom jakości życia jest niższy. Istnieje pewien minimalny poziom jakości życia, który gwarantuje egzystencję człowieka we wszystkich obszarach, tj. w sferach rozwoju zrównoważonego i trwałego i zapewnia jemu funkcjonowanie w minimalnym zakresie. Określeniu tego minimalnego poziomu mogą służyć m.in.:

- wskaźniki ubóstwa,
- minimum socjalne,
- metoda Genewska i in.

Proporcjonalnie do przyrostu objętości powierzchni  $G$  będzie zwiększała się powierzchnia  $P_B$  i  $M_{VA}$ . Przyrost powierzchni  $P_B$  będzie spowodowany wyższym poziomem jakości życia, który swym zakresem obejmie większy obszar działalności człowieka, w wyniku czego zwiększy się ilość generowanych wiązek celów, ponieważ wzrosną możliwości realizacyjne tych wiązek. Natomiast przyrost obszaru  $M_{VA}$  do  $M_{VA}$  będzie wynikał z faktu, że zwiększy się liczba wiązek celów, które poddane zostaną ocenie moralnej opartej na skali wartości i aksjomatach pełniących funkcje kryterialne. Zmiany w objętości sfery  $M_{VA}$  nie obejmują zmian jakościowych w tej sferze. Zmiany te powodowane są jedynie zmianami w ilościach generowanych wiązek celów. Przyjęta skala wartości i aksjomaty ze swej natury nie mogą ulegać żadnym jakościowym zmianom, są obiektywne i stałe, niezależnie od zmieniających się uwarunkowań. Ich zakres jakościowy jest taki sam zarówno dla minimalnego poziomu jakości życia, jak i dla wyższych poziomów jakości życia, tj.  $G'$ ,  $G''$ , ...,  $G_n$ . Rodzi się pytanie, czy istnieje maksymalny poziom jakości życia spełniający warunek konieczny i wystarczający, tzn. taki, powyżej którego jednostka nie jest w stanie dalej zwiększać osiągniętego poziomu jakości, jak i w dalszym stopniu nie jest tym zainteresowana, ponieważ osiągnięty poziom jakości życia zaspokaja zgłaszane potrzeby i w pełni jednostkę satysfakcjonuje? Udzielenie jednoznacznej odpowiedzi na to pytanie nie jest możliwe. Z jednej strony, zgodnie z teorią nieograniczoności potrzeb, nie jest możliwe osiągnięcie maksymalnego poziomu jakości życia, bowiem - zgodnie z tą teorią - nigdy nie zostanie spełniony warunek wystarczający, gdyż potrzeby jednostki stanowią nieskończony szereg ( $N_1, N_2, N_3, \dots, N_N$ ). Z drugiej - możliwość określenia maksymalnego poziomu jakości rozpatryć należy w skali:

- indywidualnej,
- globalnej.

I tak z punktu indywidualnego dopuszcza się istnienie granicy maksymalnego poziomu jakości życia. Realnie istnieje sytuacja, w której jednostka (człowiek) nie będzie już w stanie powiększać swoich możliwości realizacyjnych nowych wiązek celów jak i poziomu jakości życia we wszystkich wymiarach rozwoju zrównoważonego i trwałego. Równocześnie osiągnięty w tym zakresie poziom będzie jednostkę satysfakcjonował i jej odpowiadał. W tym też przypadku osiągnięty poziom jakości życia z punktu konkretnej jednostki - będzie poziomem maksymalnym.

Natomiast w skali globalnej spełnienie warunku koniecznego i wystarczającego dla określenia maksymalnego poziomu jakości życia nie jest możliwe z powodu liczby uczestniczących jednostek. Jeśli nawet każda z tych jednostek określiłaby maksymalny poziom jakości życia to dla każdej z nich będzie on odmienny. Odmienne będą także możliwości realizacyjne poszczególnych jednostek. Dodać też należy, że globalny poziom jakości nie stanowi sumy arytmetycznej maksymalnych poziomów jakości życia poszczególnych jednostek.



Przedstawione zjawiska naruszające równowagę w modelu rozwoju zrównoważonego i trwałego miały charakter pozytywny. Nie zmieniały one struktury modelu oraz zachowywały proporcje w korzystaniu z kapitałów: ekonomicznego, ludzkiego i przyrodniczego (E : L : P). Ich efektem była trwała poprawa jakości życia, stanowiąca istotę rozwoju zrównoważonego i trwałego.

Obok tych pozytywnych zjawisk występują również zjawiska, w których realizacja poszczególnych wiązek celów odbywa się kosztem innych sfer. Charakter tych zjawisk jest negatywny, bowiem utrwalają one złe struktury i pogłębiają dysproporcje w korzystaniu z wymienionych kapitałów (E : L : P). Powstała - w wyniku realizacji negatywnych wiązek celów nierównowagę - w modelu rozwoju (zrównoważonego i trwałego) przedstawiono na rysunku 9.

Wygenerowane wiązki celów ( $P_{B1}$ ,  $P_{B2}$ ,  $P_{B3}, \dots, P_{BN}$ ) poddane zostają kryterialnej ocenie opartej na skali wartości i aksjomatach. Następnie zostają przekazane do realizacji w sferach, z którymi są związane i których dotyczą. Jak już w artykule wskazano, wygenerowane wiązki celów wpływają nie tylko na dynamikę sfery realizacji, ale odznaczają się istotnym wpływem na pozostałe sfery. Dokonana ocena kryterialna, ze szczególnym uwzględnieniem sfery moralnej opartej na skali wartości i aksjomatach dotyczy wymiaru etycznego wygenerowanych wiązek celów. Niespełnienie tych kryteriów powinno wykluczać realizację określonych wiązek celów jako zagrożenia – o różnej skali - dla ludzkości. Przykładowo wśród takich wiązek celów wymienić należy:

- próby sklonowania człowieka,
- kierowanie się wyłącznie efektywnością ekonomiczną (por. Piontek F., 1999, Piontek F, Piontek B., 1999). Przytoczyć tu należy za G.Ritzer`em produkcję Forda Pinto: „Konkurując z innymi producentami małych samochodów, Ford wdrożył do produkcji model Pinto, chociaż próby wykazały, że w razie uderzenia od tyłu nastąpi rozerwanie przewodów paliwowych. Kosztowna taśma montażowa Forda Pinto już czekała i dlatego fabryka postanowiła rozpocząć produkcję bez żadnych zmian. Decyzję tę oparto na analizie ilościowej. Oszacowano, że w tej sytuacji zginie 180 osób i tyleż osób zostanie rannych. Oceniając każdą z tych ofiar na 200 tys. USD dyrekcja fabryki Forda uznała, że drożej wypadłoby dokonanie zmian w samochodzie, które miały kosztować niecałe 11 USD od sztuki”[Ritzer G, 1999, s.238]. Jest to oczywiście przypadek skrajny, ale w pełni obrazuje on jak w celu obniżenia kosztów i wyższych zysków poświęcono życie ludzkie. Nie stałoby się tak, gdyby do oceny zastosowano kategorię efektywności społecznej,
- eliminowanie człowieka z procesu produkcji zastępując go coraz to doskonalszymi maszynami i robotami w celu zwiększenia efektywności ekonomicznej, co w skali globalnej prowadzi do utrwalenia „modelu 20 : 80” [Martin H.P., Schumann H., 1999, s.20].

Błędne analizy, niewłaściwie przyjęte priorytety, zmieniające się uwarunkowania i stosowane narzędzia oddziaływania mogą sprawić, że do realizacji przekazane zostaną wiązki celów o charakterze negatywnym, a więc takim w którym realizacja danej wiązki  $P_{BX}$  odbywa się kosztem innych sfer rozwoju zrównoważonego i trwałego, tj.  $(-P_{B\ m/X})$  i  $(-P_{B\ z/X})$ , równowaga zostaje zakłócona i w wyniku deformacji ( $d_p$  i  $d_c$ ) kształt modelu ulega zniekształceniu. Na rysunku 9 przedstawiono następującą sytuację: otóż wypukłość  $d_p$  utworzona w procesie realizacji wiązki celów  $P_{B3}$  w sferze gospodarowania zasobami ekonomicznymi ( $E_{RM}$ ) nie oznacza - jak w przypadku wypukłości  $d_{p1}$  i  $d_{p2}$  na rysunku 8 - postępu w rozwoju, bowiem powstała ona na skutek czerpania kapitału z innych sfer rozwoju zrównoważonego i trwałego, co obrazuje ruch wiązek  $(-x / P_{B1})$  i  $(-y / P_{B1})$ . I tak ze sfery, której kosztem realizowana jest wiązka  $P_{B3}$  następuje jakoby „wyssanie” pewnej części kapitału. Zagarnięty kapitał – jak najkrótszą drogą - przepływa przez spiralę otaczającą sferę  $M_{VA}$  i wpływa do sfery realizacji wiązki powodując jednocześnie wypukłość  $d_p$  na powierzchni tej sfery, co pozornie obrazuje poprawę jakości życia i rozwój danej sfery. Wielkość ubytku proporcjonalnie odpowiada części zagarniętego kapitału przez sferę realizacji określonej wiązki celów. Aby taki przepływ przez spiralę wartości był możliwy obiektywne wartości  $M_{VA}$  poddawane są procesom ich relatywizacji.

W wyniku deformacji ( $d_p$  i  $d_c$ ) powierzchnia modelu ulega zniekształceniu. W zaistniałej rzeczywistości panuje stan nierównowagi, dlatego należy zaprzestać realizacji danej wiązki, a następnie podjąć odpowiednie kroki w celu ponownego przywrócenia stanu równowagi zarówno w sferze realizacji, jak i w sferach, w których kosztem zrealizowano daną wiązkę celów, a w rezultacie całego modelu rozwoju zrównoważonego i trwałego.

#### 4. Podsumowanie

Scharakteryzowane zjawiska zakłócające równowagę w modelu - zarówno te pozytywne jak i negatywne - występują równocześnie w otaczającej rzeczywistości. Dlatego niezwykle istotne jest objęcie występujących zjawisk odpowiednimi systemami mierzenia w celu ich poprawnej klasyfikacji i kontroli, a w następnej kolejności podjęcia odpowiednich działań stymulujących.

Tymczasem w praktyce model zrównoważonego i trwałego rozwoju zastępowany jest modelem wzrostu gospodarczego, w którym:

- funkcje nadrzędne pełni kapitał ekonomiczny,
- kryteria oceny oparte na skali wartości i aksjomatach poddawane są relatywizacji,
- preferencje leżące u podstaw potrzeb modyfikowane są przy pomocy marketingu i stosowania różnego rodzaju socjotechnik,



- kryteria oparte na skali wartości i aksjomatach zastępowane są przez kryteria artykułujące wąsko rozumianą efektywność ekonomiczną.

Zastępowanie modelu rozwoju zrównoważonego i trwałego modelem wzrostu gospodarczego w praktyce dokonywane jest przy pomocy szeroko rozumianych narzędzi ekonomiczno-prawnych i rozwiązań organizacyjnych.

## **Literatura**

1. **Barro R.**, The Cost of Inflation, *The Economist*, 13 May 1995
2. **Bień J.**, Od inflacji do slumpflacji, *Życie Gospodarcze*, 1983, nr 3
3. **Brittan S.**, Elusive Case for Stable Prices, *Financial Times*, 18 May 1995
4. Encyklopedia Powszechna, PWN, Warszawa, 1985
5. ITU World Communication Indicators Dotabore, Sircus
6. **Kamerschen D., McKenzie R., Nardinelli C.**, *Ekonomia*, Fundacja Gospodarcza NSZZ „Solidarność”, Gdańsk, 1992
7. **Kłossowski W.**, Kultura masowa jako bariera rozwoju, *Zielone Brygady*. Pismo Ekologów, 1990, nr 10
8. **Kołodko G.**, Kwadratura Pięciokąta. Od załamania gospodarczego do trwałego wzrostu, Poltext, Warszawa 1993
9. **Luttwak E.**, Turbokapitalizm. Zwycięzcy i przegrani światowej gospodarki, Wydawnictwo Dolnośląskie, Wrocław, 2000
10. **Markowski K.**, Rola państwa w gospodarce kapitalistycznej, PWE, Warszawa 1989
11. **Martin H.P., Schumann H.**, Pułapka Globalizacji. Atak na demokrację i dobrobyt, Wydawnictwo Dolnośląskie, Wrocław, 1999
12. **Piontek F.**, Integracja Polski z Unią Europejską a wdrażanie konstytucyjnej zasady zrównoważonego rozwoju (w:) Integracja Polski z Unią Europejską w dziedzinie ochrony środowiska - problemy, korzyści, zagrożenia, praca pod red. M.Burchard-Dziubińskiej, tom I, Wydawnictwo Biblioteka, Łódź 2000
13. **Piontek F.**, Mechanizmy ekonomiczne stosowane w ochronie środowiska a kategoria efektywności (w:) *Problemy Ekologii* 1998, nr 6
14. **Piontek F., Piontek B.**, Wzrost gospodarczy a zrównoważony rozwój - środowisko, mierniki, efektywność, współzależności i strategie wdrożenia (w:) *Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska*, IV Ogólnopolska Konferencja Naukowa, Politechnika Koszalińska, Komitet Górnictwa PAN, Koszalin - Ustronie Morskie, 1999
15. **Ritzer G.**, Mcdonalizacja społeczeństwa, Muza, Warszawa 1999
16. **Secomski K.**, Elementy polityki ekonomicznej, PWE, Warszawa 1970
17. **Thurrow L.C.**, Przyszłość kapitalizmu, Wydawnictwo Dolnośląskie, Wrocław, 1999

## Theoretical Model of Balanced and Permanent Development

### Abstract

This paper is an approach to build a theoretical model of balanced and permanent development using graphical method. So far such an approach, in available literature, was not developed.

Using different kinds of models in the science consists to a large degree in establishing isomorphism and analogies between researched system and its model. It requires a correct definition of researched system on one hand and the model definition on the other hand. For considerations in this paper following definition of balanced development is accepted: it is a permanent improvement of life quality of present and future generations by moulding correct proportions and using three kinds of capital: economical, human and environmental. Next model is understood as an object or system of objects that meet guidelines of a given theory connected with its realisation or interpretation.

The aim of making a model is a graphical illustration of tested object, phenomenon or set of phenomena making up a given reality. The most important seems to determine such criteria, which allow to:

- measuring tested subject phenomenon or set of phenomena,
- portraying its structure as much reliably as possible,
- comparison of tested phenomena and relation among them in different realities.

When constructing economical models, and first of all models of development and stabilisation, it is important to accept such axioms, which in a complex and integral but not sector way, allow to research given object, phenomenon or set of phenomena. These axioms should, in an unquestionable and objective way, taking into consideration possibly all aspects, stimulate development and stabilisation of processes occurring in economical, social, as well as civilisational realities.

Phenomena disturbing balance in the model, both positive and negative, occur at the same time in surrounding reality. That is why it is important to measure them in proper systems in order to classify and control them adequately and then starting adequate stimulating activities.

Yet in practice the model of balanced and permanent development is replaced with economic growth model.

Replacement of balanced and permanent development model with economic growth model is done in practice using widely understood economical and law instruments and organisation solutions.

# Attenuation Landfills – the Future in Landfilling

*Alistair Allen*

*Department of Geology, University College Cork, Cork, Ireland*

*Recenzent: Tadeusz Hryniewicz  
Politechnika Koszalińska*

## 1. Introduction

Landfilling is the simplest, cheapest and most cost-effective method of disposing of waste (Moore, 1994; Barrett & Lawler, 1995; Allen 1998). Despite waste reduction and recycling policies, and waste pretreatment programmes to lower the proportion of waste going to landfill, at the end of the day landfills will still be required to accommodate residual wastes (Allen et al. 1997). However, although the *proportion* of waste to landfill may be decreasing, the *total volumes* of municipal solid waste (MSW) being produced are still increasing significantly (Douglas, 1992), and from 1990-1995, there was an increase of 10% in total waste generated in the EU (EEA, 1998). Thus, in the EU overall, despite the trend towards incineration by some of the wealthier nations, dependence on landfills for disposal of waste is likely to continue for the foreseeable future.

Over the last decade, the most significant waste management trend throughout Europe has been the enormous increase in cost of disposal to landfill. This has stemmed from the introduction in most European countries of more stringent legislation governing landfill management, in order to protect the environment and minimise health hazards arising from landfills. More rigorous legislation governing landfills was long overdue, and must be welcomed, but has led to an alarming increase in waste management costs, which cannot but have negative economic repercussions for less wealthy nations. Some of the new legislation, although affording in many situations only minimally enhanced protection to the environment, is extremely expensive to implement, thus greatly inflating waste management costs.

The two most important trends in landfill management policy over the last decade have been the almost universal adoption of the containment approach to emission control, which is now mandatory in many countries, and

the increasing legal requirement to install artificial membranes as bottom liners and caps to landfills, in order to contain emissions. The containment approach requires that all liquid and gaseous emissions produced within the landfill, are contained within the landfill and collected for treatment, so expensive leachate drainage systems, containment ponds and treatment facilities are essential additional components of modern landfills. Artificial lining systems, which represent the high technology engineering solution to containment of emissions within the landfill, are the single most costly feature of modern landfills, and are virtually mandatory for all landfills even in situations where they are unnecessary. For example, at one landfill site in Ireland, underlain by 21-30 m of red lateritic clay with a hydraulic conductivity of  $10^{-9} \text{ ms}^{-1}$ , and initially successfully operated unlined, an Irish EPA permitting requirement to install an artificial liner system, resulted in a tenfold increase in the operating costs of the site (Allen, 1999). Furthermore, artificial membranes have proved less than effective, having suffered such unremitting leakage problems, that it has been necessary to design composite two-, three- and four-layer multibarrier clay/membrane systems consisting of sheets of artificial membrane, most commonly high density polyethylene (HDPE), interlayered with bentonite-rich clay layers (Cossu, 1995). Leak detection, leachate collection and landfill gas collection systems are all essential components of containment landfills that have added to their overall management costs. Also, because such high technology landfills are only economical on a large scale, regional 'superdumps' have emerged, with attendant high waste transport costs, and the additional requirement of transfer stations. Commonly, bitter opposition to the siting of such landfills by the local communities affected, leads to delays in licensing procedures and frequently in expensive court actions. Thus the containment strategy, currently the only permissible leachate management option within the EU, together with the increasingly mandatory employment of artificial lining systems to contain emissions, is responsible for the dramatic increase in landfill management costs over the last two decades.

Purely engineering solutions to pollution control are invariably expensive and rarely completely successful, and are often beyond the technological and financial resources of less wealthy nations. Furthermore engineering solutions usually have negative impacts, and the tendency is that the more sophisticated the solution, the greater the care and maintenance that will be required (Mather 1995). A much more sensible and cost-effective approach should invoke some form of enhancement of natural processes by the integration of a cheap, simple technology. In this presentation, flaws in the containment landfill strategy are highlighted, which preclude the likelihood of sustainability ever being achieved by this approach. The alternative strategy of employing the natural geological characteristics of the subsurface to attenuate

emissions is examined, and some relatively inexpensive engineering options, which can enhance the natural processes, are described.

## **2. Flaws in the Containment Strategy**

The sustainability of the containment approach to leachate management has recently been questioned (Mather, 1995, Allen 1998; 1999; in press). The main flaws in the strategy are:

- leakage problems and major uncertainties as to the long-term durability of artificial lining systems,
- chemical interaction of landfill leachate with many clay liners, particularly bentonite liners, leading to an increase in hydraulic conductivity,
- total reliance placed on the lining system, with little account taken of geological/ hydrogeological characteristics of sites being selected, and commonly no secondary geological barrier to protect groundwater in the event of liner failure,
- encapsulation of the waste by the artificial lining/capping system, inhibiting degradation of the waste and thus prolonging the activity of the waste, possibly for several decades or even centuries, so increasing the potential for environmental pollution over the longer period and necessitating long term post-closure maintenance and monitoring of the landfill,
- excessive costs in development and operation of containment landfills, and the financial burden of long-term, post-closure maintenance and monitoring of landfills, making the whole strategy uneconomic and unsustainable,
- inappropriateness of such a high-technology, high-cost waste management strategy to less wealthy nations with more limited financial and technological resources,
- present generations waste problems left for future generations to deal with.

Although all of the above deficiencies detract from the suitability of containment as a strategy for protecting the environment, the most critical is the performance of the liner system.

### **2.1. Durability of Artificial Lining Systems**

A fundamental flaw in the containment strategy is that the long-term durability of artificial landfill liners is as yet unproven. Landfill waste degradation is a long-term process, and even under wet conditions, stabilisation of waste to an inert state ('final storage quality') has not occurred in most landfills 20 years after completion and capping (Belevi & Baccini, 1989a). Furthermore, estimates of long-term compositional characteristics of leachates (Belevi & Baccini, 1989b; Krug & Ham, 1997; Kruempelbeck & Ehlig, 1999),

indicate that for some components, e.g.  $\text{NH}_4\text{-N}$ , concentrations will not have fallen to compliance thresholds of EU waste water regulations for at least 100 years subsequent to landfill closure (Kruempelbeck & Ehlig, 1999). However, landfill liner systems have only been in use for about 30 years, so their long-term performance is uncertain.

The behaviour of synthetic materials in artificial liners subjected over long time-scales to the corrosive effects of leachate, and the elevated temperatures generated by the exothermic processes operating within landfills, is extremely uncertain. The polymer membranes (e.g. HDPE) are generally regarded as being the most chemically and biologically resistant of the synthetics (Cossu, 1995). However, HDPE membranes have been shown to be prone to stress cracking (Rollin et al., 1991) and are also known to crack under cold conditions (Thomas & Kolbasuk, 1995). Synthetic membranes are also highly prone to damage (Artieres & Delmas, 1995), particularly from stones in the protection layer and from heavy dumping equipment (Nosko & Touze-Foltz, 2000), or failure of the membranes near welded seams (Surmann et al., 1995). Furthermore, the quality of installation of these lining systems is critical to their performance, because they are susceptible to failure if installation is not subject to strict quality controls and favourable weather conditions (Averesch, 1995). Thus, apart from leakage problems, which have plagued them from the outset, the durability of synthetic membranes remains suspect.

Mineral layers within artificial lining systems, typically consist of bentonite clays, primarily composed of expansive smectite group minerals. They are usually situated below the synthetic membranes, and so are isolated from the landfill leachate. To be effective, these layers necessitate emplacement and compaction at optimum moisture contents (Mundell & Bailey, 1985; Daniel, 1987; Majeski & Shackelford, 1997), but regardless of this, clay layers will tend to desiccate rapidly under the elevated temperatures generated within landfills. Indeed bentonitic mineral layers have been shown to be susceptible to severe desiccation cracking due to inaccessibility of moisture (Meggyes et al., 1995), and elevated temperatures (Holzlöhner, 1989). Furthermore, in the event of failure or leakage of the synthetic membrane, chemical interaction between both organic and inorganic pollutants and bentonite lead to cracking and an increase in permeability (Fernandez & Quigley, 1985; Alther, 1987; Wagner, 1988). Also, sorption of heavy metal ions within the intermediate layer of the smectite may result in the loss of swelling potential and plasticity as well as to significant volume changes in the smectite (Wagner, 1994). Thus, in the event of failure of the synthetic membrane, mineral layers in artificial lining systems may have significantly reduced potential to inhibit leachate migration.

Ultimately, the success of the containment strategy depends on the effectiveness of composite artificial liner systems in preventing leachate

migration from the landfill. This will mainly depend on the performance of the synthetic membrane member(s). It is unlikely that any synthetic membrane is completely free of defects (Christensen et al., 1994), regardless of quality control and, whilst leakage may be minimal initially, it is the long-term durability of the membrane(s) over decades or possibly even hundreds of years, under conditions which are ultimately unpredictable, that leaves grounds for concern. In the light of the 'precautionary principle', the wisdom of placing such reliance on a technology as yet unproven over the long-term is short-sighted.

## 2.2. Problems with Clay Liners

Clay liners are in common use, particularly in North America, but have been employed solely with a containment function. Thus permeability has been the critical property, attenuation properties being of little significance. Various types of clay liner have been experimented with (Farquhar, 1994), including in-situ clay deposits; swelling clay (usually bentonite); sand-swelling clay mixtures (ranging up to 15% w/w bentonite); and remoulded and compacted clay. All are subject to a greater or lesser extent to three main problems:

- Chemical interaction with leachate and resulting increase in permeability,
- Necessity for strict quality controls during installation,
- Problems of determination of hydraulic conductivity.

Bentonite or bentonite-bearing mixtures have been primarily used as clay liners in the past. The problem of chemical interaction of leachate with bentonite has been discussed above, as has the necessity for optimum placement conditions. Bentonites are composed of the highly unstable smectite mineral montmorillonite, which has Na and Ca end-members, the former having the greater swelling potential and higher activity (Cancelli et al., 1994). Replacement of Na in the montmorillonite by Ca, also occurs due to reaction with MSW leachate, results in shrinkage of the clay, development of cracks, increased permeability and lower activity (Hoeks et al., 1987 Madsen & Mitchell, 1989). The extent to which this occurs, depends on the degree of incompatibility between the clay liner and the leachate (Farquhar & Parker, 1989), which will be a function of the leachate composition and the Na:Ca ratio of the montmorillonite. For instance, European bentonites with greater substitution of Ca and Mg as opposed to Na are less susceptible to Na replacement, and thus less prone to shrinkage and increase in permeability (Hoeks et al., 1987; Madsen & Mitchell, 1989). In general, however, bentonite and sand-bentonite liners appear not to perform a containment function well in the longer term.

Compacted clay liners consisting mainly of non-swelling clays do not suffer to a major extent from the problem of reaction with MSW landfill

leachate, provided the swelling clay content is kept to a minimum (Gordon, 1987; Farquhar & Parker, 1989). In fact liner permeability often decreases with time due to sealing by precipitate formation, solids accumulation and biomass growth along the upper surface of the liner and into any pre-existing cracks and fissures (Quigley & Rowe, 1986; Daniel, 1987; Farquhar & Parker, 1989). So compacted liners are the most versatile type of clay liner as far as containment is concerned.

However, as indicated above, hydraulic conductivity of clay liners is critically dependent on moisture content and degree of compaction. The nature of this dependence is an increased density with compaction effort and also a non-linear dependence of density on moisture content resulting in an optimum moisture content to produce maximum density (Farquhar, 1994). This dependence is specific to the clay mixture being tested, and cannot be applied to other soils, so equivalent data sets must be generated for each liner material being considered. Thus, in order to comply with hydraulic conductivity specifications in landfill design regulations, each clay liner must be rigorously tested, with placement necessitating optimum weather conditions, standardised compaction effort, strictly controlled moisture content and very careful compaction techniques. Adverse weather conditions, which delay completion of the placement process can have serious ramifications in terms of liner performance. Overall, regardless of whether an in-situ or cheap local source of clay is available, the testing and correct installation of clay liners performing a containment function is costly.

Furthermore, the hydraulic conductivity of clay liners is notoriously difficult to determine in the field, and laboratory values do not correlate well with field values, often being several orders of magnitude lower than field measurements (Daniel, 1987; Williams, 1987). This primarily stems from the high hydraulic gradients of several hundred under which laboratory tests are performed, compared with normal field hydraulic gradients of less than 1.0. Such high gradients generate unnatural flow conditions, which adversely affect hydraulic conductivity leading to errors (Quigley et al., 1988). Other problems with laboratory tests are the size of the samples, which are insufficiently large to account for field heterogeneities such as cracks, or their insufficient duration to account for long term interactions between the liner and the leachate (Farquhar, 1994). The only correct hydraulic conductivity is that exhibited by the liner in place, determined by seepage measurements in the field using large-scale infiltrometers. However, these are expensive and take several months to complete.

More critically, the hydraulic conductivities of natural clay-rich materials differ markedly for leachate and water. For instance, hydraulic conductivities for the same sand-bentonite mixture have been shown to be two orders of magnitude higher for leachate than for water (Hoeks et al., 1987). Thus, field or laboratory



determinations of the hydraulic conductivities of natural materials will have little bearing on their ability to contain landfill leachates.

Thus, natural clay liners, whilst probably more durable and certainly cheaper and more environmentally friendly than synthetic liners, may not perform a purely containment function as adequately as might be hoped over the longer term, due to problems of chemical interaction with leachate, difficulties in placement and in precise determination of hydraulic conductivity. However, in the event of failure of clay liners, attenuation properties of the clays can mediate, to a greater or lesser extent, groundwater contamination by the leachate.

Furthermore, it has now been recognised that the dominant mechanism of contaminant migration may be diffusion and not advection, (Rowe, 1994b). Consequently, and this applies both to synthetic and natural materials, even if the liner system performs to expectation, and leakage is minimal, migration of contaminants through the liner by diffusive processes, may still occur. Therefore, complete containment of all contaminants emitted by landfill waste may be a fallacy. However, migration of contaminants through natural clay liners may be mitigated by the attenuation properties of the clays.

### **3. Attenuation Landfills**

Natural leachate management solutions that utilise the hydrogeological characteristics of the subsurface and the attenuation properties of subsurface materials, are totally ignored in current landfill management strategies. One such alternative approach – attenuation - which allows the liquid wastes to migrate from the landfill, employing the natural geological/hydrogeological characteristics of the subsurface to moderate and attenuate pollutants, is currently prohibited within the EU. However, numerous studies (DoE, 1978; Warith & Yong, 1991; Batchelder et al, 1998a, b), have shown that, in appropriate circumstances, such an approach is effective in preventing pollution of water resources. Attenuation takes advantage of the natural subsurface processes of filtration, sorption and ion exchange that are in continuous and effective operation in the purification of groundwater, which in normal circumstances requires no treatment for use as household water supply. Other advantages of using natural in situ geological/ hydrogeological barriers is that natural barriers do not encapsulate waste and inhibit its degradation, little or no maintenance costs are involved, and the natural infiltration and percolation characteristics of the subsurface are not disrupted. Such natural leachate management solutions could significantly reduce the cost of landfilling as much of the expensive engineering technology, particularly landfill lining systems, associated with the containment approach are unnecessary.

Attenuation landfills are based on the ‘dilute and disperse’ principle of leachate management, defined by Gray et al, (1974), which has been largely superseded by the containment strategy. This method of leachate management relies on natural low permeability and attenuation characteristics of geological barriers in the subsurface to prevent groundwater pollution by landfill leachate. It employs the natural confinement potential of primarily low permeability clay-rich overburden and to a lesser extent consolidated mudrocks to impede the migration of leachate from the landfill, whilst at the same time attenuating and purifying it by processes of filtration, sorption and ion exchange. Such natural processes operate continuously and effectively to purify groundwater, which under normal circumstances requires no treatment for use as household water supply.

The ‘dilute and disperse’ principle of leachate control has been unfairly maligned, due to failures which occurred where it was employed without adequate geological/ hydrogeological investigations. Thus, many sites at which it was employed, were totally inappropriate for this method of leachate management, due to the absence of a suitable geological barrier to attenuate the leachate. The ‘dilute and disperse’ principle is now militated against in many countries by legislation that requires all leachate emanating from the landfill to be collected and treated (Mather, 1995).

### 3.1. Physical Characteristics of Natural Attenuation Barriers

Natural geological barriers, may be defined as *low permeability clay-rich geological units (hydraulic conductivity  $<10^{-7} \text{ ms}^{-1}$ ), which can perform the function of an attenuating layer, enabling leachate to percolate slowly downwards, simultaneously undergoing attenuation by filtration, sorption and exchange processes with the clays in the unit.* Extremely low permeability geological units (hydraulic conductivity  $<10^{-9} \text{ ms}^{-1}$ ) cannot fulfil an attenuation function, as they perform in a similar manner to artificial or natural lining systems, providing complete containment of all emissions. Similarly, geological units with higher permeability (hydraulic conductivity  $>10^{-7} \text{ ms}^{-1}$ ), do not provide sufficient confinement to leachate, so are also unsuitable for an attenuation role. The optimum permeability for attenuation is of the order of  $10^{-7}$ - $10^{-9} \text{ ms}^{-1}$ .

Suitable geological barriers, mainly in the form of thick relatively impermeable overburden sequences, exist in many parts of the world. Bedrock has limited potential as a geological barrier, as although many rock types have extremely low primary permeabilities, rocks are usually fractured or jointed to a lesser or greater extent, particularly rocks that have undergone moderate burial prior to exposure at the Earth’s surface. Clay-rich Mesozoic or Cenozoic sediments, which have not undergone deformation and recrystallisation, may be locally suitable as geological barriers, such as in parts of the UK, Holland, Germany,

Poland, the Baltic States, Belarus, Russia and the Ukraine. However, such rocks do not have sufficiently widespread development to be of major significance.

Overburden deposits have much greater potential as geological barriers, due to their ubiquitous development at the Earth's surface, and their common high attenuation potential. However, overburden is extremely variable both in lithology and thickness, the first controlling both their primary permeability and attenuation potential, the latter also being critical to their attenuation potential. In high latitude regions, which underwent Pleistocene glaciation, thick clay-rich tills are widespread and may provide excellent geological barriers. In tropical regions, thick clay-rich weathering profiles are also potentially suitable as geological barriers.

Overburden deposits just outside the acceptable range of hydraulic conductivity, could have their hydraulic conductivities modified by addition of fine sand in the case of extremely low permeability natural units, or clay in the case of higher permeability deposits. In-situ clay deposits may not require remoulding and compaction provided large scale permeability is not adversely affected by weathering, root penetration or continuous inclusions of coarser materials (Williams, 1987; Quigley et al., 1988). However, in many cases, it may be necessary to partially excavate the natural deposit in order to remove stones and homogenise it, and any modification of hydraulic conductivity by addition of sand or clay could be undertaken prior to re-emplacment.

The minimum thickness requirement for an attenuating layer should be dependent on its hydraulic conductivity and attenuation properties, so that provided the attenuation potential of the layer were sufficiently high, the limiting permeability could be related to layer thickness. In order to ensure that a geological barrier would, on its own, give sufficient protection to the environment, stringent geotechnical requirements regarding the nature, thickness, hydraulic conductivity and attenuation potential of the barrier would need to be specified. Furthermore, rigorous site investigation and field and laboratory testing of hydraulic conductivity and the attenuation properties of the geological unit would necessarily be a primary requirement of any application for a landfill licence.

The suitability of any individual barrier layer for attenuation is a function not only of its permeability, but also of its attenuation potential. The latter is dependent principally on the proportion of clay minerals and iron and manganese oxides, and also on the types of clay minerals present in the deposit, due to the variable sorption and cation exchange capacities (CEC) of the various clay mineral groups. The least activity (sorptive capacity) of the major clay mineral groups, and also the lowest CEC are possessed by the kandites. The illites have higher activities and CEC, then the sepiolite-palygorskites, followed by the vermiculites, whilst the smectites have the highest CEC and sorptive

capacities due to their ability both to adsorb ions on to their external surfaces and also to absorb ions between their lattice sheets (van Olphen, 1977). Interactions between leachate and clay liners include ion exchange, adsorption-desorption, particle size reduction, mineral dissolution and clay mineral disordering and collapse (Batchelder et al, 1998a; Warith & Yong, 1991). High swelling clays such as the smectites are more prone to mineral transformations and collapse than mixed clay mineral assemblages and the low swelling illite and kaolinite clay groups (Batchelder et al, 1998a). Furthermore, clay-rich overburden and mudrock, can buffer acid leachates, leading to precipitation of heavy metals (Batchelder et al, 1998b), which displace  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  on clay mineral surfaces by cation exchange mechanisms (Mohamed et al, 1994).

### 3.2. Design of Attenuation Landfills

Simple technologies can often be employed to enhance natural processes, and a number of potential engineering design options exist that may improve the effectiveness of attenuation landfills. In the main, these are relatively inexpensive and require minimal maintenance.

It may be possible to engineer a clay liner from natural *in situ* clay overburden deposits, to perform both attenuation and confining functions, by combining the special attenuation properties of the smectite group of clay minerals with the greater stability of the kaolinite and illite groups. The double mineral base layer (DMBL) concept (Wagner, 1994) involves the employment of two clay layers to line a landfill, an 'active' layer with a high content of highly active smectite clays (bentonite) and/or carbonate, situated above an 'inactive' layer composed predominantly of more stable clay minerals such as kaolinite. The 'active' layer performs an attenuation function through processes of sorption and ion exchange, whilst the 'inactive' layer performs a confinement role, but undergoes minimal reaction with the leachate. The presence of the 'inactive' layer beneath the attenuation layer impedes downward movement of leachate maximising the reaction time between the active layer and the leachate. As pointed out by Wagner (1994), this arrangement may represent a better option than a single attenuating layer, as the two functions of confinement and attenuation may be mutually exclusive, since the sorption and ion exchange processes in smectite clays lead to a gradual reduction in swelling capacity and consequent increase in permeability. The two layers could be produced simultaneously from natural *in-situ* clay deposits, by excavation of the natural material, separation of the excavated soil into two piles and treatment of them separately, adding kaolinite to one to create the 'inactive' confining layer, and smectite to the other to form the 'active' attenuation layer. Organic material, in the form of peat or compost, could also be added to the 'active' layer to enhance its sorption/ion exchange properties and improve its attenuation potential.

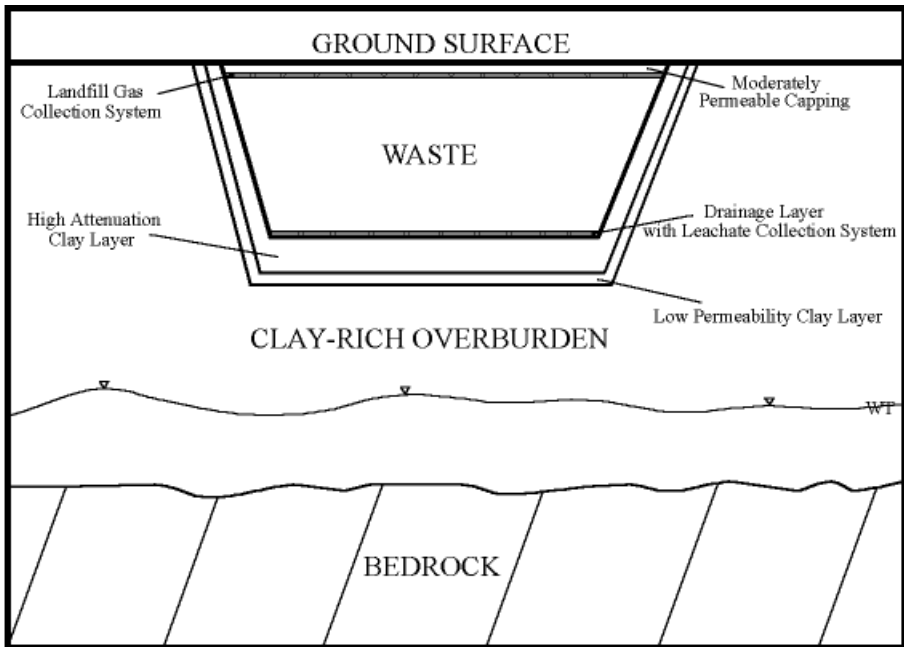
Although some care would be required in placement of the ‘inactive’ layer to ensure a suitably low hydraulic conductivity, because kaolinite has a limited swell potential, optimum moisture content is not essential. Also, because the required range in hydraulic conductivity is less extreme than the mandatory  $10^{-9}$   $\text{ms}^{-1}$  stipulated for containment landfills, compaction effort would be reduced. The hydraulic conductivity of the ‘active’ layer would be less critical, although a range in hydraulic conductivity of  $10^{-7}$ - $10^{-9}$   $\text{ms}^{-1}$  would also probably be optimum, but it would not be necessary to emplace this layer with such extreme care at optimum moisture contents as for containment landfills.

More rapid stabilisation of waste in attenuation landfills may be achieved by allowing unrestricted ingress of rainwater into the waste, thus promoting biochemical and microbial degradation processes, i.e. the flushing bioreactor landfill (Campbell 1992, Blakey et al. 1995). In addition, a more dilute and therefore less toxic leachate will be produced. Therefore it would be highly advantageous if the capping consisted of a permeable material, whilst pretreatment of the waste by shredding could improve rainwater percolation and access to the waste. A major danger of uncontrolled rainfall ingress into a landfill is the build up of leachate head, particularly after periods of heavy rainfall. This could result in an increase in the rate of leachate migration through the ‘active’ attenuation layer below the landfill, and the build up of head against the ‘inactive’ confining layer, potentially leading to its hydraulic failure, with consequent groundwater pollution. It can also lead to side slope instability (Cossu et al, 2000). A solution to this problem is to install an efficient drainage and leachate collection system above the attenuating layer, which could control the leachate head in order to prevent shock loading of the receiving environment. The collected leachate could be stored in leachate ponds and recirculated by sprinklers to the landfill surface during periods when the leachate head is low. Thus, the leachate collection system would perform the function of controlling the rate of leachate migration from the landfill. The final mass release to the environment should be at a rate which does not cause any hazard or unacceptable damage to the environment (Knox, 1989).

Recirculation of leachate over the landfill surface can have its own impacts, particularly where the leachate has high chloride concentrations, which can precipitate out under evaporative conditions, salinising the landfill cover, and blocking the porous structure of the cover material, which is designed to enhance the recirculation process. This problem needs to be carefully assessed for each individual situation. The relatively dilute leachate produced in regions with moderately high precipitation may not be problematic, but in hot arid climates, where the quantity of leachate produced is minimal, high concentrations of chloride could be expected, and if evaporative demand is high, could be a serious problem. A relatively highly permeable capping could

enhance rapid infiltration of the recirculate into the landfill, but could also lead to overload of the drainage system during periods of prolonged heavy rainfall. Recirculation of leachate when evaporative demand is low, such as at night, coupled with a moderately permeable capping could be another solution.

Fig. 1 depicts a simplified schematic diagram of the elements of an attenuation landfill. Although not shown on the diagram, continuation of the landfill above the ground surface, with the creation of bunds and extension of the DBML barrier could significantly increase landfilling space.



**Fig. 1.** Attenuation landfill with double mineral base layer (DMBL), consisting of a kaolinite-enriched 'inactive' clay layer overlain by a smectite-enriched 'active' clay layer. A drainage layer with a leachate collection system to control the rate of leachate migration overlies the DMBL, to prevent shock loading of the DMBL. A landfill gas collection layer overlies the waste and the capping consists of moderately permeable soil to allow ingress of rainwater

**Rys. 1.** Zabezpieczone wysypisko odpadów z podwójną mineralną warstwą denną, składającą się z warstwy „obojętnej” gliny wzbogaconej kaolinitem pokrytej warstwą aktywnej gliny wzbogaconej smektytem. Warstwa drenażowa wraz z systemem zbierania odcieków w celu kontroli ilości migrujących odcieków pokrywa podwójną warstwę mineralną, tak aby zapobiec szokowemu ładunkowi wpływającemu na podwójną warstwę mineralną. Warstwa zbierania gazu wysypiskowego pokrywa odpady a pokrycie składa się z średnio przepuszczalnej gleby, która pozwala na przejście wód deszczowych

The control of methane gas produced in attenuation landfills is another environmental problem, which needs to be addressed. Employment of a permeable capping system, as proposed above, presents no barrier to methane emission to the atmosphere. Methane forms by anaerobic degradation processes, which are promoted by compaction of the waste and its encapsulation in low permeability lining systems, so isolating it from oxygen. Thus, methane production is enhanced by the containment strategy. Shredding and the employment of a permeable capping system on attenuation landfills is intended to promote aerobic degradation processes, which operate more rapidly than anaerobic processes and produce carbon dioxide rather than methane. It is anticipated that this will significantly extend the timespan during which aerobic degradation processes operate within attenuation landfills, reducing the proportion of organic waste available for anaerobic degradation. Alternatively, air feed pipes may be built into the landfill during construction to pump air into the waste layers to maximise internal aerobic activity, the 'Fukuoka' method (Hanashima, 1999). However, despite shredding, and the employment of a permeable cap, it is likely that ultimately, settlement of waste will lead to the establishment of anaerobic processes and the production of methane. Since the base and sides of the landfill will have a relatively low hydraulic conductivity, particularly if a DBML barrier is established, migration of landfill gas produced will be mainly upwards, and this can be promoted by a landfill gas collection system. Alternatively, establishment upon the landfill cover, of certain tree species, such as populus species (poplars), with extensive root systems which harbour microbiological populations that convert methane to carbon dioxide, could achieve the same objective.

Attenuation landfills, as described above, take full advantage of the physical and geological/ hydrogeological properties of the subsurface, which moderate and purify groundwater, both in the unsaturated and saturated zones. In addition a number of simple inexpensive engineering solutions, also outlined above, can enhance the natural physicochemical and microbiological processes operating within a landfill. The object of these design options is to optimise the rate of degradation of the waste within the landfill, so that the stabilisation of the waste to an inert state can be expedited. Furthermore, the emphasis is on inexpensive technologies as the escalating costs of the containment strategy of landfill management have rendered this approach financially unsustainable (Allen, 1999, in press). The attenuation approach to landfilling with the design options proposed, conforms to the multibarrier concept of landfilling (Cossu, et al, 2000).

## 4. Conclusions

The escalating cost of landfill in the EU over the last two decades can be attributed to the adoption of the containment approach to landfill management and the mandatory legal requirement for artificial lining and capping systems to be installed at all landfills. Despite the confidence afforded the containment concept, the approach has been plagued by problems, and it has become increasingly apparent that the containment strategy is financially unsustainable. Of greater concern is the fact that waste in containment landfills with artificial lining systems will remain active for many decades and possibly even centuries, and long into the future will pose a pollution threat to the environment, in the event of degradation of the lining system.

Attenuation landfills have been militated against by the EU directive that all subsurface water must be protected, effectively requiring that all leachate produced in a landfill must be collected and treated on site, regardless of whether groundwater in the vicinity of the landfill is a resource that warrants protection. Attenuation landfills utilise the sorption, filtration and ion exchange properties possessed by subsurface mudrocks and clay-rich overburden, which are in continuous and effective operation in purifying groundwater. Several studies, (e.g. DoE, 1978), have confirmed that in appropriate circumstances, attenuation is an effective means of protection of groundwater resources against pollution. Attenuation landfills can benefit from design options that promote aerobic degradation processes, so expediting the stabilisation of waste to an inert state. Finally, a significant advantage of attenuation landfills is the relatively minor cost of construction, operation and maintenance compared to containment landfills. If technologies to hasten degradation of the waste in the landfill to its inert state are incorporated into the landfill design and operation, it is possible that attenuation landfills can achieve sustainability.

## References

1. **Allen, A.R.**, 1998, Sustainability in landfilling: Containment versus dilute and disperse. In *Engineering Geology: A Global View from the Pacific Rim*. (Ed. Moore, D.P., Hungr, O.) 8<sup>th</sup> Congress of the International Association of Engineering Geologists, Vancouver, Canada, Vol. IV, 2423-2431.
2. **Allen, A.R.**, 1999, Landfill leachate management: Flaws in the containment strategy. In *Ground Contamination: Pollutant Management and Remediation* (Ed. Yong, R.N., Thomas, H.R.), 2<sup>nd</sup> BGS Geoenvironmental Engineering Conference, London, UK. Thomas Telford Ltd. 127-133.
3. **Allen, A.R.**, (in press) Containment landfills: The myth of sustainability. *J. Eng. Geol.*
4. **Allen, A.R., Dillon, A.M. O'Brien, M.**, 1997, Approaches to landfill site selection in Ireland. In *Engineering Geology and the Environment* (Ed. Marinos, P.G., Koukis, G.C., Tsiambaos, G.C., Stournaras, G.C.) Balkema. 1569-1574.



5. **Alther, G.R.**, 1987, The qualification of bentonite as a soil sealant. *Engineering Geology*, 23, 177-191
6. **Artieres, O., Delmas, P.**, 1995, Puncture resistance of geotextile-geomembrane lining systems. In *Proceedings Sardinia 95, Fifth International Landfill Symposium* (Ed. Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R.) CISA Publisher Vol. 2, pp.213-224.
7. **Averesch, U.**, 1995, Specific problems in the construction of composite landfill liner systems. In *Proceedings Sardinia 95, Fifth International Landfill Symposium* (Ed. Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R.) CISA Publisher Vol 2, pp.115-130.
8. **Barrett, A., Lawlor, J.**, 1995, The economics of waste management in Ireland. *Economic and Social Research Institute, Dublin*. pp.129
9. **Batchelder, M., Mather, J.D., Joseph, J.B.**, 1998a, Mineralogical and chemical changes in mineral liners in contact with landfill leachate. *Waste Management and Research*, Vol. 16, pp.411-420.
10. **Batchelder, M., Mather, J.D., Joseph, J.B.**, 1998b, The stability of the Oxford Clay as a mineral liner for landfill. *Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management*, Vol. 12, pp 92-97.
11. **Belevi, H., Baccini, P.**, 1989a, Long-term behaviour of municipal solid waste landfills. *Waste Management and Research*, Vol. 7, pp 43-56.
12. **Belevi, H., Baccini, P.**, 1989b, Long-term assessment of leachates from municipal solid waste landfills. In *Proceedings Sardinia 89, Second International Landfill Symposium, Porto Conte*, (Ed. Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R.) Sardinia, 8pp.
13. **Blakey, N., Archer, D., Reynolds, P.**, 1995, Bioreactor landfill : a microbiological review. In *Proceedings Sardinia 95, Fifth International Landfill Symposium* (Eds. Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R.); Vol 1, 97-116. Cagliari: CISA Publisher.
14. **Campbell, D.J.V.**, 1992, Implications of site design and operational factors on the optimisation of landfills as bioreactors. *Biowaste '92*, pp.9, Copenhagen
15. **Canelli, A., Cossu, R., Malpei, F., Offredi, A.**, 1994, Effects of leachate on sand-bentonite mixtures. In *Landfilling of Waste: Barriers* (Eds. Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R.) E & FN Spon, London, 259-293
16. **Cossu, R.**, 1995, The multi-barrier landfill and related engineering problems. In *Proceedings Sardinia 95, Fifth International Landfill Symposium* (Ed. Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R.) CISA Publisher Vol 2, 3-26.
17. **Cossu, R., Lavagnolo, M.C., Raga, R.**, 2000, Role of landfilling in the modern strategies for solid waste management. *Proceedings of WasteCon 2000, Somerset West, S. Africa*, Vol 1, 1-17, Inst. Waste Management.
18. **Daniel, D.E.**, 1987, Earthen liners for land disposal facilities. In *Geotechnical Practice for Waste Disposal '87* (Ed. Woods, R.D.), Geotechnical Special Publication, ASCE, No. 13, 21-39.
19. **DoE** (Department of the Environment), 1978, Cooperative Programme of Research on the Behaviour of Waste in Landfill Sites, HMSO, pp.169
20. **Douglas, T.**, 1992, Patterns of land, water and air pollution by waste. In *Managing the Human Impact on the Natural Environment* (Ed. Newson, M.) John Wiley & Sons, 150-171.
21. **EEA** (European Environment Agency), 1998, Europe's environment: The second assessment. Elsevier Science Ltd., pp.293

22. **Farquhar, G.J.**, 1994, Experiences with liners using natural materials. In *Landfilling of Waste: Barriers* (Eds. Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R.) E. & F. N. Spon, London, 37-53.
23. **Farquhar, G.J., Parker, W.**, 1989, Interactions of leachates with natural and synthetic envelopes. In *Lecture Notes in Earth Sciences, Volume 20; The Landfill, Reactor and Final Storage*. (Ed. Baccini, P.) Springer-Verlag, Berlin, 174-200.
24. **Fernandez, F., Quigley, R.M.**, 1985, Hydraulic conductivity of natural clays permeated with simple liquid hydrocarbons. *Can. Geotech. J.*, 22, 205-214.
25. **Gray, D.A., Mather, J.D., Harrison, I.B.**, 1974, Review of groundwater pollution from waste disposal sites in England and Wales, with provisional guidelines for future site selection. *Quart. J. Eng. Geol.*, 7, pp 181-196.
26. **Gordon, M.E.**, 1987, Design and performance monitoring of clay-lined landfills. In *Geotechnical Practice for Waste Disposal '87* (Ed. Woods, R.D.) Geotechnical Special Publication, ASCE, No. 13, 500-514.
27. **Hanashima, M.**, 1999, Pollution control and stabilisation processes by semi-aerobic landfill type: the Fukuoka method. In *Proceedings Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium* (Ed. Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R.) CISA Publisher Vol. 1, 313-326
28. **Hoeks, J., Glas, H., Hofkamp, J., Ryhiner, A.H.**, 1987, Bentonite liners for isolation of waste disposal sites. *Waste Management and Research*, 5, 93-105.
29. **Holzlohner, U.**, 1994, Moisture behaviour of soil liners and subsoil beneath landfills. In *Landfilling of Waste: Barriers* (Eds. Christensen, T.H., Cossu R., Stegmann, R.) E & F. N. Spon, 247-258.
30. **Knox, K.**, 1989, Practice and trends in landfills in the UK. In *Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact* (Ed. Christensen TH, Cossu R, Stegmann R) Academic Press, 533-547.
31. **Kruempelbeck, I., Ehrlig, H-J.**, 1999, Long-term behaviour of municipal solid waste landfills in Germany. In *Proceedings Sardinia '99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium* (Ed. Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R.) CISA Publisher Vol. 1, 27-36.
32. **Krug, M.N., Ham, R.K.**, 1997, Analysis of long-term leachate characteristics. In *Proceedings Sardinia 97, Sixth International Landfill Symposium* (Ed. Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R.) CISA Publisher Vol. II, 117-132.
33. **Madsen, F.T., Mitchell, J.K.**, 1989, Chemical effects on clay fabric and hydraulic conductivity. In *Lecture Notes in Earth Sciences, Volume 20; The Landfill, Reactor and Final Storage* (Ed. Baccini, P.) Springer-Verlag, Berlin, 201-251.
34. **Majeski, M.J., Shackelford, C.D.**, 1997, Evaluating alternative water content – Dry unit weight criteria for compacted clay liners. In *Engineering Geology and the Environment*. (Eds. Marinos, P.G., Koukis, G.C., Tsiambaos, G.C., Stournaras, G. C.) Balkema, Rotterdam, 1989-1995.
35. **Mather, J.D.**, 1995, Preventing groundwater pollution from landfilled waste – is engineered containment an acceptable solution? In *Groundwater Quality* (Ed. Nash, H., McCall, G.J.H.) Chapman & Hall. 191-195.
36. **Meggyes, T., Holzlohner, U., August, H.**, 1995, Improving the technical barrier for landfills. In *Proceedings Sardinia 95, Fifth International Landfill Symposium* (Eds. Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R.) CISA Publisher, Cagliari, Vol 2, 89-102.

37. **Mohamed, A.M.O., Yong, R.N., Tan, B.K., Farkas, A., Curtis, L.W.**, 1994, Geo-environmental assessment of a micaceous soil for its potential use as an engineered clay barrier. *Geotech. Testing J.*, 17, 291-304.
38. **Moore, W.**, 1994, A report on the potential for diversion from landfill of municipal solid waste in Ireland. Tipperary Co. Council Report. (Unpublished).
39. **Mundell, J.A., Bailey, B.**, 1985, The design and testing of a compacted clay layer to limit percolation through a landfill cover. In *Hydraulic Barriers in Soil and Rock* (Eds. Johnson, A.I., Frobels, R.K., Cavalli, N.J., Petersson, C.B.) ASTM STP874, ASTM, Philadelphia, 246-262
40. **Nosko, V., Touze-Foltz, N.**, 2000, First results on the analysis of geomembrane liner failure and mathematical modelling of its influence on contaminant transfer. *Proceedings of WasteCon 2000, Somerset West, South Africa, Volume 2*, 73-81, Institute of Waste Management.
41. **Quigley, R.M., Fernandez, F., Rowe, R.K.**, 1988, Clayey barrier assessment for impoundment of domestic waste leachate (Southern Ontario) including clay-leachate compatibility by hydraulic conductivity testing. *Can. Geotech. J.*, 25, 574-581
42. **Quigley, R.M., Rowe, R.K.**, 1986, Leachate migration through clay below a domestic waste landfill, Sarnia, Ontario, Canada: Chemical interpretation and modelling philosophies. In *Hazardous and Industrial Waste Testing and Disposal: Sixth Volume* (Eds. Lorenzen, D., Conway, R.A., Jackson, L.P., Hamza, A., Perket, C.L. Lacy, W.J.) ASTM STP933, ASTM, Philadelphia, 93-103.
43. **Rollin, A., Mlynarek, J., Lafleur, J., Zanesco, A.**, 1991, An investigation of a seven years old HDPE geomembrane used in a landfill. In *Proceedings Sardinia 91, Third International Landfill Symposium* (Ed. Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R.) CISA Publisher 667-678.
44. **Rowe, R.K.**, 1994, Diffusive transport of pollutants through clay liners. In *Landfilling of Waste: Barriers* (Ed. Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R.) E & FN Spon, 219-245.
45. **Surmann, R., Pierson, P. Cottour, F.**, 1995, Geomembrane liner performance and long term durability. In *Proceedings Sardinia 95, Fifth International Landfill Symposium* (Ed. Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R.) CISA Publisher 405-414.
46. **Thomas, R.W., Kolbasuk, G.M.**, 1995, Lessons learned from a cold crack in an HDPE geomembrane. In *Geosynthetics: Lessons Learned from Failures* (Ed. Giroud, J.P.) Industrial Fabrics Assoc. Internat., 251-254.
47. **Van Olphen, H.**, 1977, An introduction to clay colloid chemistry. (2<sup>nd</sup> Edn.) UK Interscience Publishers
48. **Wagner, J-F.**, 1988, Migration of lead and zinc in different clay rocks. In *Int. Symp. Hydrogeology and Safety of Radioactive and Industrial Hazardous Waste Disposal*, IAH, Orléans, Doc. BRGM. No. 160: Orléans, 617-628.
49. **Wagner, J-F.**, 1994, Concept of a double mineral base liner. In *Landfilling of Waste: Barriers* (Eds. Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R.) E. & F. N. Spon, London, 91-99.
50. **Warith, M.A., Yong, R.N.**, 1991, Landfill leachate attenuation by clay soil. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, Vol. 8, 127-141.
51. **Williams, C.E.**, 1987, Containment applications for earthen liners. In *Proceedings of the 1987 Specialty Conference on Environmental Engineering* (Ed. Dietz, J.D.) ASCE, 122-128.

## **Zabezpieczone wysypiska – przyszłość składowania odpadów**

### **Streszczenie**

Praca dotyczy zagadnienia zmniejszenia oddziaływania składowiska odpadów na środowisko naturalne oraz inżynierii zabezpieczenia przed przedostawaniem się odcieków do wód gruntowych w długim wieloletnim okresie eksploatacji. Koszty budowy i utrzymania wysypisk odpadów, w powiązaniu ze stałymi kosztami eksploatacji i monitorowania składowiska w czasie aktywności odpadów, są bardzo znaczące. Trwa to zwykle wiele dziesięcioleci zanim składowisko zostanie zamknięte i wiąże się z koniecznością doboru odpowiedniej strategii zarządzania.

Na wstępie autor podaje przykłady wad w strategii i procesie planowania i budowy składowisk odpadów. Przy budowie i eksploatacji składowiska odpadów, zmniejszenie niekorzystnego oddziaływania na środowisko naturalne powstających odcieków wymaga uwzględnienia sorpcji, filtracji oraz wymiany jonowej pokładów geologicznych bogatych w ility. Przy analizowaniu tych zagadnień, mając na względzie przede wszystkim zapobieganie skażeniu wód gruntowych, autor odwołuje się do uregulowań prawnych istniejących w Unii Europejskiej. Wskazując na inżynieryjne opcje budowy składowisk odpadów autor analizuje możliwe uszkodzenia hydrauliczne występujących pokładów ilitów, wskazując rozwiązania optymalne. Uwzględnia przy tym słabości stosowanych obecnie zabezpieczeń wykładzinami z tworzyw sztucznych. Chociaż sztuczne systemy wykładzin stosowane powszechnie w budowanych składowiskach odpadów będą zabezpieczać przedostawaniu się odcieków przez kilka dziesięcioleci, to istnieje niebezpieczeństwo skażenia środowiska w przypadku degradacji lub przypadkowego uszkodzenia wykładzin. Autor optuje za naturalnymi warstwami nośnymi, które w długim okresie czasu będą przyczyniały się do stabilizacji i zobojętnienia powstających odcieków. Autor przedstawia koncepcję zabezpieczania wysypisk odpadów podwójną mineralną warstwą denną, składającą się z warstwy „obojętnej” gliny wzbogaconej kaolinitem pokrytej warstwą aktywnej gliny wzbogaconej smektytem. Warstwa drenażowa wraz z systemem zbierania odcieków w celu kontroli ilości migrujących odcieków pokrywa podwójną warstwę mineralną, tak aby zapobiec szokowemu ładunkowi wpływającemu na podwójną warstwę mineralną.

Duże znaczenie w takich rozwiązaniach mają, oprócz bezpieczeństwa, koszty budowy i eksploatacji składowisk odpadów.

# Chemiczna degradacja zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych

*Andrzej K. Biń  
Politechnika Warszawska*

*Jacek Zieliński  
Instytut Przemysłu Organicznego - Warszawa*

*Recenzent: Anna M. Anielak  
Politechnika Koszalińska*

## 1. Wprowadzenie

Wody powierzchniowe i podziemne stanowią jeden z podstawowych komponentów środowiska naturalnego o ogromnym znaczeniu dla gospodarki i warunków bytowania człowieka. Z tego powodu oszczędne gospodarowanie zasobami czystej wody i zachowanie źródeł zaopatrzenia w wodę w stanie nie pogorszonym jest podstawowym warunkiem rozwoju gospodarczego i społecznego każdego kraju. Problem ilości i jakości wód kierowanych do spożycia stał się w ostatnich latach istotnym elementem polityki ekologicznej naszego kraju (por. m. in. uchwała Senatu RP z 4.11.1994 r.). Precyzuje ona warunki niezbędne do harmonijnego, zrównoważonego rozwoju społeczno-gospodarczego. Jedną z naczelnych zasad dotyczącą polityki użytkowania krajowych zasobów wodnych i ochrony wód przed zanieczyszczeniem jest określona w tym dokumencie zasada minimalizacji emisji zanieczyszczeń. Strategię tę realizuje się m.in. poprzez:

- recykulację wody,
- odzyskiwanie surowców ze ścieków,
- oczyszczanie ścieków.

Znaczącą rolę w urzeczywistnianiu polityki zrównoważonego rozwoju i ochrony wody przed zanieczyszczeniem powinny odgrywać nowoczesne, wysokowydajne technologie oczyszczania wody i ścieków, pozwalające regenerować zasoby wodne kraju i obniżyć koszty uzdatniania wody.

Pomimo wyraźnego postępu, jaki dokonał się w ostatnich latach w zakresie ograniczania ładunków zanieczyszczeń oraz zmniejszania ilości ścieków odprowadzanych do wód powierzchniowych, istnieje pilna potrzeba wdrażania nowoczesnych, efektywnych programów ochrony wód (w tym wód podziemnych) przed skażeniem szkodliwymi substancjami. Wniosek ten wypływa z faktu, iż Polska cierpi na niedostatek źródeł wody o zadowalającej jakości i o odpowiedniej wydajności. Należy w tym miejscu zauważyć, że gospodarka naszego kraju opiera się na przemysłach, które potencjalnie (i faktycznie) stanowią poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Należą do nich przemysł chemiczny i farmaceutyczny, petrochemiczny i papierniczy, a także przemysł wydobywczy oraz energetyka, zwłaszcza ta oparta na węglu. Zanieczyszczenia powstające w trakcie procesów przetwórczych prowadzonych w zakładach przemysłowych są najczęściej trudne do unieszkodliwienia tradycyjnymi metodami, w których głównie wykorzystuje się metody biologicznego oczyszczania ścieków. W tej sytuacji konieczne jest zwiększenie efektywności usuwania ze ścieków kierowanych do wód powierzchniowych tych zanieczyszczeń, które są toksyczne w stosunku do organizmów tworzących osad biologiczny lub też trudno ulegają biodegradacji. Należą do nich np. środki powierzchniowo-czynne, glikole, półprodukty organiczne, związki ropopochodne, środki ochrony roślin.

Konieczność zwiększenia efektywności usuwania szkodliwych zanieczyszczeń ze ścieków i poprawa stanu zaopatrzenia w wodę wynika także z uregulowań prawnych obowiązujących obecnie w Unii Europejskiej, do których Polska będzie musiał dostosować swoje prawo wodne.

Z przedstawionych powyżej przesłanek wynika, że istnieje w chwili obecnej pilna potrzeba intensyfikacji działań zmierzających do uruchomienia bardziej efektywnych programów oczyszczania ścieków i recyrkulacji zużywanego wody. Cel ten można osiągnąć poprzez rozwój i wdrażanie do praktyki przemysłowej wysokowydajnych technologii oczyszczania ścieków. Zwykle są to technologie wzajemnie się uzupełniające (hybrydowe), co pozwala osiągać niespotykaną dotychczas, wysoką skuteczność w usuwaniu zanieczyszczeń, a oczyszczona woda lub ścieki mogą zostać ponownie wykorzystane do celów komunalnych lub przemysłowych.

## **2. Nowoczesne metody degradacji zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych**

Z uwagi na to, iż w coraz liczniejszych przypadkach naturalne ekosystemy nie są w stanie skutecznie neutralizować zanieczyszczeń zawartych w ściekach przemysłowych, co grozi ich kumulacją i wystąpieniem nieodwracalnych zmian w przyrodzie, jedynym sposobem powstrzymania tych tendencji

jest usunięcie trudno lub niedegradowalnych biologicznie zanieczyszczeń przez ich rozkład prowadzący nawet do całkowitej mineralizacji.

Od szeregu lat obserwuje się na świecie znaczący wzrost zainteresowania nowymi, wysoce skutecznymi metodami oczyszczania wody i ścieków. Metody te charakteryzują się niespotykaną dotychczas wydajnością i mogą być stosowana do niszczenia praktycznie każdej grupy związków organicznych i zanieczyszczeń nieorganicznych. Cenną zaletą tych metod jest to, że procesy usuwania zanieczyszczeń prowadzi się w środowisku wodnym, więc nie wymagają one stosowania drogich, energochłonnych technik wydzielenia zanieczyszczeń ze ścieków i/lub wody.

Te bardzo efektywne metody usuwania zanieczyszczeń z wody oraz ścieków określa się ogólnym pojęciem *Advanced Oxidation Technologies (AOP)*, czyli pogłębionych technologii utleniania. W krótkim czasie stały się użyteczną alternatywą dla klasycznych (fizycznych) metod oczyszczania ścieków takich jak flokulacja, strącanie, adsorpcja, desorpcja czy odwrócona osmoza. W odróżnieniu od klasycznych technologii bazujących na separacji zanieczyszczeń, metody te nie przenoszą problemu zanieczyszczeń z jednego miejsca w inne, lecz rozwiązują go poprzez kompletną destrukcję szkodliwych substancji zawartych w oczyszczanych ściekach i/lub w wodzie.

Do pogłębionych technik utleniania zalicza się m.in.:

- utlenianie zanieczyszczeń w wodzie, w warunkach pod- i nadkrytycznych,
- ( $420^{\circ}\text{C} \leq T \leq 680^{\circ}\text{C}$ ,  $0.5 \text{ MPa} \leq P \leq 30 \text{ MPa}$ ),
- termohydroлизę zanieczyszczeń w wodzie nadkrytycznej,
- ozonolizę w układach  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,
- utlenianie fotokatalityczne w układzie  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ .

Pomimo tego, że wymienione powyżej techniki utleniania zanieczyszczeń wykorzystują różne układy reakcyjne, posiadają one jedną wspólną cechę – czynnikiem utleniającym są bardzo reaktywne rodniki hydroksylowe, posiadające wysoki potencjał redoks i zdolne do utlenienia praktycznie każdego związku organicznego. Użycie pogłębionych technik utleniania prowadzi w konsekwencji do całkowitej mineralizacji zanieczyszczeń, tzn. do utlenienia ich do  $\text{CO}_2$ , wody i związków nieorganicznych.

Jak dotąd brak jest praktycznych zastosowań technologicznych ozonu lub procesów pogłębionego utleniania (*AOP – advanced oxidation processes*) w oczyszczaniu ścieków komunalnych lub przemysłowych w Polsce. Sytuacja ta może być spowodowana stosunkowo wysokimi kosztami tego typu procesów, co oznacza brak uwarunkowań o charakterze ekonomicznym do ich wprowadzania. W kilku krajowych ośrodkach badawczych prowadzone są prace zmierzające do praktycznego wdrożenia procesów AOP (por. Biń [6]). Prace te dotyczyły odbarwiania ścieków z przemysłu włókienniczego, eliminacji szkodli-

wych związków w ściekach z przemysłu farmaceutycznego, jak też oczyszczania ścieków w przemyśle chemicznym (degradacja pestycydów oraz aromatycznych nitro związków).

### 3. Przykłady zastosowań metod AOP do degradacji zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych

#### 3.1. Ścieki z produkcji TNT

##### 3.1.1. Ogólny opis badań

2,4,6-trinitrotoluen (TNT) należy do podstawowych materiałów wybuchowych i jest powszechnie stosowany do celów wojskowych jak i cywilnych. Przy produkcji TNT powstają kłopotliwe ścieki: siarczynowe (alkaliczne) oraz kwaśne. Zawierają one znaczne ładunki ChZT, są toksyczne i nie mogą być oczyszczane bezpośrednio metodami biologicznymi. Ścieki te zawierają nitrotolueny, dinitrotolueny oraz TNT. Przed zrzutem lub etapem oczyszczania biologicznego niezbędna jest ich obróbka metodami chemicznymi, np. z użyciem którejś z metod z grupy  *pogłębionego utleniania*  (AOP). Metody te okazały się przydatne do degradacji substancji trudnych do chemicznej degradacji, m.in. aromatycznych związków nitrowych [1÷4,9÷17]. W niniejszej pracy badano przydatność następujących metod:

- proste ozonowanie,
- układ ozon/nadtlenek wodoru,
- promieniowanie UV/nadtlenek wodoru,
- nadtlenek wodoru/ $Fe^{2+}$  (metoda Fentona),
- promieniowanie UV/ nadtlenek wodoru/ $Fe^{2+}$  (utlenianie metodą foto-Fentona).

Celem badań było ustalenie najkorzystniejszego wariantu spośród testowanych metod AOP, zastosowanie którego mogło poprawić biodegradowalność usuwanych zanieczyszczeń (związków nitrowych). W przypadku uzyskania pozytywnych rezultatów można by połączyć etap chemicznego oczyszczania ścieków z produkcji TNT z etapem biologicznym. W pierwszym etapie prac doświadczalnych badano stopień degradacji czystych związków nitrowych, zaś drugi etap poświęcono oczyszczaniu oryginalnych ścieków z produkcji TNT metodami z grupy AOP wybranymi na podstawie oceny efektów uzyskanych w pierwszym etapie badań.

Do badań wykonywanych w ramach pierwszego etapu pracy użyto czyste (>99%) związki nitrowe: 2-nitrotoluen, 2,4-dinitrotoluen oraz 2,4,6-trinitrotoluen sporządzając z nich roztwory wodne o stężeniach bliskich nasyceniu w warunkach otoczenia.



Podstawowe własności badanych roztworów są zestawione w tabeli 1, zaś w tabeli 2 - dla ścieków z produkcji TNT.

Przeprowadzono również pewną liczbę doświadczeń dla ścieków mieszanych w proporcji 18,5% ścieków kwaśnych oraz 81,5% - alkalicznych, tzn. takiej, jaka występuje w produkcji TNT.

Doświadczenia prowadzone były w typowej kolumnie barbotażowej (śr. 0,11 m, wys. 1,5 m) wyposażonej w porowaty dystrybutor gazu oraz w reaktorze-mieszalniku o pojemności 0,6 dm<sup>3</sup>, wyposażonym w lampę UV (moc 6W, 2W @ 254 nm), umieszczoną w osi reaktora oraz w mieszadło magnetyczne. W doświadczeniach z użyciem ozonu był on wytwarzany z tlenu w generatorze LABO-LOX firmy Trailigaz.

**Tabela 1.** Charakterystyka modelowych wodnych roztworów związków nitrowych  
**Table 1.** Characteristics of the model aqueous solutions of nitroaromatics

Roztwór modelowy	Barwa pH	OWO mg/L	C <sub>0</sub> mg/L	ChZT mg/L	g ChZT / g NC	Toksyczność		BIOD
						Daphnia	rybki	
						EC <sub>50</sub> 48 h	LC <sub>50</sub> 96 h	
2-MNT	bezbarwny pH = 5.5	200	328	756	2.30	1:13	1:8	80%
2,4-DNT	słomkowy pH = 6.1	82	178	240	1.35	1:8.6	1:12	0%
2,4,6-TNT	żółtawy pH = 5.2	38	103	100	0.97	1:14	1:28	0%

NC – związek nitrowy; BIOD – biodegradowalność po 28 dniach wg OECD 301E

**Tabela 2.** Charakterystyka ścieków z produkcji TNT  
**Table 2.** Characteristics of the wastewater from TNT production

Parametr	Jednostka	Ścieki kwaśne	Ścieki alkaliczne
ChZT	mg/L	3880	15930
OWO	mg/L	1625	4750
Związki nitrowe	mg/L	284	270
Kwasowość	mval/L	450	25
Siarczyny	mg/L	15200	5600
Chlorki	mg/L	177	810

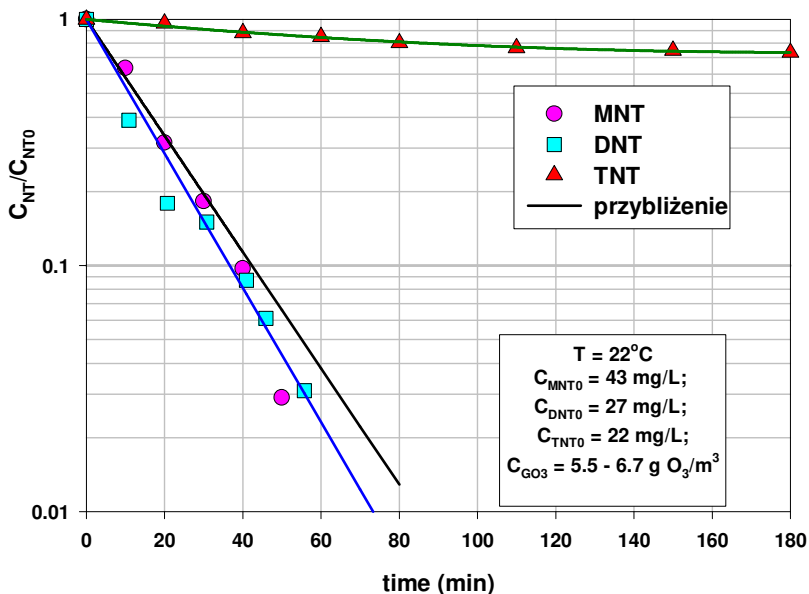
Przebieg reakcji (degradacji) śledzono poprzez pomiary zmian ChZT – początkowo wykonywane metodą dwuchromianową, w późniejszej fazie – spektrofotometrycznie (spektrofotometr Genesis 5, Milton-Roy); w przypadku OWO (RWO) – używając analizatora OWO (TOC-500 firmy Shimadzu); stężenia związków nitrowych – początkowo przez pomiar absorbancji próbek cieczy za pomocą wymienionego spektrofotometru przy długości fali 200÷400 nm, w późniejszej fazie – chromatograficznie (HPLC); stężenie ozonu w gazie (wlot i wylot) – spektrofotometrycznie, zaś w fazie ciekłej – za pomocą elektrody firmy Prominent.

Do oznaczania zawartości związków nitrowych w ściekach z produkcji TNT opracowano własną metodę będącą połączeniem chromatografii HP:C oraz ekstrakcji do fazy stałej. Celem kontroli pH roztworów poddawanych degradacji stosowano bufony fosforanowe, octanowe oraz boranowe. Testy biodegradacji wykonywano zgodnie z procedurami OECD no. 301E oraz OECD no. 301F, zaś testy toksyczności – według procedur OECD no. 2020 oraz 203/92 na rozwielitkach (*Daphnia magna*) oraz rybkach (*Lesbites reticulatus Peters*).

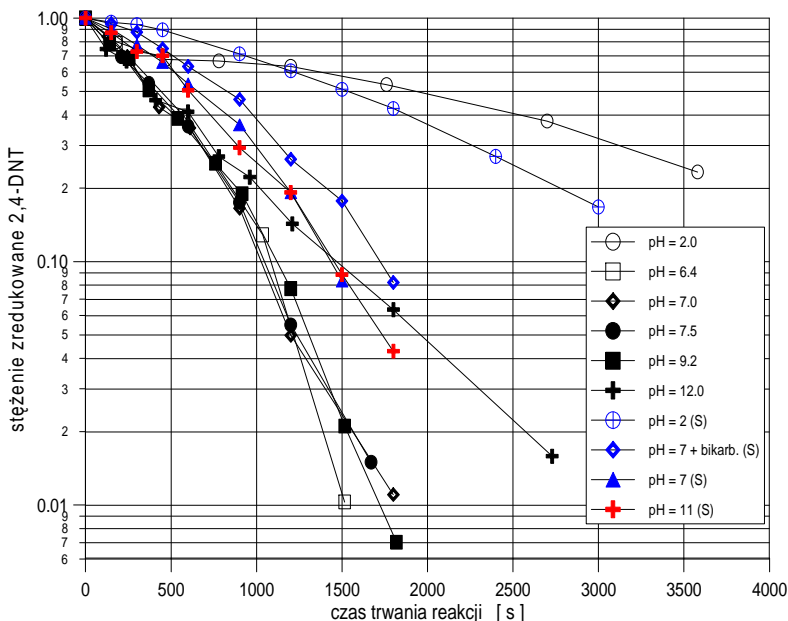
### 3.1.2. Proste ozonowanie czystych związków nitrowych

Wyniki degradacji badanych związków nitrowych podczas prostego ozonowania przedstawiono na rys. 1. Można stwierdzić, że rozkład MNT i DNT przebiega w przybliżeniu według reakcji pierwszego rzędu. W warunkach prowadzonych doświadczeń 90% rozkład tych związków osiąga się po upływie 90 minut procesu ozonowania. W trakcie ozonowania MNT i DNT następuje spadek pH roztworu od początkowej wartości 7 do około 3. W tych warunkach degradacja TNT przebiega znacznie wolniej.

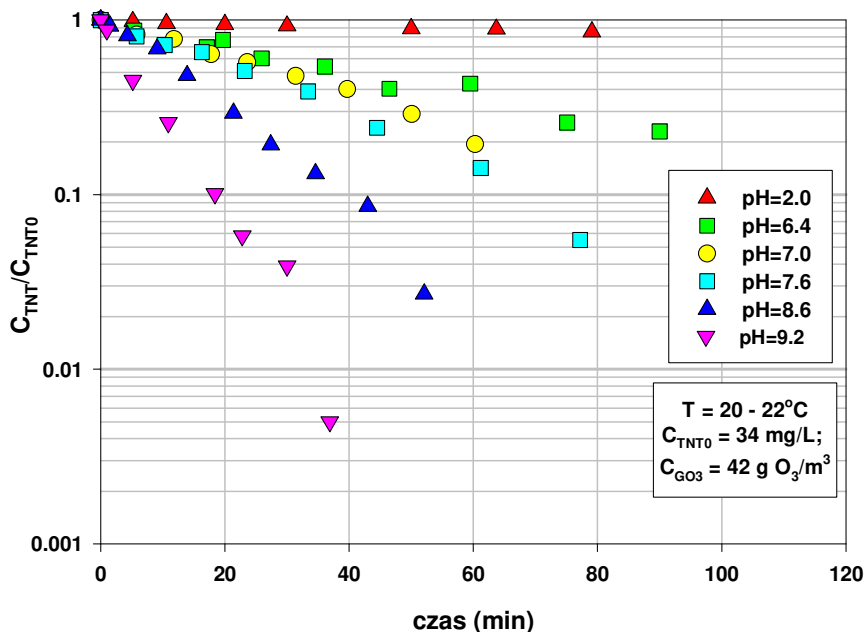
Przebieg degradacji 2,4-DNT w trakcie prostego ozonowania pokazano na rys. 2. Doświadczenie te przeprowadzono przy wyższym stężeniu ozonu w gazie wlotowym (50÷56 g/m<sup>3</sup>) oraz dla roztworu zawierającego 40 mg 2,4-DNT/dm<sup>3</sup>. Własne dane są porównane z wynikami badań Saupe'go [16]. Z przebiegu punktów na tym rysunku wynika, że przy pH = 7÷9,2 reakcję degradacji 2,4-DNT można przybliżyć jako pseudo-pierwszorzędową, zaś wartość stałej szybkości tej reakcji dla warunków doświadczenia wynosi 0,11 min<sup>-1</sup>. Wprowadzenie wymiataczy wolnych rodników potwierdziło, że ozonowanie związków nitrowych przebiega według mechanizmu rodnikowego.



Rys. 1. Degradacja związków nitrowych podczas prostego ozonowania  
 Fig. 1. Degradation of nitrocompounds during simple ozonation



Rys. 2. Wpływ pH na szybkość ozonowania 2,4-DNT; Literą (S) oznaczono dane Saupe'go [16]  
 Fig. 2. Effect of pH on the ozonation rate of 2,4-DNT; Letter (S) denotes data of Saupe [16]



**Rys. 3.** Wpływ pH na przebieg degradacji 2,4,6-TNT  
**Fig. 3.** Effect of pH on the ozonation rate of 2,4,6-TNT

Na rys. 3 pokazany jest podobny wykres dla degradacji 2,4,6-TNT. Również i w tym przypadku szybkość reakcji degradacji jest wyższa przy wyższych wartościach pH roztworu. Dla określonego przedziału czasu dane te można przybliżyć ogólną zależnością pierwszego rzędu:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k t \quad (1)$$

gdzie:

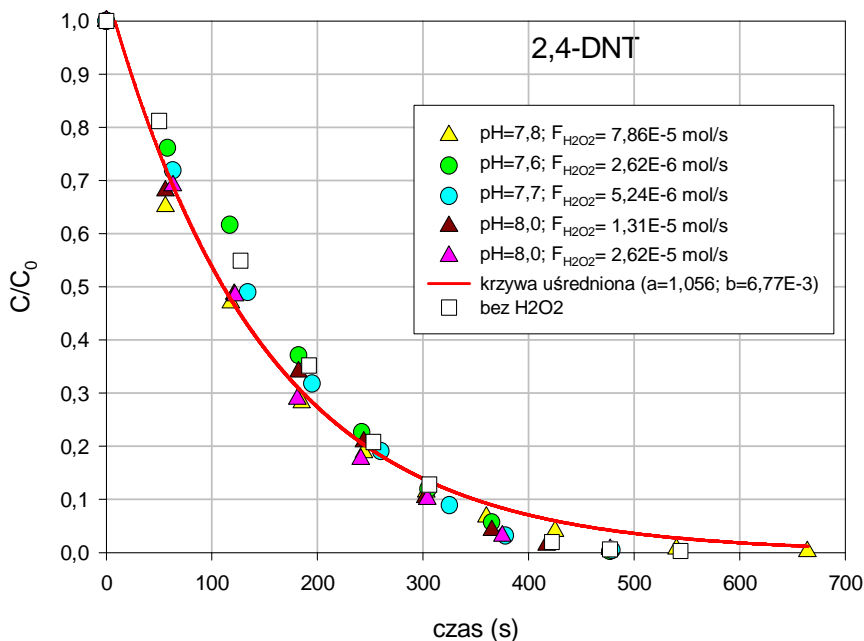
$C_0$  oznacza początkowe stężenie związku nitrowego.

Pozorna stała szybkości reakcji  $k$  leży od pH roztworu i w temperaturze otoczenia ( $20 \div 22^\circ\text{C}$ ) można ją przybliżyć zależnością:

$$k = 1.90 \times 10^{-2} [\text{OH}^-]^{0.232} \quad (2)$$

### 3.1.3. Układ Peroxone ( $O_3 + H_2O_2$ ) oraz czyste związki nitrowe

Tę metodę AOP zastosowano do degradacji 2,4-DNT oraz 2,4,6-TNT. Rys. 4 ilustruje uzyskane wyniki dla różnych warunków doświadczalnych (pH i dawki  $H_2O_2$ ). Szybkość degradacji można przybliżyć zależnością (3). Wartości stałej  $b$  są zawarte w przedziale  $0,36-0,42 \text{ min}^{-1}$  (śr.  $0,406 \text{ min}^{-1}$ ) dla 2,4-DNT i  $0,046 \text{ min}^{-1}$  dla 2,4,6-TNT, zaś wartość stałej  $a$  różni się od jedności maksymalnie o 5%.



**Rys. 4.** Utlenianie 2,4-DNT (ozon +  $H_2O_2$ )

**Fig. 4.** Oxidation of 2,4-DNT (ozone +  $H_2O_2$ )

( $T = 16-19^\circ\text{C}$ ;  $C_{DNT0} = 40-46 \text{ mg/L}$ ;  $C_{GO_3} = 60 \text{ g/m}^3$ ;  $\text{pH} = 7,5-8$ ).

$$C / C_0 = a \exp(-bt) \quad (3)$$

Wynika stąd więc, że reakcję degradacji badanych związków nitrowych w procesie “peroxone” można w przybliżeniu opisać jako proces pierwszorzędowy. W przypadku degradacji 2,4-DNT stwierdzono, że wartości stałej  $b$  zależą znacznie bardziej od szybkości wprowadzania ozonu, a więc od wnikania masy (ozonu), niż od szybkości dozowania  $H_2O_2$ .

Wyniki testów biodegradacji dla próbek roztworów badanych związków nitrowych poddanych degradacji chemicznej można podsumować następująco: w przypadku 2,4,6-TNT i procesu "peroxone" spadek poziomu RWO wyniósł 86% (po upływie 1 godz. ozonowania), natomiast proste ozonowanie 2,4-DNT w ciągu 1 godz. doprowadziło do 68% spadku poziomu RWO.

### 3.1.4. Układ UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i 2,4,6-TNT

Ten wariant AOP testowano dla roztworów 2,4,6-TNT. Badano wpływ początkowego stężenia H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oraz pH. Najlepszy wynik (około 40% spadek początkowego poziomu RWO) uzyskano w kwaśnych warunkach (pH = 2÷4,5) po dodaniu 0,012÷0,014 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Biodegradacja próbek po reakcji była w tym przypadku niska (7%).

### 3.1.5. Układ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> i czyste związki nitrowe

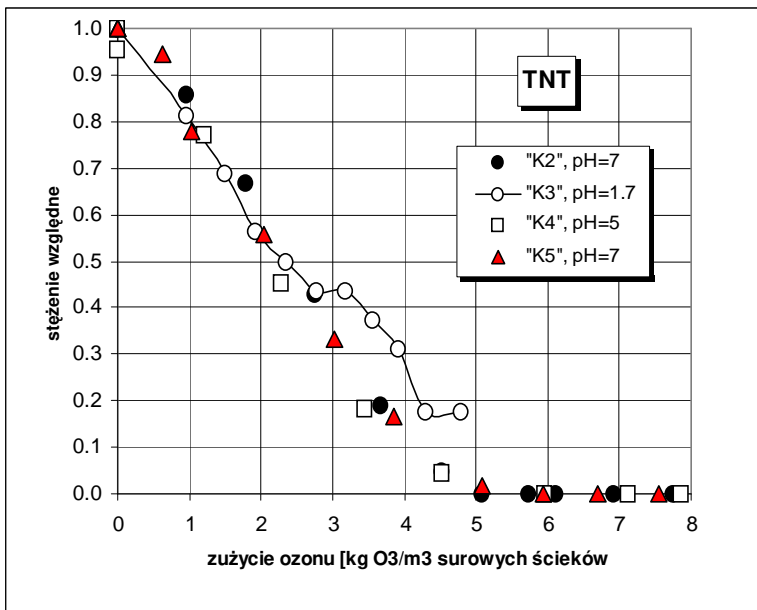
Do modelowych roztworów trzech badanych związków nitrowych zastosowano reakcję Fentona (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) przy pH = 2÷4, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ChZT = 0,5-6 g/g, Fe<sup>2+</sup> = 1÷2 g/L, czas reakcji = 1÷2 godz., temperatury pokojowe. W optymalnych warunkach, w przypadku 2-MNT uzyskiwano spadek poziomu ChZT o ponad 80%, zaś RWO - o 40%, przy 80% biodegradacji; w przypadku 2,4-DNT - o ponad 60% spadek poziomu ChZT oraz o 25% - RWO, przy 50% biodegradacji; zaś w przypadku 2,4,6-TNT - o 20% spadek poziomu ChZT i 16% RWO. Wyniki powyższe doprowadziły do wniosku, że najlepszymi wariantami procesów oczyszczania ścieków z produkcji TNT będą proste ozonowanie oraz/lub reakcja Fentona.

### 3.1.6. Proste ozonowanie ścieków z produkcji TNT

Proste ozonowanie dla obydwu rodzajów ścieków: kwaśnych (seria "K") oraz alkalicznych (seria "Z") przeprowadzono w kolumnie barbotażowej. Ścieki wstępnie napowietrzano a następnie ozonowano przy regulowanej wartości pH. Na rys. 5 przedstawiono dla przykładu zmiany względnego stężenia 2,4,6-TNT w funkcji zużytego ozonu na 1 m<sup>3</sup> surowych ścieków.

Spadek poziomu 2,4,6-TNT o 90% wymaga około 4÷4,5 kg O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> surowych ścieków (niezależnie od wartości pH w przedziale 1,7÷7). Wskaźnik ten dla 2,4-DNT wynosi około 2 kg O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> surowych ścieków. Znacznie wyższe wartości stwierdzono dla ścieków alkalicznych: około 15÷20 kg O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> surowych ścieków przy pH = 7÷10.

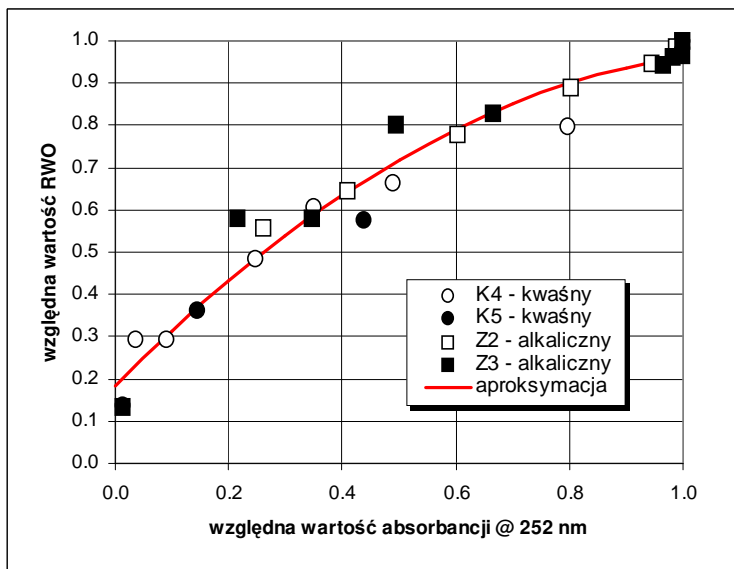
Podczas ozonowania poziom RWO w ściekach spadał. W przypadku badanych ścieków właściwe zużycie ozonu wynosiło około 8÷10 g O<sub>3</sub>/g ΔRWO. Obniżenie poziomu RWO można powiązać ze zmianami absorbancji przy długości fali 252 nm (rys. 6).



Rys. 5. Proste ozonowanie ścieków kwaśnych

Fig. 5. Simple ozonation of acidic wastewater

( $T = 18-22^{\circ}\text{C}$ ; COD = 3300 mg/L; DOC = 1400 mg/L  $C_{\text{GO}_3} = 60 \text{ g/m}^3$ )



Rys. 6. Zależność RWO od absorpcji @ 252 nm ozonowanych ścieków

Fig. 6. Dependence of DOC on absorbance @ 252 nm of the ozonated wastewater

Surowe ścieki nie były biodegradowalne. Ozonowanie ścieków kwaśnych przez 120 min., przy dawce ozonu 6,7 kg O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>, umożliwiło uzyskanie 20% ich biodegradacji, zaś alkalicznych przez 223 min., przy dawce ozonu 26 kg O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>, doprowadziło do 25% biodegradacji.

### 3.1.7. Układ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> i ścieki z produkcji TNT

Przydatność tej metody sprawdzono dla ścieków kwaśnych oraz mieszanych (18,5% obj. kwaśnych + 81,5% obj. alkalicznych) z produkcji TNT. Badano wpływ pH oraz molowego stosunku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> na obniżenie poziomu RWO. Zarówno dla ścieków kwaśnych jak i mieszanych najlepszym wariantem procesu Fentona okazał się następujący: pH = 4, C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 15-20 g/dm<sup>3</sup>, C<sub>Fe<sup>2+</sup></sub> = 2 g/dm<sup>3</sup>. W przypadku ścieków mieszanych najlepszym czynnikiem korygującym pH był roztwór wapna, jak też korzystne było stopniowe dozowanie nadtlenu wodoru (lepsze efekty oczyszczania oraz unikanie pienienia się ścieków).

Uzyskane rezultaty można podsumować następująco (tabela 3):

**Tabela 3.** Podsumowanie wyników degradacji związków nitrowych za pomocą metody Fentona

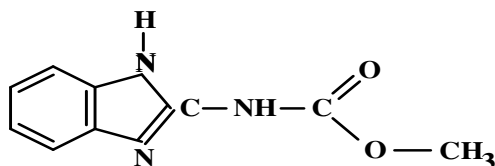
**Table 3.** Summary of the results of nitroaromatics degradation with the Fenton method

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> g/g	% obniżenie poziomu			% biodegradacji
	ChZT	RWO	NT	
0,5	17	16	35	18
1,0	46	32	83	38
2,0	68,5	52	97,5	62 (301E) 52 (301F)

## 3.2. Ścieki z produkcji karbendazymu

### 3.2.1. Modelowe roztwory czystego karbendazymu

Karbendazym (karbaminian metylobenzimidazolu-2) jest systemicznym środkiem grzybobójczym, szeroko stosowanym zapobiegawczo w uprawach zbóż, owoców, winorośli, warzyw, kawy, tytoniu i innych. Jest wysoce toksyczny dla organizmów żyjących w warunkach wodnych.



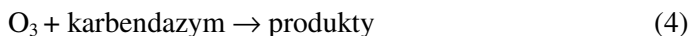


Wartość  $LC_{50}$  (w teście 96 godzinnym) dla karpia wynosi 0,61, pstrąga-0,83, gupika (48 godzin)-0,13-0,22 mg/L. W 14-dniowym teście toksyczności dla karpia i pstrąga okazało się jednak, że toksyczne dawki karbendazymu są znacznie niższe niż określone w ostrym teście 4-dniowym. Czas połowicznego rozkładu karbendazymu w środowisku naturalnym wynosi od 6 do 12 miesięcy w glebie oraz od 2 do 25 miesięcy w wodzie zarówno w warunkach tlenowych jak i beztlenowych.

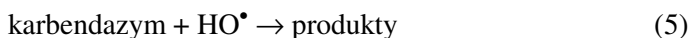
Ścieki z produkcji karbendazymu są nieodegradowalne oraz toksyczne dla osadu czynnego w biologicznych oczyszczalniach ścieków. Należy przed etapem biologicznej degradacji poddać chemicznej obróbce np. metodami pogłębionego utleniania.

Podobnie jak w przypadku związków nitrowych badano przydatność siedmiu układów utleniania ( $H_2O_2$ ,  $O_3$ , UV oraz ich kombinacji), koncentrując początkowo uwagę na modelowych wodnych roztworach karbendazymu. Doświadczenia przeprowadzono w podobny sposób i w tych samych zestawach pomiarowych jak podczas badań nad degradacją związków aromatycznych (por. Biń i Zieliński [7,8]).

Karbendazym może bezpośrednio reagować z ozonem:

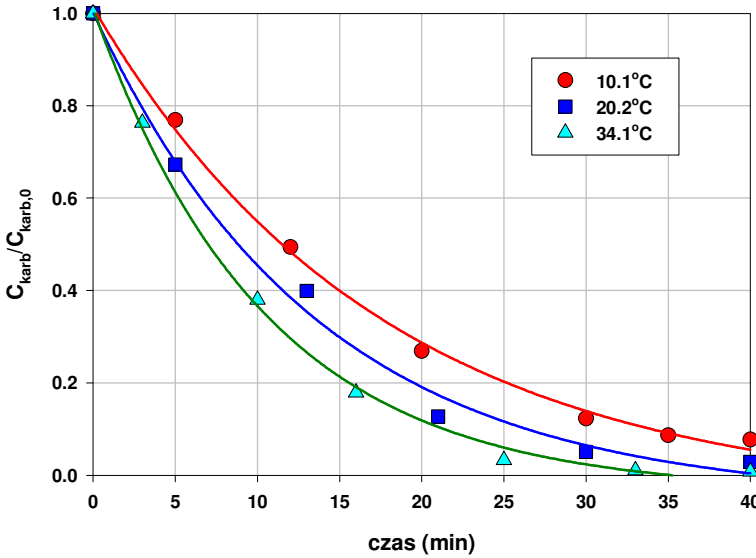


lub pośrednio w reakcjach z udziałem bardzo reaktywnych wolnych rodników (głównie hydroksylowych):

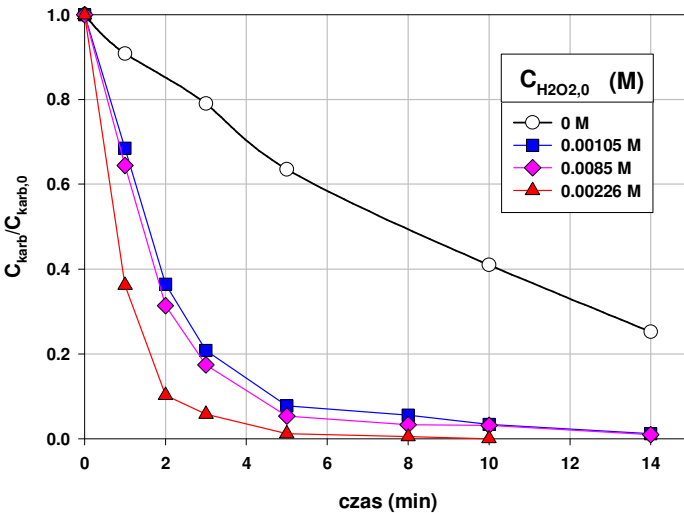


Rys. 7 przedstawia wpływ temperatury na rozkład karbendazymu podczas oddziaływania promieni UV. Wzrost temperatury przyspiesza rozkład tego związku. Z wykresu tego typu można określić wydajność kwantową w reakcji fotolizy karbendazymu. W badanym zakresie temperatur wynosiła ona od 0,0087 do 0,0159 mol/foton.

Dodatek nadtlenu wodoru (układ UV/ $H_2O_2$ ) znacznie przyspiesza degradację karbendazymu - można określić ten efekt synergizmem działania obydwu czynników, przy czym stwierdzono występowanie maksimum szybkości rozpadu karbendazymu przy początkowym stężeniu nadtlenu wodoru około 0,01 M (rys. 8). Określono ponadto udział fotolizy w sumarycznym rozpadzie karbendazymu i stwierdzono, że wraz ze wzrostem początkowego stężenia  $H_2O_2$  w roztworze reakcyjnym udział tego mechanizmu rozpadu maleje do kilku procent.



**Rys. 7.** Wpływ temperatury na rozkład karbendazymu za pomocą promieniowania UV. Warunki doświadczalne:  $I_0 = 4,1 \times 10^{-6}$  einstein/L s, pH = 7,  $c_{\text{kar},0} = 1,91 \times 10^{-5}$  M  
**Fig. 7.** Effect of temperature on carbendazim decay by UV irradiation. Experimental conditions:  $I_0 = 4.1 \times 10^{-6}$  einstein/L s, pH = 7,  $c_{\text{car},0} = 1.91 \times 10^{-5}$  M



**Rys. 8.** Wpływ stężenia nadtlenu wodoru na rozkład karbendazymu w układzie UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Warunki doświadczalne: T = 20°C,  $I_0 = 4,1 \times 10^{-6}$  einstein/L s, pH = 7  
**Fig. 8.** Effect of hydrogen peroxide concentration on carbendazim in UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  system. Experimental conditions: T = 20°C,  $I_0 = 4.1 \times 10^{-6}$  einstein/L s, pH = 7

Wpływ temperatury na przebieg ozonowania roztworów karbendazymu jest wyraźnie słabszy niż w przypadku użycia promieniowania UV. Wraz ze wzrostem temperatury szybkość rozpadu tego związku wprawdzie nieco rośnie, ale ten korzystny efekt jest limitowany spadkiem rozpuszczalności ozonu w wodzie. Znacznie silniejszy jest wpływ pH środowiska reakcji. W środowisku alkalicznym karbendazym ulega szybszemu rozpadowi. Efekt ten można wytłumaczyć tym, iż w środowisku alkalicznym ozon ulega w większym stopniu rozpadowi generując przy tym rodniki hydroksylowe. Mechanizm rodnikowy degradacji karbendazymu przy użyciu ozonu został potwierdzony przez zbadanie wpływu obecności tzw. wymiataczy wolnych rodników. Użyto w tym celu dodatku alkoholu *tert*-butylowego. Stwierdzono, że obecność tego dodatku bardzo znacznie zmniejsza szybkość procesu degradacji karbendazymu podczas ozonowania.

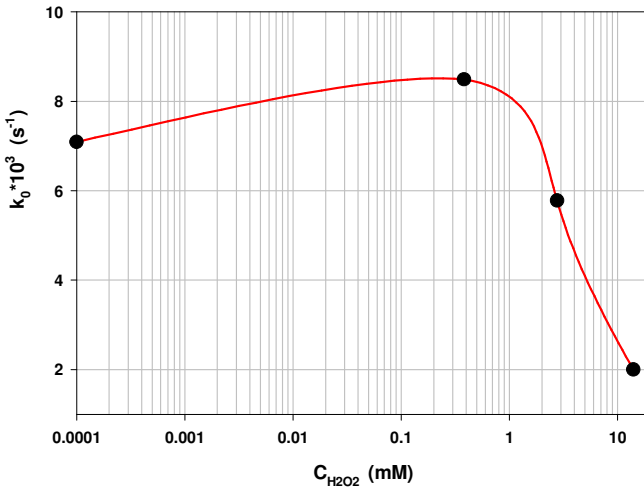
Dodatek nadtlenu wodoru (układ  $O_3/H_2O_2$ ) nie wywołuje istotnego przyspieszenia degradacji karbendazymu. Przy niskich początkowych stężeniach  $H_2O_2$  (0,004 M) nie stwierdzono znaczącej poprawy w szybkości rozkładu zanieczyszczenia, natomiast przy wyższych stężeniach nadtlenu uzyskano wyraźny spadek szybkości utleniania karbendazymu. Zaobserwowane efekty można wytłumaczyć złożonymi przebiegami konkurencyjnych reakcji rodnikowych w układzie ozon-nadtlenek wodoru-karbendazym oraz produkty jego rozpadu.

Proces degradacji karbendazymu przy użyciu ozonu bez dodatku lub z dodatkiem nadtlenu wodoru można w przybliżeniu opisać kinetyką pseudo-pierwszorzędową:

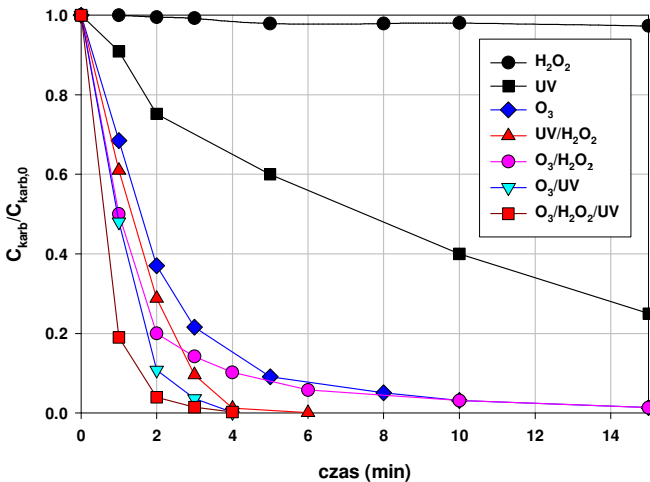
$$\ln \frac{C_c}{C_{c0}} = k_0 t \quad (6)$$

Wartości stałej szybkości reakcji pseudo-pierwszorzędowej zostały pokazane na rys. 9.

Na rys. 10 przedstawiono porównanie efektywności zastosowania różnych wariantów procesów pogłębionego utleniania karbendazymu. Spośród badanych układów ( $H_2O_2$ ,  $O_3$ , UV oraz ich kombinacje), w warunkach prowadzonych eksperymentów (temperatura, pH, stężenie nadtlenu wodoru oraz natężenie przepływu ozonu) najbardziej efektywnym okazał się układ  $O_3/H_2O_2/UV$ . Mniejsza skuteczność układu  $O_3/H_2O_2$  związana jest z użytym początkowym stężeniem nadtlenu wodoru, powodującym spadek szybkości utleniania. Wiadomo bowiem z literatury, że poniżej pewnej niskiej wartości stężenia nadtlenu powstające rodniki hydroksylowe reagują głównie z karbendazymem. Gdy stężenie nadtlenu jest zbyt wysokie, rodniki hydroksylowe ulegają zużyciu głównie w reakcji z nadtlakiem, w związku z czym ich stężenie bardzo spada.



**Rys. 9.** Wpływ stężenia nadtlenku wodoru na rozkład karbendazymu w układzie  $O_3/H_2O_2$ .  
 Warunki doświadczalne:  $T = 20^\circ C$ ,  $pH = 7$ ,  $C_{CO} = 2,1 \times 10^{-5} M$ ,  $p_{O_3i} = 200$  kPa  
**Fig. 9.** Effect of hydrogen peroxide concentration on carbendazim in  $O_3/H_2O_2$  system.  
 Experimental conditions:  $T = 20^\circ C$ ,  $pH = 7$ ,  $C_{CO} = 2,1 \times 10^{-5} M$ ,  $p_{O_3i} = 200$  kPa

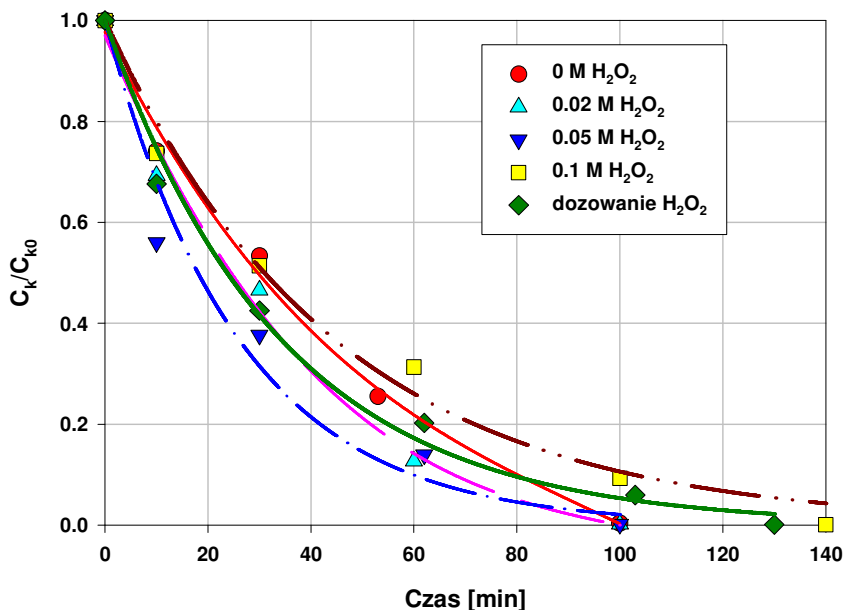


**Rys. 10.** Porównanie efektywności różnych wariantów procesów pogłębionego utleniania karbendazymu. Warunki doświadczalne:  
 $T = 20^\circ C$ ,  $pH = 7$ ,  $p_{O_3} = 0.67$  kPa,  $c_{car,0} = 2.05 \times 10^{-5} M$ ,  
 $c_{H_2O_2,0} = 1 \times 10^{-3} M$ ,  $I_0 = 4 \times 10^{-6}$  einstein/L s.  
**Fig. 10.** Comparison of the various AOP systems on carbendazim oxidation. Experimental conditions:  $T = 20^\circ C$ ,  $pH = 7$ ,  $p_{O_3} = 0.67$  kPa,  $c_{car,0} = 2.05 \times 10^{-5} M$ ,  
 $c_{H_2O_2,0} = 1 \times 10^{-3} M$ ,  $I_0 = 4 \times 10^{-6}$  einstein/L s.

Panades i inn [17] badali przebieg fotolizy karbendazymu przy różnych wartościach pH oraz w obecności tlenu rozpuszczonego w fazie ciekłej. Mimo innych warunków doświadczalnych wyniki ich badań są jakościowo zgodne z wynikami uzyskanymi w tej pracy.

### 3.2.2. Ścieki rzeczywiste z produkcji karbendazymu

Przeprowadzono badania analogiczne do opisanych w przypadku związków nitrowych. W niniejszej publikacji, dla ilustracji, przytoczone zostaną niektóre wyniki doświadczeń, w których zastosowano proste ozonowanie oraz proces „peroxone” (ozon + nadtlenek wodoru). Rys. 11 i 12 przedstawiają uzyskane wyniki dla degradacji karbendazymu oraz RWO (rozpuszczalnego węgla organicznego) w ściekach z produkcji karbendazymu. Wyniki te odnoszą się do prostego ozonowania ścieków (odpowiada to zerowej wartości dodawanego nadtlenu wodoru) oraz różnych początkowych stężeń nadtlenu. Punkty oznaczone „dozowanie  $H_2O_2$ ” dotyczą doświadczeń, w których  $H_2O_2$  był stopniowo dozowany do środowiska reakcji.

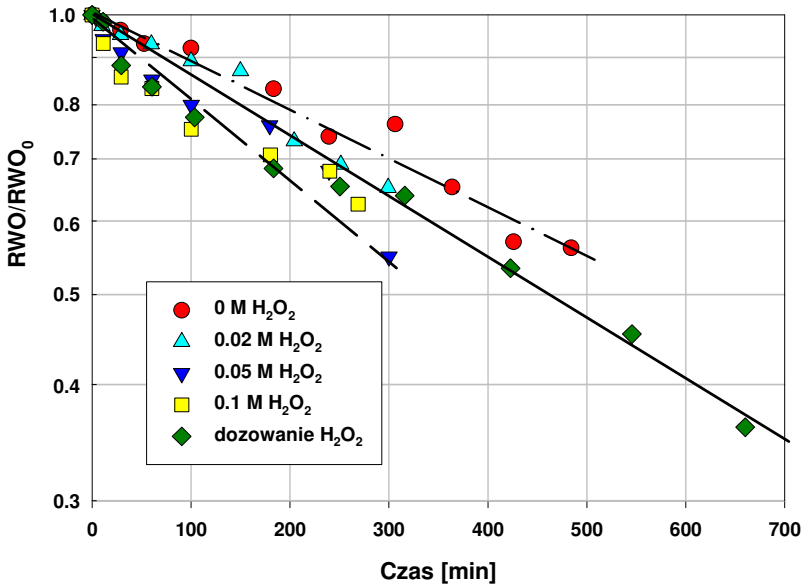


**Rys. 11.** Wpływ dodatku nadtlenu wodoru na degradację karbendazymu w ściekach. Warunki doświadczalne:  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 10$ ,  $C_{\text{karb}0} = 20 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{GO3(wlot)}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

**Fig. 11.** Effect of hydrogen peroxide addition on carbendazim decay in wastewater. Experimental conditions:  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 10$ ,  $C_{\text{carb}0} = 20 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{GO3(inlet)}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

Z przebiegu punktów doświadczalnych na rys. 11 można wyciągnąć wniosek, iż dodatek  $\text{H}_2\text{O}_2$  zwiększa szybkość degradacji karbendazymu, jednak korzystny efekt tego dodatku obserwuje się do zakresu początkowego stężenia  $\text{H}_2\text{O}_2$  wynoszącego około 0,05 M. Przy wyższych stężeniach tego dodatku szybkość degradacji karbendazymu pogarsza się i może być nawet mniejsza niż dla prostego ozonowania. Sytuacja jest tu podobna do wcześniej opisaną dla modelowego roztworu czystego karbendazymu.

Wzrost początkowego stężenia dodawanego  $\text{H}_2\text{O}_2$ , generalnie rzecz biorąc, sprzyja spadkowi RWO w tych doświadczeniach. Z pewnym przybliżeniem przebieg względnych zmian RWO można opisać zależnością pseudo-pierwszorzędową (por. r. 6), choć rozrzut punktów doświadczalnych w stosunku do zaznaczonych na rys. 12 linii prostych jest znaczny.



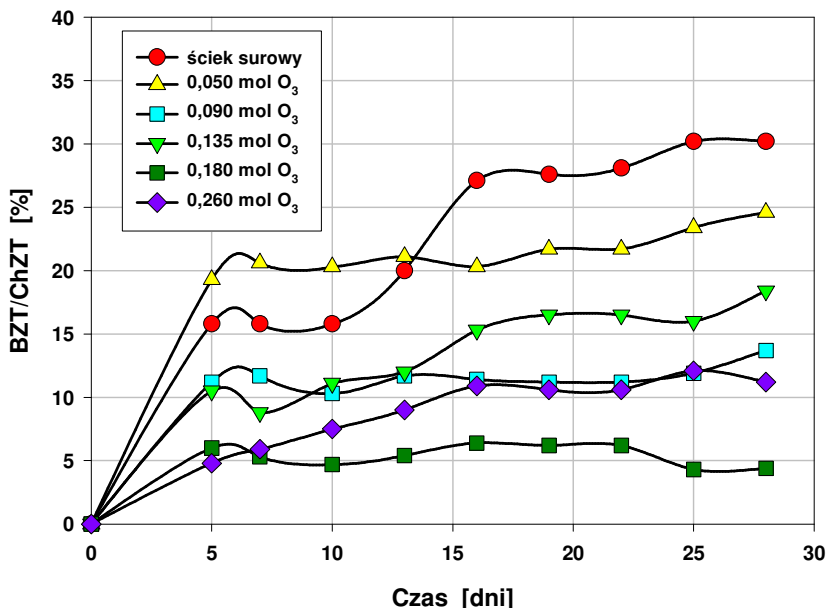
**Rys. 12.** Wpływ dodatku nadtlenu wodoru na spadek RWO w ściekach;

Warunki doświadczalne:  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 10$ ,  $C_{\text{karbo}} = 20 \text{ mg/L}$ ,  $\text{RWO}_0 = 3500 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{GO3}(\text{wlot})} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$

**Fig. 12.** Effect of hydrogen peroxide addition on TOC decrease in wastewater; Experimental conditions:  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 10$ ,  $C_{\text{carbo}} = 20 \text{ mg/L}$ ,  $\text{DOC}_0 = 3500 \text{ mg/L}$ ,  $C_{\text{GO3}(\text{inlet})} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$

Stopniowe dozowanie  $\text{H}_2\text{O}_2$  do środowiska reakcji jest korzystniejsze od wprowadzenia całej ilości tego dodatku dla początkowej fazy procesu degradacji karbendazymu. Obserwacja ta potwierdza opisany wyżej wpływ obecności  $\text{H}_2\text{O}_2$  na przebieg reakcji degradacji badanego zanieczyszczenia.

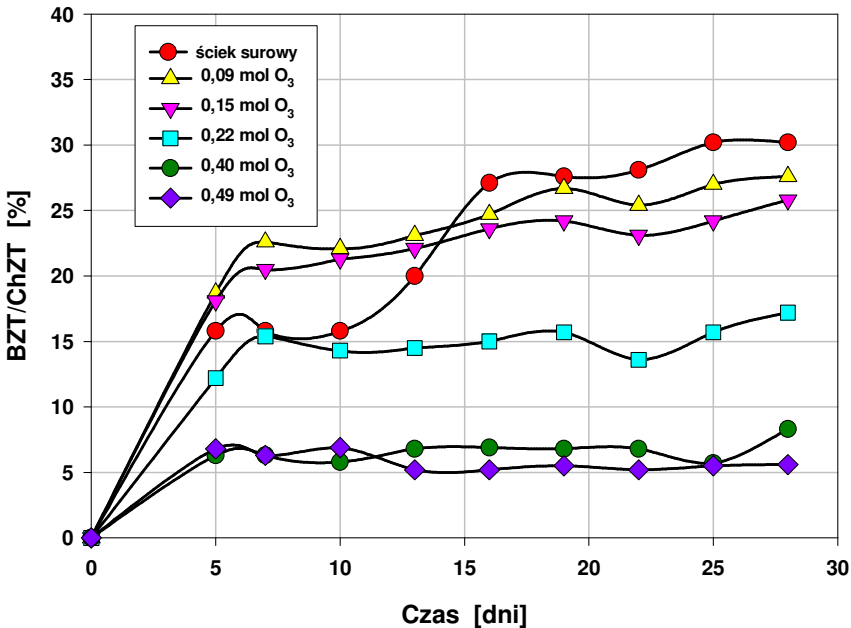
Rys. 13 oraz 14 przedstawiają wyniki testu biodegradacji ścieku z produkcji karbendazymu wykonane według normy 301F OECD wyrażone przez stosunek BZT do ChZT w funkcji czasu trwania testu. Poszczególne krzywe odnoszą się do różnych czasów ozonowania i towarzyszących temu dawek ozonu (podanych na wykresach).



**Rys. 13.** Wyniki testu biodegradacji (wg normy 301F OECD) ścieków poddanych ozonowaniu. Warunki doświadczalne jak na rys. 11.

**Fig. 13.** Biodegradation results (accord. to 301F OECD) of the ozonated wastewater. Experimental conditions: as in Fig. 11.

Z wykresów wynika, że ścieki z produkcji karbendazymu wykazują niską biodegradację: dla surowych ścieków wynosi ona po okresie adaptacji 20÷30% w stosunku do ładunku ChZT. W wyniku ozonowania (również z dozowaniem nadtlenu wodoru) tak wyrażana biodegradacja ścieków nawet spada w stosunku do sytuacji wyjściowej. Należy jednak podkreślić, że ozonowanie oraz proces ozon + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> przyczyniają się do wydatnego spadku początkowej zawartości toksycznego karbendazymu, co ma najistotniejsze znaczenie dla tych ścieków.



Rys. 14. Wyniki testu biodegradacji (wg normy 301F OECD) ścieków poddanych ozonowaniu z dodatkiem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (dozowanego). Warunki doświadczalne jak na rys. 12

Fig. 13. Biodegradation results (accord. to 301F OECD) of the ozonated wastewater with addition of dosed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Experimental conditions: as in Fig. 12

#### 4. Wnioski

- Proste ozonowanie umożliwia skuteczną degradację czystych 2-MNT, 2,4-DNT w ich wodnych roztworach. W przypadku 2,4,6-TNT proces “peroxone” (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) prowadzony przy pH > 7 okazał się znacznie skuteczniejszy. We wszystkich tych przypadkach szybkość reakcji procesu degradacji można przybliżyć pozorną zależnością pseudo-pierwszorzędową. Wartości stałych szybkości reakcji zależą od pH roztworu i w znacznie większym stopniu od strumienia masy wprowadzanego do układu ozonu niż od dawki nadtlenu wodoru. Możliwe jest uzyskanie 68-86% biodegradacji 2,4-DNT oraz 2,4,6-TNT.
- Niemal całkowita degradacja DNT wymaga dawki ozonu około 0,28 g O<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>, co odpowiada molowemu stosunkowi O<sub>3</sub>/DNT 6,4. Wartość ta jest dobrze zgodna z danymi Stockingera [13], który podał wartości tego stosunku w granicach od 4 do 10, zależnie od wartości pH (od 8 do 5) oraz Saupé’go [12], który otrzymał wartości od 5,8 do 6,9 przy pH = 2 ± 1.



- Interesującą alternatywą jest utlenianie badanych związków nitrowych przy użyciu reakcji Fentona ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). W optymalnych warunkach uzyskuje się spadek poziomu ChZT o ponad 80%, zaś RWO o 40%, osiągając przy tym 80% biodegradacji w przypadku 2-MNT; o ponad 60% poziomu ChZT i o 25% - RWO, przy 50% biodegradacji w przypadku 2,4-DNT; o 20% poziomu ChZT i o 16% RWO w przypadku 2,4,6-TNT.
- Dla ścieków z produkcji TNT proste ozonowanie okazało się skuteczną metodą usuwania substancji organicznych z obydwu rodzajów ścieków. Aby uzyskać poprawę biodegradacji surowych ścieków, konieczne będzie znaczne utlenienie zawartych w nich substancji organicznych.
- Utlenianie za pomocą reakcji Fentona sprawdzono dla ścieków kwaśnych oraz mieszanych. Najlepszym wariantem parametrów dla tego procesu w kategoriach obniżenia poziomu RWO w przypadku ścieków kwaśnych oraz mieszanych był następujący ich zestaw:  $\text{pH} = 4$ ,  $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 15\div 20 \text{ g/dm}^3$ ,  $\text{C}_{\text{Fe}^{2+}} = 2 \text{ g/dm}^3$ . W tych warunkach osiągnięto ponad 50% poziom biodegradacji. Powinien być wystarczający do dalszej obróbki w stopniu biologicznym po połączeniu takich podczyszczonych ścieków ze ściekami komunalnymi.
- Podczas ozonowania degradacja karbendazymu zachodzi w wyniku reakcji z rodnikiem hydroksylovym oraz przez bezpośrednią reakcję z ozonem. Najlepsze warunki ozonowania z dodatkiem nadtlenu wodoru (proces „peroxone”) tego związku stwierdzono dla początkowego stężenia nadtlenu wynoszącego 0,004 M.
- Spośród badanych siedmiu układów degradacji karbendazymu ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , UV oraz ich kombinacje) najkorzystniejszym okazał się układ UV z dodatkiem  $\text{H}_2\text{O}_2$  przy stężeniu początkowym tego ostatniego 0,01 M. Udział bezpośredniej fotolizy w procesie rozkładu karbendazymu zależy od początkowego stężenia nadtlenu i wraz ze wzrostem tego stężenia spada do kilku procent.
- Badania rozkładu karbendazymu w ściekach z produkcji tego fungicydu wykazały analogię do wyników wcześniejszych badań przeprowadzonych dla czystego związku. Dodatek  $\text{H}_2\text{O}_2$  zwiększa szybkość degradacji karbendazymu, jednak ten korzystny efekt obserwuje się do zakresu początkowego stężenia  $\text{H}_2\text{O}_2$  wynoszącego około 0,05 M. Wzrost początkowego stężenia dodawanego  $\text{H}_2\text{O}_2$  sprzyja spadkowi RWO. Korzystne jest przy tym stopniowe dozowanie nadtlenu wodoru.
- Biodegradacja ścieków z produkcji karbendazymu nie ulega poprawie w wyniku ozonowania lub procesu ozon +  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Osiąga się jednak w tych procesach bardzo wydatny spadek zawartości toksycznego zanieczyszczenia, co jest najbardziej istotne dla gospodarki ściekowej z tej produkcji.

## Literatura

1. **Akata A.:** Oxidation of water pollutants by ozone photolysis: Studies of nitrobenzene as a model compound, Ph.D. Thesis, Drexel University (USA) 1994
2. **Alnaizy R., Akgerman A.:** Oxidative treatment of high explosive contaminated wastewater, *Water Res.* **33**, pp. 2021-2030, 1999
3. **Beltrán F.J., Encinar, J.M., Alonso, M.A.:** Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water. 1. Single ozonation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 25-31, 1998
4. **Beltrán F.J., Encinar, J.M., Alonso, M.A.:** Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water. 2. Combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 32-40, 1998
5. **Biń A. K.:** Zastosowanie procesów AOP w uzdatnianiu wody, *Ochrona Środowiska* 1(68)/98, s.3-6, 1998
6. **Biń A. K.:** Zastosowanie ozonowania oraz procesów pogłębionego utleniania do uzdatniania wody pitnej i oczyszczania ścieków w Polsce, *Rocznik Ochrona Środowiska*, t. 1, s.7-25, 1999
7. **Biń A. K., Zieliński J.:** Degradation of carbendazim in aqueous solutions by AOP
8. **Biń A. K., Zieliński J.:** Degradation of carbendazim in aqueous solutions by advanced oxidation processes
9. **Hess T.F., Lewis T.A., Crawford R.L., Katamneni S., Wells, J.H., Watts R.J.:** Combined photocatalytic and fungal treatment for the destruction of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT)", *Water Res.* **32**, pp.1481-1491, 1998
10. **Ho P.C.:** Photooxidation of 2,4-dinitrotoluene in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 260, 1986
11. **Kuo, C.H., Zappi, M.E., Chen, S.M.:** Factors affecting destruction rates of toluene and 2,4,6-trinitrotoluene by the peroxone oxidation process, *2nd EPRI International Symposium on Environmental Application of Advanced Oxidation Technologies*, San Francisco, Feb. 28-March 1, 1996
12. **Li, Z.M., Shea, P.J., Comfort, S.D.:** Fenton oxidation of 2,4,6- trinitrotoluene in contaminated soil slurries, *Environ. Eng. Sci.*, **14** (1) pp.55-66, 1997
13. **Li Z.M., Peterson M.M., Comfort, S.D., Horst G.L., Shea P.J., Oh B.T.:** Remediating TNT-contaminated soil by soil washing and Fenton oxidation, *The Science of the Total Environment*, **204**, pp.107-115, 1997
14. **Li Z.M., Comfort S.D., Shea P.J.:** Destruction of 2,4,6-trinitrotoluene by Fenton oxidation, *J. Environ. Qual.*, **26**, pp.480-487, 1997
15. **Li Z.M., Shea P.J., Comfort S.D.:** Nitrotoluene destruction by UV-catalyzed Fenton oxidation, *Chemosphere*, **36** (8) pp.1849-1865, 1998
16. **Saupe A.:** Sequentielle chemisch-biologische Behandlung von Modellabwässern mit 2,4-Dinitrotoluol, 4-Nitroanilin und 2,6-Dimethylphenol unter Einsatz von Ozon, *Fortschritt-Berichte VDI-Reihe 15*, Nr. 189. Düsseldorf, VDI-Verlag, 1997
17. **Stockinger H.:** Removal of biorefractory pollutants in wastewater by combined ozonation-biotreatment, Dissertation ETH Nr. 11063, Zürich, 1994
18. **Panades P., Ibarz A., Esplugas S.:** Photodecomposition of carbendazim in aqueous solutions, *Water Res.* **34**, pp.2951-2954, 2000

## **Chemical Degradation of Contaminants in Industrial Wastewater**

### **Abstract**

In more and more numerous cases, natural ecosystems are no longer capable of neutralising effectively contaminants contained in the industrial wastewater and this may cause accumulation of contaminants and occurrence of irreparable changes in the environment. The only way to stop those tendencies is to remove contaminants hardly or not degradable biologically by disintegration leading even to full mineralisation.

Advanced oxidation technologies are very effective methods of contaminants removal from water and wastewater. In a short period of time advanced oxidation processes (AOP) have become an alternative for classical (physical) methods of wastewater treatment, such as flocculation, adsorption, desorption or reversed osmosis. Methods of AOP do not move contaminants problem from one place to another, but solve it completely destructing harmful substances contained in the treated water or/and wastewater.

Advanced oxidation techniques include, among others:

- oxidation of contaminants in water in under- and overcritical conditions,
- ( $420^{\circ}\text{C} \leq T \leq 680^{\circ}\text{C}$ ,  $0.5 \text{ MPa} \leq P \leq 30 \text{ MPa}$ ),
- thermohydrolysis of contaminants in overcritical water,
- ozonolysis in systems:  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,
- photocatalytical oxidation in the system of  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ .

Two case studies of chemical degradation of contaminants contained in industrial wastewater have been discussed. The first one concerns chemical treatment of the wastewater from TNT production, while the other – that of a fungicide (carbendazim) production. The chemical methods tested belong to the so-called advanced oxidation processes. The major aim of the tests was to select the most appropriate process among those used in the experiments that would provide the most effective degradation of the studied toxic compounds (nitroaromatics and carbendazim). The first stage of the experiments has been devoted to investigate degradation of pure compounds (MNT, 2,4-DNT and 2,4,6-TNT, in case of nitroaromatics or pure carbendazim). Then, after selection of the most effective method among the tested (ozone alone, ozone+ $\text{H}_2\text{O}_2$ , ozone+UV irradiation,  $\text{H}_2\text{O}_2$ +UV irradiation, Fenton process) its effectiveness was checked for the original wastewaters.



## **Adresy kontaktowe członków Komitetu Redakcyjnego Redaktorzy Działów**

1. Przewodniczący *prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch* – Kierownik Katedry Technologii, Wody Ścieków i Odpadów Politechniki Koszalińskiej ul. Raławicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. służbowy 3427881 w. 357 tel. kom. 0603 658 573  
Redaktor działu – technika wodno-mułowa i utylizacja odpadów
2. Z-ca Przewodniczącego *prof. dr hab. inż. Wojciech Piotrowski* – Kierownik Katedry Biologicznych Podstaw Rolnictwa Politechniki Koszalińskiej, ul. Raławicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. służbowy 3427881 w. 301  
Redaktor działu – rolnictwo ekologiczne
3. Sekretarz Naukowy *dr inż. Waldemar Borjaniec* - Katedra Konstrukcji Betonowych Politechniki Koszalińskiej, ul. Raławicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. służbowy 3427881 w. 311  
Redaktor działu – budownictwo ekologiczne
4. Z-ca Sekretarza Naukowego *dr inż. Lesław Macieik* – Kierownik Miedzykatedralnego Laboratorium Techniki Budowlanej Politechniki Koszalińskiej, ul. Raławicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. służbowy 3427881 w. 337, 351  
Redaktor działu – technologia betonów
5. *prof. dr hab. inż. Anna M. Anielak* – Kierownik Zakładu Technologii Wody i Ścieków Politechniki Koszalińskiej ul. Raławicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. służbowy 3427881 w. 326  
Redaktor działu – technologia wody i ścieków
6. *dr inż. Zbigniew Cierpisz* – Katedra Sieci i Instalacji Sanitarnych Politechniki Koszalińskiej, ul. Raławicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. służbowy 3427881 w. 303  
Redaktor działu – sieci i instalacje
7. *prof. dr hab. Włodzimierz Deluga* – Kierownik Katedry Marketingu i Badań Rynkowych Politechniki Koszalińskiej, ul. Kwiatkowskiego 6e, tel. służbowy 3439149  
Redaktor działu – ekonomika ochrony środowiska
8. *prof. dr hab. inż. Józef Falkowski* – Prorektor ds. Rozwoju i Organizacji Politechniki Koszalińskiej, ul. Raławicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. służbowy 3427881 w. 214  
Redaktor działu – ochrona obiektów budowlanych, teoria sprzężystości

9. *prof. dr hab. inż. Zdzisław Harabin* – Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN Zabrze, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze tel. prywatny Warszawa (022) 8414478 Redaktor działu – ochrona przyrody
10. *prof. dr hab. inż. Janusz Hauryłkiewicz* – Kierownik Katedry Geotechniki Politechniki Koszalińskiej ul. Raclawicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. służbowy 3427881 w. 365 Redaktor działu – geotechnika i geologia
11. *Posel na Sejm RP, lek. med. Seweryn Jurgielaniec* – członek Sejmowej Komisji Zdrowia Sejmu RP, Biuro Poselskie, ul. 1 Maja 23, 78-200 Białogard, tel. służbowy (094) 3125556 Redaktor działu – ochrona zdrowia
12. *prof. dr hab. inż. Andrzej Mianowski* – Katedra Technologii Chemicznej Węgla i Ropy Naftowej Politechniki Śląskiej, ul. Bolesława Krzywoustego 8, 44-101 Gliwice tel. służbowy (032) 2371818 Redaktor działu – chemia
13. *prof. dr hab. inż. Michał Palica* – Instytut Inżynierii Chemicznej i Budowy Aparatury Politechniki Śląskiej, ul. W. Kuczewskiego 7, 44-100 Gliwice, tel. służbowy (032) 2372832 Redaktor działu – inżynieria i aparatura chemiczna
14. *prof. dr hab. Janusz Pempkowiak* – Kierownik Zakładu Chemii i Biochemii Morza w Instytucie Oceanologii Polskiej Akademii Nauk, ul. Powstańców Warszawy 55, 81-712 Sopot, tel. służbowy (058) 5517281 Redaktor działu – chemia morza, jezior i rzek
15. *prof. dr hab. inż. Aleksander Szkarowski* – Katedra Sieci i Instalacji Sanitarnych Politechniki Koszalińskiej, ul. Raclawicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. służbowy 3427881 w. 334 Redaktor działu – energetyka
16. *dr inż. Jerzy Waluś* – Z-ca Dyrektora ds. Naukowych OBR BAROWENT, ul. Warszawska 31, 40-010 Katowice, tel. służbowy (032) 588251 Redaktor działu – ochrona powietrza, neutralizacja i odpylanie gazów
17. *prof. dr hab. inż. Tadeusz Hryniewicz* – Katedra ?? Politechniki Koszalińskiej, ul. Raclawicka 15-17, 75-620 Koszalin, tel. służbowy 3427881 w. 244 Redaktor działu – współpraca z zagranicą

## Wykaz Instytucji – Bibliotek, do których jest przekazywane wydawnictwo

Institute for Scientific Information  
Jeffrey Dougherty  
Philadelphia, 3501 Market Street, PA 19104, USA

St. Petersburg State University of Architecture  
and Civil Engineering  
2-nd Krasnoarmeiskaya st., 4  
St. Petersburg, 198005, Russia

Universitaetsbibliothek Hannover und  
Technische Informationsbibliothek (UB/TIB)  
East-European Department/Exchange  
Welfengarten 1 B  
D-30167 Hannover

Biblioteka Narodowa  
02-973 Warszawa, al. Niepodległości 213

Biblioteka Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk  
41-800 Zabrze, ul. M. Curie Skłodowskiej 34

Biblioteka Politechniki Białostockiej  
15-251 Białystok, ul. Wiejska 45a.

Biblioteka Politechniki Częstochowskiej  
42-200 Częstochowa, ul. Armii Krajowej 36.

Biblioteka Politechniki Gdańskiej  
80-952 Gdańsk, ul. G. Narutowicza 11/12.

Biblioteka Politechniki Koszalińskiej  
75-620 Koszalin, ul. Raławicka 15/17.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej  
30-960 Kraków, ul. Warszawska 24.

Biblioteka Politechniki Lubelskiej  
20-950 Lublin, ul. Bernardyńska 13.

Biblioteka Politechniki Łódzkiej  
90-924 Łódź, ul. ks. I. Skorupki 6/8.

Biblioteka Politechniki Poznańskiej  
60-965 Poznań, pl. M. Skłodowskiej-Curie 5.

Biblioteka Politechniki Szczecińskiej  
70-310 Szczecin, ul. K. Puławskiego 10.

Biblioteka Politechniki Śląskiej  
44-101 Gliwice, ul. Pstrowskiego 2.

Biblioteka Politechniki Śląskiej  
44-101 Katowice, ul. Krasińskiego 8b.

Biblioteka Politechniki Warszawskiej  
00-661 Warszawa, pl. Politechniki 1.

Biblioteka Politechniki Wrocławskiej  
50-370 Wrocław, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27.