MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY
OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE
OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set
The Environment Protection
Volume 15. Year 2013

Part 2

Rocznik
Ochrona Środowiska
Tom 15. Rok 2013

Część 2

Koszalin, Poland 2013

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1011–1021

Reakcja w plonie biomasy wierzby krzewiastej na szkody łowieckie przy zróżnicowanym nawożeniu azotem

Leszek Styszko, Adriana Borzymowska, Monika Ignatowicz
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

W ostatnich latach w uprawach wierzby energetycznej znaczenia gospodarczego nabierają szkody powodowane przez jeleniowate. Przy braku ogrodzenia pól, u większości odmian wierzby obserwuje się zgryzanie wierzchołków pędów. U odmian o dużych rocznych przyrostach biomasy występuje dodatkowo okorowanie i łamanie pędów. Brak ochrony upraw produkcyjnych przed zgryzaniem pędów przez jelenie i sarny, prowadzi do wymiernych strat plonu i jakości biomasy, szczególnie przy intensywnej agrotechnice. Nawożenie azotem wpływa na dynamikę przyrostów pędów wierzby. Można spodziewać się, że zabieg ten ma też wpływ na rozmiary szkód powodowanych przez jeleniowate.

Celem badań było określenie reakcji w plonie 10 odmian wierzby krzewiastej na szkody powodowane przez jeleniowate przy zróżnicowanym nawożeniu azotem w pierwszej 4-letniej rotacji wierzby.

2. Materiał i metoda

W 2007 roku na gruntach odłogowanych przez 10 lat założono w Kościernicy w centralnej części pola doświadczalnego Politechniki Koszalińskiej o powierzchni 52,4 hektara, doświadczenie z 10 odmianami wierzby krzewiastej ze zróżnicowanym nawożeniem azotem. Poletka nie były ogrodzone i nie były chronione repelentami przed zwierzyną łowną. Po pierwszym roku uprawy, zimą 2007/2008, skoszono jedno-

roczne odrosty pędów. Uprawę prowadzono do jesieni 2011 roku. Stąd na poletkach odrosty jednoroczne pędów były w latach 2007 i 2008, dwuletnie – w 2009 roku, trzyletnie – w 2010 i czteroletnie – w 2011 roku.

Doświadczenie założono metodą losowanych podbloków w układzie zależnym, gdzie podblokami były:
I rzędu – 4 dawki nawożenia azotem (0, 60, 120 i 180 kg·ha^{-1} N),
II rzędu – 10 odmian wierzby (1047, 1054, 1047D, Start, Sprint, Turbo, Ekotur, Oloff, Jorr i Tordis).

Poletka miały powierzchnię 25,3 m^2, na której wysadzano po 56 sztobrów wierzby w dwóch rzędach. Szkody łowieckie w postaci zgryzania wierzchołków pędów, zdzierania kory oraz łamania pędów, oceniano w okresie od trzeciej dekady września do II dekady października każdego roku. W dniach 18 listopada 2010 roku skoszono trzyletnie odrosty pędów na pierwszym rzędzie poletka, a w dniu 17 listopada 2011 roku – czteroletnie odrosty pędów na drugim rzędzie poletka. W latach 2010 i 2011 oceniono plon świeżej masy w dniu koszenia.

Dla badanych cech wykonano analizy wariancji, a istotność źródeł zmienności oceniono testem F. Utworzono równania regresji do oceny wpływu szkód łowieckich na plon świeżej masy pędów. Zmienną niezależną w analizie regresji były szkody łowieckie, a zmienną zależną – plon świeżej masy pędów w latach 2010 i 2011.

3. Wyniki i dyskusja

Metodą komponentów wariancyjnych ustalono, że spośród badanych czynników, na poziom szkód łowieckich ogółem najsilniej oddziaływały efekty przeciętne lat odrastania pędów (21,7%) i odmian wierzby (21,3%), a słabo – dawki azotu (1,7%) (tab. 1). Interakcje badanych czynników decydowały o 26,6% zmienności, a spośród interakcji największe znaczenia miało współdziałanie lat odrastania pędów z odmianami (16,9%), a mniejsze – interakcje lat z dawkami azotu i odmianami (5,1%). Przy zgryzaniu pędów dominujące znaczenie miały lata odrastania pędów (49,3%), mniejsze odmiany (13,9%), a najmniejsze – dawki azotu (1,4%) (tab. 1). Spośród interakcji największe znaczenia miało współdziałanie lat odrastania pędów z odmianami (12,1%), a mniejsze – interakcja lat z dawkami azotu (5,2%), a małe interakcja lat z odmianami (1,2%).

Tabela 1. Wpływ badanych czynników na szkody łowieckie i plon pędów wierzby określony metodą komponentów wariancyjnych
Table 1. Influence of tested factors on the hunting damage and yield of willow shoots determined using variance components method

Komponent wariancyjny	Poziomy czynnika	Struktura procentowa komponentów wariancyjnych szkód łowieckich[1]				Plon pędów wierzby[2]
		ogółem	zgryzanie pędów	okorowanie pędów	złamanie pędów	
Lata odrastania pedów [A]	4[1] / 2[2]	21,7***	49,3***	13,6***	23,6***	21,9***
Dawki azotu [B]	4	1,7	1,4*	2,2*	0,0	22,5***
Odmiany [C]	10	21,3***	13,9***	18,8***	7,6***	22,9***
Czynnik losowy		28,7	16,3	31,0	23,5	21,1
Suma interakcji		26,6	19,1	34,4	45,3	11,6
W tym interakcje:						
AB		3,5	5,2**	1,6	0,0	1,9
CB		1,1	1,2*	0,2	1,8*	8,2***
CA		16,9***	12,1***	29,6***	28,2***	1,5
CBA		5,1*	0,6	3,0	15,3***	0,0

*Istotność przy poziomie: * – α=0,05; ** – α=0,01; *** – α=0,001;*

Przy okorowywaniu pędów największe znaczenie miały odmiany wierzby (18,8%), mniejsze – lata odrastania pędów (13,6%), a małe – dawki azotu (2,2%) (tab. 1). Spośród interakcji największe znaczenia miało współdziałanie kolejnych lat z odmianami (29,6%), a pozostałe współdziałania nie były istotne statystycznie. Przy złamanych pędach duże znaczenie miały lata odrastania pędów (23,6%), a mniejsze odmiany (7,6%) (tab. 1). Spośród analizowanych interakcji największe znaczenia miało współdziałanie lat odrastania pędów z odmianami (28,2%), a mniejsze – lat z dawkami azotu i odmianami (15,3%), a małe dawek azotu z odmianami (1,8%). Przy plonie świeżej masy pędów oddziaływanie badanych czynników było duże. Odmiany wierzby zajmowały 22,9% zmienności całkowitej, dawki azotu – 22,5%, a lata odrastania

pędów – 21,9% tej zmienności (tab. 1). Interakcje badanych czynników zajmowały łącznie 11,6% zmienności, z czego największe znaczenie było interakcji dawek azotu z odmianami (8,2% zmienności).

Efekty przeciętne badanych czynników na rodzaje szkód łowieckich, roczne przyrosty pędów na długość i grubość oraz na plon świeżej masy pędów zestawiono w tab. 2.

W latach 2008 i 2009 (pierwszy i drugi rok odrastania pędów) pędy wierzby były przeważnie niskie i cienkie, poza niektórymi odmianami, i dlatego dominowało zgryzanie ich wierzchołków. Natomiast w 2010 roku i 2011 (trzeci i czwarty rok odrastania pędów po skoszeniu), też poza kilkoma odmianami, pędy były grubsze i dochodziły nawet do 54 mm średnicy. W 2010 latach nasiliło się okorowywanie, a w 2011 roku – łamanie pędów wierzby i to nie zawsze przy odmianach o najgrubszych pędach. Odmiany o intensywnym wzroście miały dużo pędów okorowanych np. Ekotur (13,6%), Oloff (6,8%) i Tordis (4,5%). Natomiast u pozostałych odmian, które miały słabszy wzrost, dominowało zgryzanie wierzchołków pędów np. u odmiany Start zgryzionych było 51,2% pędów, a złamanych – 16,5%. Najmniej pędów okorowanych pędów było u odmian: 1054 (0,1%), 1047 i Start – po 0,4% i Turbo – 0,7%, a najmniej złamanych pędów – u odmian Jorr (1,9%), Oloff (2,1%) i Tordis (2,2%).

Wpływ interakcji dawek azotu z latami odrastania wierzby na zgryzanie wierzchołków pędów przedstawiono w tab. 3. W pierwszym roku najwięcej zgryzionych wierzchołków pędów było na poletkach z dawką 180 kg·ha^{-1} N, a w drugim roku – poziom tych szkód zmniejszył się i różnice pomiędzy poletkami z różnymi dawkami azotu zmalały. W trzecim roku uprawy zgryzanie wierzchołków pędów na obiektach nawożonych azotem zmniejszyło się, a na obiektach bez nawożenia – nadal pozostało wysokie i istotnie wyższe niż na pozostałych kombinacjach. W czwartym roku uprawy pędy wierzby były wysokie i dlatego zgryzanie wierzchołków pędów było sporadyczne.

Wpływ współdziałania dawek azotu z odmianami na zgryzanie wierzchołków pędów i łamanie pędów zestawiono w tab. 4. Zależności tej nie udowodniono przy zgryzaniu wierzchołków pędów u odmian: 1054, Sprint, Ekotur i Oloff, a u odmian: 1047, 1047D, Turbo, Jor i Tordis. Najwyższe wartości tej cechy wystąpiły przy nawożeniu azotem dawką 180 kg·ha^{-1} N.

Tabela 2. Wpływ badanych czynników na szkody łowieckie [%] i roczne przyrosty pędów w latach 2008–2011 oraz na plon pędów wierzby w latach 2010–2011 [t·ha^{-1}]

Table 2. Influence of tested factors on the hunting damages [%] and annual growth of shoots in the years 2008–2011, and yield of willow shoots in the years 2010–2011 [t·ha^{-1}]

Czynnik	Poziom czynni-ka	Szkody łowieckie				Roczny przyrost pędów		Plon pędów wierzby, t·ha^{-1}
		ogółem	w tym:			długość, cm	gru-bość, mm	
			zgryza-nie	okoro-wanie	złama-nie			
Lata [A]	2008 RI	51,2	51,9	0,0	0,0	153,6	9,6	–
	2009 RII	31,7	31,9	0,0	0,0	138,8	6,0	–
	2010 RIII	19,8	8,6	7,4	3,8	85,4	4,5	28,9
	2011 RIV	20,4	0,4	4,7	15,8	50,9	3,4	49,0
	NIR (0,05)	**8,8** ***	**6,4** ***	**2,9** ***	**4,4** ***	**9,5** ***	**0,7** ***	**6,5** ***
Dawki azotu [B], kg·ha^{-1}	0	32,4	26,0	1,6	5,2	85,4	4,6	20,2
	60	25,6	21,1	1,5	2,9	111,0	5,5	38,7
	120	28,3	18,0	4,6	5,6	110,3	6,0	41,4
	180	36,9	27,6	4,4	5,8	121,9	7,4	55,6
	NIR (0,05)	**8,8 n.i.**	**6,4** *	**2,9** *	**4,4 n.i.**	**9,5** ***	**0,7** ***	**9,2** ***
Odmiany [C]	1047	30,2	26,0	0,4	3,7	99,2	6,1	41,2
	1054	27,7	24,3	0,1	5,4	91,6	4,6	24,4
	1047D	28,1	23,0	1,0	4,1	102,4	5,3	40,1
	Start	**68,2**	51,2	0,4	16,5	87,6	4,9	25,5
	Sprint	35,7	29,9	1,8	5,2	104,3	5,0	41,0
	Turbo	34,6	28,8	0,7	5,1	98,1	6,1	29,0
	Ekotur	24,8	8,5	13,6	2,7	145,6	8,5	73,9
	Oloff	20,6	11,8	6,8	2,1	116,6	5,8	35,2
	Jorr	20,7	17,7	1,1	1,9	95,2	5,3	28,7
	Tordis	**17,2**	10,6	4,5	2,2	131,2	7,3	50,7
	NIR (0,05)	**7,5** ***	**6,2** ***	**2,4** ***	**3,1** ***	**14,3** ***	**1,3** ***	**9,5** **
Średnia		30,8	23,2	3,0	4,9	107,2	5,9	5,9

*Istotność przy poziomie: * – α=0,05; ** – α=0,01; *** – α=0,001; n.i. – brak istotności przy poziomie ufności: * – α=0,05*

Na poletkach z odmianą Start najwięcej zgryzionych wierzchołków było na obiektach bez nawożenia azotem, a istotnie niższe na obiektach nawożonych azotem (tab. 4). W odniesieniu do łamania pędów, istotne różnice pomiędzy dawkami azotu wystąpiły u odmian 1054, 1047D i Start. U odmiany 1054 istotnie więcej złamanych pędów było na obiektach nawożonych dawką 180 kg/ha N niż na niższych dawkach azotu, a u odmiany 1047 D – było odwrotnie. U odmiany Start na obiektach nawożonych dawkami 120 kg/ha N i 180 kg/ha N było istotnie więcej złamanych pędów, niż na dawkach 0 kg/ha N i 60 kg/ha N.

Tabela 3. Wpływ interakcji dawek azotu z liczbą lat odrastania pędów na zgryzanie pędów wierzby [%]
Table 3. Influence of interaction between doses of nitrogen and years of regrowth of shoots on grazing of willow shoots [%]

Dawka azotu [kg·ha^{-1} N]	Lata odrastania pędów wierzby			
	1	2	3	4
0	47,0	33,2	23,0	0,7
60	44,9	36,2	3,2	0,2
120	44,5	22,2	5,0	0,6
180	71,1	35,9	3,1	0,2
NIR (0,05)	12,7			

W tabeli 5 zestawiono dane z równań regresji dla przeciętnego plonu pędów u odmian w zależności od nasilania się szkód łowieckich w latach 2010–2011. U wszystkich odmian wpływ szkód łowieckich na ich plonowanie był wysoce istotny. Wykazano, że na 1% szkody, niezależnie od jej rodzaju, plon świeżej masy pędów zmniejszał się od 0,251 t·ha^{-1} u odmiany 1054 do 0,973 t·ha^{-1} u odmiany Ekotur, a średnio z 10 odmian – o 0,416 t·ha^{-1}. Przeciętnie szkody łowieckie na poziomie 25% każdego roku uprawy, spowodowały spadek plonu świeżej masy pędów wierzby o 10,4 t·ha^{-1}, tj. o 23,0% plonu bez tych szkód, na poziomie 50% – spadek plonu o 20,8 t·ha^{-1}, tj. o 45,9%, a na poziomie 75% – spadek plonu o 31,2 t·ha^{-1}, tj. o 68,9%.

Tabela 4. Wpływ interakcji dawek azotu z odmianami na zgryzanie i łamanie pędów wierzby w latach 2008–2011
Table 4. Influence of interaction between doses of nitrogen and varieties on grazing and fracture of willow shoots in the years 2008–2011

Dawka azotu [kg·ha^{-1} N]	Odmiany wierzby									
	1047	1054	1047D	Start	Sprint	Turbo	Ekotur	Oloff	Jorr	Tordis
Zgryzione pędy wierzby [%]										
0	31,1	29,0	22,1	68,9	27,2	35,0	5,8	9,8	22,6	8,7
60	20,5	23,2	25,4	49,7	33,5	19,5	8,5	15,7	9,8	5,4
120	17,8	19,5	14,7	41,2	29,5	24,9	7,2	5,8	14,3	5,5
180	34,8	25,6	29,8	45,0	29,5	36,0	12,5	15,7	24,1	22,8
NIR (0,05)	12,4									
Złamane pędy wierzby [%]										
0	7,0	1,4	9,8	11,8	8,0	7,5	3,6	1,5	1,0	1,0
60	3,0	1,9	1,3	1,5	2,7	3,0	2,2	1,9	0,5	1,4
120	2,3	5,1	3,2	23,3	5,9	3,9	3,2	3,1	2,4	3,7
180	2,7	13,5	2,0	19,6	4,0	6,1	1,9	2,1	3,6	2,6 a
NIR (0,05)	6,3									

Przedstawiona w pracy reakcja odmian wierzby na szkody łowieckie wyrządzane przez jelenia szlachetnego (*Cervus elaphus* L.) i sarnę europejską (*Capreolus capreolus* L.) w uprawach wierzby jest unikalną w literaturze. Wcześniejsze badania Styszki (2009) oraz Styszki i Ignatowicz (2010) wykazały, że zwiększenie szkód łowieckich o 1% w postaci zgryzienia wierzchołka pędu wierzby spowodowało zmniejszenie przyrostu długości pędu w okresie wegetacji o 0,46–0,58 cm oraz jego grubości o 0,015–0,025 mm. Odnotowano zmniejszenie rocznego przyrostu długości pędów o 24–37% i grubości o 13–16%. W opracowaniu Styszki i Borzymowskiej (2011) wykazano, że na poziom szkód łowieckich wyrządzanych przez jelenia szlachetnego (*Cervus elaphus* L.) i sarnę europejską (*Capreolus capreolus* L.) najsilniej wpływał wiek uprawy (21,8%), nieco słabiej odmiany wierzby (13,6%), a najsłabiej – zagęszczenie krzaków na hektarze (4,8%). W bieżącym opracowaniu autorzy wykazali, że na poziom szkód łowieckich największy wpływ

miały lata odrastania pędów, odmiana wierzby i współdziałanie tych czynników, a mniejsze chociaż istotne znaczenie przy niektórych rodzajach szkód (zgryzanie wierzchołków pędów, łamanie pędów) – współdziałanie dawek azotu z odmianami oraz dawek azotu z latami odrastania pędów. W pierwszym roku odrastania pędów wysokie nawożenie azotem spowodowało intensywny przyrost biomasy i prawdopodobnie wpływało na większą zawartość azotu i innych składników w liściach. To czyniło wierzbę bardziej atrakcyjną dla jeleniowatych, niż z obiektów bez nawożenia i nawożonych niskimi dawkami azotu. Zgryzanie wierzchołków pędów na wysokim poziomie utrzymywało się przez dwa lata na obiektach nawożonych azotem, a przez trzy lata na obiektach bez nawożenia azotem.

Tabela 5. Wpływ szkód łowieckich na plon pędów wierzby [t·ha^{-1}], dane równań regresji średnio z lat 2010 i 2011
Table 5. Influence of hunting damages on yield of willow shoots [t·ha^{-1}], data from regression equations average from years 2010 and 2011

Odmiana	Elementy równania regresji			Plon pędów przy szkodach łowieckich, t·ha^{-1}			
	a	b	R^2	0%	25%	50%	75%
1047	47,429	-0,489	0,638***	47,4	35,2	23,0	10,8
1054	27,638	-0,251	0,515***	27,6	21,4	15,1	8,8
1047D	48,386	-0,490	0,589***	48,4	36,1	23,9	11,6
Start	37,021	-0,315	0,322**	37,0	29,1	21,3	13,4
Sprint	44,950	-0,430	0,499***	45,0	34,2	23,5	12,7
Turbo	34,596	-0,346	0,536***	34,6	26,0	17,3	8,7
Ekotur	104,240	-0,973	0,527***	104,2	79,9	55,6	31,2
Oloff	39,471	-0,345	0,252**	39,5	30,8	22,2	13,6
Jorr	31,700	-0,324	0,508***	31,7	23,6	15,5	7,4
Tordis	56,530	-0,519	0,428***	56,5	43,6	30,6	17,6
Przeciętnie	45,340	-0,416	0,358***	45,3	34,9	24,5	14,1

Elementy równania regresji: a – stała równania regresji; b – współczynnik regresji; R^2 – współczynnik determinacji
*Istotność przy poziomie: ** – α=0,01; *** – α=0,001*

Według danych GUS (2011), w latach 1975–2011 nastąpiło zwiększenie populacji jelenia szlachetnego w Polsce z 44,0 tys. sztuk do 194,7 tys. sztuk oraz sarny europejskiej z 300,0 tys. sztuk do 829,9 tys. sztuk. W województwie zachodniopomorskim każdego roku utrzymuje się naj-

wyższe w Polsce pogłowie jelenia szlachetnego i sarny europejskiej, a w 2011 roku wyniosło ono odpowiednio 25500 sztuk i 87500 sztuk. Na podobną tendencję w narastaniu populacji jelenia szlachetnego i sarny europejskiej w latach 2004–2007 zwracał uwagę Kamieniarz (2007). Stąd też zakładane plantacje wierzby energetycznej w tym regionie Polski są w dużym stopniu narażone na szkody powodowane przez jeleniowate.

Aktualne rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie postępowania przy szacowaniu szkód łowieckich i odszkodowań za szkody w uprawach i płodach rolnych (Dz. U. 2010.45.272) nie uwzględnia tego typu szkód, mimo że uprawa wierzby na cele energetyczne zakładana jest na gruntach ornych.

Pewnym postępem w ochronie upraw wierzby przed szkodami wyrządzanymi przez jeleniowate może być grodzenie upraw oraz stosowanie repelentów (Węgorek i Giebel 2005, Węgorek i Zamojska 2010). Pierwszy sposób jest bardzo kosztowny, a drugi trudny do zastosowania na dużych powierzchniach upraw wierzby.

4. Wnioski

1. Na poziom szkód łowieckich wyrządzanych przez jelenia szlachetnego (*Cervus elaphus* L.) i sarnę europejską (*Capreolus capreolus* L.) najsilniej wpływał wiek uprawy (21,7%), odmiany wierzby (21,3%) oraz interakcja tych czynników (16,9%), a słabiej – dawki azotu (1,7%) oraz interakcja odmian z dawkami azotu (1,1%).
2. W pierwszym i drugim roku odrastania wierzby, przy cienkich pędach, dominowało zgryzanie ich wierzchołków, a w trzecim i czwartym roku uprawy, przy grubszych pędach, nasiliło się ich okorowywanie oraz łamanie pędów.
3. W pierwszym roku uprawy zgryzanie wierzchołków pędów wierzby było intensywniejsze na dawce 180 kg/ha N i w porównu do obiektów z niższym nawożeniem, a w trzecim roku uprawy – na obiektach bez nawożenia azotem, niż na nawożonych. W czwartym roku uprawy wierzby dawki azotu nie miały wpływu na intensywność zgryzania wierzchołków pędów.
4. Intensywność zgryzania wierzchołków pędów zależała od odmiany i dawki azotu. Najwięcej zgryzionych pędów było na dawce 180 $kg \cdot ha^{-1}$ N u odmian 1047, 1047D, Turbo, Jorr i Tordis, a u odmiany Start – na obiektach bez nawożenia azotem.

5. Odmiany o intensywnym wzroście pędów miały dużo pędów okorowanych (Ekotur – 13,6%, Oloff – 6,8% i Tordis – 4,5%).
6. Łamanie pędów zachodziło najczęściej u odmiany Start (16,5%), która cechowała się najsłabszym przyrostem na długość. Najmniej pędów złamanych było u odmian Jorr (1,9%), Oloff (2,1%) i Tordis (2,2%).
7. Intensywność łamania pędów zależała od odmiany wierzby i dawki azotu. Najwięcej złamanych pędów było na obiektach z nawożeniem 120 kg/ha N i 180 kg/ha N u odmiany Start, 180 kg/ha N – u odmiany 1054 i bez nawożenia azotem – u odmiany 1047D.
8. Rachunkiem regresji wykazano, że na 1% szkody ogółem plon świeżej masy zmniejszał się od 0,251 $t \cdot ha^{-1}$ u odmiany 1054 do 0,973 $t \cdot ha^{-1}$ u odmiany Ekotur, a przeciętnie z 10 odmian – zmniejszał się o 0,416 $t \cdot ha^{-1}$.

Autorzy dziękują firmie Lillohus AB; 291 61 Kristianstad ze Szwecji za nieodpłatne przekazanie do badań odmian Oloff, Jorr i Tordis oraz Panu Przemysławowi Dobrzanieckiemu z Agrobränsle AB w Poznaniu za pośredniczenie w tej darowiźnie.

Literatura

1. **Kamieniarz R**. *Zwierzyna gruba w Polsce w latach 2004–2007*. 128–130 W: GUS. Leśnictwo, Warszawa 290 (2007).
2. **Rozporządzenie Ministra Środowiska** *z dnia 8 marca 2010 r. w sprawie postępowania przy szacowaniu szkód i odszkodowań za szkody w uprawach i płodach rolnych*. Dz. U. 2010 nr 45 poz. 272.
3. **Styszko L**. Szkody łowieckie w uprawach roślin energetycznych. Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin 49 (1): 145–149 (2009).
4. **Styszko L., Ignatowicz M**. Szkody łowieckie w kilkuletnich uprawach wierzby energetycznej w rejonie Koszalina. Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin 50 (1): 182–185 (2010).
5. **Styszko L., Borzymowska A.** Wpływ szkód łowieckich powodowanych przez jeleniowate na plonowanie wierzby. Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin 51 (1): 217–222 (2011).
6. **Węgorek P., Giebel J**. Szkody Łowieckie. Uwarunkowania i Możliwości Zapobiegania. Inst. Ochr. Roślin, Poznań, 44 (2005).
7. **Węgorek P., Zamojska J**. Skuteczność repelentu Repenol 6 PA w ochronie młodych upraw leśnych przed jeleniowatymi. Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin 50 (3): 1312–1317 (2010).

Reaction of Shrubby Willow Biomass Harvest on Hunting Damages at Diverse Fertilization with Nitrogen

Abstract

The aim of this study was to evaluate the reaction of 10 willow varieties to damage inflicted by hunting deer (*Cervus elaphus* L.) and European roe deer (*Capreolus capreolus* L.) at different fertilization with nitrogen (0, 60, 120 and 180 kg·ha^{-1} N) in the years 2008-2011 in the vicinity of Koszalin.

Such damages as grazing of tops of shoots, debarking and fracture of shoots and total damage were evaluated at the end of the willow vegetation period.

Yield of fresh mass of shoots was determined in November 2010 (third year of cultivation) and 2011 (fourth year of cultivation). Regression equations for the yield of shoots at different damage hunting were created.

Level of hunting damage was most strongly influenced by age of cultivation (21.7%), variety of willow (21.3%) and the interaction between of those factors (16.9%) and less – nitrogen (1.7%) and interaction between varieties and doses of nitrogen (1.1%).

In the first and second year of regrowth of willow, in case of thin stems, grazing their tops dominated, and in the third and fourth year of cultivation, in case of thicker stems, their debarking and breaking of their shoots intensified.

It was shown that for 1% of total loss, yield of fresh weight decreased from 0.251 t·ha^{-1} for 1054 variety to 0.973 t / ha t·ha^{-1} for Ekotur variety, and in average of 10 varieties – decreased by 0.416 t·ha^{-1}.

The authors would like to thank Lillohus AB company, 291 61 Kristianstad, Sweden for donation of Oloff, Jorr and Tordis varieties for test and to Mr. Przemysław Dobrzaniecki from Agrobränsle AB in Poznań for participation in this donation.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1022–1040

Masowy rozkład pierwiastków w próbkach pyłu zawieszonego pobranych w obszarze tła miejskiego: wyniki ośmiomiesięcznych badań w Zabrzu

Wioletta Rogula-Kozłowska, Krzysztof Klejnowski,
Patrycja Rogula-Kopiec, Barbara Błaszczak,
Barbara Mathews, Sebastian Szopa
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze

1. Wstęp

Spośród różnych zanieczyszczeń atmosferycznych, na których wysokie stężenia często narażeni są ludzie, pył zawieszony PM (ang. *particulate matter*) stanowi obecnie jeden z najważniejszych problemów dotyczących zdrowia publicznego w dużych miastach [11, 12, 18, 22, 39, 43]. Znaczną uwagę poświęca się relacji pomiędzy stężeniami cząstek aerozolu atmosferycznego i skutkami zdrowotnymi. Badania epidemiologiczne przeprowadzone w ostatnich latach wykazały, że podwyższone stężenia masowe PM mogą odpowiadać za wzrost śmiertelności czy zachorowalności wśród narażonej populacji [4, 9, 13, 48, 50].

Pomimo tego, że istnieją wyraźne zależności statystyczne pomiędzy stężeniem pyłu zawieszonego, a negatywnymi skutkami zdrowotnymi, rzeczywiste mechanizmy biologiczne związane z toksycznością PM nadal pozostają nieznane. Nie rozstrzygnięto jak dotąd, czy właściwości toksyczne determinuje wyłącznie stężenie i rozmiar cząstek pyłu, czy też wynikają one z jego składu chemicznego [7, 9, 13, 24, 48].

Tym niemniej szkodliwość dla zdrowia niektórych pierwiastków obecnych w pyle jest dobrze znana i udokumentowana w literaturze. Są to pierwiastki należące do grupy tzw. pierwiastków toksycznych, dawniej najczęściej nazywanych metalami ciężkimi [5, 8, 28, 42]. Ich negatywne

oddziaływanie na środowisko, oprócz toksycznych własności potęguje fakt, że występują one w PM głównie jako frakcja biodostępna w środowisku [5, 23, 34, 42]. Biodostępność form w jakich pierwiastki są związane, a zwłaszcza wysoka rozpuszczalność w wodzie części z nich, powoduje, że znacząca część masy tych pierwiastków przenoszona jest z powietrza do wody, czy gleby.

Innymi przykładem związku składu pierwiastkowego pyłu z jego oddziaływaniem na środowisko jest wpływ niektórych jego składników, na kwasowość i przewodnictwo aerozoli [21, 49]. W określonych warunkach zawarte w pyle związki siarki przyczyniają się do zakwaszania opadów atmosferycznych i/lub depozycji. Z kolei depozycja cząstek pyłu bogatych w wapń, magnez, potas, czy sód powoduje wzrost alkaliczności danego środowiska [44, 51]. Zarówno niski (kwaśny) jak i wysoki (zasadowy) odczyn depozycji i opadów atmosferycznych ma swoje konsekwencje dla środowiska glebowego i wegetacji [44].

W obszarach zurbanizowanych, także w Polskich miastach, drobne cząstki stanowią główną część frakcji rozproszonej aerozolu atmosferycznego [10, 14–17, 27, 33, 35, 40, 43, 52]. Są to cząstki frakcji $PM_{2,5}$ (pył drobny, o średnicy aerodynamicznej $\leq 2{,}5$ μm) i PM_1 (pył submikronowy, cząstki o średnicy aerodynamicznej ≤ 1μm), które osadzone w płucach wspomagają powstawanie aktywnych związków tlenu [6] i są także najbardziej cytotoksycznymi frakcjami pyłu. Po wniknięciu do układu oddechowego człowieka cząstki takie deponowane są w rejonie pęcherzyków płucnych, gdzie wydajność absorpcji dla większości niesionych wraz z nimi pierwiastków wynosi 60–80% [29, 30].

Proporcje w jakich pierwiastki rozkładają się pomiędzy frakcjami pyłu zależą głównie od ich pochodzenia. Pochodzące ze spalania paliw – siarka, a zwłaszcza jej rozpuszczalna w wodzie frakcja oraz szereg pierwiastków śladowych, skoncentrowane są przede wszystkim w cząstkach drobnych, podczas gdy pochodzące najczęściej z resuspensji gleby lub przenoszenia kropel wody morskiej – Cl, Na, Mg, Ca, Fe występują w wyższych stężeniach we frakcji pyłu grubego [26, 35, 43, 49].

Aglomeracja Górnośląska jest to jeden z regionów Polski o najwyższym stopniu zurbanizowania i zanieczyszczenia wszystkich komponentów środowiska. Istotnym źródłem zanieczyszczenia powietrza są skupione na terenie Aglomeracji zakłady przemysłowe (w tym koksownie, huty żelaza i metali nieżelaznych, spalarnie odpadów), niska emisja

oraz transport publiczny i indywidualny [27, 34, 35]. Wyniki badań składu pierwiastkowego cząstek aerozolu atmosferycznego i różnic w składzie pierwiastkowym cząstek drobnych i grubych stanowią tu zatem niezbędny element analizy toksyczności pyłu i oddziaływania pyłu na inne komponenty środowiska. Podkreślić też warto, że do tej pory niewiele prac poświęcono na całym świecie długookresowym i równoległym badaniom składu pierwiastkowego kilku frakcji pyłu. Niewiele jest też dostępnych danych o składzie pierwiastkowym cząstek submikronowych PM_1.

Celem pracy było wyznaczenie i porównanie składu pierwiastkowego czterech frakcji pyłu zawieszonego w charakterystycznym dla narażenia ludności Aglomeracji Górnośląskiej punkcie miejskim.

2. Metodyka badań

Badania składu pierwiastkowego czterech frakcji pyłu zawieszonego przeprowadzono w południowej części Polski, w Zabrzu, w punkcie spełniającym wymagania Dyrektywy WE/2008/50 dla lokalizacji reprezentującej tzw. tło miejskie [25]. Punkt taki ma dobrze charakteryzować narażenie ludności na imisję pyłu, w obszarach dzielnic mieszkaniowych większej aglomeracji miejskiej, w których na stan jakości powietrza oddziałuje głównie emisja komunalna i przemysłowa. Opis punktu pomiarowego można znaleźć, np. w [34–36].

Do poboru próbek pyłu zastosowano 4-stopniowy impaktor kaskadowy DEKATI-PM10, oznaczający stężenia TSP (pył całkowity, ang. Total Suspended Particles), PM_{10}, $PM_{2,5}$ oraz PM_1 [14, 15].

Całodobowe próbki (jednocześnie 4 frakcje pyłu) pobierano na filtry teflonowe dwa razy w tygodniu (wtorek/środa, piątek/sobota) przez osiem miesięcy 2009 roku. Wszystkie próbki pyłu (łącznie 204 próbki) poddano analizie pierwiastkowej metodą Enegrodyspersyjnej Fluorescencji Rentgenowskiej (EDXRF, ang. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence). Do pomiaru wykorzystano Epsilon 5 firmy PANalytical. Parametry analizy i walidację metody szczegółowo omówiono, między innymi w: [33, 34, 36].

W przypadku każdej z czterech frakcji pyłu wyniki końcowe analiz wybranych 19 pierwiastków podano jako średnie (wraz z odchyleniem standardowym), minimalne i maksymalne stężenia w sezonie zimowym – grzewczym (styczeń–kwiecień) i letnim – niegrzewczym (maj–sierpień) – tabela 1.

W celu zbadania wpływu źródeł antropogenicznych na stężenia wszystkich pierwiastków związanych z każdą z frakcji PM obliczono tzw. współczynniki wzbogacenia (*EF*, ang. enrichment factors [34, 35]) – rysunek 1. Dane o składzie chemicznym górnej skorupy kontynentalnej (ang. upper continental crust) zaczerpnięto z pracy [47]; jako pierwiastek odniesienia wybrano glin.

Przyjmuje się, że wartość *EF* bliska jedności wskazuje na wyraźne krustalne pochodzenie danego pierwiastka i pomijalny wpływ źródeł antropogenicznych na jego stężenie w powietrzu, podczas gdy wysokie wartości *EF* sugerują istotny wpływ źródeł antropogenicznych na stężenia danego pierwiastka w powietrzu [33–35, 37, 51].

Na rysunku 2 przedstawiono siłę wzajemnych zależności stężeń wszystkich pierwiastków określoną na podstawie współczynników korelacji liniowej Pearsona (r, przy $p < 0,5$). Zakładając, że wartość większa od 0,5 oznacza wyraźną korelację liniową, wszystkie $r > 0,5$ zaokrąglono do 1 ($r < -0,5$ do -1); współczynniki korelacji $r \leq 0,5$ i $r \geq -0,5$, na rysunku 2, uwzględniono jako 0, co interpretować należy jako brak korelacji między tymi pierwiastkami. Współczynniki korelacji międzypierwiastkowych obliczono dwukrotnie – pomiędzy stężeniami pierwiastków związanych z frakcjami drobnego pyłu (cząstek o średnicach <1 μm i 1–2,5 μm) oraz pomiędzy stężeniami pierwiastków wiązanych z pyłem grubym (frakcje: 2,5–10 μm i 10–40 μm).

3. Omówienie wyników

Stężenia dobowe pierwiastków związanych z 4 frakcjami PM wahały się w szerokich granicach wartości i znacznie różniły się w poszczególnych sezonach (tabela 1). Generalnie najwyższe stężenia odnotowano dla niemetali – siarki i chloru, przy czym ich stężenia średnie były zdecydowanie niższe w sezonie letnim niż w sezonie zimowym. Zarówno S jak i Cl były skoncentrowane w najdrobniejszych cząstkach PM – średni udział procentowy masy tych pierwiastków związanych z PM_1 w ich całkowitej masie wynosił ~80% w sezonie zimowym (tabela 1).

Tabela 1. Statystyki opisowe zbiorów stężeń 19 wybranych pierwiastków ($ng \cdot m^{-3}$) związanych z PM_1, $PM_{1–2,5}$, $PM_{2,5–10}$ i $PM_{10–40}$ na stacji tła miejskiego w Zabrzu, w okresie zimowym (OZ, styczeń–kwiecień) i letnim (OL, maj–sierpień)

Table 1. Descriptive statistics about sets of concentrations ($ng \cdot m^{-3}$) of 19 selected PM_1-, $PM_{1–2.5}$-, $PM_{2.5–10}$- and $PM_{10–40}$-bound elements in Zabrze in winter (OZ, January–April) and in summer (OL, May–August)

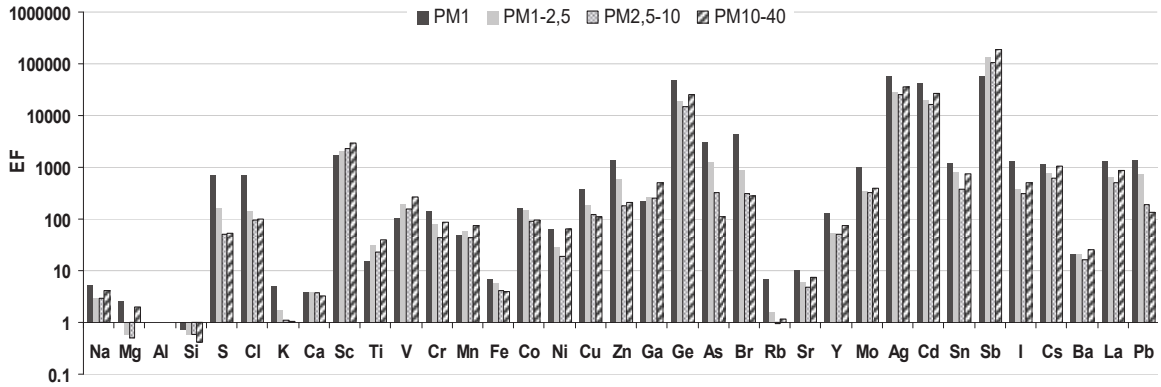
	PM_1		$PM_{1–2,5}$		$PM_{2,5–10}$		$PM_{10–40}$	
	OZ	OL	OZ	OL	OZ	OL	OZ	OL
Mg	41,2±47,6 (0,0–148,6)	38,2±33,1 (0,0–114,3)	6,3±10,7 (0,0–38,7)	7,8±9,6 (0,0–34,7)	8,6±13,4 (0,0–46,1)	7,9±12,1 (0,0–40,0)	13,5±13,9 (0,0–35,1)	24,5±9,4 (6,5–43,6)
Al	85,3±95,6 (0,0–329,1)	92,7±45,8 (39,0–211,1)	68,0±48,4 (0,0–168,4)	70,5±34,8 (30,5–165,1)	110,5±67,2 (24,4–264,9)	78,9±42,9 (23,8–212,4)	75,6±86,1 (0,0–371,9)	34,5±14,6 (17,9–79,5)
Si	338,7±550,3 (12,0–1743,6)	164,4±140,2 (0,0–418,0)	181,8±210,5 (0,0–701,0)	139,7±87,4 (28,7–342,9)	264,3±278,6 (0,0–1071,2)	164,4±110,8 (0,0–368,0)	156,8± (0,0–995,9)	25,5±35,0 (0,0–127,4)
S	1089,5±673,5 (19,0–2581,0)	498,6±147,0 (215,4–722,1)	167,0±169,2 (11,5–790,1)	107,2±66,3 (37,1–308,5)	63,2±48,8 (9,9–205,4)	55,0±27,5 (19,2–142,7)	52,8±110,0 (0,0–560,4)	19,5±8,1 (3,4–42,3)
Cl	980,8±1211,6 (40,0–4449,1)	66,6±24,4 (25,6–125,2)	88,5±80,0 (0,0–313,6)	76,1±29,1 (16,5–162,3)	69,7±68,0 (8,2–300,4)	75,8±56,0 (17,2–274,1)	59,0±124,5 (0,0–634,7)	30,5±13,7 (11,4–56,2)
K	232,5±134,9 (8,0–499,9)	96,1±55,9 (30,3–245,9)	46,9±37,4 (0,0–139,9)	39,3±18,9 (9,4–77,2)	42,4±30,0 (9,5–109,9)	36,8±15,5 (4,7–72,8)	34,5±72,1 (0,0–371,5)	9,2±5,8 (2,3–28,9)
Ca	147,7±192,2 (16,0–711,2)	115,1±58,4 (41,4–252,9)	106,0±113,4 (0,0–414,4)	102,2±44,1 (22,2–183,5)	141,2±124,0 (22,9–458,1)	134,0±67,4 (14,5–243,3)	98,3±155,6 (0,0–809,7)	38,8±22,3 (14,6–95,9)
Ti	104,5±193,7 (0,0–549,7)	5,8±3,1 (0,0–11,4)	94,8±55,3 (0,0–234,9)	74,4±31,9 (0,0–184,6)	94,2±38,7 (0,0–145,0)	83,1±41,2 (0,0–224,1)	86,4±61,0 (0,0–229,5)	89,9±32,2 (0,0–160,8)
V	11,9±22,2 (0,0–64,1)	0,7±0,8 (0,0–3,5)	10,6±5,5 (0,0–23,4)	8,2±3,0 (4,4–16,4)	10,5±3,2 (4,5–16,3)	9,2±3,9 (4,6–23,2)	9,5±3,7 (0,0–17,4)	10,3±2,7 (6,2–16,4)
Cr	6,5±6,8 (0,0–23,9)	5,0±3,8 (0,0–15,3)	2,9±3,4 (0,0–11,5)	2,0±1,9 (0,0–10,0)	2,2±2,6 (0,0–9,7)	1,5±1,1 (0,0–5,0)	2,8±3,1 (0,0–9,5)	1,4±1,9 (0,0–9,4)
Mn	48,1±72,8 (0,0–287,5)	10,1±14,4 (0,0–62,2)	30,5±19,2 (0,0–83,8)	24,8±12,6 (0,0–71,2)	29,2±14,3 (13,7–92,3)	27,1±12,4 (0,0–64,9)	28,6±18,5 (0,0–110,2)	26,1±7,5 (0,0–40,8)
Fe	297,4±369,8 (0,0–1414,2)	179,2±131,9 (0,0–421,0)	186,5±208,3 (0,0–789,2)	142,6±93,4 (0,0–328,7)	186,5±150,6 (33,7–662,4)	131,0±90,4 (10,3–323,8)	132,6±184,9 (0,0–807,0)	37,5±25,5 (7,2–109,6)
Cu	8,5±6,9 (0,0–26,1)	3,7±4,2 (0,0–19,1)	2,6±3,4 (0,0–11,7)	2,3±1,9 (0,0–7,7)	2,5±2,8 (0,0–9,7)	1,7±1,5 (0,0–6,0)	1,3±1,4 (0,0–5,7)	1,0±1,0 (0,0–3,9)
Zn	131,1±93,3 (0,0–377,2)	34,7±23,0 (3,1–82,5)	31,4±26,4 (0,0–81,4)	22,2±24,2 (0,0–96,0)	14,3±13,5 (1,4–47,8)	8,7±10,0 (0,0–32,6)	13,3±35,1 (0,0–182,2)	1,8±3,1 (0,0–11,3)
As	10,0±8,5 (0,0–30,5)	4,0±4,6 (0,0–20,0)	2,8±4,0 (0,0–19,6)	1,9±2,0 (0,0–8,3)	1,1±1,6 (0,0–7,1)	0,5±0,7 (0,0–2,7)	0,3±1,0 (0,0–4,7)	0,0±0,1 (0,0–0,3)
Mo	1,7±2,0 (0,0–6,2)	1,6±2,1 (0,0–8,1)	0,5±0,7 (0,0–2,2)	0,4±0,7 (0,0–2,5)	0,5±0,7 (0,0–2,4)	0,6±0,6 (0,0–1,7)	0,5±1,1 (0,0–5,0)	0,3±0,4 (0,0–1,1)
Cd	4,5±2,2 (0,0–10,2)	5,0±1,7 (2,8–9,4)	1,6±1,1 (0,0–4,0)	2,1±0,7 (1,0–3,1)	2,0±0,8 (0,7–3,7)	2,0±0,8 (1,0–4,4)	1,7±0,8 (0,0–4,1)	2,2±0,9 (0,7–3,7)
Sb	35,7±59,2 (0,0–188,3)	5,2±2,6 (0,0–9,2)	38,4±17,2 (0,0–80,1)	36,5±12,7 (1,1–60,3)	37,0±7,2 (25,8–48,9)	42,2±10,9 (22,2–72,8)	37,5±12,9 (0,0–81,0)	46,9±5,8 (32,6–55,0)
Pb	38,1±28,0 (1,0–102,8)	18,1±15,4 (0,0–73,5)	14,9±17,4 (0,0–76,8)	7,7±6,4 (0,0–29,3)	4,9±6,4 (0,0–30,2)	2,9±2,7 (0,0–10,5)	2,7±4,7 (0,0–20,3)	0,5±0,9 (0,0–3,5)

[a] minimum-maximum; [b] średnia arytmetyczna ± odchylenie standardowe (arithmetic mean ± standard deviation); [c] wszystkie wartości niższe od granicy wykrywalności weszły do średniej arytmetycznej jako 0 zatem za minimalne stężenia dobowe przyjęto również 0 (all values lower than limit of detection entered the average as 0s—minimum was also assumed to be 0)

W sezonie letnim udział ten był znacznie mniejszy i wynosił niewiele ponad 70% dla siarki i jedynie ~30% dla chloru. Niemniej stężenie S i Cl związanych z cząstkami grubymi $PM_{10–40}$ w sezonie letnim nadal pozostały niewielkie i wynosiły odpowiednio ~4% i ~12%.

Zarówno stężenie siarki jak i chloru zdeterminowane było w powietrzu Zabrza przez źródła antropogeniczne, co pokazały wyznaczone dla nich współczynniki wzbogacenia (rysunek 1). Wniosek ten dotyczy siarki i chloru w każdej frakcji pyłu w Zabrzu, ale wpływ źródeł antropogenicznych wyraźny jest szczególnie w przypadku PM_1.

We wszystkich frakcjach pyłu zawieszonego stosunkowo wysokie stężenia miały też Si, Al i Fe, zaliczane do pierwiastków o typowo krustalnym pochodzeniu [1, 32, 35]. Do grupy pierwiastków krustalnych zaliczane są również Mg, K, Ca i Ti, Sr, Rb, które w Zabrzu występują już w znacznie niższych stężeniach (tabela 1). Analizując współczynniki wzbogacenia można domniemywać, że stężenia wszystkich pierwiastków omawianej grupy, niezależnie z jaką frakcją pyłu są związane, w Zabrzu determinowane są przez źródła naturalne – resuspensję pyłu glebowego (rysunek 1).



Rys. 1. Wartości średnie *EF* dla pierwiastków związanych z PM_1, $PM_{1–2,5}$, $PM_{2.5–10}$ i $PM_{10–40}$ w Zabrzu w okresie styczeń–sierpień 2009
Fig. 1. Average EF for PM_1-, $PM_{1–2.5}$-, $PM_{2.5–10}$- and $PM_{10–40}$-bound elements in Zabrze in January–August 2009

Wniosek ten potwierdzają także niewielkie wahania sezonowe stężeń tych pierwiastków lub przypadki, w których stężenia tych pierwiastków w powietrzu są wyższe w sezonie letnim niż zimowym. Jednak Ti, Ca i Rb nieco wyższe stężenia, zwłaszcza związane z pyłem drob-

nym, miały w sezonie zimowym (tabela 1). Wydaje się zatem, że pierwiastki te mogły w Zabrzu pochodzić z pyłu glebowego we frakcjach pyłu grubego, natomiast na ich stężenia w PM_1 dodatkowo wpływała emisja antropogeniczna.

W przeciwieństwie do siarki i chloru, znaczna część masy pierwiastków krustalnych, a zwłaszcza Al, Si i Fe, skupiona była we frakcjach pyłu grubego (udziały procentowe masy Si, Al, Fe, Ca, Ti i Sr związanej z $PM_{2,5–10}$ i $PM_{10–40}$ w całkowitej masie wymienionych pierwiastków mieściły się w zakresach odpowiednio 20–35% i 5–35%). Dotyczy to zarówno sezonu letniego jak i zimowego (tabela 1). Z omawianej grupy pierwiastków jedynie Mg, K i Rb w sezonie zimowym nie podlegały tym zależnościom. Przeważająca część ich masy związana była z najdrobniejszymi cząstkami PM_1.

Potwierdza to wcześniejsze przypuszczenia, że resuspensja pyłu glebowego i drogowego, może stanowić poważne źródło emisji cząstek PM, zwłaszcza cząstek grubych i związanych z nimi pierwiastków. Stężenia Mg, Ti i Rb mogą być dodatkowo kształtowane przez źródła antropogeniczne. Ewentualny wpływ emisji antropogenicznej na stężenia tych pierwiastków w powietrzu Zabrza dotyczy głównie sezonu grzewczego i drobnej frakcji pyłu, z którą są pierwiastki te związane.

Stężenia średnie pozostałych metali, z których większość zaliczona jest do grupy tzw. metali toksycznych, nie przekraczały na ogół 100 $ng \cdot m^{-3}$. Wyjątkami są Mn, Zn, Ge, Sb, La – ich stężenia były znacznie wyższe w porównaniu ze stężeniami innych, śladowych pierwiastków w pyle, takich jak Co, Ni, Cr, V, Mo, Ga, As czy Cu (tabela 1).

Stężenia większości pierwiastków z tej grupy i ich udziały w poszczególnych frakcjach PM zmieniały się sezonowo. Niektóre metale, jak np. Zn i Pb maksymalne stężenia osiągały w zimie. Inne jak, np. V i Mn, miały zbliżone stężenia średnie w całym okresie badań związane z grubym pyłem, a już ich stężenia w PM_1 różniły się znacznie w omawianych sezonach.

Średnie udziały masy wspomnianych pierwiastków we frakcjach PM_1, $PM_{1–2,5}$, $PM_{2,5–10}$ i $PM_{10–40}$ różniły się pomiędzy poszczególnymi pierwiastkami, jak i pomiędzy sezonami. Uznając rozkład pomiędzy frakcje PM za własność charakterystyczną pierwiastków toksycznych można je podzielić na dwie grupy. Do grupy pierwszej zaliczyć można metale, których największa część masy była skupiona we frakcjach pyłu

drobnego (PM_1, $PM_{1–2,5}$). Należą do niej: Co (sezon zimowy), Cu, Zn, Pb oraz As. Udziały procentowe masy tych pierwiastków związanych z PM_1 w ich całkowitej masie mieściły się w granicach od ~40% (Co, Cu) aż do 70% (As, Zn), a związane z $PM_{1–2,5}$ stanowią w przybliżeniu 20–30% ich całkowitego stężenia w powietrzu. Druga grupa to metale, których znaczne udziały stwierdzono we frakcjach pyłu grubego – $PM_{2,5–10}$ i $PM_{10–40}$. Są to między innymi V, Mn, Co, Cr, Ni (sezon zimowy), Ag, Cd, czy Ba. Średnie udziały procentowe masy tych metali we frakcji pyłu grubego wynosiły około 40–55% w sezonie zimowym i około 70% w letnim.

Generalnie dla pierwiastków obu wskazanych grup udział ich masy w pyle drobnym jest większy w sezonie zimowym niż letnim. Fakt ten w połączeniu z bardzo wysokimi współczynnikami wzbogacenia dla omawianych pierwiastków (rysunek 1) sugeruje jednoznacznie antropogeniczny wpływ na ich stężenia w powietrzu. Natomiast rozkład masy pierwiastków dwóch wyróżnionych grup sugeruje, że pierwiastki pierwszej grupy są ściśle związane z procesami spalania. Potwierdzeniem są też znacząco wyższe stężenia w powietrzu Zabrza tych pierwiastków w zimie (tabela 1). Pierwiastki drugiej grupy w pewnym stopniu, zwłaszcza w zimie, również pochodzą z procesów spalania, ale część ich masy (w sezonie letnim jest to znacząca część) pochodzi z resuspensji pyłu drogowego oraz, w niewielkim stopniu z resuspensji gleby, która na terenie dużych miast często jest w znacznym stopniu zanieczyszczona.

Fakt, że duża grupa toksycznych pierwiastków występuje głównie w najdrobniejszych cząstkach pyłu zawieszonego, zwłaszcza w zimie kiedy stężenia pyłu drobnego są duże [15, 35, 37], może mieć poważne konsekwencje zdrowotne dla mieszkańców Zabrza. Warto też dodać, że średnie w okresie badań stężenia As i Cd związanych z PM_{10} to wartości prawie dwukrotnie wyższe niż ich stężenia dopuszczalne [38]. W sezonie zimowym – grzewczym stężenia tych pierwiastków w Zabrzu są jeszcze wyższe (tabela 1).

Uzyskane wysokie wartości stężeń wynikają z sygnalizowanego już we wcześniejszych pracach, specyficznego dla omawianego regionu, problemu wpływu emisji komunalnej w zimie na rozkład stężeń pyłu [12, 16, 27, 35]. Na stan jakości powietrza w punkcie badań, przez cały rok, wpływa również wiele innych źródeł emisji takich, jak transport drogowy, przemysł, respuspensja pyłu glebowego (i drogowego). Istotne znaczenie ma także napływ zanieczyszczeń z innych obszarów [12].

Wyraźnie wskazują na to współczynniki korelacji dla pierwiastków związanych z pyłem grubym i drobnym (rysunek 2).

Stężenie siarki – charakterystycznego składnika pyłu dla obszarów, gdzie wykorzystuje się węgiel do celów energetycznych (także w Aglomeracji Górnośląskiej [34, 35, 37]) – w Zabrzu skorelowane było w przypadku drobnego i grubego pyłu z Cl, K, Zn, As, Br, czy Pb, czyli pierwiastkami charakterystycznymi zarówno dla spalania paliw kopalnych jak i spalania biomasy oraz odpadów [2, 3, 46]. Wyraźne korelacje pomiędzy S, Cl, K w pyle drobnym wskazują na udział energetyki opartej o spalanie węgla w kształtowaniu stężeń pyłu i związanych z nim pierwiastków w Zabrzu. Wpływ emisji komunalnej, czyli emisji związków ze spalania węgla, miału, ale i różnego rodzaju odpadków i śmieci w paleniskach domowych sugerują korelacje między: S, Pb, Sb, Zn, Cl i Br w pyle drobnym. Spalanie biomasy natomiast jako źródło emisji pyłu drobnego i związanych z nim pierwiastków sugeruje głównie korelacja między K i S.

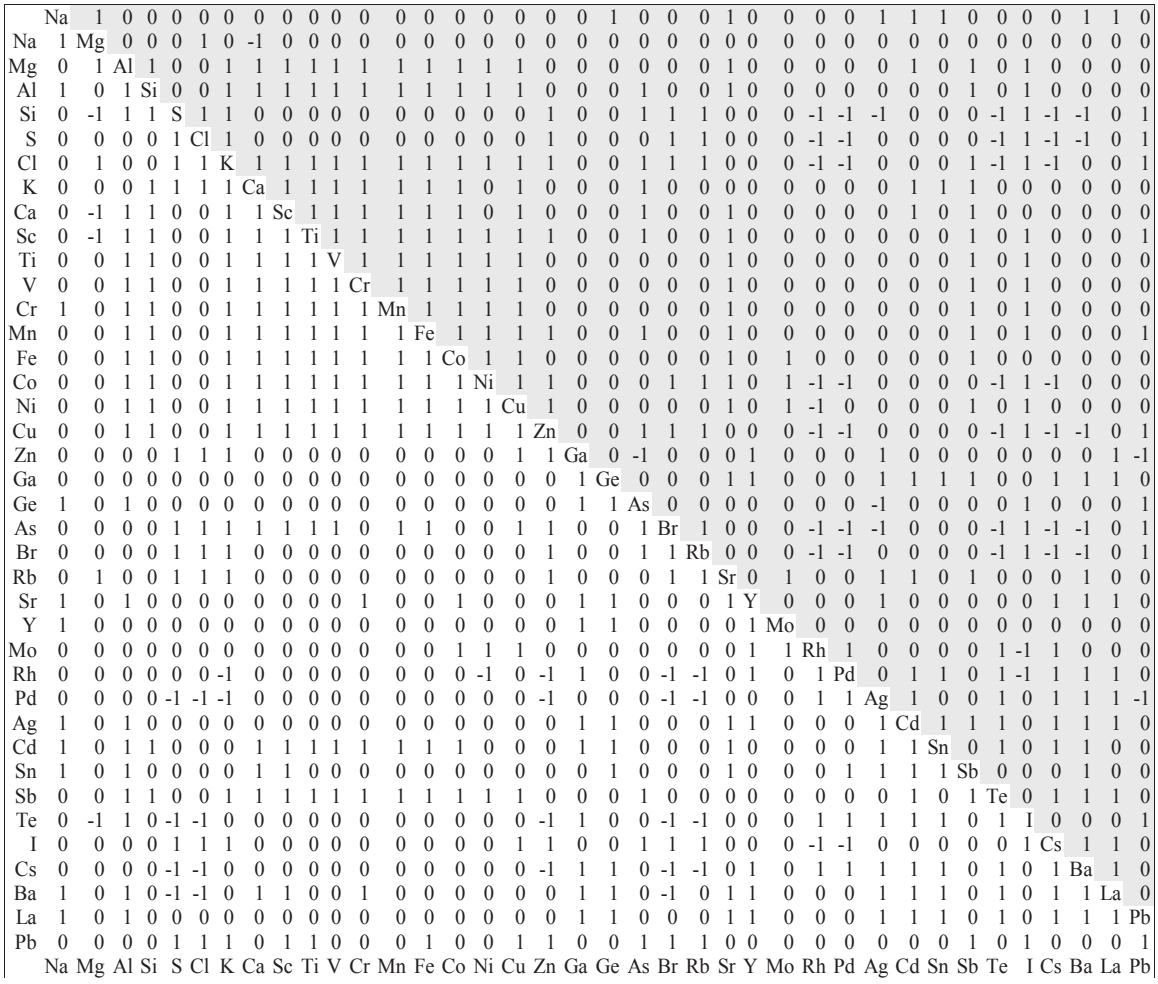
W Zabrzu, zwłaszcza w zimie, oprócz wzmożonej emisji z kominów ciepłowni i elektrowni, bardzo wyraźny jest udział sektora indywidualnych palenisk domowych w kształtowaniu stężeń pyłu, co tłumaczy istnienie wyraźnych zależności pomiędzy pierwiastkami charakterystycznymi dla procesów spalania paliw kopalnych, odpadów i biomasy również w pyle grubym. Tlenki metali i inne związki mogą być np. zaadsorbowane i transportowane w powietrzu na dużych aglomeratach niespalonej sadzy, czy też na dużych cząstkach soli lub cząstkach mineralnych (korelacje ww. pierwiastków z Na i Si w grubym pyle).

Wyraźne, wzajemne korelacje dla drobnego i grubego pyłu w pomiędzy K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sb potwierdza udział komunikacji w kształtowaniu stężeń tych pierwiastków w badanych obszarze [19, 20, 41]. Emisja spalin z silników i spalanie oraz parowanie olejów i smarów z pojazdów to prawdopodobnie „wkład" do stężeń wymienionych pierwiastków w drobnym pyle. Podkreśla to również widoczna zależność między Ag, Sn, Te oraz Pd i Rh (rysunek 2). Natomiast ruch drogowy i związane z nim ścieranie opon i okładzin hamulcowych, ale i nawierzchni dróg to źródło wskazanej grupy pierwiastków w pyle grubym. Do grupy ww. wzajemnie skorelowanych pierwiastków dołączyć można wyraźnie Al i Si.

Korelacje pomiędzy omawianymi pierwiastkami krustalnymi, zwłaszcza w części macierzy stworzonej dla grubego pyłu, potwierdzają udział gleby w kształtowaniu stężeń grubego pyłu w obszarze tła miejskiego w Zabrzu (Si, Al, Ca, Mg, K, Fe, Sr, Rb). Niemniej związek tych pierwiastków z As, Cd i Pb w pyle grubym może też świadczyć o zanieczyszczeniu tej gleby toksycznymi pierwiastkami i/lub o, wspomnianym wcześniej wpływie pyłu drogowego. Częściowo wskazywały na to także wnioski z analizy rozkładu masy tych pierwiastków pomiędzy frakcje w obu sezonach.

Stężenie wyłącznie materii krustalnej (CM, ang. crustal matter) w powietrzu można w przybliżeniu obliczyć jako sumę stężeń tlenków pierwiastków krustalnych, czyli sumę stężeń: SiO_2, Al_2O_3, MgO, CaO, K_2O, FeO, Fe_2O_3, TiO_2 oraz stężenia CO_3^{2-} (stężenie FeO i Fe_2O_3 oblicza się przyjmując dla każdego z tych związków połowę wartości stężenia Fe w powietrzu, natomiast stężenie CO_3^{2-} to suma 1,5 stężenia Ca i 2,5 stężenia Mg przy złożeniu (uproszczeniu), że CO_3^{2} w skorupie ziemskiej występuje wyłącznie jako kalcyt i magnezyt, [32]). Zgodnie z powyższym, całkowite stężenie materii glebowej w powietrzu Zabrza (CM związanej z TSP), w sezonie zimowym i letnim, może wynosić odpowiednio 6,5 oraz 4,2 $\mu g \cdot m^{-3}$. Materia glebowa związana z frakcją PM_1 przyjmuje stężenia w powietrzu na poziomie: 2,3 i 1,4 $\mu g \cdot m^{-3}$ w obu sezonach. Korzystając z danych o stężeniach pyłu w obu sezonach zamieszczonych, między innymi w [15], można oszacować, że udział materii krustalnej w pyle PM_1 to 3,5 i 5,2%, a w pyle TSP 6,8 i 9,7% odpowiednio w sezonie zimowym i letnim.

Inne korelacje międzypierwiastkowe przedstawione na rysunku 2 mogą świadczyć, np. o wpływie procesów przemysłowych na ich stężenia. Przykładowo wyraźne korelacje między: Cr, Mn, Fe i Ti w drobnym pyle sugerują hutnictwo żelaza i stali jako źródło pyłu i związanych z nim pierwiastków [31]. Ponieważ punkt pomiarowy w Zabrzu zlokalizowany jest jednak zarówno w zasięgu oddziaływania emisji z hut żelaza i stali jak również emisji z odlewni żeliwa, zakładu produkcji materiałów ceramiki budowlanej nie można wykluczyć, że korelacje ww. pierwiastków świadczą dokładnie o oddziaływaniu jednego procesu.



niezacieniowany obszar zawiera, zaokrąglone do jedności, współczynniki korelacji liniowej Pearsona ($p<0,5$) dla pierwiastków związanych z PM_1 i $PM_{1–2,5}$ (ang. unshaded region – Pearson's linear correlation coefficients ($p<0.5$) for PM_1- and $PM_{1–2.5}$-bound elements rounded to the nearest integer)

obszar zacieniowany zawiera, zaokrąglone do jedności, współczynniki korelacji liniowej Pearsona ($p<0,5$) dla pierwiastków związanych z $PM_{2,5–10}$ i $PM_{10–40}$ (ang. shaded region – Pearson's linear correlation coefficients ($p<0.5$) for $PM_{2.5–10}$- and $PM_{10–40}$-bound elements rounded to the nearest integer)

Rys. 2. Współczynniki korelacji liniowej Pearsona ($p<0,5$) dla pierwiastków związanych z PM_1 i $PM_{1–2,5}$ oraz $PM_{2,5–10}$ i $PM_{10–40}$
Fig. 2. Pearson's linear correlation coefficients ($p<0.5$) between PM_1- and $PM_{1–2.5}$-bound elements and between $PM_{2.5–10}$- and $PM_{10–40}$-bound elements

4. Podsumowanie

Najwyższe stężenia w przypadku pobranych próbek pyłu zawieszonego odnotowano dla siarki i chloru, przy czym ich stężenia były zdecydowanie niższe w sezonie letnim niż w sezonie zimowym – grzewczym. Oba pierwiastki skoncentrowane były głównie w drobnych cząst-

kach pyłu (PM_1 i $PM_{1–2,5}$). Ich udział w pyle grubym, nawet w sezonie letnim jest niewielki. Zarówno stężenie siarki jak i chloru determinowane jest w powietrzu Zabrza przez źródła antropogeniczne.

Pierwiastki, takie, jak Si, Al i Fe, Mg, K, Ca i Ti, Sr, Rb stanowiły w Zabrzu grupę pierwiastków o typowo krustalnym pochodzeniu. Niezależnie od tego z jaką frakcją pyłu były związane, wpływ źródeł antropogenicznych na ich stężenia w powietrzu Zabrza był nieznaczny. Niewielkie były też wahania sezonowe stężeń tych pierwiastków. Wnikliwa analiza masowego rozkładu w czterech frakcjach pyłu wskazała jednak, że niektóre z nich tj. K, Ca, Mg, Rb, Sr, mogą być dodatkowo emitowane ze źródeł antropogenicznych. Dotyczy to zwłaszcza części związanej z pyłem drobnym i sezonu zimowego-grzewczego. Oszacowany udział materii glebowej w masie TSP wyniósł, odpowiednio, w sezonie zimowym i letnim około 6,8 i 9,7%. W masie PM_1 materia glebowa stanowiła udział dwa razy mniejszy.

Oznaczone stężenia pozostałych metali nie przekraczały na ogół 100 $ng \cdot m^{-3}$ (za wyjątkiem Mn, Zn, Ge, Sb, La) i były wyższe w sezonie zimowym. Średnie udziały ich masy we frakcjach PM_1, $PM_{1–2,5}$, $PM_{2,5–10}$ i $PM_{10–40}$ różniły się zarówno pomiędzy poszczególnymi pierwiastkami, jak i pomiędzy sezonami. Co, Cu, Zn, Pb oraz As skupione były głównie w drobnym pyle podczas gdy V, Mn, Co, Cr, Ni, Ag, Cd, czy Ba były w większości związane z pyłem grubym w powietrzu Zabrza. Wykazano, że pierwiastki występujące w wyższych stężeniach w drobnym pyle pochodzą głównie ze źródeł antropogenicznych i są ściśle związane z procesami spalania. Pierwiastki, których wysokie stężenia notowano we frakcjach pyłu grubego również mogą częściowo mogą być emitowane ze spalania, ale zdecydowana część ich masy pochodzi z resuspensji pyłu drogowego.

Przeprowadzone analizy wskazują iż największy udział w kształtowaniu stężeń drobnego pyłu i związanych z nim pierwiastków w Zabrzu mają źródła emisji pyłu ze spalania paliw kopalnych, biomasy, odpadów i paliw płynnych w paleniskach domowych i silnikach samochodowych. Zidentyfikowano też możliwy wpływ źródeł przemysłowych. Stężenia pierwiastków w pyle grubym determinuje resuspensja pyłu glebowego i drogowego oraz, w mniejszym stopniu, emisja komunalna.

Etap identyfikacji kategorii źródeł emisji pozostaje bardzo subiektywny i wymaga znajomości dokładnego profilu emisji źródeł emitujących pył drobny i jego gazowe prekursory w badanym obszarze.

Praca była częściowo finansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego Nr N N523 564038

Literatura

1. **Arditsoglou A., Samara C.:** *Levels of total suspended particulate matter and major trace elements in Kosovo: a source identification and apportionment study*. Chemosphere 59, 669–678 (2005).
2. **Begun B.A., Hopke P.K., Zhao W.:** *Source identification of fine particles in Washington, DC, by expanded factor analysis modeling*. Environmental Science & Technology 39, 1129–1137 (2005).
3. **Chueinta W., Hopke P.K., Paatero P.:** *Investigation of sources of atmospheric aerosol urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization.* Atmospheric Environment 34, 3319–3329 (2000).
4. **Conklin D.J.:** *Beware the Air! Why Particulate Matter Matters*. Circulation Research 108, 644–647 (2011).
5. **Costa D.L., Dreher K.L.:** *Bioavailable transition metals in particulate matter mediate cardiopulmonary injury in healthy and compromised animal models*. Environmental Health Perspectives 105, 1053–1060 (1997).
6. **de Kok T.M.C.M., Driece H.A.L., Hogervorst J.G.F., Briedé J.J.:** *Toxicological Assessment of Ambient and Traffic-Related Particulate Matter: A Review of Recent Studies*. Mutation Research 613, 103–122 (2006).
7. **Dreher K.L.:** *Particulate matter physicochemistry and toxicology: in search of causality – a critical perspective*. Inhalation Toxicology 12, 45–57 (2000).
8. **Duffus J.H.:** "*Heavy metals" a meaningless term?* Pure and Applied Chemistry 74, 793–807 (2002).
9. **Englert, N.:** *Fine particles and human health – a review of epidemiological studies*. Toxicology Letters, 149, 235–242 (2004).
10. **Houthuijs, D., Breugelmans, O., Hoek, G., Vaskövi, Ė., Michálikoká, E., Pastuszka, J. S., Jirik, V., Sachelarescu, S., Lolova, D., Meliefste, K., Uzunova, E., Marinescu, K., Volf, J., de Leeuw, F., van de Wiel, H., Flecher, T., Lebret, E., Brunekreef, B.:** *PM-10 and PM-2.5 concentrations in Central and Eastern Europe: results from the CESAR study*. Atmospheric Environment 35, 2757–2771 (2001).

11. **Huszar P., Juda-Rezler K., Halenka T., Chervenkov H., Syrakov D., Krueger B. C., Zanis P., Melas D., Katragkou E., Reizer M., Trapp W., Belda M.:** *Effects of climate change on ozone and particulate matter over Central and Eastern Europe.* Climate Research, 50, 51–68 (2011).
12. **Juda-Rezler K., Reizer M., Oudinet J.-P.:** *Determination and analysis of PM_{10} source apportionment during episodes of air pollution in Central Eastern European urban areas: The case of wintertime 2006.* Atmospheric Environment 45, 6557–6566 (2011).
13. **Kappos A. D.:** *Health Risks of Urban Airborne Particles* [w]: Environmental Science and Engineering 5, 527–551 (2011).
14. **Klejnowski K., Kozielska B., Krasa A., Rogula-Kozłowska W.:** *Polycyclic aromatic hydrocarbons in PM1, PM2.5, PM10 and TSP in the Upper Silesian Agglomeration, Poland.* Archives of Environmental Protection 36, 65–72 (2010).
15. **Klejnowski K., Krasa A., Rogula-Kozłowska W.:** *Seasonal variability of concentrations of total suspended particles (TSP) as well as PM10, PM2.5 and PM1 modes in Zabrze, Poland.* Archives of Environmental Protection 33, 15–29 (2007).
16. **Klejnowski K., Pastuszka J.S., Rogula-Kozłowska W., Talik E., Krasa A.:** *Mass size distribution and chemical composition of the surface layer of summer and winter airborne particles in Zabrze, Poland.* Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 88, 255–259 (2012).
17. **Klejnowski K., Rogula-Kozłowska W., Krasa A.:** *Structure of atmospheric aerosol in Upper Silesia (Poland) – contribution of PM2.5 to PM10 in Zabrze, Katowice and Częstochowa in 2005–2007*. Archives of Environmental Protection 35, 3–13 (2009).
18. **Kong S., Yaqin Ji, Bing Lu, Zhipeng Bai, Li Chen, Bin Han, Zhiyong Li:** *Chemical compositions and sources of atmospheric PM_{10} in heating, non-heating and sand periods at a coal-based city in northeastern China*. Journal of Environmental Monitoring 14, 852–865 (2012).
19. **Lammel G., Rohrl A., Schreiber H.:** *Atmospheric lead and bromine in Germany. Post-abatement levels, variabilities and trends*. Environmental Science and Pollution Research 9, 397–404 (2002).
20. **Laugh G.C., Schauer J.J., Park J.S., Shafer M.M., Deminter J.T., Weinstein J.P.:** *Emissions of metals associated with motor vehicle roadways.* Environmental Science & Technology 39, 826–836 (2005).
21. **Lestari P., Oskouie A.K., Noll K.E.:** *Size distribution and dry deposition of particulate mass, sulfate and nitrate in an urban area.* Atmospheric Environment 37, 2507–2516 (2003).

22. **Molina M.J., Molina L.T.:** *Megacities and Atmospheric Pollution.* Journal of the Air & Waste Management Association 54, 644–680 (2004).
23. **Na K., Cocker III D.R.:** *Characterization and source identification of trace elements in $PM_{2.5}$ from Mira Loma, Southern California*. Atmospheric Research 93, 793–800 (2009).
24. **Ostro B., Feng W.Y., Broadwin R., Green S., Lipsett M.:** *The effects of components of fine particulate air pollution on mortality in California: results from CALFINE*. Environmental Health Perspectives 115, 13–19 (2007).
25. Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej *Dyrektywa 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystszego powietrza dla Europy* (źródło: http://eur-lex.europa.eu/).
26. **Parmar R.S., Satsangi G.S., Kumari M., Lakhani A.:** *Study of size distribution of atmospheric aerosol at Agra.* Atmospheric Environment 35, 693–702 (2001).
27. **Pastuszka J.S., Rogula-Kozłowska W., Zajusz-Zubek E.:** *Characterization of PM_{10} and $PM_{2,5}$ and associated heavy metals at the crossroads and urban background site in Zabrze, Upper Silesia, Poland, during the smog episodes*. Environmental Monitoring & Assessment 168, 613–627 (2010).
28. **Pawłowski L.:** *Jak metale ciężkie wpływają na rozwój zrównoważony*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 51–64 (2011).
29. **Pope III C.A., Burnett R.T., Thun M.J., Cale E.E., Krewski D., Ito K., Thurston G.D.:** *Lung cancer, cardiopulmonary mortality and long-term exposure to fine particulate air pollution.* Journal of American Medical Association 287, 1132–1141 (2002).
30. **Pope C.A., Dockery D.W.:** *Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect.* Journal of the Air & Waste Management Association 56, 709–74 (2006).
31. **Querol X., Viana M., Alastuey A. et al, Amato F., Moreno T., Castillo S., Pey J., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A., Artíñano B., Salvador P., García Dos Santos S., Fernández-Patier R., Moreno-Grau S., Negral L., Minguillón M.C., Monfort E., Gil J.I., Inza A., Ortega L.A., Santamaría J.M., Zabalza J.:** *Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain*. Atmospheric Environment 41, 7219–7231 (2007).
32. **Querol X., Alastuey A., Rodriguez S., Plana F., Ruiz C.R., Cots N., Massague G. & Puig O.:** *PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain*. Atmospheric Environment 35: 6407–6419 (2001).

33. **Rogula-Kozłowska W., Błaszczak B., Klejnowski K.:** *Concentrations of PM2.5, PM2.5–10 and PM-related elements at two heights in an urban background area in Zabrze (Poland).* Archives of Environmental Protection 37, 31–47 (2011).
34. **Rogula-Kozłowska W., Błaszczak B., Szopa S., Klejnowski K., Sówka I., Zwoździak A., Jabłońska M., Mathews B.:** *PM2.5 in the central part of Upper Silesia, Poland: concentrations, elemental composition, and mobility of components.* Environmental Monitoring and Assessment 185, 581–601 (2013).
35. **Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Rogula-Kopiec P., Mathews B., Szopa S.:** *A study on the seasonal mass closure of ambient fine and coarse dusts in Zabrze, Poland*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 88, 722–729 (2012).
36. **Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Szopa S.:** *Concentrations of 42 elements in atmospheric fine particles in Zabrze, Poland*. Environment Protection Engineering 34, 5–15 (2008).
37. **Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K.:** *Submicrometer Aerosol in Rural and Urban Backgrounds in Southern Poland: Primary and Secondary Components of PM1.* Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 90, 103–109 (2013).
38. **Rozporządzenie Ministra Środowiska** z dnia 26 stycznia 2010 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. z dnia 3 lutego 2010 r.)
39. **Saldarriaga-Noreña H., Hernández-Mena L., Murillo-Tovar M., López-López A., Ramírez-Muñíz M.:** *Elemental Contribution to the Mass of PM2.5 in Guadalajara City, Mexico.* Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 86, 490–494 (2011).
40. **Sówka I., Łągiewka A., Zwoździak A., Skrętowicz M., Nych A., Zwoździak J.:** *Zastosowanie GIS do analizy przestrzennej stężeń pyłu PM2.5 oraz PM10 na terenie województwa dolnośląskiego*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1667–1678 (2011).
41. **Sternbeck J, Sjodin A., Andreasson K.:** *Metal emission from road traffic and the influence of resuspension – results from two tunnel studies.* Atmospheric Environment 36, 4735–4744 (2002).
42. **Swaine D.J.:** *Why trace elements are important*. Fuel Processing Technology 65–66, 21–33 (2000).
43. **Tiwari S., Chate D.M., Pragya P., Kaushar Ali, Deewan Singh Bisht:** *Variations in Mass of the PM10, PM2.5 and PM1 during the Monsoon and the Winter at New Delhi*. Aerosol and Air Quality Research 12, 20–29 (2012).

44. **Tiwary A., Colls J.:** *Air Pollution. Measurement, modeling and mitigation Third edition.* Taylor&Francis Group. London and New York. 2010.
45. **Tsai J.-H., Chang K.-L., Lin J.-J., Lin Y.-H., Chiang H.-L.:** *Mass-size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium in a particulate matter nonattainment region in southern Taiwan.* Journal of the Air & Waste Management Association 55, 502–509 (2005).
46. **Vallius M, Janssen N.A.H., Heinrich J., Hoek G., Ruuskanen J., Cyrys J., Van Grieken R., Hartog J.J., Kreyling W.G., Pekkanen J.:** *Sources and elemental composition of ambient PM2.5 in three European cities*. Science of the Total Environment 337, 147–162 (2005).
47. **Wedepohl K. H.:** *The composition of the continental crust.* Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 1217–1232 (1995).
48. **Wichmann H.-E.:** *Health effects of particles in ambient air.* International Journal of Hygiene and Environmental Health 207, 399–407 (2004).
49. **Xiu C., Zhang D., Chen J., Huang X., Chen Z., Guo H., Pan J.:** *Characterization of major water-soluble inorganic ions in size-fractionated particulate matters in Shanghai campus ambient air.* Atmospheric Environment 38, 227–236 (2004).
50. **Zhang W., Lei T., Lin Z.Q., Zhang H.S., Yang D.F., Xi Z.G., Chen J.H., Wang W.:** *Pulmonary toxicity study in rats with PM10 and PM2.5: differential responses related to scale and composition.* Atmospheric Environment 45, 1034–1041 (2011).
51. **Zhang W., Sun Y., Guo J., Zhuang G., Xu D., Wang W., Wu Z.:** *Sources of aerosol as determined from elemental composition and size distributions in Beijing.* Atmospheric Research 95, 197–209 (2010).
52. **Zwoździak A., Sówka I., Skrętowicz M., Worobiec A., Nych A., Zwoździak J., Grieken R.:** *PM10, PM2.5 and PM1.0 Indoor and Outdoor Concentrations and Chemical Composition in School Environment*. Ecological Chemistry and Engineering A 18, 933–940 (2011).

Mass Size Distribution of PM-bound Elements at an Urban Background Site: Results of an Eight-month Study in Zabrze

Abstract

The analysis of elemental composition of ambient dust can help not only evaluate the environmental and health effects due to the air pollution but also identify emission sources. However, the whole number of projects and studies on concentrations and elemental composition of ambient (especially fine) dust hardly concern these issues in Eastern Europe. Neither is the chemical (and elemental) composition of the submicron ambient dust in Poland well recognized. There is also a shortage of data from long-term and parallel studies of the elemental composition of separate dust fractions. In the heavily polluted areas, the elemental composition of atmospheric aerosol and the dependence of elemental composition of particles on their size can appear essential for analyzing the toxicity of dust and its environmental effects.

This study presents the results of determination and comparison of the elemental composition of four fractions of ambient dust in Zabrze (Poland), an urban area typical of the exposure of the Upper-Silesian Agglomeration population to the polluted air. The samples of the four dust fractions (fine: ≤1 μm – PM_1, 1–2.5 μm – $PM_{1–2.5}$, coarse: 2.5–10 μm – $PM_{2.5–10}$ and 10–40 μm – $PM_{10–40}$) were collected during eight months (January–August 2009) with the use of a DEKATI-PM10 cascade impactor. All the dust samples (204 samples) were analyzed using a PANalytical Epsilon 5 spectrometer (EDXRF – energy dispersive X-Ray fluorescence spectroscopy).

The minimum, maximum and average concentrations, for winter (January–April, heating season) and summer (May–August, non-heating season), of 38 elements from each of the four examined dust fractions were calculated. The influence of anthropogenic sources on the ambient concentrations of elements from each dust fraction was determined by analyzing the enrichment factors (EF). The strength of linear relationships (Pearson's linear correlation coefficients) between each pair of elements was determined separately for fine and coarse dust.

The highest ambient concentrations were assumed by two nonmetals – sulfur and chlorine; their concentrations were significantly lower in summer than in winter. Both sulfur and chlorine were mainly bound onto the finest particles. Their share in the coarse dust, even in summer, was small. They came from anthropogenic sources.

Ambient, typical crustal, Si, Al, Fe, Mg, K, Ca, Ti, Sr, Rb in Zabrze came from natural sources regardless of the fraction they were bound to. Small seasonal variations in ambient concentrations of these elements or some of the concentrations higher in summer than in winter confirmed the fact.

A significant portion of the mass of the crustal elements, especially of Al, Si and Fe, was concentrated in the coarse fractions. However, the mass distribution among the dust fractions indicates some of them (K, Ca, Mg, Rb, Sr) as coming partly from anthropogenic sources. It particularly concerns their part bound to fine dust in winter. The mass contribution of crustal matter to ambient dust was about 6.8 in winter and 9.7% in summer; the contribution to PM_1 was half of it.

Almost all remaining 27 elements (except for Mn, Zn, Ge, Sb, La) had the ambient concentrations not greater than 100 $ng \cdot m^{-3}$, usually higher in winter. The average mass shares of each of these 27 elements in PM_1, $PM_{1–2.5}$, $PM_{2.5–10}$ and $PM_{10–40}$ were different and depended on the season of a year. Co, Cu, Zn, Pb and As were cumulated mostly in fine dust, while V, Mn, Co, Cr, Ni, Ag, Cd and Ba in coarse dust. The former, in fine dust, were assumed to be rather of anthropogenic origin and closely associated with combustion. The later originated partly from combustion (especially in winter) but their greater part was secondary and came from road dust.

The largest contributors to the mass of the elements in fine dust in Zabrze are domestic furnaces and car engines, i.e. combustion of fossil fuels, biomass, and waste. The possible effect of industrial sources was also identified. The elemental composition of coarse dust is due to re-suspension of soil and road dust, and to a lesser extent, to municipal emission.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1041–1052

Określenie wieku kozy (*Cobitis taenia*) i kozy złotawej (*Sabanejewia aurata*) z wykorzystaniem niektórych struktur twardych

Magdalena Lampart-Kałużniacka
Politechnika Koszalińska

Dariusz Pietraszewski, Lidia Marszał
Uniwersytet Łódzki

Tomasz Heese
Politechnika Koszalińska

Mirosław Przybylski
Uniwersytet Łódzki

1. Wstęp

Wiek jest najważniejszym parametrem służącym do określania struktury i dynamiki populacji ryb oraz śledzenia ich indywidualnej historii życia [4]. Stąd wciąż prowadzone są badania poszukujące struktur, które byłyby na tyle wiarygodne aby szacowany wiek, był jak najbardziej rzetelny [5]. Jest to bardzo ważne zadanie zwłaszcza, że wyniki uzyskane drogą eksperymentów biologicznych na rybach hodowlanych, są wiarygodne tylko w tych warunkach. W odniesieniu do dzikich przedstawicieli danego gatunku mogą służą tylko jako podpowiedź obserwowanych zjawisk. Wiadomo także, że na proces tworzenia się znaków rocznych, będących efektem odkładnia się różnej szerokości jak i różnego rodzaju polimorficznej odmiany węglanu wapnia, mają wpływ czynniki zarówno genetyczne, fizjologiczne czy środowiskowe [7–9]. Stąd znalezienie struktur dających podobne wyniki jest szczególnie cenne, zwłaszcza w przypadku gatunków ważnych (eksploatowanych, rzadkich, chronionych).

Najbardziej rzetelne wyniki dotyczące wieku ryb otrzymujemy po analizie otolitów [6, 21]. Podobne rezultaty uzyskujemy badając elementy kostne tj. promienie twarde płetw, kręgi, czy pokrywy wieczek skrzelowych [3, 10, 16, 24, 33]. Najmniej wiarygodna jest łuska [20]. Jednak to właśnie ona jest najstarszym, najłatwiejszym i najczęściej wykorzystywanym elementem do tego celu [15, 28]. Pozostałe struktury wymagają nie tylko odpowiedniego wypreparowania ale także skomplikowanej procedury w przygotowaniu preparatów mikroskopowych, sprzętu oraz doświadczenia w wyznaczaniu znaków rocznych na uzyskanych obrazach [25].

Celem pracy jest porównanie przydatności otolitów, promieni płetw do szacowania wieku u pokrewnych i rzadkich gatunków ryb tj. kozy (*Cobitis taenia*) oraz kozy złotawej (*Sabanejewia aurata*).

2. Materiał i metodyka

Materiał zebrano w maju 2010 roku przy pomocy agregatu plecakowego IUP – 12. Elektropołowy wykonano w rzece Pilica, lewostronnym dopływie Wisły, na dwóch stanowiskach: Mysiakowiec (N 51°34’27.7” E 020°20’09.3”) i Spała (N 51°32’16.4” E 020°07’57.1”). Schwytano 16 osobników kozy i 13 osobników kozy złotawej. Pozyskane osobniki zostały uśpione przy pomocy anestetyku MS-222, a następnie przetransportowane w chłodni terenowej. W warunkach laboratoryjnych zostały zmierzone (*Longitudo totalis* - *Lt*) z dokładnością do 1 mm i zważone (0,01g).

W trakcie sekcji zostały pobrane struktury przeznaczone do dalszej analizy. Otolity wyjęto za pomocą pęsety z mózgoczaszki po uprzednim jej przecięciu. Promienie płetwy: grzbietowej (D), ogonowej (C), odbytowej (A), brzusznej (V) i piersiowej (P) zostały wypreparowane. Pobrane struktury wraz z resztkami skóry oraz tkankami miękkimi suszono w temperaturze pokojowej. Oczyszczone elementy umieszczono w pojemnikach silikonowych w celu zatopienia ich w żywicy. Następnie przy pomocy piły wolnoobrotowej typu Izomet firmy Buehler pocięto je na skrawki. W ten sposób uzyskano preparaty mikroskopowe. Następnie wykonywano zdjęcia spod binokularu. Uzyskany obraz cyfrowy posłużył do wyznaczenia i oszacowanie liczby pierścieni jasnych (opague) i ciemnych (haline). Zgodnie z metodyką prezentowaną w pracach [12, 25, 27]

przyjęto, że każda para tych pierścieni stanowi przyrost roczny (rys. 2). Tą samą zasadę jasnych i ciemnych stref przyrostu zastosowano dla analizowanych struktur. Odczyty na poszczególnych elementach prowadzono dwukrotnie, niezależnie od siebie. Sporne odczyty zaznaczono poprzez kreskę ułamkowa i traktowano jako wynik negatywny.

3. Wyniki i dyskusja

Wskazanie struktur służących do szacowania wieku dla danego gatunku ryb jest ważną informacją, niezbędna m. in.: do oceny struktury populacji [13, 30, 32, 33], do prawidłowego zarządzaniu zasobami rybnymi [23] czy też do oceny stanu ekologicznego środowiska zgodnie z Dyrektywą Wodną Unii Europejskiej [19]. Stąd często prowadząc badania skupiamy się nad dwoma aspektami tj. przydatnością danej struktury do szacowania wieku oraz jej wiarygodnością. Niestety w bardzo wielu przypadkach okazuje się, że wykorzystując do tego celu tylko jeden element np. łuskę, otolit czy promień uzyskujemy połowiczny sukces. Niekiedy wspomniane struktury okazują się na tyle mało czytelne, że wiek określony na ich podstawie nie jest jednoznaczny. Przyczyn słabej czytelność może być wiele np. niewykształcenie lub słabe wyodrębnienie się pierścienia rocznego, błędy w czasie preparowania, czyszczenia jak i zatopienia danej struktury w żywicy syntetycznej. Stąd prawidłowe wydaje się wykorzystywanie do tego celu przynajmniej dwóch elementów, co pozwala zwiększyć szansę uzyskania poprawnych wyników.

W prezentowanej pracy wykonano analizę przekrojów mikroskopowych promieni płetw: grzbietowej, brzusznej, piersiowej, odbytowej i ogonowej oraz otolitów do oceny ich wiarygodności i przydatności do szacowania wieku dla kozy złotawej (*Sabanejewia aurata*) i kozy (*Cobitis taenia*).

Koza złotawa (*Sabanejewia aurata*) jest niewielką rybą, maksymalnie dorastającą do długości 10 cm. Tarło odbywa w pierwszym lub drugim roku życia, przy długości całkowitej 29–41 mm [1, 2, 14, 17]. W prezentowanych badaniach analizie poddano osobniki, z zakresu długości całkowitej 35–70 mm i masie od 0,25 do 1,92 g, czyli dojrzałe płciowo i zdolne do rozrodu (tab. 1) [1]. Osobniki kozy (*Cobitis taenia)* są nieco większe niż przedstawiciele wcześniej omawianego gatunku i dorastają do długości 130 mm. Do badań wykorzystano ryby z zakresu

długości 43–102 mm i masie od 0,32–5,72 g (tab. 2). Z danych literaturowych wynika, że podobnie jak koza złotawa, koza do tarła przystępuje w drugim lub trzecim roku życia [1, 17, 18]

Wynikiem przeprowadzonej analizy pierścieni rocznych badanych struktur kozy złotawej było stwierdzenie osobników w wieku od 2 do 5 lat. Osiem odczytów na 78 (tab. 1) nie było jednoznacznych, czyli 10,26% otrzymanych wyników wskazuje, że oszacowany wiek wahał się pomiędzy jednym a drugim rokiem i nie mógł zostać określony jednoznacznie. Wynik taki traktowano w prezentowanych badaniach jako negatywny. W przypadku kozy oszacowany wiek zawierał się pomiędzy 3 a 7 rokiem życia a niejednoznacznych odczytów było 13 na 96 prób, czyli odnotowano 13,54% wyników negatywnych (tab. 2). Przyczyn wywołujących trudności z wyznaczeniem ilości obrączek rocznych lub też braku znaczka rocznego może być wiele. Zakładanie się pierścieni rocznych, jak wynika z literatury jest procesem bardzo skomplikowanym i jak do tej pory całościowo niewyjaśnionym. Wpływają na niego warunki środowiskowe tj. natlenienie wód, temperatura, baza pokarmowa ale także czynniki stresogenne, czy też przemiany fizjologiczne zachodzące u ryb, które warunkują biochemiczny przebieg procesu biomineralizacji węglanów [8, 9, 11]. Nie bez znaczenia jest okres w którym pozyskujemy rybę do badań, ponieważ są różnice w terminie zakładania się znaczka rocznego dla danej struktury. Przyjmuje się, że jesienią powstaje obrączka dla łuski i otolitu [15], natomiast latem dla promieni [34].

Analizując w literaturze grupy wiekowe kozy (*Cobitis taenia)* wyznaczone poprzez analizę długości i masy ciała stwierdzamy, że oszacowany wiek w prezentowanych badaniach na podstawie analizowanych struktur jest podobny a w wielu przypadkach identyczny. I tak najmniejsze osobniki o długości całkowitej *Lt* 43–45 mm, oszacowano na podstawie otolitów jako ryby trzyletnie (2+), przy czym analizując dane na podstawie promieni płetw mamy wyniki niejednoznaczne (tab. 2). Wiek waha się pomiędzy drugim (1+) a trzecim (2+) rokiem życia, co zgodne byłoby z danymi literaturowymi, gdzie osobniki o takiej długości całkowitej przynależą do II klasy wiekowej [1, 2, 26]. Mogłoby się więc wydawać na podstawie uzyskanych wyników badań, że promienie nie są strukturami wiarygodnymi. Biorąc jednak pod uwagę pozostałe, większe ryby, stwierdzamy w wielu przypadkach, że oszacowany wiek na ich podstawie w porównaniu z wiekiem uzyskanym z otolitów jest identyczny. Więc,

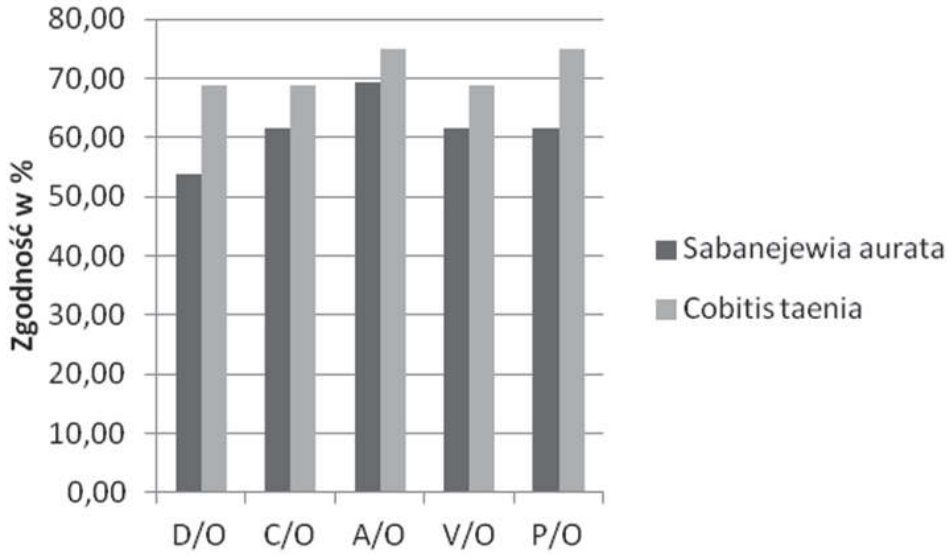
zaistniała różnica nie wynika z niewiarygodności struktury ale z braku dobrze wykształconej obrączki rocznej. Dodając do tego informację, że niniejsze ryby zostały złowione w maju, możemy sądzić, że pierścień w promieniach, zgodnie z literaturą nie wykształcił się jeszcze u nich na tyle, żeby można było uznać je za ryby trzyletnie [34]. Zaistniałe różnice mogą być również wynikiem błędów podczas wypreparowywania promieni płetw [22, 34]. Obcięcie promienia zbyt wysoko nad ciałem powoduje utratę jego jądra i pierwszego roku, co z kolei uniemożliwia prawidłowy jego odczyt, przyczyniając się do zaniżania wieku badanych ryb.

Tabela 1. Parametry morfologiczne kozy złotawej (*Sabanejewia aurata*) masa (g), długość całkowita *Lt* (mm) oraz oszacowany wiek na podstawie promieni płetw i otolitu
Table 1. Morphometric parameters of *Sabanejewia aurata*: mass (g), total length – TL (mm), and the estimated age based on the otolith and the spines

Lp.	Masa (g)	*Lt* (mm)	Oszacowany wiek na podstawie płetw grzbietowej, ogonowej odbytowej, brzusznej, piersiowej i otolitu					
			D	C	A	V	P	O
1	0,25	35	1+	1+	1+	1+	1+	1+
2	0,26	37	1+	1+	1+	1+/2+	1+	1+/2+
3	0,27	37	1+	1+	1+	1+	1+	1+/2+
4	1,92	58	4+	4+	4+	4+	4+	4+
5	1,36	61	3+/4+	4+	4+	4+	4+	4+
6	1,15	61	4+	4+	4+	4+	4+	4+
7	1,11	61	3+/4+	4+	4+	4+	4+	4+
8	1,19	61	4+	4+	4+	4+	4+	4+
9	1,31	63	4+	3+/4+	4+	3+/4+	4+	4+
10	1,33	34	4+	4+	4+	4+	4+	4+
11	1,59	37	4+	4+	4+	4+	4+	4+
12	1,65	39	3+	3+	3+	3+	3+/4+	4+
13	1,27	70	4+	4+	4+	4+	4+	4+

Wiek największych osobników kozy (*Cobitis taenia*) został oceniony na 6+ (tab. 2), (rys. 2). Odnotowano trzy takie osobniki. Ich długości całkowite *Lt* zawierały się od 96 do 102 mm. W przypadku jednego osobnika o długości całkowitej 97 mm stwierdzono wiek 5+. Mimo to należy zauważyć, że notowany w badaniach wiek jest wyższy od podawanego w literaturze, gdzie najstarsze samice określono jako ryby 4+ (*Lt* = 67–93 mm [1]. Sytuacja taka może być efektem, wykorzystania w niniejszych badaniach do

oceny wieku bardziej precyzyjnych struktur. Stąd wynika, że w naturalnych środowiskach występują starsze osobniki kozy (*Cobitis taenia)* niż do tej pory oznaczono, szczególnie jeśli w populacji notujemy ryby poliploidalne [2]. Obecność takich osobników, zgodnie z ustną informacją uzyskaną od Grabowskiej oraz Boroń, stwierdzono w populacji kozy pochodzącej z rzeki Pilica zarówno w Mysiakowcu jak i w Spale.



Rys. 1. Zgodność (w %) oceny wieku pomiędzy otolitem (O) a badanymi promieniami płetw: grzbietowa D, ogonowa C, odbytowa (A), brzuszna (V), piersiowa (P)
Fig. 1. Agreement (in %) comparison of the estimated age between the otolith (O) and analysed spines: dorsal (D), caudal (C), anal (A) ventral (V), pectoral (P)

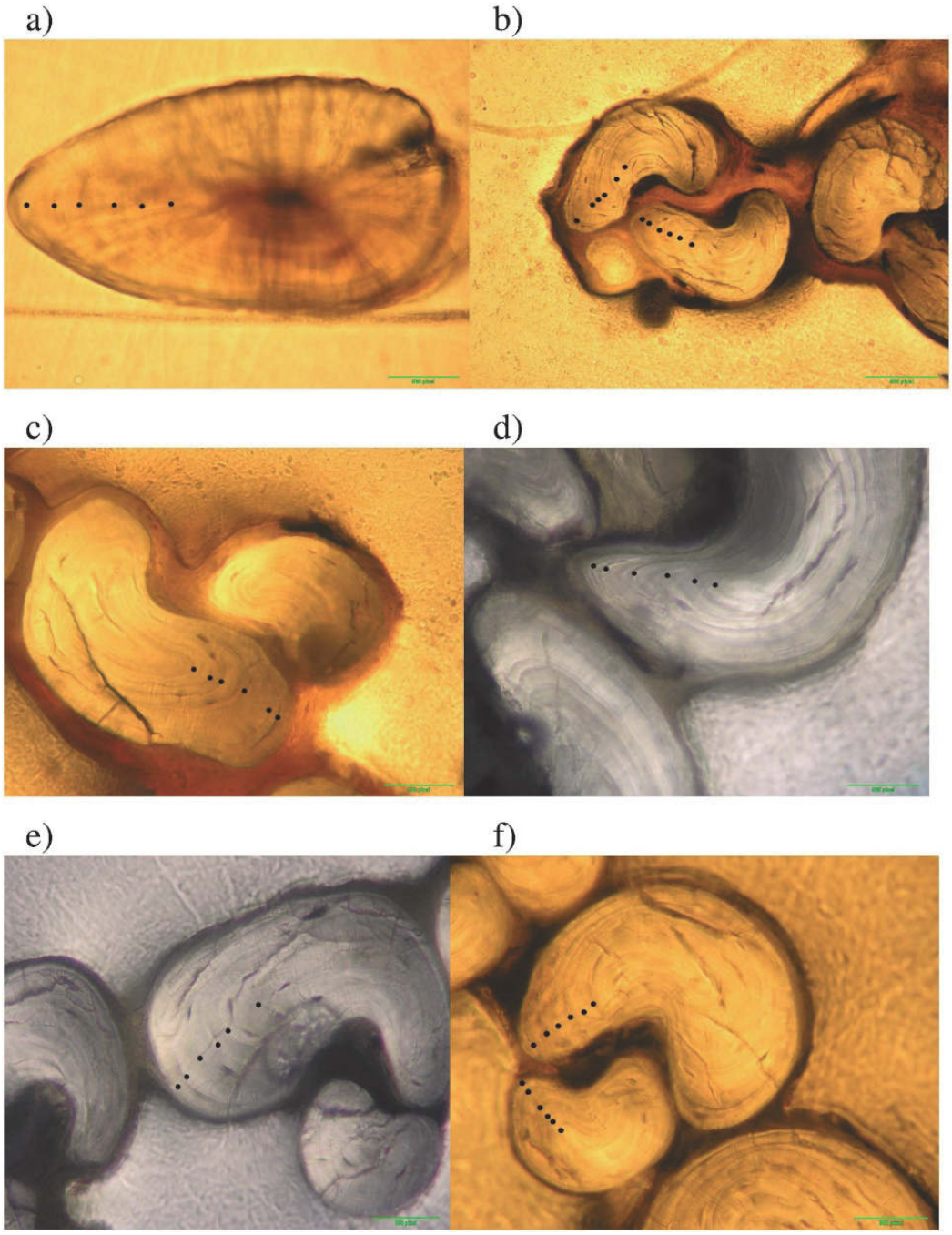
Podobne sytuacje można zauważyć analizując wiek kozy złotawej. Maksymalna długość życia podawana w literaturze [1, 14, 31] to 4 lata (3+), natomiast w prezentowanych badaniach odnotowywano osobniki pięcioletnie (4+) (tab. 1) o długości całkowitej 58–70 mm [1]. W pięciu przypadkach odczyt wiek na podstawie promieni płetw nie był jednoznaczny. Uwzględniając czas poboru próby można przypuszczać, że pierścień roczny w promieniach płetw nie wykształciła się w pełni. Różnice w ocenie wieku dotyczą również osobników mniejszych kozy złotawej tj. o długości całkowitej *Lt*=35–37 mm. Na podstawie badań przekrojów płetw ich wiek oceniono na 1+, natomiast analiza otolitów nie pozwoliła na jednoznaczne jego określenie. Obecnie stan wiedzy nie

pozwala na pełne wyjaśnienie zaistniałej sytuacji. Przypuszczalnie, brak lub słabe zaznaczanie się pierścienia w otolicie może wynikać z indywidualnego tempa biomineralizacji węglanu wapnia [7, 29, 31A].

Tabela 2. Parametry morfologiczne kozy (*Cobitis taenia*) masa (g), długość całkowita *Lt* (mm) oraz oszacowany wiek na podstawie promieni płetw i otolitu
Table 2. Morphometric parameters of *Sabanejewia aurata*: mass (g), total length – TL (mm), and the estimated age based on the otolith and the spines

Lp.	Masa (g)	*Lt* (mm)	Oszacowany wiek na podstawie płetw grzbietowej, ogonowej odbytowej, brzusznej, piersiowej i otolitu					
			D	C	A	V	P	O
1	0,32	43	1+/2+	1+/2+	1+	1+/2+	2+	2+
2	0,36	45	1+/2+	2+	2+	1+/2+	2+	2+
3	0,56	48	2+	2+	2+	2+	2+	2+
4	0,6	50	2+	2+	2+	2+	2+	2+
5	0,6	51	2+	2+	2+	2+	2+	2+
6	0,76	58	2+	2+	2+	2+	2+	2+
7	1,54	67	3+	3+	3+	3+	3+	3+
8	1,58	72	2+	2+	2+	2+	2+	3+
9	2,32	72	3+	2+/3+	3+	3+	2+/3+	3+
10	2,03	72	3+/4+	3+	3+	3+	3+	3+/4+
11	2,53	79	4+	4+	4+	3+	4+	4+
12	4,22	94	5+	5+	5+	5+	5+	5+
13	5,72	96	5+/6+	5+/6+	6+	6+	6+	6+
14	3,56	97	6+	6+	6+	6+	6+	6+
15	5,18	99	5+	5+	5+	5+	5+	5+
16	5,35	102	5+/6+	6+	5+	6+	5+/6+	6+

Porównując wyniki określenia wieku na podstawie analizowanych struktur można stwierdzić, że dla obu gatunków ryb jednoznaczne oceny uzyskano tylko z preparatów wykonanych z promienia płetwy odbytowej (A. Ponadto analizując zgodność odczytu wieku pomiędzy płetwą odbytowa a otolitem można stwierdzić, że jest ona najwyższa z pośród analizowanych struktur (dla kozy złotawej 69,23% a dla kozy 75%) (rys. 1). W przypadku pozostałych struktur u kozy złotawej liczba wątpliwych (niejednoznacznych) odczytów wynosiła jeden dla promienie płetw ogonowej C i piersiowej P) oraz dwóch dla promieni płetw grzbietowej D i brzusznej V (tab. 1). Natomiast więcej wątpliwych odczytów odnotowano dla kozy to jest: cztery dla płetwy grzbietowej D, trzy dla płetwy ogonowej C i po dwa dla płetw brzusznej V i piersiowej P (tab. 2).



Rys. 2. Szacowany wiek 6+ u kozy na podstawie; a) otolitu, b) płetwy grzbietowej D, c) płetwy ogonowej C, d) płetwy odbytowej A, e) płetwy brzusznej V i f) płetwy piersiowej P

Fig. 2. Age 6+ reading based on: a) the otolith, the dorsal spine (D), the caudal fin (C), the anal fin (A), the ventral fin (V), the pectoral fin (P) of the *Cobitis taenia*

Strukturą najbardziej odpowiednią tj. wykazującą najmniejszą liczbę wątpliwych odczytów oraz najmniejszy procent odstępstw od oceny wieku na podstawie otolitów jest płetwa odbytowa (A).

Planując badania nad strukturą wiekową populacji ze względu na małą liczebność kozy i kozy złotawej, należy uwzględnić okres poboru ryb tak, aby był on zgodny z okresem zakładani się obrączki rocznej.

Badania współfinansowane z grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr N N304 365338.

Literatura

1. **Boroń A., Kotusz J., Przybylski M.:** *Koza, koza złotawa, piskorz, śliz*. Wydawnictwo Instytutu Rybactwa Śródlądowego w Olsztynie, 5–107 (2002).
2. **Boroń A., Jeleń I., Juchno D., Przybylski M., Borzuchowska E.:** *Age and growth of the karyologically identified spined loach Cobitis taenia (Teleostei, Cobitidae) from a diploid population*. Folia Zool. 57 (1–2), 155–161 (2008).
3. **Braaten P.J., Doeringsfeld M.R., Guy C.S.:** *Comparison of age and growth estimates for river carpsuckers using scales and dorsal fin ray sections*. North American Journal of Fisheries Management. 19, 786–792 (1999).
4. **Campana S.E.:** *How reliable are growth back-calculation based on otoliths?* Can. J. Fish. Aquatic Sci. 47, 2219–2227 (1992).
5. **Campana S.E.:** *Accuracy, precision and quality control in age determination, including a review of the use and abuse of age validation methods*. Journal of Fish Biology. 59, 197–242 (2001).
6. **Campana S.E.:** *Otolith science entering the 21st century*. Marine and Freshwater Research. 56, 485–495 (2005).
7. **Casselman J.M.:** *Growth and relative size of calcified structures of fish*. Transactions of the American Fisheries Society. 119, 673–688 (1990).
8. **Checkley Jr. D.M., Dickson A.G., Takahashi M., Radich A.J., Esienkolb N., Asch R.:** *Elevated CO_2 enhances otolith growth in young fish*. Science vol. 324. 1683 (2009).
9. **Clarke L.M., Friedland K.D.:** *Influence of growth and temperature on strontium deposition in the otoliths of Atlantic salmon*. Journal of Fish Biology. 65, 744–759 (2004).
10. **Ferreira L.C.G., Beamish R.J., Youson J.H.:** *Macroscopic structure of the fin-rays and their annuli in pectoral and pelvic fins of Chinook salmon, Oncorhynchus tshawytscha*. Journal of Morphology. 239, 297–320 (1999).

11. **Fukuda N., Kuroki M., Schinoda A., Yamada Y., Okamura A., Aoyama J., Tsukamoto K.:** *Influence of water temperature and feeding regime on otolith growth in Anguilla japonica Glass eels and elvers: does otolith cease at low temperatures?* Journal of Fish Biology. 74, 1915–1933 (2009).
12. **Gabriel J., Lombarte A., Morales-Nin B.:** *Variability of the sulcus acusticus in the sagittal otolith of the genus Merluccius (Merlucciidae)*. Special Issue: 2nd International Symposium On Fish Otolith Research &Application, Bergen, Norway, 20–25 June 1998. In: Fisheries Research. 46, 1(3), 5–13 (2000).
13. **Halden N.M., Mejia S.R., Babaluk J.A., Reist J.D., Kristofferson A.H., Campbell J.L., Teesdale W.J.:** *Oscillatory zine distribution in Arctic char (Salvelinus alpines) otoliths: the results of biology or environment*. Fisheries Research 46, 289–298 (2000).
14. **Harka Á., Györe K., Lengyel P.:** *Growth of the golden spined loach, Sabanejewia aurata (Filippi, 1865) in River Tisza (Eastern Hungary)*. TISCIA 33, 45–49 (2002).
15. **Heese T.:** *Optymalizacja metody określania tempa wzrostu ryb za pomocą odczytów wstecznych.* Monografia Wydziału Inżynierii Lądowej i Sanitarnej. Nr 42, 155 (1992).
16. **Hubert W.A., Baxter G.T., Harrington M.:** *Comparison of age determination based on scales, otoliths, and fin rays for cutthroat trout from Yellowstone Lake*. Northwest Science 61, 32–36 (1987).
17. **Juchno D., Boroń A.:** *Comparative histology of the testes of the spined loach Cobitis taenia L. and natural allotetraploids of Cobitis (Pisces, Cobitidae)*. Hydrobiologia. 573, 45–53 (2006).
18. **Kostrzewa J., Przybylski M., Marszał L., Valladolid M.:** *Growth and reproductive biology of Loaches Cobitis sp. In Lake Lucień, Poland*. Folia biologica 51, 179–182 (2003).
19. **Lampart-Kałużniacka M., Wojcieszonek A., Pikuła K.:** *Ocena stanu ekologicznego wód rzeki Regi na odcinku w obszarze miasta Gryfice*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 14, 428–437 (2012).
20. **Mann H.K., Steinmetz B.:** *On the accuracy of age-determination using scales from rudd, Scavdinius evythvophthalmus (L.), of known age*. Journal of Fish Biology. 26, 621–628 (1985).
21. **Melvin G.D., Campana S.E.:** *High resolution bomb Datong for testing the accuracy of age interpretations for a short-lived pelagic fish the Atlantic herring*. Environ. Biol. Fish. 89, 297–311 (2010).
22. **Mills K.H., Chalanchuk S.M.:** *The fin-ray method of aging lake whitefish*. Ann. Zool. Frnnici 41, 215–223 (2004).

23. **Newman S.J., Dunk I.J.:** *Growth, Age Validation, Mortality, and other Population Characteristics of the Red Emperor Snapper, Lutjanus sebae (Cuvier, 1828), off the Kimberley Coast of North-Western Australia*. Estuarine, Coastal and Shelf Science Volume 55, Issue 1, 67–80 (2002).
24. **Quist M.C., Jackson Z.J., Bower M.R., Hubert W.A.:** *Precision of Hard Structures Used to Estimate Age of Riverine*. North American Journal of Fisheries Management 27, 643–649 (2007).
25. **Panfili J., de Pontual H., Troadec H., Wright P.J.:** *Manual of fish sclerochronology*. Ifemer, XLC Le Relecq Kerhuon, France. 463 (2002).
26. **Robotham P.W.J.:** *Age, growth and reproduction of a population of spined loach, Cobitis taenia (L.)*. Hydrobiologia 85, 129–136 (1981).
27. **Secor D.H., Dean J.M., Laban E.H.:** *Manual for otolith and removal and preparation for microstructural examination*. Electric Power Research Institute and the Belle W. Baruch Institute for Marine Biology and Coastal Research. No.1, 85 (1991).
28. **Sikstrom C.B.:** *Otolith, pectoral fin ray, and scale age-determinations for Arctic grayling*. The Progressive Fish-Culturist. 45, 220–223 (1983).
29. **Sollner Ch., Burghammer M., Busch-Nentwich E., Berger J., Schwarz H., Riekel Ch., NicolsonT.:** *Control of Crystal Size and Lattice Formation by Starmaker in Otolith Biomineralization*. Sciense Vol. 302, 282–286 (2003).
30. **Tarkan A.S., Copp G.H., Zięba G., Godard M.J. & Cucherousset J.:** *Growth and reproduction of threatened native crucian carp Carassius carassius in small ponds of Epping Forest, south-east England*. Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems. 19, 797–805 (2009).
31. **Tohse H., Saruwatari K., Kogure T., Nagasawa H., Takagi Y.:** *Control of Polymorphism and Morphology of Calcium Carbonate Crystals by a Matrix Protein Aggregate in Fish Otoliths*. Crystal Growth & Design, 9, 4897–4901 (2009).
32. **Williamson C.J., Macdonald J.S.:** *The Use of Three Ageing Techniques to Estimate the Growth Rates for Rainbow Trout (Oncorhynchus mykiss) and Bull Trout (Salvelinus confluentus) from Selected Locations near Takla Lake*. B. C. Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences. 2490, 20 (1997).
33. **Zanella D., Mrakovčić M., Mustafić P., Ćaleta M., Buj I., Marčić Z., Zrnčić S., Razlog-Grlica J.:** *Age and growth of Sabanejewia balcanica in the Rijeka River, central Croatia*. Folia Zool. 57(1–2), 162–167 (2008).
34. **Zymonas N.D., McMahon T.E.:** *Comparison of pelvic fin rays, scales and otoliths for estimating age and growth of bull trout, Salvelinus confluentus*. Fisheries Management and Ecology, 16, 155–164 (2009).

Age Validation of Spined Loach (*Cobitis taenia*) and Golden Loach (*Sabanejewia aurata*) Using Some Calcinated Structures

Abstract

Age is one of the most important life history variables of fish used to estimate growth rate, mortality rate and production. Age determining is usually carried out by analyzing any of several calcified structures, such as scales, otoliths (more frequently) or fin rays (rather seldom). Scales are easy to collect and this is the reason why this structure has been widely used, but for several reasons annuli may be ambiguous to discern on scales, especially in the loaches. The material was collected in May 2010 in the Pilica River. A total of 29 fish individuals, including 16 spined loach and 13 golden loach, were examined. The range of total length (TL) of the fishes in the sample studied was 43–102 mm in the former and 35 do 70 mm in the latter species, respectively. The precision of ageing using the cross-sections of dorsal, caudal, anal, pectoral and ventral fins rays were compared with age determination on the basis of otoliths.

The analysis of the annuli of the investigated structures revealed that individuals aged 2 to 5 years (golden loach) and aged 3 to 7 years (spined loach) occurred in the material (Table 1 and 2, respectively). The obtained results indicate that in natural water bodies older individuals than formerly presumed may occur. Microscopic slides of the cross sections of otoliths and fins are most reliable for ageing such structures. The anal fin (A) it the most reliable structure for ageing, i.e. the age obtained from the fin is least divergent from the age obtained from the otolith.

While planning the investigations of the age structure of populations it is necessary to establish the periods of sampling in a way that will be most congruent with the period of annuli formation.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1053–1069

Analiza wieloletnich badań zawartości rtęci w gruntach z bezpośredniego otoczenia południowej obwodnicy Krakowa

Beata Klojzy-Karczmarczyk
Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków

1. Wstęp

Intensywna eksploatacja dróg szybkiego ruchu może prowadzić do powolnego zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego w bezpośrednim otoczeniu jezdni, co w konsekwencji stanowi potencjalne zagrożenie dla jakości zbiorników wód podziemnych. Możliwość negatywnego oddziaływania pojawia się przede wszystkim w zasięgu odcinków dróg, gdzie ich eksploatacja prowadzona jest bez odpowiedniego zabezpieczenia, głównie poprzez nieodpowiednie odwodnienie. Potencjalne zanieczyszczenie wokół intensywnie uczęszczanych tras samochodowych może być związane z emisją spalin, stosowaniem środków do utrzymania jezdni, ścieraniem się nawierzchni dróg oraz zużywaniem części samochodowych (w tym opon) oraz różnego rodzaju sytuacjami awaryjnymi (wyciekami substancji zanieczyszczających z pojazdów lub z nieszczelnych zbiorników).

Skala i zakres możliwego, negatywnego oddziaływania tras samochodowych na środowisko gruntowo-wodne jest przedmiotem szeregu publikacji. Opisywane badania wykazują, że wraz z intensywną eksploatacją wzrasta poziom zanieczyszczenia poszczególnymi metalami a jego skala uzależniona jest od rodzaju gruntu i zmniejsza się wraz z oddalaniem się od jezdni [m.in. 2, 4–7, 16, 20]. Niewystarczające jest jednak rozpoznanie zawartości rtęci w przypowierzchniowych warstwach gruntu

w bezpośrednim otoczeniu intensywnie eksploatowanych tras szybkiego ruchu. Wyniki obserwacji wzrostu obecności rtęci w takich gruntach oraz możliwość jej kumulacji, również w sytuacjach awaryjnych, opisywane są w literaturze polskiej i zagranicznej [m.in. 1, 17, 18, 20] oraz wcześniejszych doniesieniach z udziałem autora [3, 9, 11, 12].

Zanieczyszczenie rtęcią gruntów w bezpośrednim otoczeniu tras samochodowych może wynikać ze stwierdzonej obecności rtęci w ropie naftowej, choć brak jest dostępnych badań potwierdzających jej obecność w paliwach samochodowych. Wykonane analizy rtęci w próbkach ropy naftowej, pochodzących z wybranych polskich złóż wykazały obecność rtęci we wszystkich badanych obszarach. Wyniki badań potwierdziły, że rtęć występuje w ropie naftowej w zróżnicowanych ilościach. Często w próbkach pochodzących z podobnych genetycznie złóż, zawartości rtęci w ropie naftowej mogą różnić się nawet o kilka rzędów wielkości. W próbkach pochodzących z regionu karpackiego stwierdzono stężenia rtęci sięgające maksymalnie 0,1 ppm. Doniesienia literaturowe podają jednak, że zawartość rtęci w ropie naftowej może przekraczać nawet 2 ppm [10, 13, 19]. W środowisku gruntowo-wodnym obserwowane jest zjawisko współwystępowania rtęci oraz substancji ropopochodnych [9].

Praca przedstawia i analizuje wyniki badań zawartości rtęci w przypowierzchniowej warstwie gruntów (gleb) pobieranych z bezpośredniego otoczenia intensywnie uczęszczanej południowej obwodnicy Krakowa. Pomierzone wartości mogą być zarówno wynikiem oddziaływania intensywnego ruchu samochodowego jak też innych czynników antropogenicznych, wynikających z oddziaływania aglomeracji krakowskiej lub też z naturalnej niejednorodności gruntów. Autostradowa obwodnica Krakowa w zasięgu Balice – Wieliczka jest przykładem oddziaływania czynnego odcinka drogi eksploatowanej od wielu lat. Intensywny ruch samochodowy może oddziaływać w sposób negatywny na grunty a w konsekwencji na wody podziemne, głównie zlokalizowane w utworach czwartorzędowych o charakterze porowym oraz w tym przypadku na wody miocenu. Odcinek obwodnicy zlokalizowany jest w zasięgu GZWP nr 450 (dolina rzeki Wisły).

Celem badań, prowadzonych na poszczególnych odcinkach południowej obwodnicy w latach 2003–2012, jest wykazanie możliwości zanieczyszczenia gruntów związkami rtęci w wyniku oddziaływania intensywnego ruchu samochodowego. Obserwacje prowadzone przez tak

długi okres czasu są istotnym wkładem w kształtowanie wniosków w zakresie rozpoznania możliwości kumulacji związków rtęci w przypowierzchniowych warstwach gruntu lub też możliwości jej przemieszczania przez strefę aeracji.

2. Materiał i przyjęta metodyka badań

Do badań całkowitej zawartości rtęci wytypowano kilkanaście punktów wokół istniejącej i intensywnie eksploatowanej południowej obwodnicy Krakowa będącej częścią autostrady A-4, zlokalizowanych w obrębie w odcinków [8] (rys. 1):

- Lotnisko Balice –Swoszowice (odcinek autostrady od Węzeł Balice do ul. Kąpielowa, Kraków, intensywnie eksploatowany od lat 90-tych ubiegłego stulecia),
- Swoszowice– Węzeł Wielicka (odcinek autostrady od ul. Kąpielowa, Kraków do Węzeł Wielicka oddany do eksploatacji z końcem 2002 roku),
- Węzeł Wielicka – w kierunku Szarowa (odcinek najkrócej eksploatowany, odcinek autostrady Węzeł Wielicka – Węzeł Szarów oddany do eksploatacji z końcem 2009 roku).

Próbki do badań pobierano w punktach od A1 do A14, w bezpośrednim sąsiedztwie jezdni, tuż za rowem odwadniającym. Odległość miejsc poboru próbek od granic jezdni nie przekraczała 10 metrów (od 5 do 10 metrów w zależności od możliwości technicznych poboru prób). Dane literaturowe podają, że obserwowane jest zanieczyszczenie gruntów metalami ciężkimi w takiej odległości. Grunty (gleby) położone w odległości kilkudziesięciu metrów charakteryzują się zdecydowanie niższą zawartością metali ciężkich i można je uznać za odpowiadające wartościom naturalnego występowania [2, 4, 5, 7, 17, 18]. Dodatkowo w roku 2012 pobrano dwie próbki gruntu w odległości około 200–300 metrów od szlaków komunikacyjnych na peryferiach miasta Krakowa – punkty O1 oraz O2 – w celu ustalenia naturalnej zawartości rtęci w gruntach pobieranych z określonych głębokości na analizowanym obszarze. Lokalizację opróbowania przedstawiono na rysunku 1.

Próbki do badań pobierano w punktach dobrze wyeksponowanych na oddziaływanie ruchu samochodowego (A6, A2, A7, A3, A8, A4, A5,

A10, A13) oraz w miejscach o ograniczonym oddziaływaniu – punkty wyniesione ponad jezdnię lub oddzielone ekranami akustycznymi (A1, A9, A10, A11, A12, A14). Zestawienie wyników badań uzyskanych w takich punktach pozwala na analizę porównawczą zachodzących zmian lub ich brak.

Rys. 1. Lokalizacja miejsc poboru gruntów z bezpośredniego otoczenia autostradowej, południowej obwodnicy Krakowa [*na podkładzie Samochodowej Mapy Polski 2008, Emapa*]
Fig. 1. Location of sampling points in the immediate vicinity of the motorway, the southern Krakow ring road [*source maps Samochodowa Mapa Polski 2008, Emapa*]

Próbki gruntów pobierano po uprzednim zdjęciu pokrywy roślinnej z dwóch głębokości: w latach 2003–2012 z głębokości 0,4–0,6 [m ppt], natomiast w latach 2009–2012 z głębokości 0,8–1,0 [m ppt]. Próbki pobierano, jako materiał uśredniony z określonej głębokości za pomocą zestawu do wiercenia ręcznego i poboru prób firmy Ejkelkamp. Dla wszystkich pobranych prób gruntu przeprowadzono oznaczenia zawarto-

ści rtęci całkowitej [mg/kg s.m.]. Głębokość poboru prób przypowierzchniowych odpowiada założeniom przyjmowanym do podobnych analiz w cytowanej wcześniej literaturze.

Do oznaczania całkowitej zawartości rtęci w próbkach gruntu wykorzystano metodę będącą modyfikacją klasycznej metody AAS, umożliwiającą pomiar progowych (rzędu nanogramów) ilości rtęci w próbkach stałych i ciekłych różnego pochodzenia. Metoda gwarantuje minimalne straty rtęci w procesie analizy. Do przeprowadzenia badań wykorzystano dedykowany spektrometr absorpcji atomowej AMA 254 firmy Altec. Wyniki badań zawartości rtęci całkowitej w poszczególnych próbkach są wielkością uśrednioną z dwóch równolegle prowadzonych pomiarów.

3. Wyniki badań

Przeprowadzone opróbowanie gruntów w otoczeniu autostradowej obwodnicy Krakowa (rys. 1), a następnie badanie w warunkach laboratoryjnych wykazało zróżnicowany rozkład zawartości rtęci całkowitej w gruntach, przy czym po obydwu stronach jezdni zawartość rtęci kształtuje się generalnie na zbliżonym poziomie. Zestawienie zawartości rtęci w próbkach gruntów pobranych na różnych głębokościach przedstawiono w tabeli 1 oraz na rysunkach 6 i 7. Przeprowadzona analiza granulometryczna materiału przeznaczonego do badań wykazała, że grunty te można określić generalnie, jako piaski grube oraz piaski średnie. Próbki te charakteryzują się zmienną ilością frakcji pylasto-ilastej oraz zróżnicowaną zawartością pozostałych frakcji.

Wyniki przeprowadzonych badań pokazują najwyższe zawartości rtęci w próbkach gruntów pobranych na odcinku Balice-Swoszowice, czyli na odcinku najdłużej eksploatowanym – od około 20 lat. Uśrednione zawartości rtęci całkowitej z lat obserwacji 2003–2012, w próbkach gruntów pobranych z głębokości 0,4–0,6 m kształtują się na poziomie od 0,027 mg/kg w punkcie A1 do 0,043 mg/kg w punkcie A7. W próbkach gruntów pobranych z warstwy głębszej zawartości te kształtują się analogicznie, na uśrednionym poziomie (z lat 2009–2012) od 0,029 mg/kg w punkcie A1 do 0,058 mg/kg w punkcie A7. W pozostałych punktach odcinka Balice – Swoszowice uśrednione zawartości z lat obserwacji kształtują się w granicach 0,033 – 0,039 mg/kg na głębokości 0,4–0,6 m oraz 0,033 – 0,035 mg/kg na głębokości 0,8–1,0 m. Należy tu zauważyć,

że najniższe wartości stwierdzono w punkcie A1, a najwyższe w punkcie A7. Punkt A1 zlokalizowany jest na wzniesieniu, około 5 metrów ponad powierzchnię jezdni, zatem możliwy jest brak oddziaływania ruchu samochodowego w tym obszarze. Punkt A7 natomiast położony jest na wysokości jezdni i jest potencjalnie narażony na oddziaływanie intensywnego ruchu samochodowego. Dodatkowo został on usytuowany u podnóża wysokiej skarpy, stąd istnieje możliwość spływu wód opadowych i dodatkowe zasilanie gruntów, również w zanieczyszczenia w wyniku eksploatacji zlokalizowanej tam drogi lokalnej. Pozostałe punkty dla odcinka A6, A2, A3 oraz A8 zlokalizowane zostały w analogicznych warunkach. Generalnie charakteryzują się zbliżonym udziałem frakcyjnym gruntu i są dobrze wyeksponowane na oddziaływanie ruchu samochodowego.

Na odcinku Swoszowice–Węzeł Wielicka, eksploatowanym od około 10 lat, zawartości rtęci w próbkach gruntów kształtują się na uśrednionym z wielolecia poziomie od 0,030 do 0,032 mg/kg na głębokości 0,4–0,6 m oraz na poziomie od 0,026 do 0,039 mg/kg na głębokości 0,8–1,0 m. Najwyższe wartości zaobserwowano w punkcie A9. Jest to punkt wyniesiony kilka metrów ponad jezdnię, stąd wątpliwe jest oddziaływanie południowej obwodnicy Krakowa. Punkt ten został jednak zlokalizowany bezpośrednio u podnóża innej drogi położonej powyżej o średnim natężeniu ruchu i w związku z tym może być obserwowane oddziaływanie z tego źródła. Pozostałe punkty A4, A5 oraz A10 zlokalizowane zostały w zbliżonych warunkach i są dobrze wyeksponowane na oddziaływanie ruchu samochodowego obwodnicy Krakowa.

Odcinek Węzeł Wielicka w kierunku Szarowa jest eksploatowany zaledwie od 3 lat. Rtęć w gruntach przypowierzchniowych na tym odcinku jest monitorowana w obrębie 4 punktów od roku 2010. Wcześniej pobierano próbki w dwóch punktach (A11 i A12), jako kontrolne w okresie przed podjęciem eksploatacji. Na tym odcinku, uśrednione z ostatnich lat zawartości rtęci w próbkach gruntów z poszczególnych punktów kształtują się na poziomie od 0,017 do 0,034 mg/kg na głębokości 0,4–0,6 m oraz od 0,024 do 0,030 mg/kg na głębokości 0,8–1,0 m. Generalnie odcinek obwodnicy od Węzła Wielicka ograniczony jest ekranami akustycznymi tuż za rowem odwadniającym. Punkty poboru należą, zatem do grupy odizolowanych od bezpośredniego oddziaływania ruchu samochodowego. Jedynie punkt A13 nie jest ograniczony ekranem, zatem jedynie on może stanowić element w analizie skutków oddziaływania intensywnego ruchu na odcinku najkrócej uczęszczanym.

Tabela 1. Wyniki badań zawartości rtęci całkowitej w poszczególnych próbkach pobranych w latach 2003–2012 w miejscach oddziaływania intensywnego ruchu samochodowego
Table 1. Research results on total mercury content in individual samples collected between 2003–2012 in heavy traffic impact

piasek gruby – piasek średni								
Południowa obwodnica Krakowa:	Punkt	lata badań						
		2003	**2006**	**2008**	**2009**	**2010**	**2011**	**2012**
		głębokość opróbowania **[m ppt]**:						
		0,4–0,6	0,4–0,6	0,4–0,6	0,4–0,6	0,4–0,6	0,4–0,6	0,4–0,6
		0,8–1,0	0,8–1,0	0,8–1,0	0,8–1,0	0,8–1,0	0,8–1,0	0,8–1,0
		Zawartość całkowita **Hg** [mg/kg s.m.]:						
Odcinek Balice-Swoszowice	**A6**	0,0172	0,0220	0,0171	0,0260	0,0435	0,0573	0,0511
		–	–	–	0,0201	0,0503	0,0348	0,0345
	A2	0,0312	0,0402	0,0294	0,0406	0,0603	0,0362	0,0372
		–	–	–	0,0280	0,0422	0,0215	0,0411
	A7	0,0321	0,0604	0,0455	0,0676	0,0395	0,0127	0,0419
		–	–	–	0,0398	0,0706	0,0672	0,0541
	A3	0,0249	0,0427	0,0507	0,0472	0,0179	0,0250	0,0306
		–	–	–	0,0402	0,0248	0,0374	0,0388
	A8	0,0222	0,0310	0,0371	0,0361	0,0415	0,0482	0,0394
		–	–	–	0,0254	0,0374	0,0297	0,0377
Odcinek Swoszowice – Węzeł Wielicka	**A4**	0,0298	0,0289	0,0275	0,0327	0,0231	0,0302	0,0362
		–	–	–	0,0281	0,0276	0,0126	0,0474
	A5	–	0,0378	0,0197	0,0232	0,0323	0,0303	0,0410
		–	–	–	0,0198	0,0244	0,0277	0,0197
	A10	–	0,0222	0,0341	0,0299	0,0141	0,0371	0,0411
		–	–	–	0,0318	0,0298	0,0231	0,0377
Odcinek Węzeł Wielicka – w k. Szarowa	**A13**	–	–	–	–	0,0306	0,0360	0,0084
		–	–	–	–	0,0115	0,0282	0,0208

badania z roku 2003 publikowane w [3]
– nie oznaczano

Celowym jest przeprowadzenie analizy wyników zawartości rtęci obserwowanych dla punktów zlokalizowanych w zbliżonych warunkach. Istotna jest, zatem odrębna interpretacja wyników badań dla punktów poddanych oddziaływaniu intensywnego ruchu samochodowego oraz dla punktów z ograniczonym oddziaływaniem. Zestawienie zawartości rtęci całkowitej w poszczególnych próbkach pobranych w latach 2003-2012 w miejscach oddziaływania intensywnego ruchu samochodowego przedstawiono w tabeli 1.

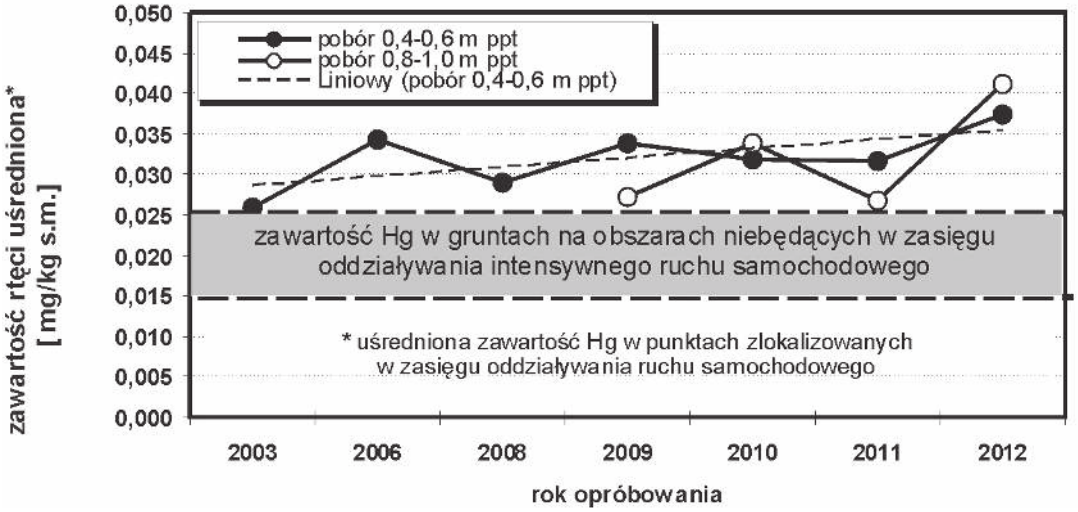
4. Dyskusja uzyskanych wyników

Punktowe znaczne podwyższenie zawartości rtęci w próbkach gruntu pobranych przy jezdni może wskazywać między innymi na zanieczyszczenie w wyniku awaryjnego wycieku produktów z pojazdów i transport zanieczyszczenia do gruntu wraz ze spływami wód opadowych. Równomierny rozkład podwyższonych zawartości rtęci może sugerować natomiast eoliczny transport zanieczyszczenia w wyniku spalania paliw samochodowych. Doniesienia literaturowe wskazują na podwyższenie zawartości rtęci w pyle w obszarze oddziaływania ruchu samochodowego, co może być przyczyną równomiernego rozkładu zanieczyszczenia rtęcią gruntów w bezpośrednim sąsiedztwie [20]. W tym miejscu należy podkreślić, że wszystkie punkty badawcze zostały zlokalizowane poza rowem odwadniającym, stąd część zanieczyszczeń, zwłaszcza związanych ze spływami wód opadowych z jezdni niewątpliwie jest ujmowana tym systemem i nie jest wprowadzana do środowiska gruntowego w otoczeniu obwodnicy.

Analiza zawartości rtęci opisywana we wcześniejszych pracach z udziałem autora sugeruje powolną kumulację związków rtęci w gruntach przypowierzchniowych z bezpośredniego otoczenia dróg szybkiego ruchu [3, 11, 12]. Analiza prowadzona była jednak, tylko na podstawie jednokrotnego opróbowania w konkretnym roku, ale dla różnych obszarów. Pomiary prowadzone w latach kolejnych, a obecnie prezentowane, pozwalają na uszczegółowienie obserwacji i kształtowanie wniosków.

Z analizy pomiarów, przeprowadzonych w latach 2003-2012 w otoczeniu południowej obwodnicy Krakowa, wyłącznie dla punktów zlokalizowanych w zbliżonych warunkach, będących w zasięgu oddziaływania intensywnego ruchu samochodowego i na głębokości 0,4–0,6 m

wynika, że uśredniona zawartość rtęci ze wszystkich punktów w roku 2003 wynosi 0,026 mg/kg, a w roku 2012 osiąga wyższą średnią na poziomie 0,037 mg/kg. Można, zatem obserwować pewną tendencję wzrostową zawartości rtęci w próbkach gruntów pobranych na głębokości 0,4–0,6 m na przestrzeni 10 lat. Wzrost ten jest jednak niewielki i nie wykazuje charakterystycznej liniowości. Wyniki oznaczeń rtęci w próbkach gruntu pobranych z głębszej warstwy nie pozwalają na taką obserwację. Tendencję kształtowania się zawartości rtęci w przypowierzchniowych warstwach gruntu, z uwzględnieniem jedynie punktów badawczych, będących w zasięgu oddziaływania ruchu samochodowego przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Zawartość rtęci w przypowierzchniowych próbkach gruntów w poszczególnych latach, uśredniona ze wszystkich punktów zlokalizowanych w zasięgu oddziaływania ruchu samochodowego
Fig. 2. Mercury content in the subsurface soil samples over individual years averaged for all points in heavy traffic impact

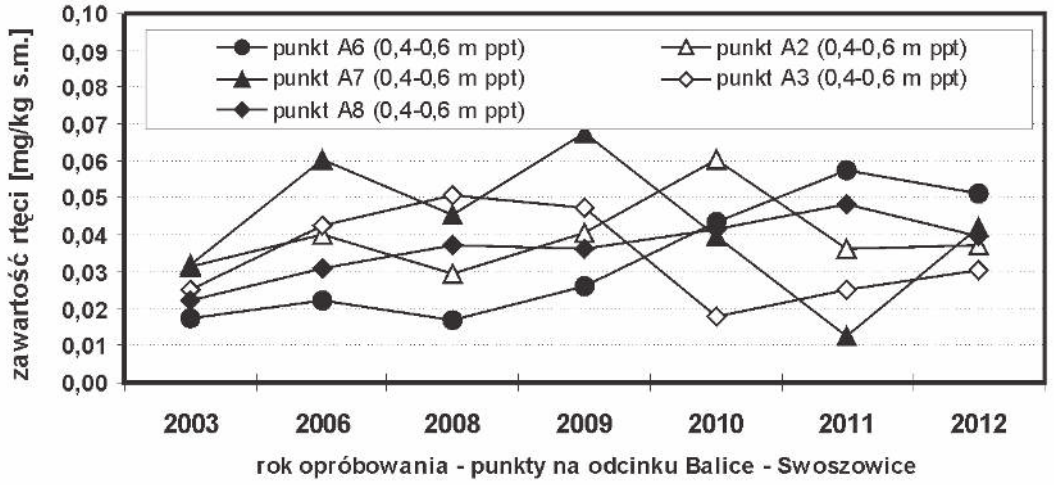
Dodatkowe pobrane dwie próbki gruntu w punktach O1 oraz O2 zlokalizowane zostały na peryferiach miasta Krakowa, w odległości około 200–300 metrów od szlaków komunikacyjnych. Generalnie szerokość strefy, na którą docierają zanieczyszczenia komunikacyjne ogranicza się do około 150 m po obu stronach jezdni [2, 17, 18]. Można zatem przyjąć, że miejsca te są wyłączone z możliwości oddziaływania ciągu komunikacyjnego, a zawartość rtęci odpowiada naturalnej jej zawartości w gruntach pobieranych z określonych głębokości na analizowanym obszarze.

Pomierzone w tych miejscach zawartości rtęci całkowitej w próbkach gruntu na głębokości 0,4–0,6 m kształtują się na poziomie 0,018–0,025 mg/kg a na głębokości 0,8–1,0 m na poziomie 0,012–0,013 mg/kg. Takie zawartości są również charakterystyczne dla odcinka ograniczonego ekranami akustycznymi, czyli przy założonym braku oddziaływania intensywnego ruchu samochodowego (rys. 2). *Atlas zanieczyszczeń gleb miejskich w Polsce* [15] pokazuje, że w gruntach powierzchniowych peryferyjnych dzielnic Krakowa zawartość rtęci jest niższa niż 0,05 mg/kg.

Interpretacja uzyskanych wyników badań jest zdecydowanie niejednoznaczna i trudnym zagadnieniem jest określenie wyraźnych zmian zawartości rtęci na przestrzeni analizowanych lat. Wartości obserwowane mogą być zarówno wynikiem oddziaływania intensywnego ruchu samochodowego jak też innych czynników antropogenicznych. Istotnym zagadnieniem jest przeprowadzenie analizy porównawczej pomiędzy pomiarami dla gruntów pobranych w punktach poddanych oddziaływaniu ruchu samochodowego oraz dla gruntów pobranych z miejsc o oddziaływaniu ograniczonym.

Na rysunkach 3, 4 oraz 5 przedstawiono wyniki zawartości rtęci w przypowierzchniowej warstwie gruntu (na głębokości 0,4–0,6 m) obserwowane w latach 2003–2012. Przeprowadzona analiza w obrębie punktów znajdujących się w zasięgu oddziaływania ruchu samochodowego wskazuje na zjawisko bardzo powolnej kumulacji rtęci w przypowierzchniowych warstwach. Szczególnie widoczne jest to na odcinku Balice-Swoszowice, który znajduje się pod wpływem intensywnego ruchu samochodowego od około 20 lat (rys. 3). Uśredniona zawartość rtęci z wszystkich punktów w roku 2003 wynosi 0,025 mg/kg, a w roku 2012 wartość ta osiąga wielkość 0,041 mg/kg. Najwyższe punktowe zawartości rtęci w gruntach zostały pomierzone w roku 2006 oraz 2009 w punkcie A7, gdzie sięgają one 0,068 mg/kg. Należy tu podkreślić, że punkt ten jest obciążony możliwością dodatkowego zasilania spływami powierzchniowymi, a tym samym możliwością zwiększonego zanieczyszczenia.

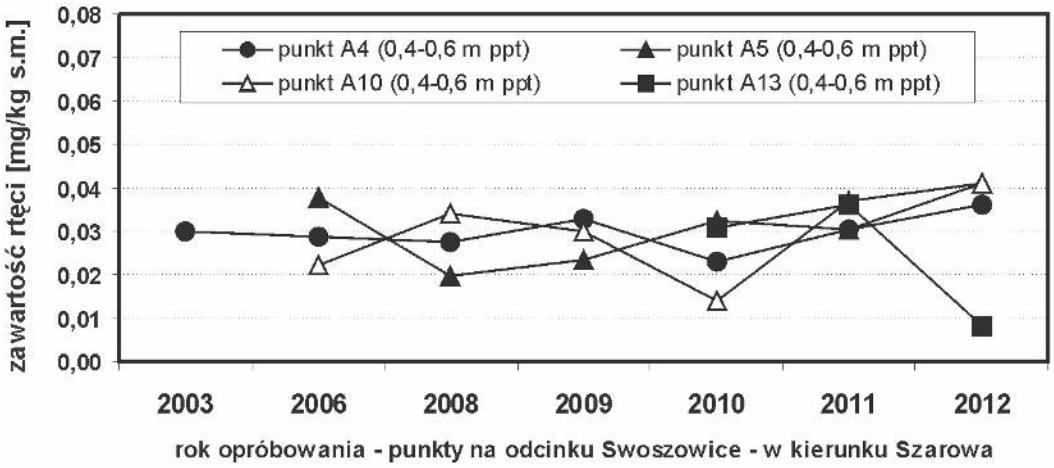
Uśrednione ze wszystkich punktów zawartości rtęci w gruntach pobranych na pozostałych odcinkach obwodnicy wykazują również słabą tendencje wzrostową od 0,026 mg/kg w roku 2003 do 0,036 mg/kg w roku 2012, co zostało zestawione na rysunku 4.



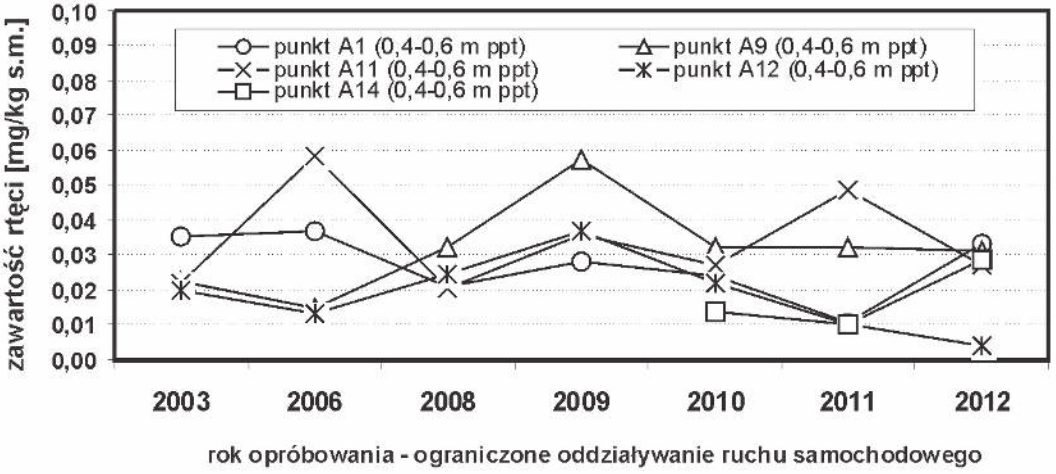
Rys. 3. Zawartość rtęci w gruntach pobranych na odcinku Balice-Swoszowice w punktach zlokalizowanych w miejscach oddziaływania ruchu samochodowego
Fig. 3. Mercury content in soils collected in the section of the road from Balice to Swoszowice in points in heavy traffic impact

Zawartość rtęci w gruntach pobranych w punktach o ograniczonej ekspozycji na zanieczyszczenie (punkty wyniesione ponad poziom jezdni lub oddzielone od jezdni ekranem akustycznym) oraz w punkcie o krótkim czasie oddziaływania nie wykazuje zmienności na przestrzeni lat. Jej zawartość jest niska i kształtuje się generalnie na poziomie 0,015–0,025 mg/kg, obserwowanym jednocześnie w obszarach niebędących w zasięgu oddziaływania ruchu samochodowego. W punktach tych nie obserwuje się żadnych zależności pomiędzy zawartością rtęci w gruntach a okresem pomiarowym (rys. 5).

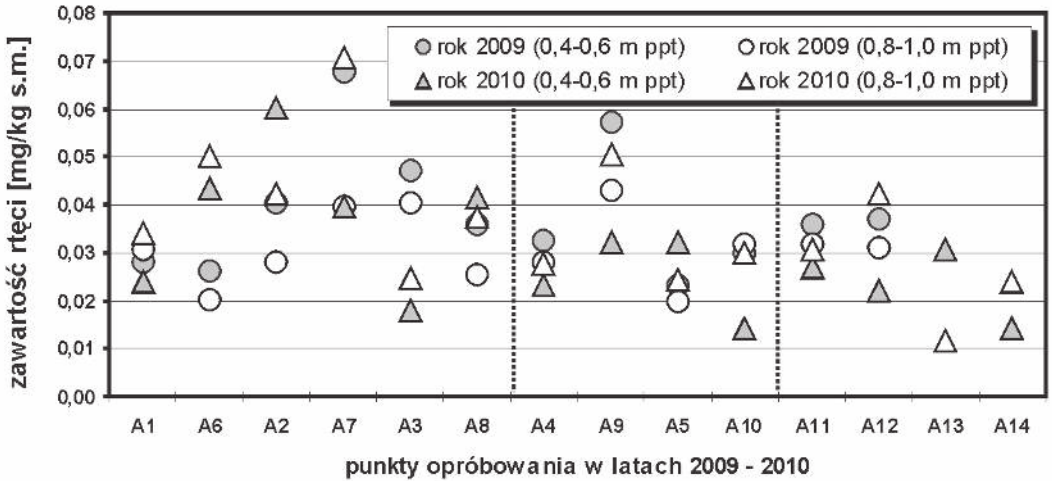
Obserwacje zawartości konkretnego składnika prowadzone przez wiele lat w tych samych punktach oraz na różnych, ale ustalonych głębokościach mogą być istotnym źródłem informacji pozwalających w konsekwencji na określenie możliwości kumulacji zanieczyszczenia w przypowierzchniowych warstwach gruntu lub też prędkości przemieszczania się zanieczyszczenia przez strefę aeracji. Badania zawartości rtęci prowadzone dla wszystkich punktów, rozszerzono w roku 2009 o pomiary zawartości tego składnika na nieco większej głębokości 0,8–1,0 m, co zestawiono w tabeli 1 oraz na rysunkach 6 oraz 7.



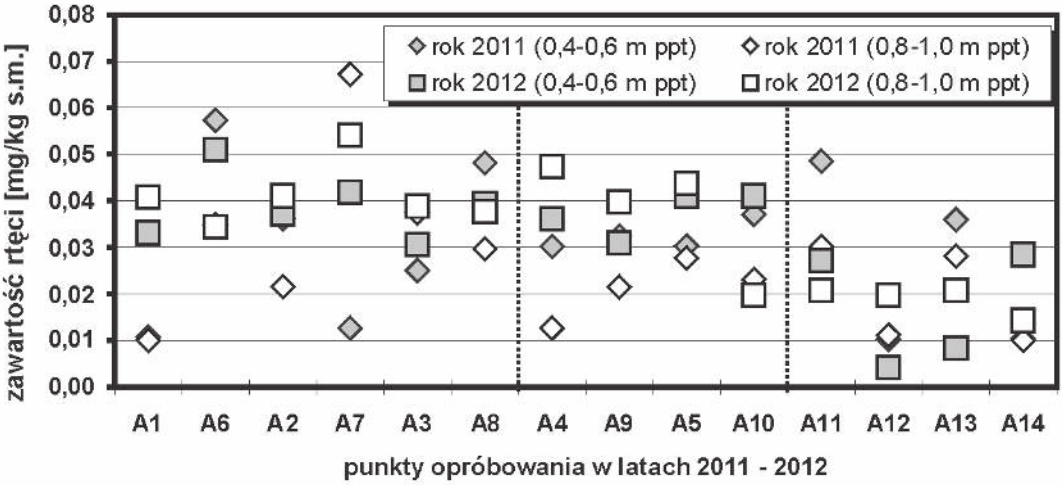
Rys. 4. Zawartość rtęci w gruntach pobranych na odcinku Swoszowice – w kierunku Szarowa w punktach zlokalizowanych w miejscach oddziaływania ruchu samochodowego
Fig. 4. Mercury content in soils collected in the section of the road from Swoszowice towards Szarów in points in heavy traffic impact



Rys. 5. Zawartość rtęci w gruntach pobranych w punktach na odcinku Balice – w kierunku Szarowa w punktach o ograniczonym oddziaływaniu ruchu samochodowego
Fig. 5. Mercury content in soils collected in the section of the road from Swoszowice towards Szarów in points with limited impact traffic



Rys. 6. Obserwacje zawartości rtęci na różnych głębokościach przypowierzchniowej warstwy gruntu w latach 2009–2010
Fig. 6. Research on mercury content at different subsurface soil depths from 2009–2010



Rys. 7. Obserwacje zawartości rtęci na różnych głębokościach przypowierzchniowej warstwy gruntu w latach 2011–2012
Fig. 7. Research on mercury content at different subsurface soil depths from 2011–2012

Badania zawartości rtęci prowadzone na głębokości 0,8–1,0 m nie wykazują żadnej charakterystycznej tendencji kształtowania zawartości tego pierwiastka w próbkach gruntów. Na odcinku najdłużej uczęszczanym uśredniona zawartość rtęci w próbkach gruntu ze wszystkich punktów mieści się na poziomie od 0,031 mg/kg w roku 2009 do 0,041 mg/kg w roku 2012. Na odcinku uczęszczanym od 10 lat uśrednione zawartości

rtęci kształtują się na poziomie od 0,031 mg/kg w roku 2009 do 0,037 mg/kg w roku 2012. Odcinek uruchomiony zaledwie 3 lata temu i w większości ograniczony ekranami akustycznymi charakteryzuje się zawartościami rtęci na poziomie obserwowanym w miejscach oddalonych od tras komunikacyjnych. Uśredniona zawartość rtęci w tych punktach kształtuje się w poszczególnych latach na poziomie od 0,031 do 0,020 mg/kg.

Wieloletnie badania gruntów w zasięgu oddziaływania południowej obwodnicy Krakowa nie pozwalają na obecnym etapie, na szacowanie prędkości przemieszczania się związków rtęci w profilu strefy aeracji. Wskazują raczej na możliwość ich powolnej kumulacji w przypowierzchniowych warstwach gruntu lub też na bardzo powolną migrację w głąb warstw. Można przypuszczać, że w analizowanych gruntach opóźnienie migracji rtęci jest znaczące [14] i w związku z tym brak charakterystycznych zmian zawartości tego pierwiastka na głębokości poboru próbek 0,8–1,0 m.

4. Wnioski

Prowadzone wieloletnie badania pozwoliły na uszczegółowienie wcześniejszych obserwacji z udziałem autora w zakresie kształtowania jakości środowiska w bezpośrednim otoczeniu intensywnie uczęszczanych tras samochodowych. Pobór prób przypowierzchniowej warstwy gruntu, prowadzony w latach 2003–2012 po obu stronach południowej obwodnicy Krakowa, a następnie badanie w warunkach laboratoryjnych wykazało zróżnicowany rozkład zawartości rtęci.

Na obecnym etapie badań, nie można jednoznacznie stwierdzić, że intensywna eksploatacja dróg o dużym natężeniu ruchu prowadzi do wzrostu zanieczyszczenia gruntów związkami rtęci. Można jednak sądzić, że istnieją wskazówki w kierunku bardzo powolnego wzrostu zawartości rtęci w takich obszarach, zwłaszcza w przypowierzchniowych warstwach gruntu. Potwierdzeniem tego spostrzeżenia jest przeprowadzona analiza porównawcza pomiędzy zawartością rtęci w próbkach pobranych w punktach dobrze wyeksponowanych na oddziaływanie ruchu samochodowego, a zawartością rtęci w próbkach pobranych w miejscach o ograniczonym oddziaływaniu.

Trudnym zagadnieniem jest wskazanie charakteru potencjalnego źródła zanieczyszczenia gruntów związkami rtęci. Obserwowany charakter kształtowania się zawartości rtęci w przypowierzchniowych war-

stwach gruntu w otoczeniu dróg może wynikać zarówno z oddziaływania źródeł punktowych (spływy zanieczyszczonych wód opadowych) jak też liniowych (emisja spalin). Należy zaznaczyć, że interpretowana tendencja kumulacji rtęci w gruntach jest mało wyraźna. Pomierzone zawartości mogą być wynikiem oddziaływania ruchu komunikacyjnego, ale mogą też wynikać z oddziaływania innych źródeł zanieczyszczeń antropogenicznych jak też mogą być efektem naturalnej zmienności zawartości rtęci w gruncie na analizowanym obszarze.

Literatura

1. **Boszke L., Kowalski A.:** *Spatial Distribution of Mercury in Bottom Sediments and Soil from Poznań, Poland*. Polish Journal of Environmental Studies. Volume 15, No 2, 211–218 (2006).
2. **Curzydło J.:** *Skażenia motoryzacyjne wzdłuż dróg i autostrad oraz sposoby przeciwdziałania ujemnym skutkom motoryzacji w środowisku.* Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych. Z. 418, 256–270 (1995).
3. **Czajka K., Klojzy-Karczmarczyk B., Mazurek J.:** *Zanieczyszczenie środowiska gruntowo-wodnego związkami rtęci wokół czynnego oraz budowanego odcinka autostrady w okolicach Krakowa.* Materiały XI Ogólnopolskie Sympozjum "Współczesne Problemy Hydrogeologii". Tom XI, cz. 2 Gdańsk, 337–340 (2003).
4. **Czubaszek R., Bartoszuk K.:** *Zawartość wybranych metali ciężkich w glebach w zależności od ich odległości od ulicy i sposobu użytkowania terenu*. Civil and Environmental Engineering – Budownictwo i Inżynieria Środowiska. Nr 2 (2011), 27–34 (2011).
5. **Deska J., Bombik A., Marciniuk-Kluska A., Rymuza K.:** *Trends in Lead and Cadmium Content in Soils Adjacent to European Highway E30*. Polish Journal of Environmental Studies. Volume 20, No. 2, 317–325 (2011).
6. **Gawroński K.:** *Zanieczyszczenie gleb metalami ciężkimi i siarką na tle struktury funkcjonalno-przestrzennej gmin województwa małopolskiego*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection), 4, Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska. 379–401 (2002).
7. **Hycnar E., Schejbal-Chwastek M.:** *Ocena oddziaływania ciągów komunikacyjnych na środowisko glebowe*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Wyd. IGSMiE PAN. Tom 22 – zeszyt specjalny 3, 397–406 (2006).
8. informacje SISKOM – Stowarzyszenie Integracji Stołecznej Komunikacji http://www.siskom.waw.pl.

9. **Klojzy–Karczmarczyk B., Mazurek J., Kucharska A.:** *Rtęć i związki BTX w środowisku gruntowo-wodnym zagrożonym zanieczyszczeniem substancjami ropopochodnymi.* Polityka Energetyczna, Wyd. IGSMiE PAN. Tom 8, zeszyt specjalny. 603–611 (2005).
10. **Klojzy-Karczmarczyk B., Mazurek J.:** *Badania rtęci w wybranych złożach ropy naftowej regionu karpackiego*. Polityka Energetyczna. Wyd. IGSMiE PAN. Tom 11, zeszyt 1, 211–217 (2008).
11. **Klojzy-Karczmarczyk B., Mazurek J.:** *Rtęć w strefie aeracji otoczenia drogi krajowej 79 na odcinku Chrzanów – Kraków*. Materiały XII Sympozjum „Współczesne Problemy Hydrogeologii". Tom XII, Toruń 337–344 (2005).
12. **Klojzy-Karczmarczyk B.:** *Ocena zagrożenia zanieczyszczeniem rtęcią wód podziemnych w wyniku oddziaływania wybranych odcinków dróg na obszarze centralnej Polski.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection), 13, cz. 2, Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska. 1766–1782 (2011).
13. **Leśniewska E., Szynkowska M. I., Paryjczak T.:** *Główne źródła rtęci w organizmach ludzi nie narażonych zawodowo*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection), 11, Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska. 403–419 (2009).
14. **Macioszczyk A., Dobrzyński D.:** *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
15. **Pasieczna A.:** *Atlas zanieczyszczeń gleb miejskich w Polsce*. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa 2003.
16. **Piekutin J.:** *Zanieczyszczenie wód produktami naftowymi*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection), 13, Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska. 1905–1914 (2011).
17. **Pivic R., Stanojkovic Sebic A., Josic D.:** *Contents of Pb, Cu and Hg in Soil and in Plant Material on Agricultural Land Surrounding the Motorway in the Section Belgrad-Presevo.* Third International Scientific Symposium "Agrosym Jahorina 2012" 423–428 (2012).
18. **Stevovic S., Surcinski Miklovilovic V., Calic-Dragosavac D.:** *Environmental study of heavy metals influence on soil and Tansy (Tanacetum vulgare L.).* African Journal of Biotechnology. Vol. 9 (16), 2392–2400 (2010).
19. **Wilhelm S.M.:** *Estimate of Mercury Emissions to the Atmosphere from Petroleum*. Environmental Science & Technology. 35 (24), 4704–4710 (2001).
20. **Xinwei Lu, Loretta Y. Li, Lijun Wang, Kai Lei, Jing Huang, Yuxiang Zhai.:** *Contamination assessment of mercury and arsenic in roadway dust from Baoji.* Atmospheric Environment, Elsevier. Volume 43, Issue 15, 2489–2496 (2009).

Analysis of Long-term Research on Mercury Content in the Soils in the Immediate Surroundings of the Southern Ring Road of Krakow

Abstract

According to literature, intensive use of roads increases the level of soil pollution with individual metals and its extent depends on the type of soil, depth of sampling, and decreases with distance from the road. Supposition of possible soil contamination with mercury in the immediate vicinity of transportation routes results from reported mercury content in crude oil and the observed phenomenon of co-occurrence of mercury and oil-derived substances in soil.

This work presents and analyses the results of research on mercury content in the surface layer of soil taken from the immediate vicinity of the southern Krakow ring road. Observations were conducted from 2003–2012 which allowed to show variability of mercury content in the soil over many years. The studies indicated varied distribution of mercury content in the soil, however, mercury content is generally at the same level on both sides of the road. Points with limited exposure to the impact of traffic, i.e. locations elevated above the road and those outside the acoustic screens were excluded from the analysis.

Taking into account only the points in heavy traffic impact, slow accumulation of mercury in the top layers of the soil at a depth of 0.4–0.6 m was observed. This was particularly evident in the section of the road from Balice to Swoszowice, which has been located in an area of intense traffic for about 20 years. Average mercury content for all points ranged from 0.025 mg/kg in 2003 to 0.041 mg/kg in 2012. Averaged mercury content in soils from all points collected from other parts of the ring road also showed an upward trend and ranged from 0.026 mg/kg in 2003 to 0.036 mg/kg in 2012. Mercury content in soils collected at points with limited exposure to pollution and at a point with short exposure indicate no fluctuation over the years. Its content is low and is generally from 0.01 to 0.02 mg/kg in the areas that are not in the vicinity of the traffic.

Studies of samples from a slightly greater depth of 0.8–1.0 m do not show any characteristic trend in mercury content in the soil. At this stage, long-term studies of soil in the vicinity of Krakow southern ring road do not allow to formulate conclusions regarding the estimation of the migration rate of mercury compounds in the aeration zone profile. They rather suggest the possibility of slow accumulation in the top layers of soil or very slow migration into the layers.

In view of the entire research, it may be said that there are hints pointing to a very slow increase in the mercury content in the areas of long-term impact of heavy traffic. Interpretation of the research results, however, is definitely ambiguous. The observed values may be due to either the impact of heavy traffic, to other industrial factors or to natural heterogeneity of soil.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1070–1085

Rozbiory wody w miejscowości Ustka

Danuta Usidus, Anna Litewka
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Nasilający się w ostatnim okresie XX wieku postęp techniczny oraz wzrost standardu życia mieszkańców, przyczynił się do zróżnicowania zapotrzebowania na wodę. Znaczna różnica zużycia wody między okresem wiosenno-letnim a jesienno-zimowym, przyczynia się do powstawania problemu związanego z zapewnieniem niezawodności działania systemów wodociągowo-kanalizacyjnych, ich eksploatacji i jest obserwowana w ośrodkach, gdzie w skali roku następują znaczne zmiany w liczbie odbiorców wody [3, 13].

Kumulacja problemów w eksploatacji i różnicy rozbiorów wody prowadzi do powstawania awarii, które wywołują zakłócenia w życiu codziennym mieszkańców, turystów, jak również produkcji przemysłowej. Nawet najlepiej wykonana inwestycja wodociągowa nie spełni oczekiwań, jeśli nie będzie właściwie eksploatowana oraz zaprojektowana w oparciu o rzeczywiste rozbiory na podstawie wieloletnich obserwacji danego rejonu.

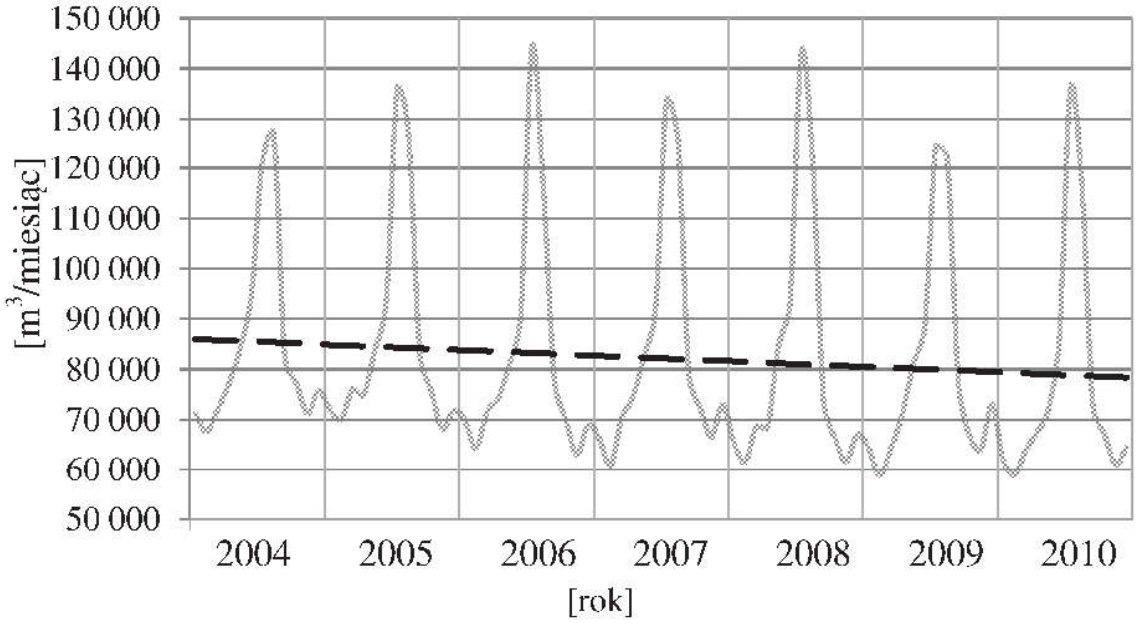
2. Wodociągi Usteckie

System wodociągowy w Ustce liczy 75 lat. Pierwszy wodociąg publiczny, o wydajności 420 m^3/d, oddano do eksploatacji w roku 1928 i był on przystosowany do obsługi pięciu tysięcy mieszkańców. Ujęcie wody oraz stacja uzdatniania powstały przy ul. Rybackiej, w ówczesnym czasie był to teren leśny. Sieć wodociągowa wybudowana została z rur żeliwnych w zakresie średnic 80 do 125 mm . W czasie wojny urządzenia wodociągowe nie ucierpiały, jedyna przerwa w dostawie wody do miasta

trwała zaledwie sześć dni (8–13 marca 1945 r.) i spowodowana była brakiem energii [2].

W okresie powojennym działalność wodociągowo-kanalizacyjna prowadzona była przez zakład wodociągów i kanalizacji w ramach wielobranżowego przedsiębiorstwa gospodarki komunalnej. Przedsiębiorstwo ulegało kilkukrotnym przekształceniom zmieniającym strukturę i obszar działania.

Od 1 lipca 1992 roku przedsiębiorstwo przekształcono w Spółkę z o. o. pod nazwą „WODOCIĄGI USTKA", której właścicielem zostało miasto. Obszar działania Spółki obejmuje teren Ustki, ponadto przedsiębiorstwo przyjmuje ścieki z przyległych miejscowości należących do Gminy Wiejskiej Ustka. Obecnie długość sieci wodociągowej wynosi około 60 km [2].



Rys. 1. Rozbiór wody w [m^3/miesiąc] na przestrzeni lat 2004–2010
Fig. 1. Water consumption [m^3/month] over the years 2004–2010

Ustka zaopatrywana jest w wodę z dziewięciu studni, których wiercenie wykonano w roku 1960, a ich łączna wydajność wynosiła wówczas, w okresie od września do czerwca 748,3 m^3/h, a w okresie, tak zwanego, sezonu 1071,3 m^3/h [2]. Sezonowy charakter miejscowości jest widoczny do dzisiaj (rys. 1). Szacuje się, że w okresie tak zwanego sezonu, tj. od 1 czerwca do 30 września, na terenie Ustki przebywa nawet

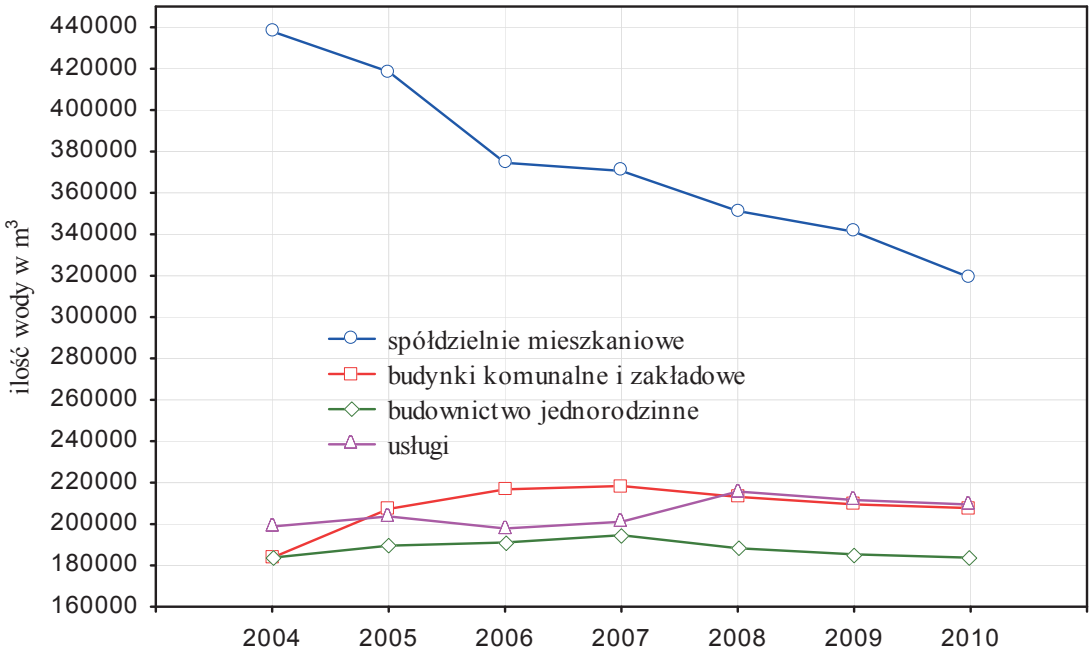
45000–50000 turystów – którzy stają się w tym czasie rzeczywistymi odbiorcami wody.

3. Charakterystyka zużycia wody w Ustce

W Ustce, woda zużywana jest na potrzeby:

- bytowo-gospodarcze przez spółdzielnie mieszkaniowe, budynki komunalne i zakładowe oraz budownictwo jednorodzinne,
- usług, w tym hotele, restauracje, pensjonaty,
- przemysłu,
- technologiczne (płukania sieci i zbiorników wodociągowych, straty wody na ujęciu, stacji uzdatniania wody),
- inne: między innymi, utrzymywanie czystości ulic, zieleni miejskiej.

Każda z istniejących na analizowanym terenie grup odbiorców, w latach 2004–2010, pobrała z sieci wodociągowej wodę w ilościach umożliwiających prawidłowe jej funkcjonowanie (rys. 2).



Rys. 2. Pobór wody w miejscowości Ustka w latach 2004–2010, w zależności od jej przeznaczenia
Fig. 2. Water consumption in Ustka in the years 2004–2010, depending on its purpose

Utrzymanie czystości ulic i polewanie zieleni stanowiło około 5,4% ilości całkowitego zużycia wody, przemysł zużywał zaledwie 0,97%, a na cele technologiczne wykorzystano około 5%. Największym konsumentem była grupa spółdzielnie mieszkaniowe, która w okresie siedmiu lat badań zużywała wodę na poziomie około 34% całkowitego rocznego zapotrzebowania wszystkich odbiorców.

Każdy wodociąg charakteryzują odpowiednie dla niego warunki pracy:

- dobowe zużycie wody,
- godzinowe zużycie wody,
- czas występowania rozbiorów ekstremalnych.

W zależności od charakteru miejscowości, szczególnie gdy jest to miasto uzdrowiskowe, zabytkowe, letniskowe lub występuje w nim przemysł kampanijny, wzmożone obciążenie rozbiorem wody może przypadać na różne godziny doby, dni tygodnia lub miesiące w roku.

Ustka jest miejscowością turystyczną i jak podobne [12, 13], wykazuje wyraźne wahania sezonowe związane ze zwiększoną liczbą odbiorców w miesiącach letnich (rys. 1).

Na podstawie analizy rozbioru wody w okresie od 2004 roku do 2010 roku, wyliczono średniodobowe zapotrzebowanie na wodę dla poszczególnych grup odbiorców (tabela 1).

Jako podstawowy przedział czasu przyjęto okres jednego roku, ponieważ [9] obejmuje on cykliczne zmiany klimatu, rytmu wypoczynku i pracy odbiorców, rytmu pracy kampanijnej, jak również dane społeczne i demograficzne, takie jak: liczba mieszkańców, liczba zakładów pracy, oddziaływanie imprez masowych, ruch ludności związany z dniami wolnymi od pracy.

Obserwowana wciąż tendencja spadku rozbioru wody, dotyczyła głównie dwóch grup odbiorców: przemysłu oraz spółdzielni mieszkaniowych (tabela 1). Analiza dynamiki zmian wykazała, że największy spadek zużycia wystąpił w przemyśle, którego wartość w roku 2010, w stosunku do roku 2004 zmalała o 55%. W grupie spółdzielni mieszkaniowych odnotowano mniejsze zużycie wody do celów bytowo-gospodarczych, w porównaniu do roku 2004, o 27%.

Ponadto, od 2007 roku dostrzegalny stał się spadek zużycia wody przez odbiorców z grupy budynki komunalne i zakładowe oraz budow-

nictwo jednorodzinne. Zmniejszające się zapotrzebowanie na wodę dla tych grup mogło być skutkiem montażu wodomierzy, który zintensyfikowano w roku 2006 (tabela 2), a wpływ takich działań na zużycie wody przytaczano w literaturze [1].

Tabela 1. Średniodobowe zapotrzebowanie na wodę [m^3/d] przez poszczególne grupy odbiorców, na przestrzeni lat 2004–2010
Table 1. Average daily demand for water by different groups of customers, in the years 2004–2010

Rok / m^3/d	Spółdzielnie mieszkaniowe	Budynki komunalne i zakładowe	Budownictwo jednorodzinne	Usługi	Przemysł	W skali roku średnio
2004	1200,02	503,31	503,48	544,71	47,88	2799,40
2005	1146,76	567,90	519,26	558,05	35,01	2826,98
2006	1026,07	593,91	523,48	541,90	32,53	2717,89
2007	1015,52	598,19	533,24	550,74	30,56	2728,25
2008	962,40	583,88	515,81	590,91	21,96	2674,97
2009	934,78	573,93	507,76	579,68	21,73	2617,89
2010	873,93	568,94	503,28	573,63	21,52	2541,31

Montaż wodomierzy o wysokiej dokładności pomiaru, których zalety i możliwości zostały już docenione [8], uszczelnienie instalacji, jak również dobór wodooszczędnej armatury, przyczyniły się do zmniejszania różnicy odczytów pomiędzy wodomierzami głównymi a domowymi (tabela 2). Rozbieżności takie są jednak wciąż powszechne i od dawna opisywane [7].

Znajomość wartości rzeczywistych zużyć wody na przestrzeni lat umożliwia prawidłowe zaplanowanie produkcji wody na okresy największego rozbioru.

Analiza średniodobowego zapotrzebowania na wodę potwierdziła, że zużycie wzrasta znacząco w miesiącach wiosenno-letnich. Niemal dwukrotne zwiększenie zapotrzebowania na wodę w okresie letnim, w stosunku do okresu posezonowego, było spowodowane głównie

zwiększającą się w tym czasie liczbą odbiorców, ale zapewne również wzrostem temperatury oraz wilgotności powietrza.

Tabela 2. Zmienność opomiarowanych odbiorców wody w Ustce, w latach 2004–2010. Różnice w sumach odczytów wodomierzy
Table 2. Variability of measured water consumers in Ustka, in the years 2004–2010. Differences in sums totals of water meters readings

Rok	Odbiorcy posiadający wodomierz [%]	Suma odczytów z wodomierzy m^3/rok		Różnica odczytów
		głównego	domowego	
2004	66	908622	805485	103137
2005	69	897016	815379	81637
2006	80	884013	782363	101650
2007	85	841940	783635	58305
2008	87	769771	752665	17106
2009	88	738732	736013	2719
2010	89	717346	710345	7001

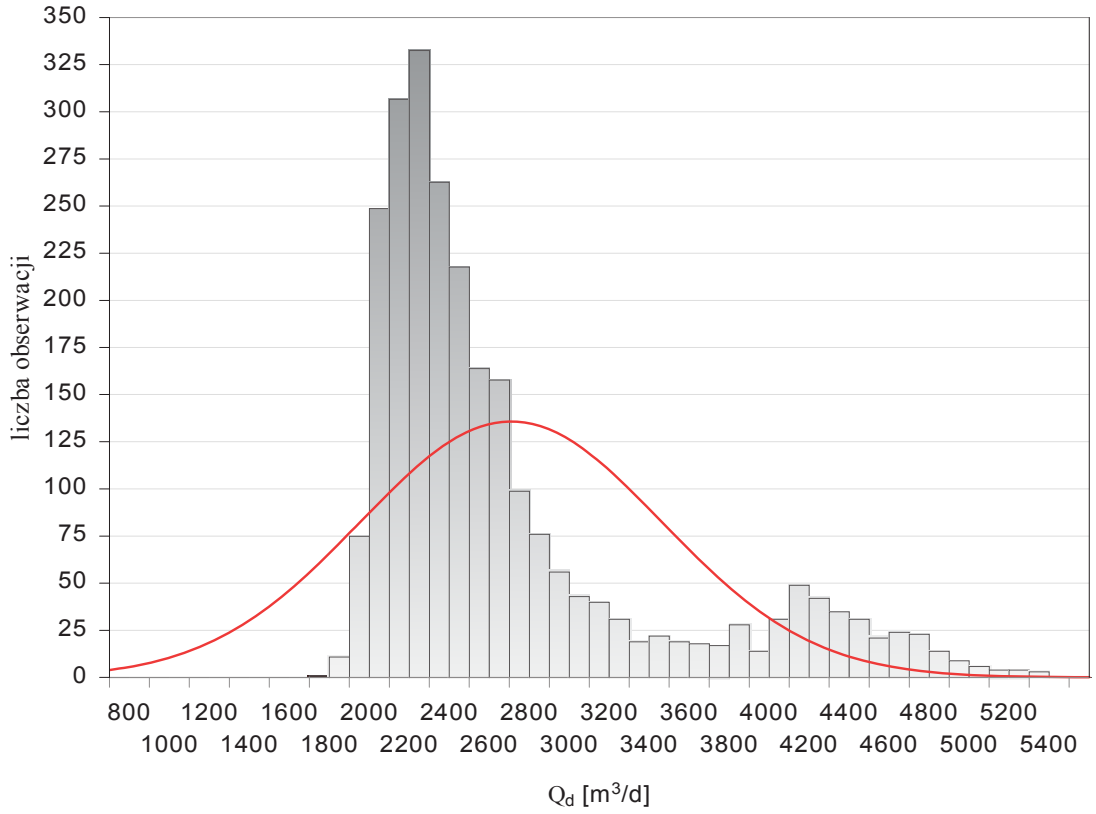
Wykazano bowiem, że po przekroczeniu progu granicznej temperatury maksymalnej powietrza Tg (Tg = 283–290K, odpowiednio 10–17^{o}C), dobowy rozbiór wody będzie wzrastał liniowo o kilka procent na każdy stopień [9].

Odnotowane wartości zużycia wody powyżej 5000 m^3/d (rys. 3), były wynikiem zmian sezonowych występujących w lipcu i sierpniu, gdzie wzrastała liczba odbiorców, a dodatkowo woda w większej ilości przeznaczana była do pielęgnacji terenów zielonych. Takich obserwacji w siedmioletnim okresie badań było 16.

Na podstawie przeanalizowanych rozbiorów w poszczególnych latach, zauważono spadek zapotrzebowania w dniach Świąt Bożego Narodzenia oraz w pierwszej połowie stycznia (tabela 3). Podobnie wyniki uzyskano dla Kołobrzegu, gdzie w siedmioletnim okresie prowadzenia obserwacji, sześciokrotnie dobą o najmniejszym zużyciu wody w roku był 25 grudnia [12].

Pomimo, iż nie we wszystkich latach odnotowano najmniejsze zapotrzebowanie na wodę w Boże Narodzenie, to w każdym roku, w badanym okresie, obserwowano w tym czasie zmniejszone rozbiory. Odnotowano je także w dniu 1 listopada, podobnie jak w Kołobrzegu [12].

Jednakże, w dniach 31 grudnia i 1 stycznia występowało zwiększone zużycie wody w porównaniu do wyznaczonej wartości średniodobowego zapotrzebowania (tabela 4).



Rys. 3. Histogram rozbiorów dobowych w latach 2004–2010
Fig. 3. Histogram of daily consumption in the years 2004–2010

Najniższe wartości zużycia wody, poniżej 2000 m^3/d, nie wystąpiły w ciągu siedmiu lat badań ani razu w maju, lipcu i sierpniu. W pozostałych miesiącach, w trakcie trwania obserwacji, takie dobowe zużycie zaistniało 87 razy (rys. 3), co średnio daje dwanaście dni w roku.

Wartości rozbioru najczęściej zarejestrowane stanowią zużycie wody pomiędzy 2000–2800 m^3/d i wystąpiły 1866 razy w ciągu siedmiu lat badań. Daje to średnio około 260 dni w każdym z analizowanych lat.

Na podstawie analizy danych, dla każdego miesiąca z przedziału 2004–2010, określono minimalne i maksymalne dobowe zapotrzebowanie na wodę oraz wyznaczono wskaźniki rozproszenia [5] (tabela 4), które pozwoliły uznać zbiór danych za jednorodny.

Tabela 3. Zestawienie minimalnych rozbiorów wody w poszczególnych latach wraz z datami ich wystąpienia
Table 3. List of minimum water consumption in each year, with the dates of their occurrence

Rok/data wystąpienia zdarzenia	**2004** 25.XII	**2005** 25.XII	**2006** 25.XII	**2007** 12.I	**2008** 25.XII	**2009** 5.I	**2010** 4.I
Q_{dmin} [m^3]	2155	1989	1937	1955	1836	1925	1741

Miesiącem o najwyższych rozbiorach wody był lipiec, dla którego wartość średnia $Q_{śrd}$ wyniosła 4328 m^3/d. Analiza wykazała, że wśród odczytów dobowych rozbiorów wody maksymalne minimum, jak i maksimum wystąpiło również w lipcu. Wartości minimalne nie przypadły na ten sam, jeden miesiąc, a wystąpiły w listopadzie i w styczniu (tabela 4).

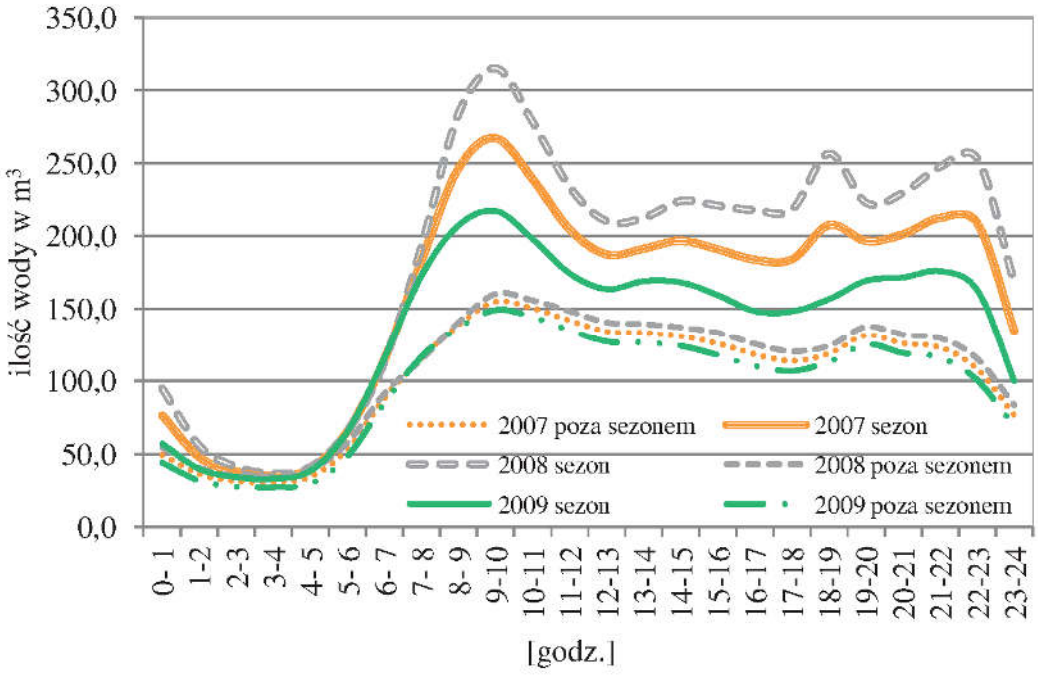
Tabela 4. Wskaźniki rozproszenia dobowego rozbioru wody Q_d w zależności od miesiąca w roku, w latach 2004–2010
Table 4. Dispersion indices of daily water consumption Qd depending on the month of the year, in the years 2004–2010

	Liczba obserwacji	Średnia $Q_{śri}$ (m^3/d)	Minimum Q_{dmin} (m^3/d)	Maksimum Q_{dmax} (m^3/d)	Odchylenie standardowe	Wariancja	Mediana	Skośność
styczeń	217	2168	1741	2660	153	23278	2154	0,23
luty	198	2230	1944	2719	166	27697	2199	0,61
marzec	217	2241	1935	2906	168	28232	2251	0,50
kwiecień	210	2418	2000	3023	199	39615	2404	0,43
maj	217	2626	2186	3430	211	44345	2620	0,35
czerwiec	210	3037	2420	3924	283	80357	3035	0,32
lipiec	217	4328	2978	5363	434	187965	4321	-0,01
sierpień	217	3957	2612	5242	575	331019	4098	-0,45
wrzesień	210	2596	2114	3181	202	40747	2588	0,34
październik	217	2283	1963	2806	170	28946	2260	0,47
listopad	210	2167	1858	2605	140	19738	2143	0,55
grudzień	217	2275	1836	2968	225	50580	2253	0,77

Znajomość wartości maksymalnych i minimalnych dobowych rozbiorów wody oraz czasów ich trwania, są niezbędne przy projektowaniu zarówno sieci wodociągowej, jak również stacji uzdatniania wody oraz przy prognozowaniu produkcji wody. Równie istotna jest znajomość zmienności rozbioru godzinowego.

Z analizy rozkładu godzinowych rozbiorów wody (rys. 4) dla trzech lat prowadzonych badań wynika, że niezależnie od sezonu, maksymalny rozbiór wody występował między godziną 7:00 a 13:00. Widoczny jest także wzrost zapotrzebowania na wodę w godzinach 18:00–20:00 oraz 22:00–23:00 – w okresie trwania sezonu letniego.

Na podstawie obserwacji godzinowych rozbiorów wody stwierdzono, że w okresie pozasezonowym, w godzinach porannych zużycie było większy niż w godzinach wieczornych, co mogło być podyktowane porannymi czynnościami higieny osobistej i niemal jednoczesną koniecznością opuszczenia domu przez znaczną część odbiorców, tak zwanych mieszkańców stałych, natomiast czynności te, wieczorem rozkładały się w czasie.



Rys. 4. Rozkład godzinowego rozbioru wody w trakcie sezonu i poza sezonem w latach 2007–2009

Fig. 4. Distribution of hourly water consumption during the season and off-season in the years 2007–2009

W godzinach wieczornych okresu pozasezonowego, między godziną 20 a 23, można było zaobserwować, który program telewizyjny cieszył się większym powodzeniem. Ponadto, z przeprowadzonych obserwacji wyraźnie wynika, że zużycie wody w niedzielę, w godzinach między 5 a 9 rano było mniejsze niż w dni pracy, w tych samych porach.

W okresie sezonowym odnotowano, iż organizowany co roku, w pierwszy weekend lipca, w godzinach nocnych pokaz sztucznych ogni, powoduje widoczne zwiększenie zużycia wody oraz, że w dni pochmurne rozbiór wody jest większy, niż w dni słoneczne, na co prawdopodobnie mają wpływ warunki atmosferyczne, odpowiednie do korzystania z zaplecza turystycznego: barów, restauracji, itd., a mniej sprzyjających do przebywania na plaży.

Zakładając, że pomiar i analiza rozkładu godzinowego zużycia wody w danej strefie, może posłużyć do wyznaczenia tzw. przepływu bazowego, który określa uzasadniony i dopuszczalny (nawet dla sieci o dobrym stanie technicznym) nocny rozbiór wody, przeanalizowano nocny rozkład godzinowych rozbiorów w wybranych miesiącach.

Ustalono, iż między godziną 1:00 a 5:00 rozbiór wody był średnio równy 30 m^3/h poza sezonem, natomiast w trakcie trwania tzw. sezonu letniego utrzymywał się na poziomie około 40 m^3/h (rys. 5).

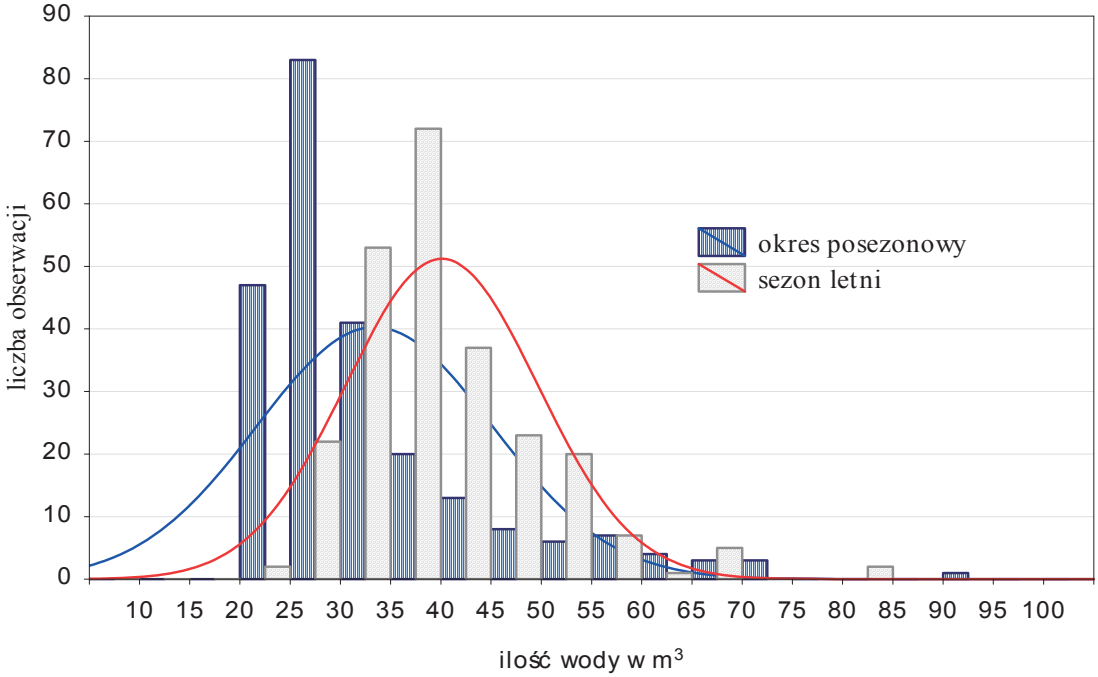
Z uwagi na fakt, iż największy udział wśród odbiorców wody na analizowanym terenie mają gospodarstwa domowe, podjęto próbę oszacowania wartości wskaźnika jednostkowego pobieranej wody.

Pomiary ilości wody dostarczanej grupie odbiorców – gospodarstwa domowe, prowadzone były za pomocą wodomierzy, z których odczyty dokonywane były wzrokowo, jak również za pomocą zdalnego przesyłu danych.

Na początku 2004 roku, 66% odbiorców było opomiarowanych, jednakże wraz z rozwijającą się rozbudową sieci wodociągowej przybywało odbiorców, a wraz z nimi wzrastała liczba opomiarowanych użytkowników.

Każdy zainteresowany, występujący o wydanie warunków technicznych przyłączenia do sieci, zgodnie z Ustawą o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków [14], zostaje zobowiązany do opomiarowania zużycia wody. Wodomierze dla budynków jednorodzinnych montowane są najczęściej w studniach wodomierzowych, sporadycznie wewnątrz budynku. Natomiast w budynkach wielorodzinnych

montowany jest wodomierz główny dla wszystkich odbiorców oraz wodomierz domowy, indywidualny dla każdego użytkownika [9, 10].



Rys. 5. Histogram nocnych, godzinowych rozbiorów wody dla wybranych miesięcy okresu posezonowego oraz sezonu letniego w roku 2009
Fig. 5. Histogram of night hourly water consumption for selected months in off-season and summer season of the year 2009

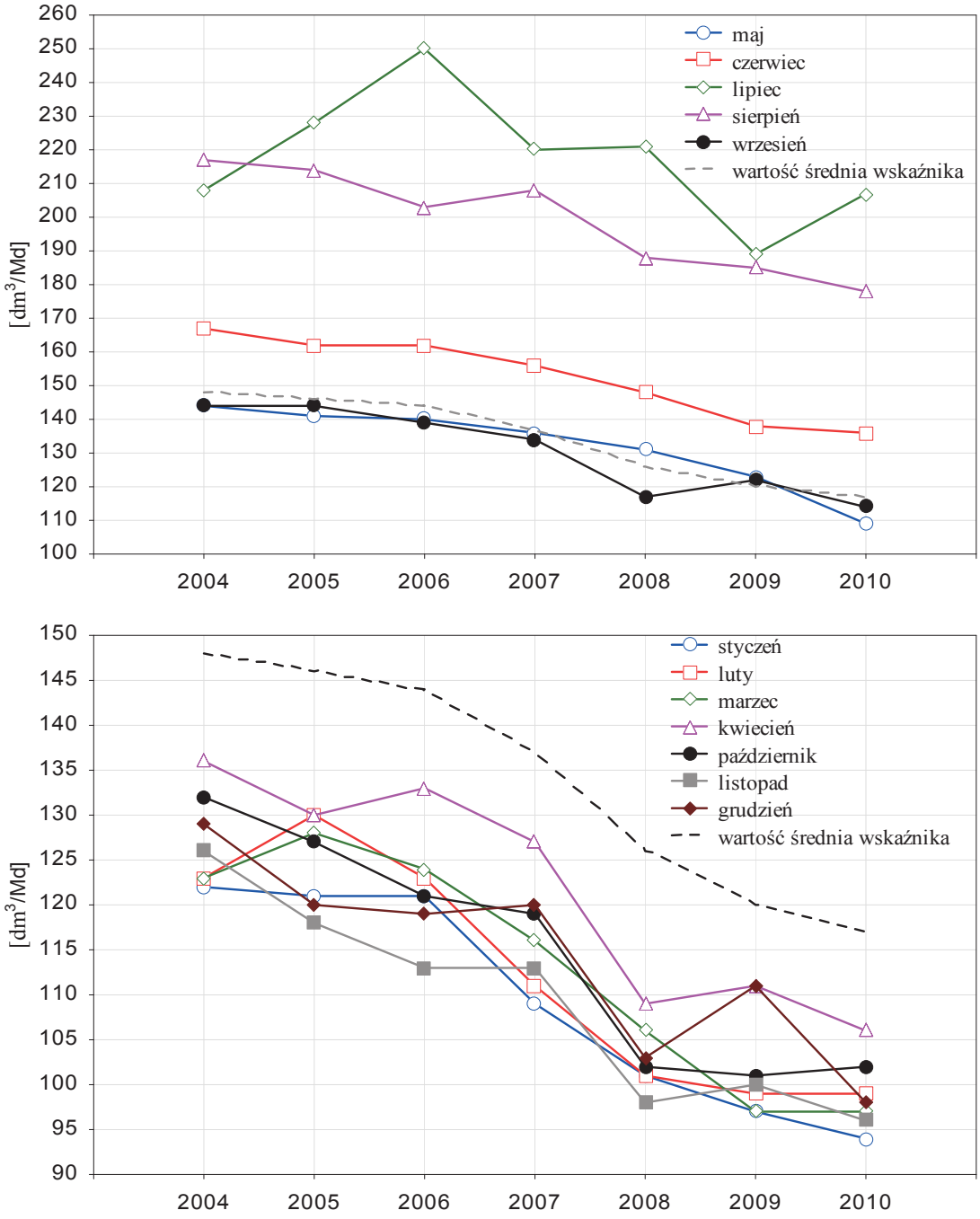
Pomimo, iż liczba mieszkańców systematycznie malała, to wzrastała liczba odbiorców wody posiadających wodomierz, do wzrostu której przyczyniła się, między innymi, rosnąca cena za 1 m^3 wody.

Wskaźnik jednostkowego zapotrzebowania na wodę wyznaczono na podstawie danych rozbioru wody z lat 2004–2010, wykorzystując wzór [6]:

$$q = \frac{Q_{dśr}}{n}[dm^3 / Md] \tag{1}$$

gdzie:

q – wskaźnik jednostkowego zapotrzebowania na wodę [m^3/d],
$Q_{dśr}$ – średniodobowe zapotrzebowanie na wodę [m^3/d],
n – liczba mieszkańców.



Rys. 6. Wartości wskaźnika jednostkowego zapotrzebowania na wodę [dm^{3}M/d] w poszczególnych miesiącach, w latach 2004–2010 w zestawieniu ze średnim rocznym wskaźnikiem jednostkowym

Fig. 6. The values of the individual demand for water [dm^{3}M/d] in each month, in the years 2004–2010 in comparison with the average annual unit rate

Obliczone wartości wskaźnika jednostkowego zapotrzebowania na wodę (rys. 5) w porównaniu do wielkości zużycia wody podanej w Rozporządzeniu Ministra Infrastruktury z dnia 14 stycznia 2002r. [11], wynoszącej maksymalnie 160 dm^3/Md dla mieszkania wyposażonego w wodociąg, ustęp spłukiwany, łazienkę, ciepłą wodę dostarczaną do mieszkania (centralne ogrzewanie wody ciepłej), wskazywały na racjonalne wykorzystywanie wody przez użytkowników, zastosowanie wodooszczędnej armatury czerpalnej oraz wprowadzenie wodomierzy [4, 10].

Wraz ze zmniejszającym się zużyciem wody w gospodarstwach domowych, wzrastała różnica między wartością z Rozporządzenia [11] a obliczonym wskaźnikiem jednostkowego zapotrzebowania na wodę. Największą różnicę odnotowano w styczniu w roku 2010, dla którego wartość 160 dm^3/Md była o 70% zawyżona w stosunku do rzeczywistego odnotowanego zapotrzebowania, wynoszącego zaledwie 94 dm^3/Md.

W okresie letnim obserwowano sytuację odwrotną, wskaźnik określony przez ustawodawcę [11] był wielkością niższą od wskaźników rzeczywistych. Największą różnicę wynoszącą 36% zanotowano w lipcu w roku 2006, dla którego wartość jednostkowego wskaźnika zapotrzebowania na wodę wyniosła 250 dm^3/Md.

W celu zobrazowania, jak sezon letni odbiega od średniej rocznej, wyznaczono dla poszczególnych miesięcy, w kolejnych latach, wielkości średnie wskaźnika jednostkowego zapotrzebowania na wodę (rys. 6. linia przerywana). Najbliżej średnich znalazły się wartości z miesięcy maj i wrzesień, miesiące z tak zwanego okresu posezonowego mieściły się poniżej wartości średniej, a wartości z lipca i sierpnia przewyższyły ją o około 35 %.

W okresie letnim zużycie wody zwiększało się dwukrotnie z uwagi na większą w tym czasie liczbę odbiorców wody. Na podstawie wartości wskaźnika jednostkowego zużycia można szacować, że w grupach: spółdzielnie mieszkaniowe, budynki komunalne i zakładowe oraz budownictwo jednorodzinne przybywało latem około 20–25 tysięcy odbiorców.

Uwzględniając zmniejszającą się na przestrzeni lat liczbę mieszkańców oraz zintensyfikowanie opomiarowania użytkowników stwierdzono, że wskaźnik jednostkowego zapotrzebowania na wodę maleje. Przyczynę spadku tego zapotrzebowania stanowił, bez wątpienia, montaż wodomierzy skutkujący potrzebą oszczędzania wody przez odbiorców.

4. Podsumowanie

Przedstawione analizy są wynikiem badań rozbiorów wody w miejscowości Ustka w okresie od 1 stycznia 2004 r. do 31 grudnia 2010 r.

Na podstawie zgromadzonych danych określono udziały poszczególnych grup odbiorców wody w jej zużyciu, jak również wyznaczono dla tych grup, wartości średniodobowego zapotrzebowania na wodę.

Z analizy zużycia wody wynika, iż zapotrzebowanie na nią w latach 2004–2010 zmalało o około 9,2%. Wpływ na to zjawisko miały, między innymi, takie czynniki jak: spadek demograficzny, kryzys ekonomiczny, wzrost taryfy opłat za wodę, opomiarowanie odbiorców, jak również zmniejszenie produkcji przemysłowej.

Na podstawie zebranych danych wyznaczono rzeczywiste wielkości wskaźników jednostkowego zapotrzebowania na wodę dla każdego miesiąca i roku, których znajomość jest niezbędna przy projektowaniu, jak również modernizowaniu sieci wodociągowej.

Wykazana różnica pomiędzy wartością zawartą w Rozporządzeniu [11] a obliczoną na podstawie rzeczywistych rozbiorów wody wskazuje na ryzyko, jakim jest projektowanie sieci na podstawie wielkości normatywnych. W przypadku braku analizy rozbioru wody dla projektowanej sieci, istnieje możliwość zaprojektowania przewymiarowanego wodociągu, co w przyszłości może utrudniać jego eksploatację.

Dla eksploatowanych i projektowanych sieci wodociągowych znaczenie ma analiza rozbiorów wody na przestrzeni lat, gdyż umożliwia dokładniejsze zaplanowanie produkcji, jak również projektowanie elementów systemów wodociągowych.

Literatura

1. **Bagieński J., Stodulski J.**: *Wpływ instalacji wodomierzy mieszkaniowych na zużycie wody w budynkach*. Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej Zaopatrzenie w wodę miast i wsi. Poznań, 1996.
2. Dane uzyskane od Spółki z o.o. Wodociągi Ustka.
3. **Gruszecki T., Kanarek J.**: *Analiza zmienności rozbioru wody na przykładzie Kołobrzegu*. XVIII Krajowa, VI Międzynarodowa Konferencja Naukowa-Techniczna Zapotrzebowanie w wodę, jakość i ochrona wód. Poznań, 2004.

4. **Heidrich Z.**: *Wodociągi*. Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne. Warszawa, 2008.
5. **Kot S.M., Jakubowski J., Sokołowski A.**: *Statystyka*. Wydawnictwo Difin S.A.. Warszawa, 2011.
6. **Kwietniewski M., Olszewski W., Osuch-Pajdzińska E.**: *Projektowanie elementów systemu zaopatrzenia w wodę*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa, 2002.
7. **Lewandowski P., Walkowski C.**: *Współczesne wodomierze – niedoceniane możliwości. Czułość pomiaru.* Magazyn Instalatora 5/2001.
8. **Lewandowski P.**: *Rozbieżności między wskazaniem wodomierza domowego, a sumą wskazań wodomierzy mieszkaniowych*. Rynek Instalacyjny 3/1999.
9. **Mielcarzewicz E. W.**: *Obliczanie systemów zaopatrzenia w wodę.* Arkady. Warszawa, 2000.
10. **Osuch-Pajdzińska E., Roman M.**: *Sieci i obiekty wodociągowe*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa, 2008.
11. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 14 stycznia 2002r., w sprawie określania przeciętnych norm zużycia wody, Dz. U. nr 8, poz. 70
12. **Usidus D., Filon A.**: *Analiza zmienności rozbioru wody w miejscowości wypoczynkowej pasa nadmorskiego*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Envirinment Protection), 13 (2011).
13. **Usidus D., Żuchowicki A. W.**: *Nierównomierności rozbiorów wody w nadmorskiej jednostce osadniczej – przyczyna problemów eksploatacyjnych systemu wodociągowego*. XVIII Krajowa, VI Międzynarodowa Konferencja Naukowa-Techniczna Zapotrzebowanie w wodę, jakość i ochrona wód. Poznań, 2004.
14. Ustawa z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków. (Dz. U. z dnia 13 lipca 2001 r.)

Water Consumption in Ustka, Poland

Abstract

Analysis presented in this paper are the result of research on water consumption in Ustka in the period from January 1st 2004 to December 31st 2010.

Ustka as a tourist resort with a off-season population of 16,400, can accommodate in its area, during summer, up to 25,000 tourists. Such change in the number of water consumers causes significant fluctuations of water consumption.

Ustka water consumer may be divided into five groups: housing cooperatives, municipal and company buildings, single-family housing, services and

industry. Collected data allowed to determine the share of particular groups of customers in the consumption of water, and determine for those groups of average daily demand for water.

Analysis of water consumption shows that the demand for it in the years 2004–2010 decreased by approximately 9.2%. This was caused by such factors as demographic decline, economic crisis, the increase in water price, metering of customers and reduction of industrial production. Analysis of the dynamics of changes shows that the biggest drop in consumption occurred in the industry, for which value in 2010 compared to 2004 decreased by 55%. The housing group showed lower water consumption, compared to 2004, by 27%.

Equally important is the knowledge of hourly demand variability. The analysis of the distribution of hourly water consumption for three years conducted research shows that regardless of the season, the maximum water consumption occurred between 7:00 hour and 13:00 hour. Also increased demand for water from 18:00 to 20:00 and from 22:00 to 23:00 is visible during summer season.

On the basis of collected data the actual values of indicators of individual water demand for each month and year were determined. Their knowledge is essential for the design and modernization of the water supply network.

Presented the difference between the value given in Regulations and calculated on the basis of actual water consumption indicates a risk, which is network design on the basis of normative values. In case when there is no data of water consumption for the designed network, there is possibility to oversize water supply system, which in the future may impede the operation of the system.

For the operated and planned water supply network it is important to analyse water consumption over the years, since it enables more detailed planning of production and design of water supply system components.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1086–1097

Ocena ekonomicznej efektywności komunalnej oczyszczalni ścieków w gminie Sokoły

Dariusz Boruszko, Rafał Miłaszewski, Paweł Piotrowski
Politechnika Białostocka

1. Wstęp

Wybór systemu odprowadzania i oczyszczania ścieków dla danej gminy zależy przede wszystkim od rodzaju zabudowy na jej obszarze. W przypadku zabudowy zwartej jest uzasadnione stosowanie zbiorowego systemu odprowadzania i oczyszczania ścieków. Na terenach o zabudowie rozproszonej stosowanie sieci kanalizacyjnej jest nieuzasadnione pod względem ekonomicznym, gdyż wzrasta wtedy wskaźnik długości sieci przypadającej na 1 mieszkańca. W tym przypadku bardziej efektywne, pod względem ekonomicznym, będzie stosowanie indywidualnych systemów do gromadzenia i oczyszczania ścieków. Do tych systemów zalicza się zbiorniki bezodpływowe oraz przydomowe oczyszczalnie ścieków.

Na części obszaru gminy Sokoły w województwie podlaskim, gdzie występuje zabudowa rozproszona, stosuje się przydomowe oczyszczalnie ścieków. Natomiast na pozostałym obszarze tej gminy, gdzie istnieje zabudowa zwarta, zastosowano zbiorczą kanalizację z komunalną oczyszczalnią ścieków. Taki podział sprawia, że w gminie Sokoły system odprowadzania ścieków zależy od gęstości zabudowy oraz gęstości zaludnienia.

W artykule przeprowadzono analizę wielkości i struktury nakładów inwestycyjnych poniesionych na budowę komunalnej oczyszczalni ścieków w gminie Sokoły oraz kosztów jej eksploatacji. Za pomocą wskaźnika efektywności bezwzględnej, dokonano oceny opłacalności realizacji tej inwestycji. Dodatkowo określono wskaźnik efektywności kosztowej dla tej oczyszczalni.

2. Gospodarka ściekowa w gminie Sokoły

Gmina Sokoły zajmuje obszar 156 km^2, co stanowi ok. 12% powierzchni powiatu wysokomazowieckiego. Na obszarze gminy znajduje się 48 miejscowości, które zamieszkuje, według danych statystycznych GUS na dzień 31.12.2010 roku, 5819 osób. Aktualnie około 1515 osób mieszka w miejscowości Sokoły [5].

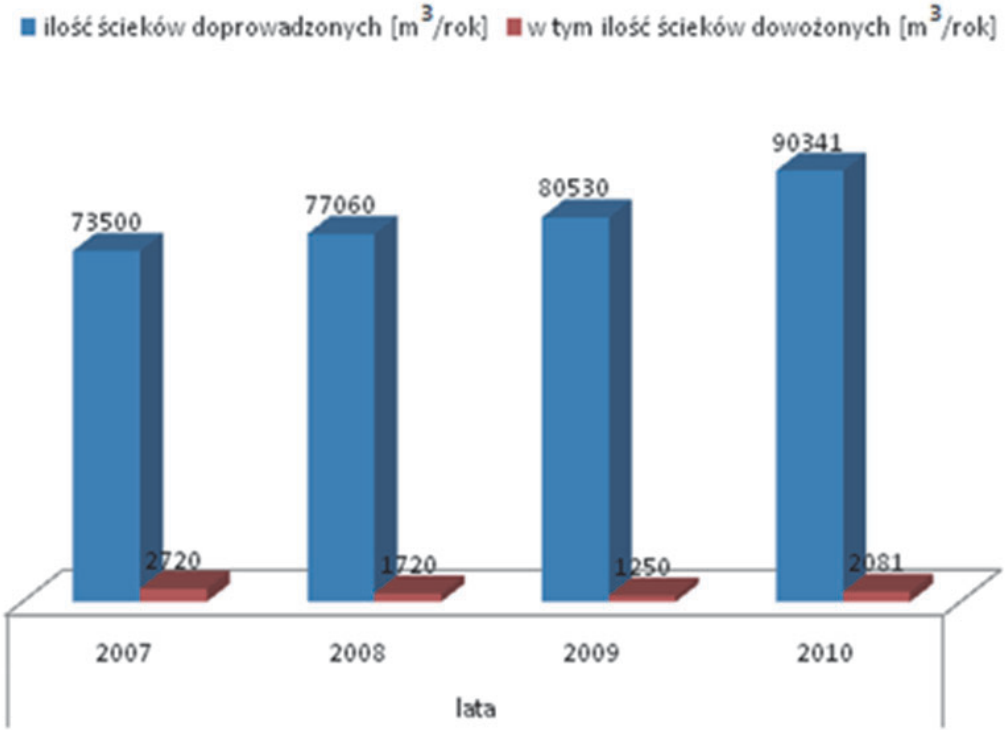
System zbiorczy kanalizacji sanitarnej na terenie gminy Sokoły obejmuje tylko wsie: Sokoły, Kruszewo Brodowo oraz Kruszewo Głąby. Całkowita długość sieci wynosi 18,9 km, z 342 przyłączami kanalizacyjnymi, których łączna długość wynosi 6,8 km. Sieć kanalizacyjna obsługuje około 1860 mieszkańców, co stanowi 32% wszystkich mieszkańców gminy [5]. Pozostała część gminy Sokoły nie jest objęta systemem zbiorczym i na tym obszarze stosuje się indywidualne systemy gromadzenia lub oczyszczania ścieków.

Obecnie na terenie gminy, w miejscowości Sokoły, funkcjonuje mechaniczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków, którą oddano do eksploatacji w 2003 roku. Zarządcą oczyszczalni ścieków jest Spółdzielnia Kółek Rolniczych w Sokołach, a właścicielem gmina Sokoły. Do oczyszczalni za pomocą systemu kanalizacyjnego, dopływają ścieki z podłączonych miejscowości, natomiast ścieki ze zbiorników bezodpływowych, położonych na terenie gminy, są dowożone do oczyszczalni taborem asenizacyjnym. Do kanalizacji dostarczane są również ścieki przemysłowe, w ilości 13 m^3/d, powstające w zakładzie przemysłowym „Smakowita" w Sokołach, produkującym wyroby mięsne.

Zmiany ilości ścieków doprowadzanych do zbiorczej oczyszczalni ścieków w gminie Sokoły w latach 2007/2010 przedstawiono na rys. 1.

Proces oczyszczania ścieków realizowany jest w układzie mechaniczno-biologicznym z biologiczną defosfatacją, nitryfikacją i denitryfikacją [5].

Ścieki oczyszczone odprowadzane są do rowu melioracyjnego, który znajduje się w odległości około 7 km od rzeki Awissy.



Rys. 1. Ilości ścieków bytowych dopływających i dowożonych do zbiorczej oczyszczalni ścieków w gminie Sokoły, Źródło: opracowanie własne na podstawie [5]
Fig. 1. Quantity of domestic wastewater flowing and transported into the Sokoły collective municipal wastewater treatment plant Source: own study based on [5]

3. Efekt ekologiczny oczyszczalni ścieków

Do najważniejszych efektów ekologicznych należy zaliczyć ochronę środowiska wodnego przed zanieczyszczeniem, utrzymanie na odpowiednim poziomie zdrowia ludzi i zwierząt, umożliwienie użytkowania zasobów wodnych do różnych celów, ochronę budowli wodnych przed korozją oraz usuwanie zanieczyszczeń zawartych w ściekach [8].

Wymienione efekty ekologiczne można wyrazić za pomocą strat unikniętych w środowisku wodnym dzięki funkcjonowaniu oczyszczalni ścieków.

Przy oszacowaniu wielkości strat spowodowanych zanieczyszczeniem wód powierzchniowych można posługiwać się wskaźnikiem jednostkowych strat ogólnokrajowych. Wielkość tego wskaźnika można określić przyjmując następujące założenia:

- całkowite straty powodowane zanieczyszczeniem środowiska w 2010 roku stanowią 3% PKB [1], czyli 0,03 ∗ 1415,4 mld zł/rok = 42,46 mld zł/rok,
- straty powodowane zanieczyszczeniem wód powierzchniowych stanowią 15% całkowitych strat powodowanych zanieczyszczeniem środowiska [9], czyli 0,15 ∗ 42,46 mld zł/rok = 6,37 mld zł/rok,
- straty powodowane przez zrzuty ścieków ze źródeł punktowych stanowią 70% całkowitych strat powodowanych zanieczyszczeniem zasobów wodnych, a pozostałe 30% strat jest powodowane przez źródła obszarowe [6], czyli 0,7 ∗ 6,37 mld zł/rok = 4,46 mld zł/rok,
- ilość ścieków nieoczyszczonych oraz niedostatecznie oczyszczonych (tylko mechanicznie) wyniosła 719,4 mln m^3 w 2010 roku [2].

Po uwzględnieniu przyjętych założeń, wartość wskaźnika jednostkowych strat ogólnokrajowych (s_j), powodowanych zanieczyszczeniem wód powierzchniowych ze źródeł punktowych, można wyznaczyć następująco:

$$s_j = \frac{4460\ mln\ zł/rok}{719{,}4\ mln\ m3/rok} = 6{,}20\ zł/m^3 \quad (1)$$

Wskaźnik (s_j) umożliwia orientacyjne oszacowanie strat spowodowanych odprowadzaniem nieoczyszczonych ścieków ze źródeł punktowych.

4. Nakłady inwestycyjne na budowę komunalnej oczyszczalni ścieków w Gminie Sokoły

Wielkości i strukturę nakładów inwestycyjnych, poniesionych na budowę komunalnej oczyszczalni ścieków w gminie Sokoły, przedstawiono w tabeli 1.

Z danych przedstawionych w tabeli 1 wynika, że największymi udziałami w strukturze nakładów na budowę komunalnej oczyszczalni ścieków w gminie Sokoły charakteryzowały się: bioreaktor I stopnia (29,81%), bioreaktor II stopnia (13,91%), oraz budynek techniczny (28,49%). Najmniejszy udział w całkowitych nakładach inwestycyjnych przypadał na zieleń na terenie oczyszczalni (0,39%), ogrodzenia (0,51%) oraz na sieci energetyczne (0,24%). Analiza wykazała stosunkowo wy-

soki udział kosztów opracowania dokumentacji projektowej wynoszący ponad 5%.

Tabela 1. Nakłady inwestycyjne na komunalną oczyszczalnię ścieków w gminie Sokoły (poziom cen 2010 roku)
Table 1. Investment outlays on the municipal wastewater treatment plant in Sokoły (price level for 2010)

Lp.	Elementy nakładów inwestycyjnych	Wielkości nakładów inwestycyjnych, zł	Struktura nakładów inwestycyjnych, %
1.	Modernizacja przepompowni	127.920	4,09
2.	Bioreaktor I stopnia	931.602	29,81
3.	Budynek techniczny	890.028	28,49
4.	Bioreaktor II stopnia	434.805	13,91
5.	Sieci energetyczne na terenie oczyszczalni	7.380	0,24
6.	Sieci technologiczne i wodno-kanalizacyjne	71.340	2,28
7.	Drogi na terenie oczyszczalni	127.920	4,09
8.	Zieleń na terenie oczyszczalni	12.300	0,39
9.	Ogrodzenie	15.990	0,51
10.	Kontener na odpady	18.450	0,59
11.	Roboty rozbiórkowe i adaptacyjne	109.470	3,50
12.	Rozruch oczyszczalni	194.340	6,22
14.	Inne wydatki	22.911	0,73
15.	Dokumentacja projektowa	160.974	5,15
	Razem	3.125.430	100

Źródło: opracowanie własne na podstawie informacji uzyskanych w Urzędzie Gminy w Sokołach

5. Koszty eksploatacji komunalnej oczyszczalni ścieków w gminie Sokoły

Wysokość rocznych kosztów eksploatacji oczyszczalni ścieków zależy od następujących czynników [8]:

- rodzaju i przepustowości oczyszczalni,
- zastosowanej technologii oczyszczania ścieków,
- efektywności oczyszczania ścieków,
- składu zanieczyszczeń zawartych w ściekach.

Strukturę rocznych kosztów eksploatacji komunalnej oczyszczalni ścieków w gminie Sokoły przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Koszty eksploatacji komunalnej oczyszczalni ścieków w gminie Sokoły (poziom cen 2010 rok)
Table 2. Operating costs of the Sokoły municipal wastewater treatment plant (price level for 2010)

Lp.	Źródła kosztów	Wielkości kosztów, zł	Struktura kosztów, %
1.	Energia elektryczna	25 564	26,37
2.	Zużycie materiałów	642	0,66
3.	Wynagrodzenia	33 906	34,97
4.	Ubezpieczenia społeczne	6 378	6,58
5.	Usługi obce	13 347	13,77
6.	Podatki i opłaty	1 870	1,93
7.	Świadczenia na rzecz pracowników	1 048	1,08
8.	Pozostałe koszty	500	0,51
9.	Koszty ogólnozakładowe	13 696	14,13
10.	Razem	96 951	100

Źródło: opracowanie własne na podstawie informacji uzyskanych w Urzędzie Gminy w Sokołach.

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 2, największy udział (około 35%) w całkowitych rocznych kosztach eksploatacji przypada na koszty płac. Wysoki jest również udział kosztów zużycia energii

elektrycznej wynoszący 26,37%. Najniższy, 0,66% udział w ogólnych kosztach eksploatacji to koszt zużycia materiałów.

6. Określenie wskaźnika efektywności bezwzględnej dla komunalnej oczyszczalni ścieków w gminie Sokoły

Wskaźnik efektywności bezwzględnej jest liczony jako iloraz strat unikniętych w środowisku wodnym do nakładów inwestycyjnych i kosztów eksploatacji z uwzględniem amortyzacji i stopy dyskontowej. Wprowadzona, do formuł określających efektywność ekonomiczną, wielkość strat uniknionych pozwala określić nie tylko efektywność ekonomiczną projektowanej inwestycji, ale również ekologiczną. Poskrobko [6] proponuje uproszczoną formułę do wyznaczenia wskaźnika efektywności bezwzględnej, czyli [6]:

$$E = \frac{P+S_u}{J(r+s)+K_e}, \tag{2}$$

gdzie:

E – wskaźnik efektywności bezwzględnej inwestycji (wielkość bezwymiarowa),
P – efekty produkcyjne oczyszczania ścieków, obejmujące surowce odzyskane ze ścieków i nowo wytworzone np. biogaz, zł/rok,
S_u – roczne straty w środowisku wodnym, których uniknięto w wyniku realizacji i eksploatacji oczyszczalni ścieków, zł/rok,
J – wartość nakładów inwestycyjnych na budowę oczyszczalni ścieków, zł,
r – stopa dyskontowa, 1/rok,
s – średnia stopa amortyzacji, 1/rok,
K_e – przewidywany roczny koszt eksploatacji (bez amortyzacji) oczyszczalni ścieków [zł/rok].

Warunkiem ekonomicznej efektywności, określonej za pomocą wzoru (2), jest uzyskanie wartości wskaźnika efektywnosci bezwzględnej $E \geq 1$.

W celu określenia wielkości wskaźnika efektywności bezwzględnej dla oczyszczalni ścieków w Sokołach, ustalono wartości wszystkich parametrów podanych we wzorze (2).

1. Wielkości strat w środowisku wodnym (S_u), unikniętych w rezultacie funkcjonowania oczyszczalni ścieków w gminie Sokoły, określono przy użyciu wskaźnika jednostkowych strat ogólnokrajowych (1) oraz przy założeniu, że stopień oczyszczania ścieków wynosił 95%. Stąd:

$$S_u = 247{,}51\,m^3/d * 365\,d/rok * 0{,}95 * 6{,}20\,zł/m^3 = 532.109\,zł/rok \quad (3)$$

2. Komunalna oczyszczalnia ścieków w Sokołach nie wytwarza żadnych produktów w postaci biogazu lub kompostu, dlatego przy określeniu wskaźnika efektywności bezwzględnej oczyszczalni ścieków w Sokołach parametr efektów produkcyjnych (P) zostały pominięty.

3. Wielkości nakładów inwestycyjnych (J) i rocznych kosztów eksploatacji ($K_{e)}$ zostały przyjęte zgodnie z danymi zawartymi w tabelach: 1 i 2 w wysokości J = 3.125.430 zł i K_e = 96.951 zł/rok.

4. Wielkość stopy dyskontowej (r) została oparta o dane z literatury fachowej w zakresie inwestycji komunalnych oczyszczalni ścieków [3]. Stopę dyskontową przyjęto w wysokości:

$$r = 5\% \quad (4)$$

5. Średnia stopa amortyzacji (s) dla oczyszczalni ścieków komunalnych została przyjęta w oparciu o dane pochodzące z literatury [3]. Ustalono ją na poziomie:

$$s = 3{,}5\% \quad (5)$$

Uwzględniając wartości ustalonych powyżej parametrów, można określić, zgodnie ze wzorem (2), wartość wskaźnika efektywności bezwzględnej dla komunalnej oczyszczalni ścieków gminy Sokoły:

$$E = \frac{532.109}{3.125.430(0{,}05+0{,}035)+ 96.951} = 1{,}47 \quad (6)$$

Uzyskana wartość wskaźnika efektywności bezwzględnej E = 1,47, dla komunalnej oczyszczalni ścieków w gminie Sokoły, spełnia warunek opłacalności inwestycji, czyli $E \geq 1$.

7. Określenie wskaźnika efektywności kosztowej

Analiza efektywności kosztowej stanowi modyfikację analizy kosztów i efektów. Znajduje ona zastosowanie w sytuacji, gdy wycena pieniężna efektów jest niemożliwa lub niewskazana. W procesie tej analizy koszty mierzone są w jednostkach pieniężnych, natomiast efekty nie podlegają ocenie wartościującej. Zastosowanie analizy efektywności kosztowej umożliwia tylko ocenę efektywności względnej i podjęcie decyzji o wyborze najkorzystniejszego wariantu realizacji zamierzonego przedsięwzięcia inwestycyjnego w obiektach ochrony wód.

Istnieje wiele sposobów liczenia wskaźników efektywności kosztowej. W przypadku, kiedy nie ma możliwości określenia wielkości nakładów związanych z budową oraz eksploatacją oczyszczalni w poszczególnych latach, średnioroczny koszt oczyszczania ścieków można określić za pomocą wzoru [4]:

$$K_r = J \cdot (r + s) + K_e \tag{7}$$

gdzie:

K_r – roczny koszt oczyszczania ścieków, zł/rok,
J – nakłady inwestycyjne na budowę oczyszczalni ścieków, zł,
r – stopa dyskontowa, 1/rok,
s – stopa amortyzacji, 1/rok,
K_e – roczne koszty eksploatacji oczyszczalni ścieków (bez amortyzacji), zł/rok.

Jednostkowy koszt oczyszczania ścieków (k_r) otrzymujemy, po podzieleniu średniorocznego kosztu oczyszczania ścieków (K_r) przez uzyskany efekt użytkowy, który w tym przypadku stanowi roczna ilość oczyszczonych ścieków (W). Jest on obliczany za pomocą wzoru:

$$k_r = \frac{J \cdot (r + s) + K_e}{W} \tag{8}$$

gdzie:

W – efekt użytkowy określony za pomocą rocznej ilości oczyszczonych ścieków, m^3/rok.

W celu określenia wielkości wskaźnika jednostkowego kosztu oczyszczania ścieków dla komunalnej oczyszczalni ścieków w Sokołach, trzeba ustalić wszystkie wartości parametrów podanych we wzorze (8).

Wielkość efektu użytkowego, dla komunalnej oczyszczalni ścieków w Sokołach, została określona za pomocą ilości oczyszczonych ścieków w roku obliczeniowym i wyniosła:

$$W = 247{,}51\ m^3/d \cdot 365\ dni/rok = 90.341\ m^3/rok \quad (9)$$

Wskaźnik średniorocznego kosztu oczyszczania ścieków dla komunalnej oczyszczalni ścieków w Sokołach może być określony w następujący sposób:

$$K_r = 3.125.430\ (0{,}05+0{,}035) + 96.951 = 362.613\ zł/rok \quad (10)$$

Jednostkowy koszt oczyszczania ścieków dla komunalnej oczyszczalni ścieków w Sokołach wynosi:

$$k_r = \frac{3.125.430\ (0{,}05+0{,}035)+96.951}{90.341} = 4{,}01\,zł/m^3 \quad (11)$$

Podobne wartości jednostkowych kosztów oczyszczania ścieków, jak w gminie Sokoły, stwierdzono w innych gminach województwa podlaskiego. Wartości wskaźnika (k_r) kształtują się w tych gminach, w granicach 3,18-5,24 zł/m^3 [7].

8. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych analiz zostały sformułowane następujące wnioski:

1. Efekt ekologiczny inwestycji w dziedzinie oczyszczania ścieków można określić, w sposób pośredni, za pomocą wielkości strat w środowisku wodnym unikniętych w rezultacie budowy i eksploatacji oczyszczalni ścieków.
2. Możliwe jest zastosowanie analizy kosztów i korzyści do oceny ekonomicznej efektywności inwestycji w dziedzinie oczyszczania ścieków. W praktyce, we wstępnej fazie projektowania, stosuje się formułę uproszczoną wskaźnika efektywności bezwzględnej. Umożliwia to ocenę opłacalności inwestycji.

3. Wskaźnik efektywności bezwzględnej dla komunalnej oczyszczalni ścieków w gminie Sokoły wynosi 1,47; zatem spełnia on warunek $E \geq 1$.
4. Analizę efektywności kosztowej można stosować do wyboru wariantu oczyszczalni ścieków, charakteryzującego się minimalnym kosztem. W praktyce, stosuje się w tym przypadku, wskaźnik jednostkowych rocznych kosztów oczyszczania ścieków.

Literatura

1. **Famielec J. i in.:** *Straty gospodarcze spowodowane zanieczyszczeniem środowiska naturalnego w Polsce w warunkach transformacji gospodarczej*, cz. 2, maszynopis, Akademia Ekonomiczna, Kraków 2001.
2. Ochrona środowiska, Informacje i opracowania statystyczne 2010, GUS, Warszawa 2010.
3. **Miłaszewski R.:** *Ekonomika ochrony wód powierzchniowych*, Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 2003.
4. **Miłaszewski R.:** *Ekonomiczna efektywność inwestycji w gospodarce wodno–ściekowej i ochronie wód*, w: Materiały do studiowania ekonomiki zaopatrzenia w wodę i ochrony wód, Cygler M. i Miłaszewski R.(red.), Fundacja Ekonomistów Środowiska i Zasobów Naturalnych, Białystok 2008.
5. **Piotrowski P.:** *Analiza kosztów budowy i eksploatacji komunalnej oczyszczalni ścieków na przykładzie gminy Sokoły*, Praca inżynierska, Politechnika Białostocka, Białystok 2012.
6. **Poskrobko B.:** *Wstępna koncepcja ekologiczno-ekonomicznej oceny inwestycji*, w: Ekonomika ochrony wód, M.J. Gromiec (red.), Wyd. Polski Komitet ds. IAWPRC (obecnie IWA) przy IMGW, Warszawa 1991.
7. **Rauba K.:** *Możliwości adaptacji i zastosowania wyceny warunkowej w procesie wdrażania zasady zwrotu kosztów usług wodnych*, Rozprawa doktorska, Instytut Technologiczno-Przyrodniczy, Falenty 2012.
8. **Roman M., Gromiec M.:** *Problemy oceny ekonomicznej efektywności inwestycji służących ochronie wód*, w: Zagospodarowanie granicznego Bugu i jego zlewni w ramach zrównoważonego rozwoju gospodarczego jako element Programu Czysty Bałtyk, W. Kowalczewski (red.), Katedra Organizacji i Zarządzania Politechniki Białostockiej, Katedra Ekonomii i Zarządzania Gospodarką Politechniki Lubelskiej, 1–2 grudnia 2000 r., Nałęczów 2000.
9. **Symonowicz A.:** *Straty spowodowane degradacją środowiska*, „Ekonomia i Środowisko”1994, nr 2 (5).

Evaluation of Economic Effectiveness of the Municipal Wastewater Treatment Plant in the Community of Sokoły

Abstract

Two methods for evaluation of economic effectiveness of water pollution control investments, as illustrated by the Podlaskie voivodeship municipality of Sokoły, are discussed in the paper. They include costs-benefit analysis (CBA) and cost-effectiveness analysis (CEA).

Initially, an analysis of the level and structure of investment expenditures incurred on construction of the municipal wastewater treatment plant is carried out. It shows that expenditures on bioreactors and the technical building jointly constitute the highest share of the total costs. In turn, analysis of the structure of operating costs of this wastewater treatment plant show that electric energy consumption costs as well as remuneration costs compose the greatest segment of the total real operating costs.

Evaluation of costs-benefits analysis of construction of the municipal wastewater treatment plant is carried out by means of the absolute effectiveness index. The ecological effect of this wastewater treatment plant was expressed by the level of losses generated by pollution of the water environment avoided in consequence of operations of the wastewater treatment plant.

The nation-wide unit loss index was applied to determine the level of the avoided losses. Thus calculated, the E absolute effectiveness index complied with the effectiveness terms, i.e. $E \geq 1$.

The cost effectiveness index for the municipal wastewater treatment plant in Sokoły was also determined. This index corresponds to the annual unit wastewater treatment costs.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1098–1110

Odwadnianie osadów pokoagulacyjnych w procesie sedymentacji odśrodkowej z zastosowaniem flokulantu Optifloc A-120HMW

Barbara Juraszka, Aleksandra Sumara
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Odwadnianie mechaniczne polega na usuwaniu z zagęszczonego osadu wody wolnej i kapilarnej. W odwadnianiu mechanicznym wykorzystuje się [24, 25, 39]:
- siłę odśrodkową,
- filtrację cieczy przez warstwę osadu (prasy filtracyjne, prasy filtracyjno-taśmowe, prasy śrubowe, filtry próżniowe),
- procesy termiczne.

Na efekt odwadniania w wirówkach mają wpływ:
- średnica bębna i liczba obrotów (wyróżniki przyspieszenia),
- grubość osadu w bębnie,
- natężenie dopływu osadu,
- rodzaj i dawka polimeru.

W celu zwiększenia skuteczności, w procesach odwadniania i zagęszczania osadów stosuje się flokulanty (polielektrolity, polimery) [1–4, 19, 23].

Mechanizm działania polieklektrolitu polega na jego adsorpcji na koloidzie lub cząstce zawiesiny z możliwością tworzenia sieci i mostków podczas flokulacji danych cząstek koloidalnych i zawiesinowych. Ponad-

to flokulanty mogą działać samodzielnie, redukując siły wzajemnego odpychania miedzy cząstkami koloidalnymi.

Dobrze dobrany środek kondycjonujący wpływa na:

- neutralizację ładunku elektrycznego ziaren osadu, co umożliwia łączenie się ziaren osadu w większe cząstki łatwiej oddające wodę,
- łączenie cząstek, czyli aglomeracje (flokulację),
- niszczenie struktury kłaczka, co ułatwia oddawanie wody,
- zwiększenie odporności na ścinanie i ściskanie,
- zwiększenie suchej masy placka bez zwiększenia masy całkowitej osadu. Charakterystyczną cechą kondycjonowania z dodatkiem polimeru jest to, że zbyt duża dawka polimeru może pogorszyć zdolność osadu do odwadniania.

Celem niniejszej pracy była ocena skuteczności zastosowania flokulantu Optifloc A 120HMW do odwadniania osadów pokoagulacyjnych zawierających kleje organiczne na przykładzie ścieków poprodukcyjnych pochodzących z firmy Drewexim Sp. z o.o. w Nowych Bielicach.

Zakres pracy obejmował badania odwadniania osadów pokoagulacyjnych w procesie sedymentacji odśrodkowej z zastosowaniem polimeru anionowego Optifloc A 120HMW. Wyznaczenie optymalnych parametrów prowadzenia procesu: dawki flokulanta, czasu wirowania oraz prędkości obrotowej.

2. Metodyka badań

Badania prowadzono z wykorzystaniem osadów po procesie koagulacji z zastosowaniem koagulanta PIX113, którego dawka wynosiła 1,5 g/dm^3. Proces sedymentacji wynosił dwie godziny. Ścieki wykorzystane do badań własnych pochodziły z procesu technologicznego Zakładu DREWEXiM [6]

W celu określenia wpływu dawki flokulantu na efekt odwadniania osadu w wirówce sedymentacyjnej wykonano serię badań przy stałym czasie wynoszącym 5 minut oraz stałej prędkości obrotowej n = 2000 obr/min, kolejno dla zmiennej dawki flokulantu od 0,0 do ok. 4,0 g/kg s.m.o. W efekcie wykonanej serii badań ustalono optymalną dawkę dla omawianego procesu odwadniania osadów pokoagulacyjnych.

Oznaczenia wskaźnika wilgotności osadów i zagęszczenia odcieku wykonano wg Polskiej Normy: PN-EN 12880:2004 [5, 28].

W kolejnym etapie badań dla ustalonej prędkości obrotowej n = 2000 obr/min oraz dawki flokulanta D_F = 1,0 g/kg s.m.o, wykonano próby odwirowania osadu przy różnych czasach wirowania 0,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0; 15 min, oraz zbadano efekt odwadniania osadów w wirówce sedymentacyjnej na podstawie parametrów: zagęszczenia odcieku i wilgotności osadów.

Badając wpływ prędkości wirowania na parametry osadów po procesie sedymentacji odśrodkowej, jako parametr stały niezależny przyjęto czas wirowania (t = 5 min) oraz dawkę flokulanta (D_F = 1,0 g/kg s.m.o), Jako parametr zmienny niezależny przyjęto prędkość wirowania n = 1000; 2000; 3000; 4000; 4500 obr/min.

Badania prowadzono przy użyciu laboratoryjnej wirówki sedymentacyjnej typu MPW 341. Prezentowane wyniki są średnią arytmetyczną z pięciu prób.

W tym zakresie, praca stanowi kontynuację badań nad oczyszczaniem ścieków z przetwórstwa drewna prowadzonych od wielu lat [7–17] oraz [20–22, 26, 27]

Charakterystyka flokulantu użytego do badań

Flokulanta Opitfloc A-120 HMW jest anionowym flokulantem stanowiącym kopolimer akrylamidu z przewagą zawartości grup akrylanu o wysokiej masie cząsteczkowej (HMW – high-molecular-weight), które w roztworze wodnym nadają polimerowi ładunki ujemne. Dzięki temu polimer jest skuteczny w kondycjonowaniu osadów, w których przeważają cząstki o ładunku dodatnim [18].

3. Wyniki badań

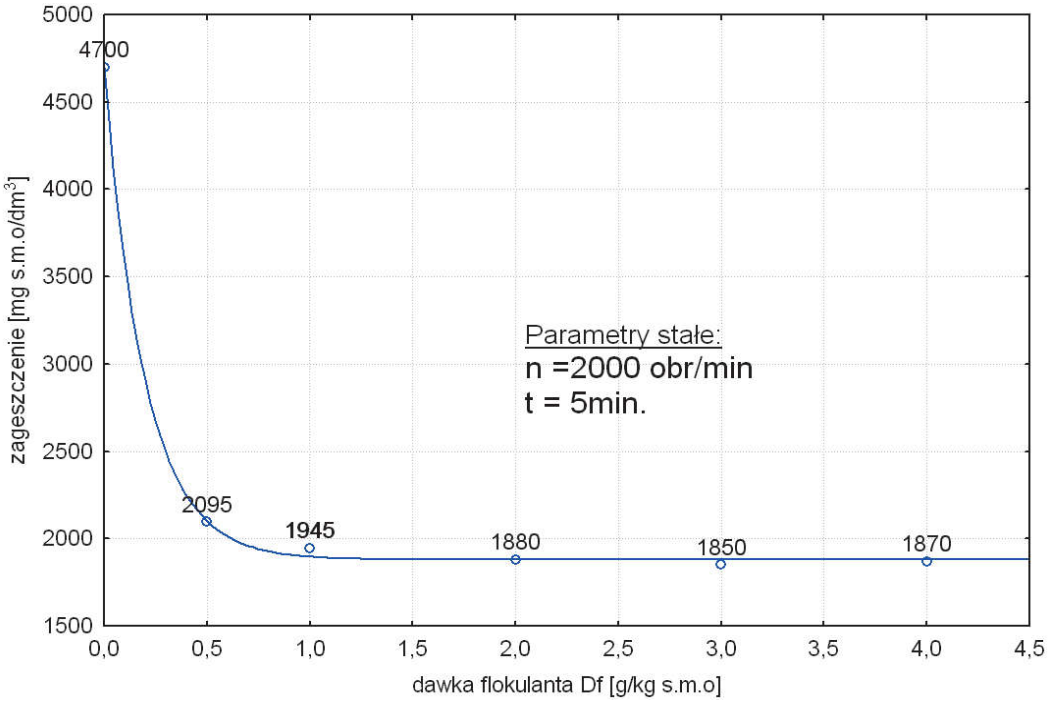
3.1. Wpływ dawki flokulantu na parametry osadów po procesie

Wyniki badań wpływu dawki flokulantu anionowego Optifloc A-120 HMW przedstawiono w tabeli 1 oraz na rys.1 i 2.

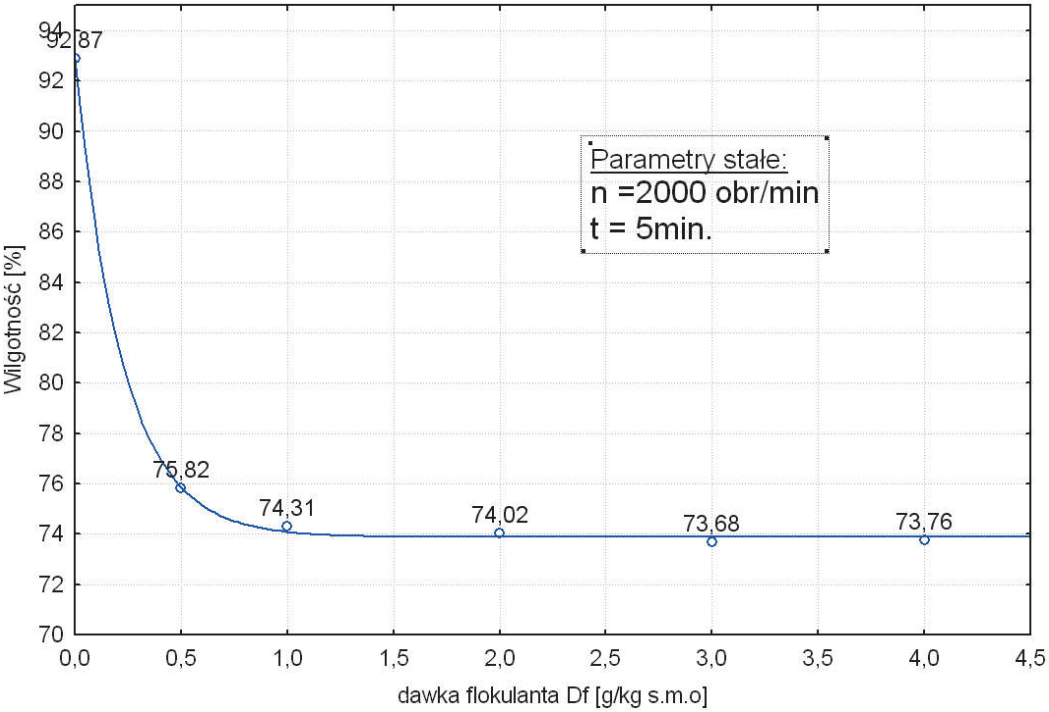
Tabela 1. Wpływ dawki flokulantu na uwodnienie osadów i zagęszczenie odcieku
Table 1. Influence of anionic flocculant on water content in sediments and on solids concentration in eluate

Dawka flokulantu D_F [g/kg s.m.o.]	Zagęszczenie β [mg s.m.o./dm^3]	Wilgotność W [%]
0,0	4700	92,87
0,5	2095	75,82
1,0	**1945**	**74,31**
2,0	1880	74,02
3,0	1850	73,68
4,0	1870	73,76

Na podstawie wykonanej serii badań odwadniania osadów przy stałym czasie wynoszącym 5 minut oraz stałej prędkości obrotowej n = 2000 obr/min określono optymalną dawkę flokulantu. Otrzymane wyniki przedstawione w tabeli 1 oraz na – rys. 1 i 2 pozwoliły określić optymalną dawkę flokulantu równą D_F = 1,0 [g/kg s.m.o]. Analiza wyników badań pozwala na stwierdzenie, że im większa dawka flokulantu, tym mniejsza zawartość wilgoci w osadzie. Dla największej dawki D_F = 4,0 g/kg s.m.o. odnotowano wilgotność W = 73,76%. Kształt krzywych przedstawionych na wykresach (rys. 1 i 2) pozwala również stwierdzić, że zwiększenie dawki flokulantu powyżej 1,0 g/kg s.m.o. nie wpływa znacząco na spadek wilgotności w osadzie oraz na zagęszczenia fazy stałej w odcieku. Zauważalny spadek wilgotności osadów następuje w wyniku działania flokulantu, który łączy mniejsze, trudno sedymentujące cząstki zawiesiny w większe, cięższe, dające większą wartość oddziaływania siły odśrodkowej na kłaczkowate aglomeraty. Analiza wyników badań pozwala stwierdzić, że im większa dawka flokulantu, tym mniejsze zagęszczenie fazy stałej w odcieku, dzięki łączeniu mniejszych, trudno sedymentujących ziaren zawiesiny w większe, cięższe aglomeraty – znacznie łatwiej podlegające oddziaływaniu siły odśrodkowej. Dla największej dawki równej 4 g/kg s.m.o. odnotowano β = 1870 mg/dm^3. Analiza wyników badań pozwala stwierdzić, że flokulant wpływa na zmniejszenie wartości uwodnienia w osadzie oraz zagęszczenia fazy stałej w odcieku.



Rys. 1. Wpływ dawki flokulantu na zagęszczenie odcieku
Fig. 1. Influence of anionic flocculant on solids concentration in eluate



Rys. 2. Wpływ dawki flokulantu na wilgotność osadu
Fig. 2. Influence of anionic flocculant on water content in sediments

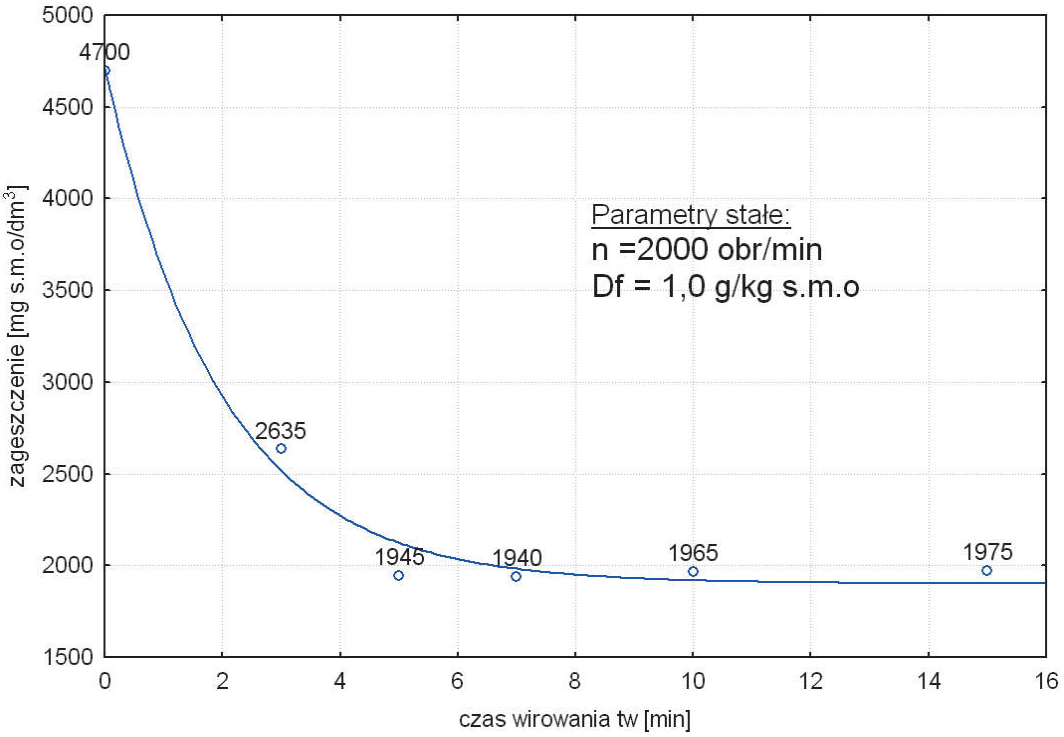
Na podstawie wyników badań przedstawionych w pracy [17], można stwierdzić, że skuteczniejszym flokulantem w procesie odwadniania osadów pokoagulacyjnych jest flokulant średnio anionowy o nazwie handlowej Praestol 2440. W pracy [17] zbadano również efekty odwadniania osadów za pomocą flokulantu słabo kationowego o nazwie PRAESTOL 610 BC. Warto tutaj zaznaczyć, że osady wykorzystane we wcześniejszych badaniach [17] oraz badaniach opisanych w niniejszej publikacji były osadami pokoagulacyjnymi pochodzącymi z oczyszczania ścieków. W procesie koagulacji zastosowano jako koagulant wodorotlenku wapnia, a jego dawka wynosiła 2,0 g/dm^3 [17]. W niniejszej publikacji zaprezentowano wyniki badań odwadniania osadów, powstałych w procesie koagulacji z zastosowaniem koagulantu – PIX113, którego dawka wynosiła 1,5 g/dm^3 [16]. Na podstawie powyższych informacji można stwierdzić, że bardzo ważną rolę w procesie odwadniania osadów pokoagulacyjnych odgrywa rodzaj zastosowanego koagulantu w procesie koagulacji.

3.2. Wpływ czasu wirowania na parametry osadów po procesie

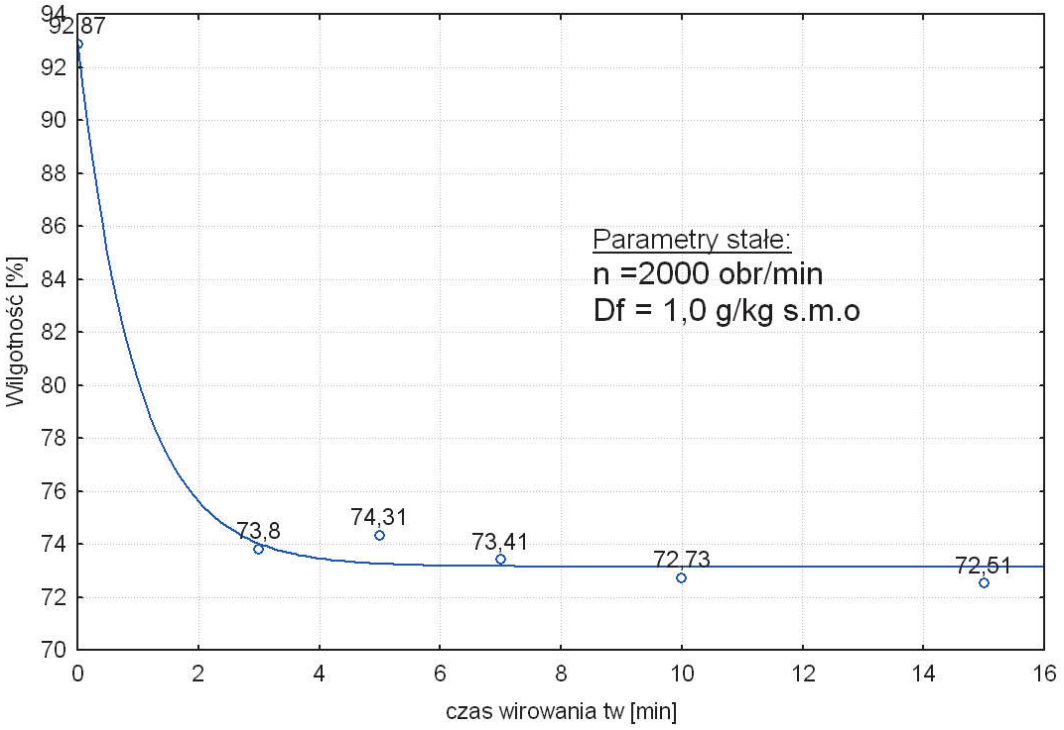
W tabeli 2 oraz na rys. 3 i 4 – przedstawiono wyniki badań nad wpływem czasu wirowania na uwodnienie osadów i zagęszczenie odcieku przy stałych obrotach (n = 2000 obr/min), oraz stałej dawce flokulantu Optifloc A-120 HMW D_F = 1,0 g/kg s.m.o.

Tabela 2. Wpływ czasu wirowania na uwodnienie osadów i zagęszczenie odcieku
Table 2. Influence of rotation time on water content in sediments and on solids concentration in eluate

Czas wirowania tw [min]	Zagęszczenie β [mg s.m.o./dm^3]	Wilgotność W [%]
0,0	4700	92,87
3,0	2635	73,80
5,0	1945	74,31
7,0	1940	73,41
10,0	1965	72,73
15,0	1975	72,51



Rys. 3. Wpływ czasu wirowania t_w na zagęszczenie w odcieku
Fig. 3. Influence of rotation time on solids concentration in eluate



Rys. 4. Wpływ czasu wirowania t_w na wilgotność osadów
Fig. 4. Influence of rotation time on water content in sediments

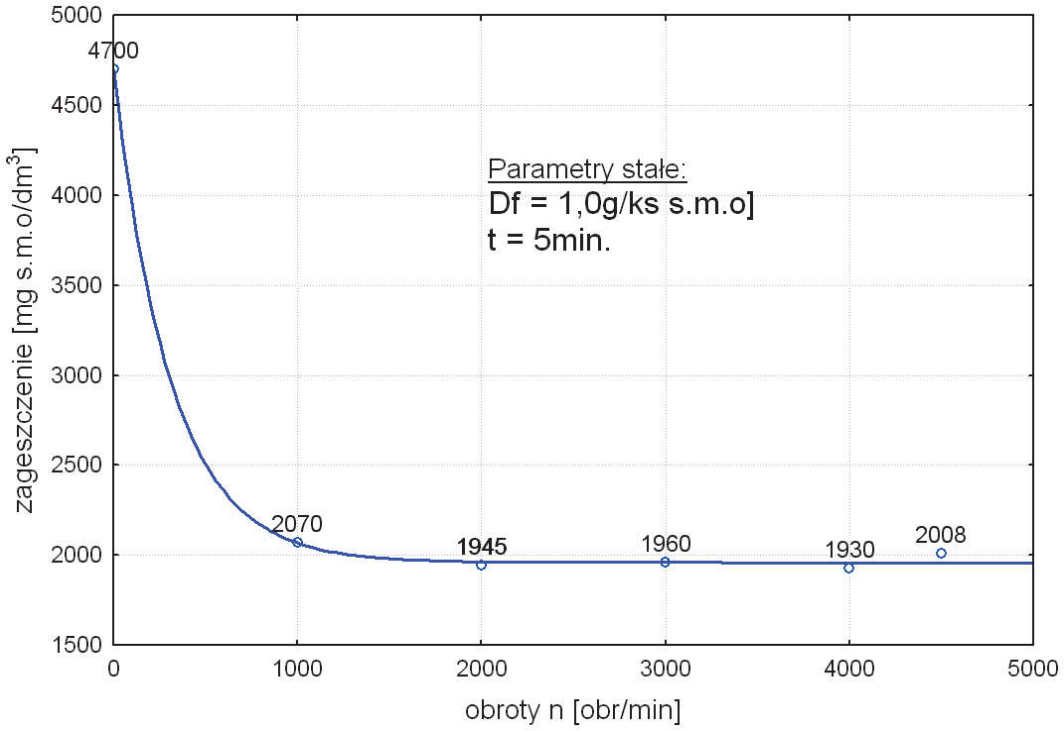
Na podstawie wyników badań przedstawionych w tabeli 2 oraz na rys. 3 i 4 można stwierdzić, że wydłużanie czasu wirowania powoduje zmniejszenie zagęszczenia odcieku. Dla najdłuższego czasu wirowania wynoszącego 15 minut zanotowano redukcję zagęszczenia z 4700 mg/dm^3 do wartości 1975 mg/dm^3. Kształt krzywych pozwala stwierdzić, że wydłużanie czasu wirowania powyżej 5 minut nie wpływa znacząco na poprawę procesu. Im dłuższy czas wirowania tym dłużej siły oddziaływują na ziarna zawiesiny. Kształt krzywych pozwala również stwierdzić, że wydłużanie czasu wirowania powyżej 5 minut nie wpłynie znacząco na spadek wilgotności osadu. Najniższa odnotowana wartość wilgotności przy czasie wirowania 15 minut wynosi – 72,51%. Spadek wilgotności można tłumaczyć podobnie jak spadek zagęszczenia odcieku, im dłuższy jest czas wirowania, tym dłużej siły oddziaływują na odwadniany osad, powodując sedymentację i zagęszczenie coraz mniejszych ziarenek osadu.

3.3. Wpływ prędkości wirowania na parametry osadów po procesie

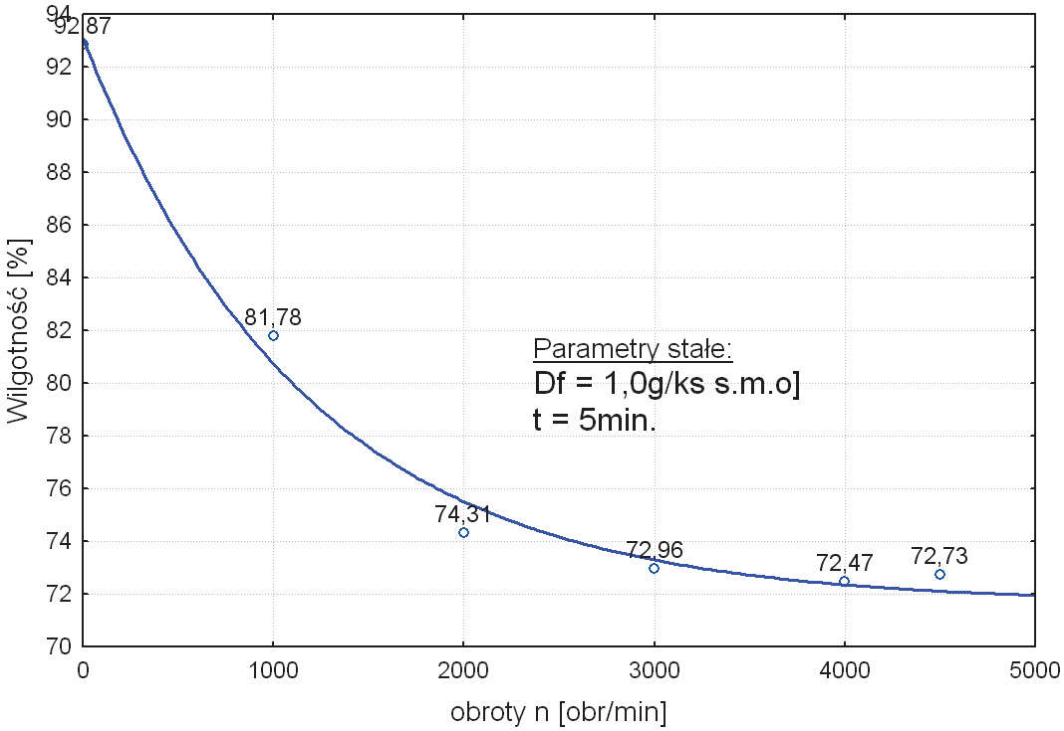
W tabeli 3 oraz na rys. 5 i 6 – przedstawiono wyniki badań nad wpływem prędkości wirowania na uwodnienie osadów i zagęszczenie odcieku przy stałym czasie wirowania tw = 5 min, oraz stałej dawce flokulantu Optifloc A-120 HMW D_F = 1,0 g/kg s.m.o.

Tabela 3. Wpływ prędkości wirowania na uwodnienie osadów i zagęszczenie odcieku przy stałych: tw = 5min, D_F = 1,0 g/kg s.m.o.
Table 3. Influence of rotation speed on water content in sediments and on solids concentration in eluate; tw = 5 min, D_F = 1,0 g/kg s.m.o.

Prędkość wirowania n = [obr/min]	Zagęszczenie odcieku β [mg s.m.o./dm^3]	Wilgotność osadu W [%]
–	4700	92,87
1000	2070	81,78
2000	**1945**	**74,31**
3000	1960	72,96
4000	1930	72,47
4500	2008	72,73



Rys. 5. Wpływ prędkości wirowania n, na zagęszczenie w odcieku
Fig. 5. Influence of rotation speed on solids concentration in eluate



Rys. 6. Wpływ prędkości wirowania n, na wilgotność osadów
Fig. 6. Influence of rotation speed on water content in sediments

Wyniki badań dotyczące wpływu prędkości wirowania na zagęszczenie fazy stałej w odcieku oraz uwodnienia osadów po procesie zaprezentowane w tabeli 3 oraz na rys. 5 i 6, wskazują, że wraz ze wzrostem prędkości wirowania maleje wartość zagęszczenia odcieku. Najlepszy wynik osiągnięto dla największej prędkości wirowania 4500 obr/min, gdzie osiągnięto obniżenie wartości zagęszczenia z 4700 mg s.m.o. /dm^3 na wejściu do 2008 mg s.m.o./dm^3. W badaniach efektu odwadniania osadu w wirówce sedymentacyjnej określono również zależność między wilgotnością osadów po procesie a prędkością obrotową wirówki. Na podstawie wykonanej serii badań wirowania osadu przy stałym czasie wynoszącym 5 minut oraz dawce flokulantu D_F = 1,0 g/kg s.m.o i przy różnych prędkościach obrotowych określono optymalną prędkość wirowania, która zapewnia najniższe uwodnienie osadu. Optymalna prędkość wirowania wynosi n = 2000 obr/min. Kształt krzywej pozwala stwierdzić, że zwiększanie liczby obrotów powyżej 2000 obr/min nie wpływa w sposób istotny na spadek uwodnienia osadu. Najniższą wartość wilgotności osadu (72,73%) odnotowano przy n = 4500 obr/min. Można przyjąć, że wraz ze wzrostem prędkości obrotowej rośnie siła odśrodkowa działająca na ziarenka osadu, powodując ich sedymentację, a następnie zagęszczanie.

4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań określono optymalne parametry odwadniania osadów pokoagulacyjnych w procesie sedymentacji odśrodkowej: dawka flokulantu (D_F = 1,0 g/kg s.m.o), czas wirowania (tw = 5 min), oraz prędkość wirowania (n = 2000 obr/min).

Analiza wyników badań pozwala stwierdzić, że im większa dawka flokulantu, tym mniejsze zagęszczenie cieczy nadosadowej.

Do osiągnięcia momentu stabilizacji (polimer nie wiąże większej ilości zawiesin), następuje wyraźna poprawa jakości odcieku.

W przeprowadzanych badaniach zaobserwowano obniżenie wilgotności osadów jakie powinno nastąpić w wyniku działania flokulantu, który łączy mniejsze, trudno sedymentujące cząstki zawiesiny w większe, cięższe, a więc dające większą wartość oddziaływania siły odśrodkowej na kłaczkowate aglomeraty.

Z przeprowadzonych badań wpływu czasu wirowania oraz obrotów na parametry osadu można stwierdzić, że w miarę wydłużania się czasu wirowania oraz większej liczby obrotów wilgotność osadów i zagęszczenie odcieku maleją do względnie stałej wartości.

Literatura

1. **Bartkiewicz B.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2006.
2. **Bień J., Matysiak B., Wystalska K.:** *Stablilizacja i odwadnianie osadów ściekowych.* Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1999.
3. **Borkowski J.:** *Zastosowanie chemicznie wspomaganego procesu z osadem czynnym do oczyszczania wysokoobciążonych ścieków technologicznych z linii produkcji płyt drewnopochodnych MDF*. Sopot-Koscierzyna-Gdańsk Materiały na seminarium naukowo-techniczne Kemipol Sp. z o.o., 2009.
4. **Gniady J., Hehn Z.:** *Oczyszczanie ścieków pochodzących z przemysłu meblarskiego*. Chemia i Inżynieria Ekologiczna Tom 5 nr 1–2, Opole 1998.
5. **Hermanowicz W., Dojlido J., Kosiorowski B., Zerze J.:** *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Wydanie drugie, Wydawnictwo Arkady, Warszawa 1999.
6. http://drewexim.pl/pl/informacje/proces_technologiczny. Drewexim Sp. z o.o., 18 01 2010.
7. **Juraszka B.:** *Oczyszczanie ścieków przemyslowych pochodzących z klejenia w produkcji drzwi i oklein drewnianych* Praca doktorska, promotor prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch. Politechnika Koszalińska, Koszalin 2007.
8. **Juraszka B., Piecuch T., Piekiełko J.:** *Analiza możliwości podczyszczania ścieków poprodukcyjnych Fabryki Okien i Drzwi DREWEXiM w Nowych Bielicach*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 4, Koszalin 2002.
9. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Badania odwadniania osadów pokoagulacyjnych w procesie sedymentacji odśrodkowej*. Ekologia i Technika vol. XVI, nr 3, Bydgoszcz 2008.
10. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Badania podczyszczania ścieków poprodukcyjnych zawierających kleje organiczne w procesie filtracji grawitacyjnej*. Gaz, Woda, Technika Sanitarna 4/2008.
11. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Matematyczny opis technologii podczyszczania ścieków zawierających kleje organiczne*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 9, Koszalin 2007.

12. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Podczyszczanie ścieków poprodukcyjnych zawierających kleje organiczne metodą koagulacji chlorkiem żelaza*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 10, Koszalin 2008.
13. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Podczyszczanie ścieków zawierających kleje organiczne w procesie sorpcji*. Inżynieria i Ochrona Środowiska, Tom 10, NR 3, Częstochowa 2007.
14. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Spalanie osadów pokoagulacyjnych zawierających kleje organiczne oraz utylizacja powstałych popiołów*. Polityka Energetyczna, Tom 10 zeszyt 2, Wydawnictwo SIGMiE PAN. Kraków 2007.
15. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Study on Pre-Cleaning of Post Production Wastewater Containing Organic Glue by the Proces sof Coagulation with the Use of Calcium Hydroxide*. Archives of Environmental Protection. Vol 34, no 4, PAN 2008.
16. **Juraszka B., Sumara A.:** *Badania efektu oczyszczania ścieków produkcyjnych zawierających kleje organiczne w procesie koagulacji z zastosowaniem koagulanta PAX XL 19F i PIX 113*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 12, Koszalin 2010.
17. **Juraszka B.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych pochodzących z klejenia w produkcji drzwi i okien drewnianych*. Praca doktorska, promotor prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch., Politechnika Koszalińska, Koszalin 2007.
18. Karta katalogowa flokulantu Optifloc A 120HMW firmy Korona JV Sp. z o.o. Wydanie drugie, Warszawa.
19. Macalik M. http://ekonatura.org. *Sposoby przetwarzania osadów sciekowych część 3*.2005.
20. **Malej J.:** *Usuwanie zawiesin ziarnistych i trudnoopadających ze ścieków przemysłu drzewnego"*. Koszalin-Kołobrzeg : Materiały konferencyjne pt "Współczesne problemy gospodarki wodno-ściekowej" 305–314 (1997).
21. **Malej J., Hołubowicz D.:** *Badania technologiczne nad oczyszczaniem ścieków z Zakładu płyt pilśniowych Alpex w Karlinie"*. Koszalin : Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Nr 11. 77–87 (1996).
22. **Malej J., Hołubowicz D.:** *Badania technologiczne nad oczyszczaniem ścieków z Zakladu płyt pilśniowych Alpex w Karlinie"* . Koszalin : Zeszyty Naukowe Wydzialu Budownictwa i Inżynierii Środowiska Nr 11, 77–87 (1996).
23. **Pepliński M., Lidzbarski M.:** www.old.kemipol.com.pl. Chemiczne wspomaganie usuwania koloidalnych zwiazków węgla i azotu organicznego ze ścieków za pomocą koagulantu glinowego PAX XL 1905 w oczyszczalni w Tczewie. [Online].
24. **Piecuch T.:** *Technika Hydroszlamowa*. Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2002; (wyd. III).

25. **Piecuch T.:** *Technika wodno mułowa, urządzenia i procesy*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2010.
26. **Piecuch T., Piekarski J.:** *Opracowanie technologii podczyszczania ścieków przemysłowych pochodzących z produkcji płyt wiórowych*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 3, Koszalin 2002.
27. **Piekarski J.:** *Opracowanie technologii oczyszczania ścieków przemysłowych pochodzących z produkcji płyt wiórowych*. Rozprawa doktorska, promotor prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch., Politechnika Warszawska, Warszawa 2002.
28. Polska Norma: PN-EN 12880:2004. *Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie suchej pozostałości i zawartości wody*: Polski Komitet Normalizacyjny, 2004.
29. Praca zbiorowa. Poradnik eksploatatora oczyszczani scieków. Poznań PZITS, 1997.

Research on Centrifugal Dewatering of Post-coagulation Sediments Using Anionic Flocculant Optifloc A-120HMW

Abstract

Purpose of this study was to evaluate the effectiveness of application the flocculant for dewatering of sediments from coagulation of wastewater containing organic glues. Wastewater is coming from the Drewexim Company located in Nowe Bielice. The scope of this study was to test dewatering of sediments after coagulation in the centrifugal sedimentation process using anionic flocculant Opitfloc A120HMW.

The results of research were optimal parameters of conducting process of sediments dewatering: flocculant dose – (D_F = 1.0 g/kg dry mass, time of centrifugation – (tw = 5 min), and rotation speed (n = 2000 1/min). Quality of sediment and effluent was determined using various parameters. Analysis of the results of the research leads to the conclusion, that with increasing dose of flocculant, solids content in effluent decreases. Till the moment of stabilization is reached (the polymer doesn't bind any more), the quality of the effluent improves. Reduction of water content in the sediments, which should take place as a result of flocculant action, which combines smaller and hardly settling particles of suspension, into bigger, heavier floccules was observed. Such agglomerates give greater value of centrifugal force. Research on the influence of rotation time and speed, shows that with increase of rotation time and speed, water content in sediments and solids concentration in effluent decreases to constant value.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1111–1125

Modelowanie ryzyka w eksploatacji oczyszczalni ścieków

Dariusz Andraka, Lech Dzienis
Politechnika Białostocka

1. Wstęp

Podstawowym celem prawidłowo prowadzonej eksploatacji oczyszczalni ścieków jest zapewnienie wymaganego efektu technologicznego, mierzonego stężeniem określonych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych do odbiornika lub procentową obniżką tych wskaźników względem wartości na dopływie. Parametry te, określone w pozwoleniu wodnoprawnym obiektu, powinny być kontrolowane w regularnych odstępach czasu, z częstotliwością określoną w odpowiednich przepisach [14]. Ponieważ końcowy efekt procesu biologicznego oczyszczania ścieków jest zależny od wielu zmiennych czynników (wahania ilości i jakości ścieków surowych, pora roku i warunki atmosferyczne, sprawność wyposażenia technologicznego i in.), nawet bardzo staranna eksploatacja nie zapewnia utrzymania wymaganej sprawności technologicznej oczyszczalni w dowolnym momencie. Dowodem tego są liczne publikacje prezentujące wyniki badań efektywności działania oczyszczalni ścieków, z których wynika, że nawet obiekty charakteryzujące się niskim średnim poziomem zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych, borykają się z problemem częstego przekraczania wartości dopuszczalnej w indywidualnych pomiarach [2, 9, 10]. Wiąże się z tym potencjalne ryzyko, że rutynowa kontrola pracy oczyszczalni wykaże, że obiekt nie spełnia wymagań formalno-prawnych, co z kolei będzie skutkowało nałożeniem na eksploatatora kar pieniężnych.

Kolejnym problemem związanym z wahaniami jakości ścieków oczyszczonych jest możliwe zakłócenie równowagi biologicznej w od-

biorniku, spowodowane wprowadzeniem ładunku zanieczyszczeń przekraczającego jego chłonność. Chociaż sytuacja taka nie ma bezpośredniego odniesienia w obowiązujących aktualnie przepisach, z ekologicznego punktu widzenia jest to zdarzenie jak najbardziej niepożądane. W związku z tym powstaje więc pytanie, czy poprawnie (przynajmniej od strony formalnej) eksploatowana oczyszczalnia ścieków stanowi ryzyko dla powiązanego z nią odbiornika.

Powyższe problemy można „sparametryzować" i opisać za pomocą odpowiednich wskaźników, zarówno liczbowych jak i opisowych, z wykorzystaniem metod analizy ryzyka. Metody te można podzielić generalnie na dwie grupy [12]:

- ilościowa analiza ryzyka (IAR), w której przetwarzane są dane mierzalne i wyznaczane konkretne wartości ryzyka; tego typu analiza wykorzystuje najczęściej metody probabilistyczne lub symulacyjne i wywodzi się z klasycznej definicji ryzyka, bazującej na iloczynie negatywnych skutków i prawdopodobieństwa ich wystąpienia;
- jakościowa analiza ryzyka (JAR), której celem nie jest wyznaczenie liczbowej wartości ryzyka, ale np. analiza rodzajów i skutków uszkodzeń, analiza struktur bezpieczeństwa czy też ocena ryzyka z wykorzystaniem grup ekspertów z różnych dziedzin; metoda ta bazuje na wiedzy historycznej, doświadczeniu, intuicji i jest często oceną subiektywną poziomu ryzyka.

W praktyce, kompleksowa analiza i ocena ryzyka wykorzystuje metody ilościowo-jakościowe, w których liczbowa wartość ryzyka jest powiązana z analizą przyczynowo-skutkową zdarzeń negatywnych. W tych badaniach wykorzystuje się takie instrumenty jak: metody matrycowe, analizę drzewa uszkodzeń czy też analizę drzewa zdarzeń [16, 17].

Analiza i ocena ryzyka w przypadku systemów technicznych wykorzystujących złożone procesy technologiczne (do których zalicza się niewątpliwie oczyszczalnia ścieków) jest utrudniona z uwagi na istotny wpływ czynnika niepewności związanego z trudną do przewidzenia zmiennością parametrów procesu. W przypadku oczyszczalni ścieków ma się do czynienia m.in. ze zmienną ilością i jakością dopływających ścieków, zmiennymi warunkami zewnętrznymi (np. temperatura wpływająca na kinetykę procesów biologicznego oczyszczania), dopływami przypadkowymi (np. awaryjne zrzuty ścieków przemysłowych). Dlatego

też modelowanie pracy oczyszczalni ścieków, a w szczególności jakości ścieków oczyszczonych, jest utrudnione mimo dostępności wielu narzędzi do komputerowej symulacji pracy tego typu obiektów (BioWin, WEST, GPS-X i wiele innych). W literaturze tematu można znaleźć szereg metod „pokonania" problemu niepewności danych wyjściowych do modelowania, a co za tym idzie – adekwatności tworzonych modeli symulujących pracę oczyszczalni. Wśród nich dominują metody bayesowskie [6] oraz symulacja Monte Carlo [1–3, 13].

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki symulacji dla przyjętych typowych układów modelowych (oczyszczalnia – organ kontrolny, oczyszczalnia – odbiornik), których odzwierciedleniem są nomogramy pokazujące m.in. zależność pomiędzy jakością ścieków oczyszczonych a ryzkiem zakwalifikowania oczyszczalni jako nie spełniającej wymagań formalno-prawnych, czy też spowodowania zagrożenia ekologicznego dla odbiornika. Nomogramy takie mogą być wykorzystane zarówno przez eksploatatorów oczyszczalni – np. do kreowania optymalnej strategii pracy oczyszczalni), jaki i służby ochrony środowiska – np. do ustalania planów kontrolnych lub określania specjalnych wymagań dla obiektów odprowadzających ścieki do odbiorników o szczególnym znaczeniu. Jako instrument badawczy wykorzystano symulację Monte Carlo, polegającą na wielokrotnym przeliczaniu wyjściowego modelu matematycznego z wykorzystaniem losowo generowanych parametrów i zmiennych występujących w równaniu modelowym.

Niniejsza praca jest wynikiem badań prowadzonych w Katedrze Systemów Inżynierii Środowiska Politechniki Białostockiej w ramach pracy S/WBIIS/2/2011.

2. **Modelowanie ryzyka negatywnej oceny sprawności technologicznej oczyszczalni**

Celem przeprowadzonej analizy było ustalenie zależności pomiędzy efektywnością technologiczną oczyszczalni wyrażoną jakością ścieków oczyszczonych a prawdopodobieństwem, że oczyszczalnia zostanie oceniona negatywnie (tzn. jako nie spełniająca wymagań co do jakości odprowadzanych ścieków) ramach badań kontrolnych przewidzianych obowiązującymi przepisami [14]. W badaniach wykorzystano model niezawodnościowy oczyszczalni ścieków bazujący na wskaźniku spraw-

ności technologicznej oczyszczalni P_{so}, definiowanym jako prawdopodobieństwo uzyskania wymaganej jakości ścieków oczyszczonych, zgodnie ze wzorem:

$$P_{SO} = P(x < X_{dop}) \tag{1}$$

gdzie:

x – zmienna losowa określająca wartość wskaźnika zanieczyszczeń rodzaju x w ściekach oczyszczonych,

X_{dop} – wartość dopuszczalna danego wskaźnika zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych.

Z kolei ryzyko negatywnej oceny działania oczyszczalni R_{SO} zostało zdefiniowane jako prawdopodobieństwo stwierdzenia przekroczenia dopuszczalnej wartości stężenia zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych z oczyszczalni w większej liczbie próbek pobranych do analizy niż to dopuszczają obowiązujące przepisy, co można zapisać wzorem:

$$R_{SO} = P(LP_{KN} > LP_{dop}) \tag{2}$$

gdzie:

LP_{KN} – liczba próbek ścieków oczyszczonych ocenionych negatywnie (tzn. o stężeniach przekraczających wartości dopuszczalne) w trakcie kontroli pracy oczyszczalni,

LP_{dop} – dopuszczalna liczba próbek, które mogą nie spełniać wymagań, zgodnie z [15].

W celu wyznaczenia estymatorów powyższych wskaźników przeprowadzono symulację Monte Carlo zgodnie z procedurą opisaną w [2], która polegała (w skrócie) na losowym generowaniu wartości zmiennej będącej wybranym wskaźnikiem jakości ścieków oczyszczonych (w tym przypadku – BZT_5), przy założeniu jej określonego rozkładu statystycznego, a dalej – wyborze (znowu losowym) takiej liczby wygenerowanych zmiennych do oceny, która odpowiada częstości prowadzenia badań kontrolnych pracy oczyszczalni. Istotną różnicą w stosunku do prowadzonych wcześniej badań było przyjęcie rozkładu logarytmiczno-normalnego do opisu modelowanej zmiennej (zamiast rozkładu normalnego). Zmiana ta jest odzwierciedleniem wyników badań prowadzo-

nych przez licznych autorów na rzeczywistych obiektach [9, 10], które wskazują że to właśnie rozkład log-normalny najlepiej oddaje statystyczną zmienność parametrów jakościowych w ściekach oczyszczonych.
Symulacje prowadzono dla 3 grup wielkości oczyszczalni (A – do 2.999 RLM, B – do 49.999 RLM, C – powyżej 50.000 RLM). Na jeden cykl symulacji składało się wygenerowanie 365 losowych wartości BZT_5, z których wybierano żądaną liczbę próbek „kontrolnych" LP_K (np. dla oczyszczalni z grupy B było to 12 próbek losowanych z równomierną częstością). Zestawienie istotnych dla przeprowadzonych symulacji parametrów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Warunki jakim powinny odpowiadać ścieki oczyszczone (wybrane parametry) oraz sposób prowadzenia kontroli dla oczyszczalni różnej wielkości [15]
Table 1. Formal requirements concerning effluent quality and control regime for different wastewater treatment plants

Parametr	Wielkość oczyszczalni (tys. RLM)		
	A (2–15)	B (15–50)	C (ponad 50)
X_{dop} (BZT_5)	25	15	15
Liczba próbek pobieranych w ciągu roku (LP_K)	4	12	24
Liczba pobranych próbek mogących nie spełniać wymagań (LP_{dop})	1	2	3

W każdym cyklu obliczane były następujące parametry:

- LPS_{Xdop}: liczba próbek z symulacji nie spełniających kryterium efektywności technologicznej (tzn. takich że $x > X_{dop}$),
- LPS_{KN}: liczba próbek z symulacji nie spełniających wymagań w zbiorze wylosowanych próbek kontrolnych,
- WK: wynik kontroli (przy czym WK = 1 gdy oczyszczalni została oceniona negatywnie, tzn. $LPS_{KN} > LP_{dop}$ oraz WK = 0 w przeciwnym przypadku).

Następnie każdy cykl symulacji był powtarzany 1000 razy ($L_{sym} = 1000$) dla ustalonych parametrów rozkładu zmiennej (średnia m_x

oraz odchylenie standardowe s_x) oraz wartości granicznej X_{dop}. Uzyskane wyniki posłużyły do wyznaczenia estymatorów podanych we wzorach (1) i (2) wskaźników. Estymator wskaźnika sprawności technologicznej oczyszczalni (zwany dalej dla uproszczenia niezawodnością i oznaczany symbolem *N*) obliczano jako średnią liczbę wyników pozytywnych (czyli takich, że $x <= X_{dop}$) otrzymanych we wszystkich zrealizowanych symulacjach, zgodnie ze wzorem:

$$N = \frac{L_{sym} - LPS_{Xdop}}{L_{sym}} \tag{3}$$

Z kolei estymator ryzyka negatywnego wyniku kontroli oczyszczalni (zwany dalej ryzykiem eksploatatora i oznaczany symbolem R_e) obliczono jako średnią liczbę negatywnych wyników kontroli:

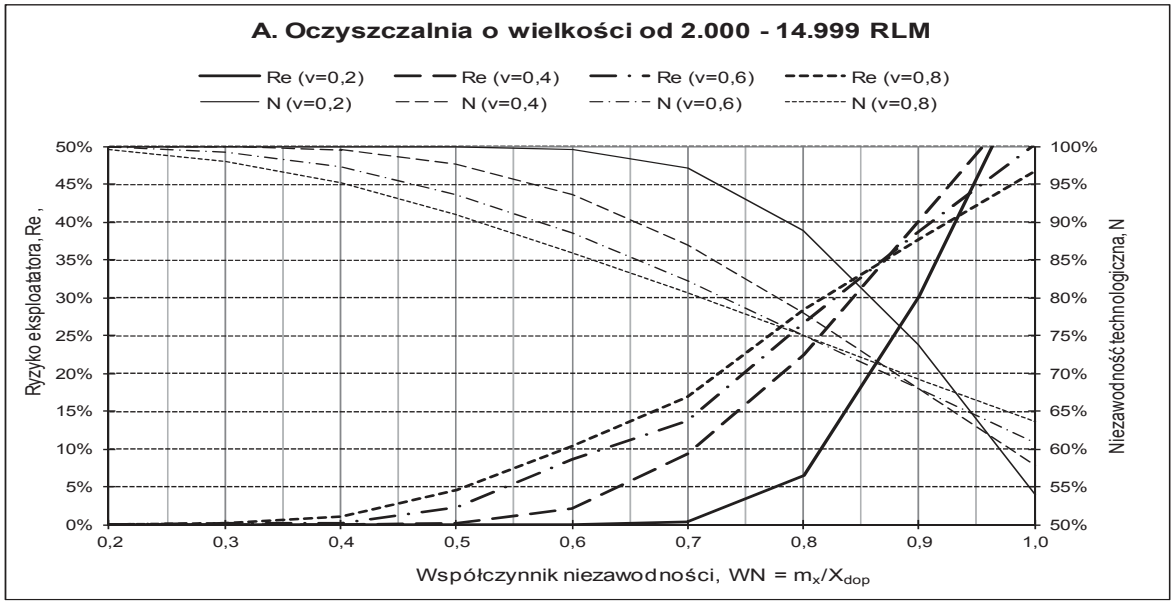
$$R_e = \frac{\sum_{i=1}^{Lsym} WK_i}{L_{sym}} \tag{4}$$

Wyniki pogrupowane zostały względem przyjętych parametrów symulacji, wyrażonych przez:

- współczynnik zmienności v_x, równy ilorazowi odchylenia standardowego σ_x do wartości średniej m_x symulowanej zmiennej losowej,
- współczynnik niezawodności WN, równy ilorazowej wartości średniej m_x do wartości granicznej X_{dop} symulowanej zmiennej (nazwa ta została zaczerpnięta z popularnego modelu niezawodnościowego opisanego m.in. w [7, 9]).

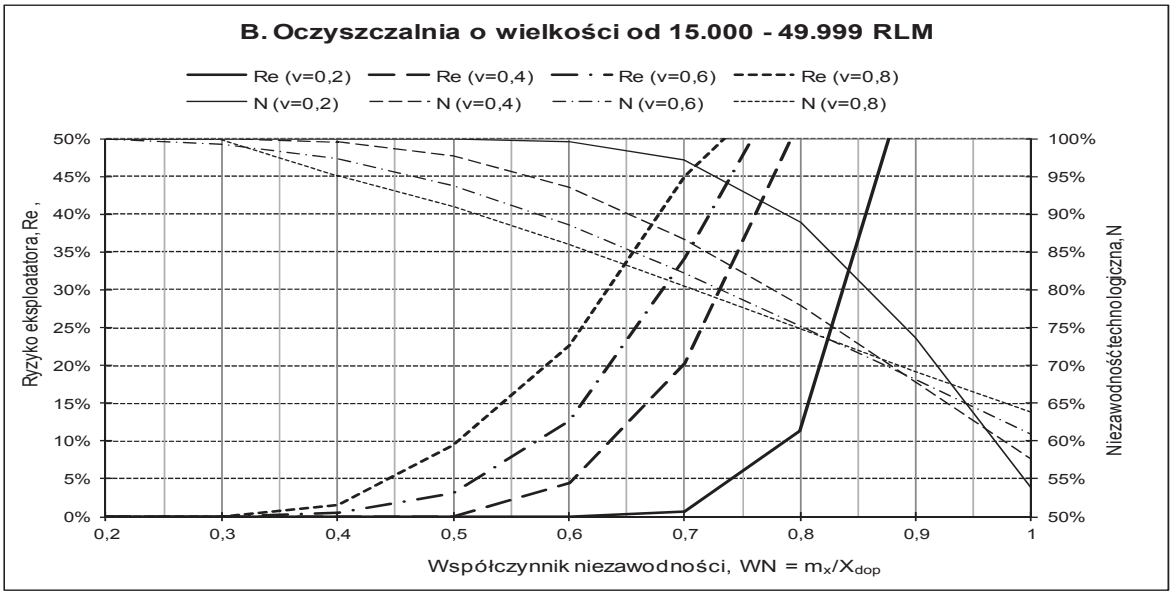
Otrzymane wyniki zostały zaprezentowane na rysunkach 1–3 w postaci nomogramów pozwalających na określanie zależności pomiędzy współczynnikiem niezawodności WN oraz niezawodnością technologiczną i ryzykiem operatora dla różnych współczynników zmienności zmiennej jaką jest jakość ścieków oczyszczonych. Na ich podstawie możliwa jest m.in. ocena niezawodności technologicznej (N) oraz ryzyka eksploatatora (R_e) dla oczyszczalni, z której odprowadzane są ścieki o znanym średnim stężeniu BZT_5 (m_x) i jego odchyleniu standardowym (σ_x). Przykładowo, dla oczyszczalni o obciążeniu 30 tys. RLM, w której

średnia wartość BZT_5 ścieków oczyszczonych wynosi $m_x = 9{,}0$ g/m^3 przy odchyleniu standardowym $\sigma_x = 3{,}6$ i wartości dopuszczalnej $X_{dop} = 15$ g/m^3 ($v_x = 0{,}4$ oraz WN = 0,6), poziom niezawodności technologicznej odczytany z rys. 2 wynosi N = 93%, natomiast ryzyko eksploatatora $R_e = 4\%$.

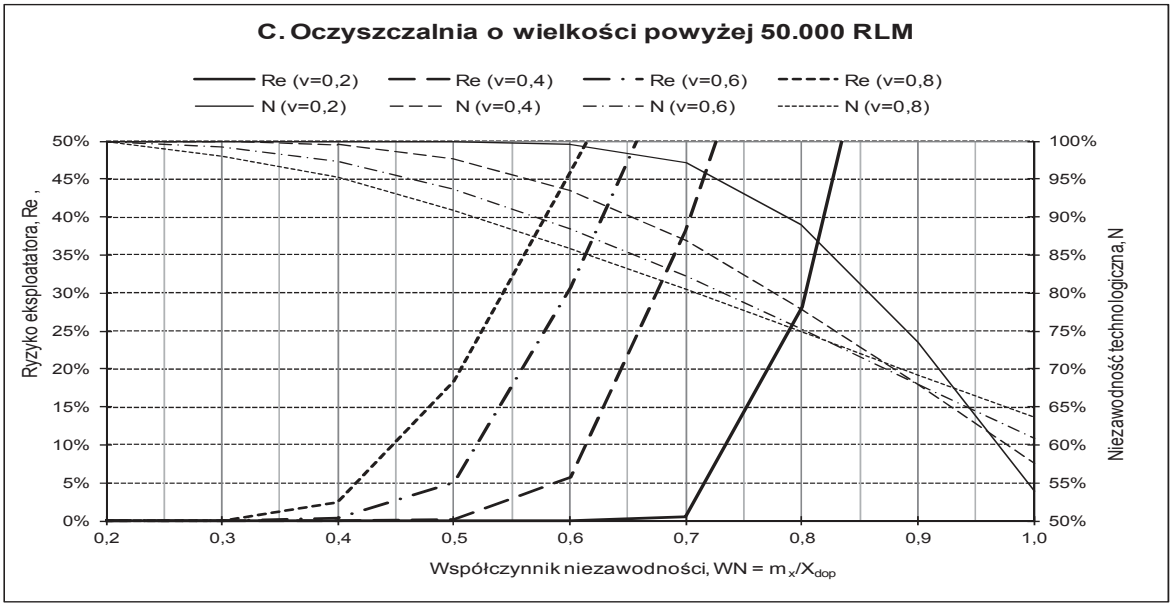


Rys. 1. Niezawodność technologiczna (N) i ryzyko eksploatatora (Re) dla oczyszczalni z grupy A, przy założeniu logarytmiczno-normalnego rozkładu zmienności BZT_5 ścieków oczyszczonych

Fig. 1. Reliability level (N) and plant operator's risk (Re) in group A of WWTP for the log-normal distribution of BOD concentration in effluent wastewater



Rys. 2. Niezawodność technologiczna (N) i ryzyko eksploatatora (Re) dla oczyszczalni z grupy B, przy założeniu logarytmiczno-normalnego rozkładu zmienności BZT_5 ścieków oczyszczonych
Fig. 1. Reliability level (N) and plant operator's risk (Re) in group B of WWTP for the log-normal distribution of BOD concentration in effluent wastewater



Rys. 3. Niezawodność technologiczna (N) i ryzyko eksploatatora (Re) dla oczyszczalni z grupy C, przy założeniu logarytmiczno-normalnego rozkładu zmienności BZT_5 ścieków oczyszczonych
Fig. 3. Reliability level (N) and plant operator's risk (Re) in group C of WWTP for the log-normal distribution of BOD concentration in effluent wastewater

3. Modelowanie wpływu ścieków oczyszczonych na odbiornik

Celem przeprowadzonych na tym etapie badań było wyznaczenie ryzyka zmiany klasy jakości odbiornika spowodowanego odprowadzaniem do niego ścieków o określone charakterystyce ilościowo-jakościowej (R_{KJO}), co można opisać wzorem:

$$R_{KJO} = P(X_{rm} > X_{gr}) \tag{5}$$

gdzie:

X_{rm} – stężenie wybranego wskaźnika zanieczyszczeń po wymieszaniu ścieków z wodami rzeki,

X_{gr} – dopuszczalne stężenie wybranego wskaźnika zanieczyszczeń w rzece o założonej klasie czystości, wg [15].

Do obliczeń wykorzystano uproszczony model statyczny bilansu ładunków zanieczyszczeń w przekroju pełnego wymieszania, zakładając że wymieszanie wód rzeki zachodzi w profilu wprowadzenia ścieków:

$$Q_r \cdot X_r + Q_s \cdot X_s = (Q_r + Q_s) \cdot X_{rm} \tag{6}$$

gdzie:

Q_r, Q_s –przepływ wody, odpowiednio w rzece i ściekach,

X_r, X_s –stężenie wybranego wskaźnika zanieczyszczeń, odpowiednio w rzece i ściekach,

X_{rm} – stężenie wybranego wskaźnika zanieczyszczeń po wymieszaniu ścieków z wodami rzeki.

Powyższe równanie jest oczywiście dużym uproszczeniem i pomija szereg procesów zachodzących w wodach płynących po wprowadzeniu do nich ścieków (przede wszystkim samooczyszczanie), jednakże podobne uproszczenia można znaleźć choćby w metodyce opracowywania warunków korzystania z wód regionu wodnego [18]

Do równania (6) wprowadzone zostały losowo zmienne wartości parametrów Q_r, X_r, Q_s, X_s celem wyliczenia stężenia zanieczyszczeń w rzece po wprowadzeniu do niej ścieków (przyjmując ponownie jako miarodajny wskaźnik zanieczyszczenia wód BZT_5). Zmienność poszczególnych parametrów została przyjęta zgodnie z założeniami:

- przepływ wody w rzece: na podstawie przykładowej krzywej czasów trwania dobowych przepływów charakterystycznych [8], przyjmując, jako wyjściowy przepływ miarodajny Q_r = SSQ = 10 m^3/s (przepływ średni roczny z wielolecia),
- BZT_5 rzeki (X_r): wg rozkładu jednostajnego, w przedziale (0,7–1,3) $X_{rśr}$,
- przepływ ścieków: na podstawie przykładowej dystrybuanty dopływu ścieków do oczyszczalni [5], w przedziale (0,6–1,5) $Q_{śr}$,
- BZT_5 ścieków (X_s): wg rozkładu logarytmiczno.

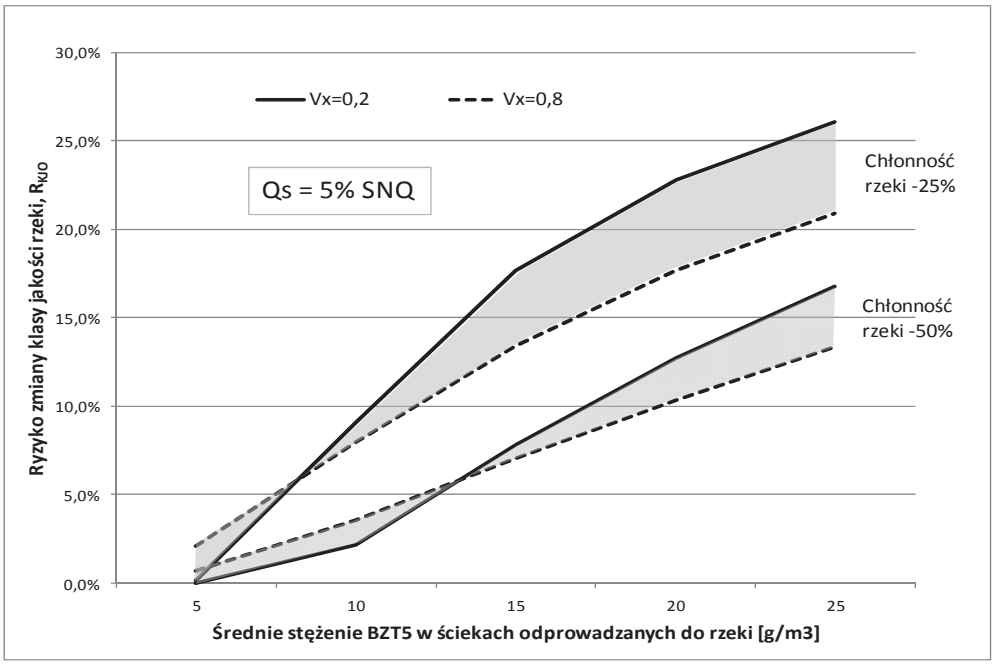
Dodatkowo przyjęte zostały następujące ograniczenia:

- średni dopływ ścieków przyjmuje się na poziomie 5% i 10% wartości SNQ rzeki, przy czym SNQ = 0,4 SSQ,
- średnie BZT_5 rzeki przyjmuje się jako 50% i 75% wartości granicznej dla wód w dobrym stanie ekologicznym (BZT_{5gr} = 6,0 g/m^3 wg [15]), co odpowiada początkowej chłonności rzeki na poziomie 50% oraz 25%,
- średnie BZT_5 ścieków odprowadzanych do rzeki przyjmuje się na poziomie 5, 10, 15, 20 lub 25 g/m^3.

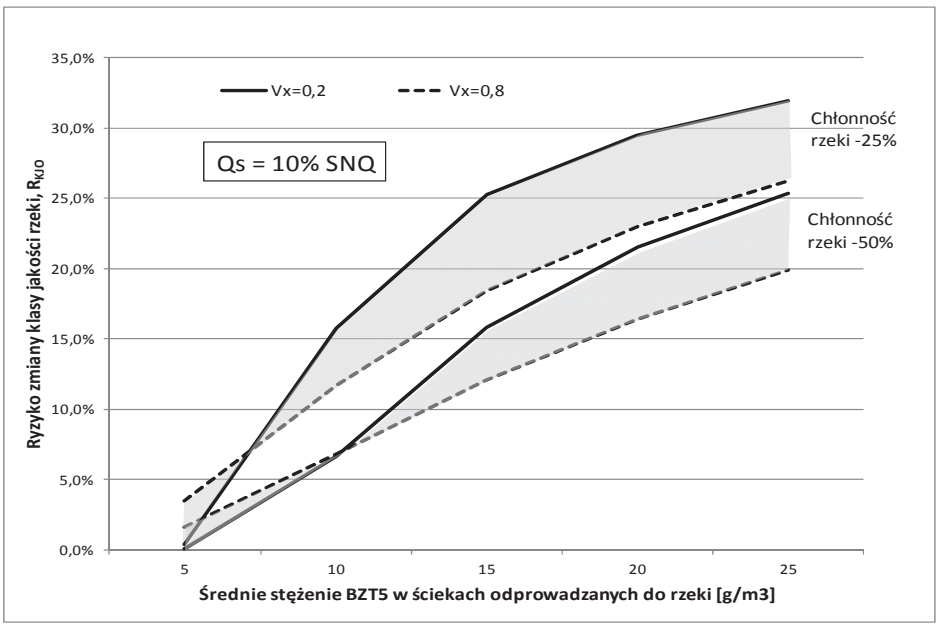
Dla powyższych założeń przeprowadzono L_{sym} =1000 symulacji Monte Carlo w cyklach rocznych (na zasadach analogicznych do opisanych w poprzednim rozdziale) wyznaczając w każdym cyklu liczbę przekroczeń wartości granicznej BZT_5 w rzece po wprowadzeniu ścieków (LPS_{Xgr}). Na tej podstawie oszacowano estymator ryzyka zmiany klasy jakości wód odbiornika (R'_{KJO}), zgodnie ze wzorem:

$$R'_{KJO} = \frac{LPS_{Xgr}}{L_{sym}} \tag{3}$$

Wyniki obliczeń przedstawiają rysunki 4–5, na których pokazano obszary ryzyka pogorszenia klasy jakości odbiornika ze względu na parametr BZT5, w zależności od jakości wprowadzanych ścieków, w granicach zmienności statystycznej jakości ścieków v_x = 0,2 do 0,8.



Rys. 4. Ryzyko pogorszenia klasy jakości wód rzeki ze względu na wskaźnik BZT_5 po wprowadzeniu ścieków w ilości 5% SNQ
Fig. 4. Risk of degradation of receiving water quality concerning BOD_5, with discharge volume of wastewater equal to 5% of SNQ



Rys. 5. Ryzyko pogorszenia klasy jakości wód rzeki ze względu na wskaźnik BZT_5 po wprowadzeniu ścieków w ilości 10% SNQ
Fig. 5. Risk of degradation of receiving water quality concerning of BOD_5, with discharge volume of wastewater equal to 10% of SNQ

4. **Podsumowanie**

W artykule zaprezentowano wyniki badań z wykorzystaniem symulacji Monte Carlo, których celem było oszacowanie różnych aspektów ryzyka związanego z eksploatacją oczyszczalni ścieków.

Symulacja zmienności jakości ścieków odprowadzanych z oczyszczalni wyrażonej wartością wskaźnika BZT_5, przy założeniu rozkładu logarytmiczno-normalnego tego parametru, pozwoliła na stworzenie nomogramów uwzględniających relacje pomiędzy cechami opisującymi właściwości statystyczne i wymagania formalne dla określonego wskaźnika jakości ścieków oczyszczonych (wartość średnia, współczynnik zmienności, wartość dopuszczalna), a wskaźnikiem sprawności technologicznej (inaczej – niezawodnością technologiczną). Nomogramy te wykazują bardzo wysoką zgodność z prezentowanymi w literaturze wykresami, uzyskanymi w oparciu o matematyczną postać funkcji gęstości prawdopodobieństwa i dystrybuanty rozkładu log-normalnego [1, 9]. Pozwala to stwierdzić, że metoda symulacji Monte Carlo jest użytecznym narzędziem modelowania niezawodności technologicznej oczyszczalni, pod warunkiem wykorzystania odpowiedniego generatora liczb losowych. Dodatkowo, pozwala ona uwzględnić inne aspekty funkcjonowania oczyszczalni, jak chociażby kontrolę jej pracy przez organy zewnętrzne. Na szczególną uwagę zasługuje zdaniem autorów powiązanie wskaźnika sprawności technologicznej oczyszczalni z ryzykiem negatywnej oceny oczyszczalni przeprowadzonej zgodnie z wymaganiami Rozporządzenia MŚ z dnia 26.08.2006 r. [14]. Przedstawione w artykule nomogramy (rysunki 1–3) mogą być cennym narzędziem zwłaszcza dla operatorów oczyszczalni, pomocnym w wyborze optymalnej dla danego obiektu strategii eksploatacyjnej, polegającej na ustaleniu wymaganego (lub pożądanego) poziomu niezawodności i odpowiadającego mu współczynnika niezawodności przy akceptowanym ryzyku eksploatatora.

Równie interesujące wydają się wyniki symulacji jakości wód odbiornika po wprowadzeniu do niego ścieków, uwzględniające zmienność zarówno parametrów rzeki jak i odprowadzanych do niej ścieków. Przedstawione na rysunkach 4–5 zależności wyznaczone dla wybranych stanów wyjściowych (takich jak chłonność początkowa odbiornika czy też stopień rozcieńczenia ścieków wodami rzeki) wyraźnie pokazują, że zjawisko okresowego pogorszenia się klasy czystości wód odbiornika

jest bardzo prawdopodobne (ryzyko pojawienia się takiego stanu sięga nawet 30% w przypadku odbiornika o niewielkiej chłonności). Warto przy tym nadmienić, że prawie wszystkie symulowane przypadki, dawały pozytywny wynik (tj. brak przekroczenia wartości granicznej wybranego wskaźnika jakości), przy podstawieniu do równania bilansowego (6) wartości średnich parametrów rzeki czy też odbiornika. Pozwala to na stwierdzenie, że przy ustalaniu ładunków dopuszczalnych wprowadzanych do odbiornika należałoby brać pod uwagę nie tylko chłonność rzeki ustaloną dla warunków statycznych, ale również zmienność dynamiczną parametrów zarówno rzeki jak i odprowadzanych ścieków. Uwaga ta powinna być skierowana szczególnie do osób odpowiedzialnych za ustalanie warunków korzystania z wód w regionie wodnym lub zlewni, które posługują się w analizie jakościowej wód powierzchniowych modelami statycznymi [19].

Literatura

1. **Andraka D.:** *Wykorzystanie narzędzi statystycznych w procesie projektowania oczyszczalni ścieków.* Zesz. Nauk. Pol. Rzesz. Bud. i Inż. Środ. – Z. 58, nr 4), str. 5–16 (2011).
2. **Andraka D**.: *Modelowanie pracy oczyszczalni ścieków z wykorzystaniem symulacji Monte Carlo*. Inżynieria Ekologiczna – Nr 24/2011, 7–16 (2011)
3. **Benedetti L., Claeys F., Nopens I., Vanrolleghem P.A.:** *Assessing the convergence of LHS Monte Carlo simulations of wastewater treatment models.* Water Science & Technology, 63(10), 2219–2224 (2011).
4. **Bixio D., Parmentier G., Rousseau D., Verdonck F., Meirlaen J., Vanrolleghem P.A., Thoeye C.:** *A quantitative risk analysis tool for design/simulation of wastewater treatment plants*. Water Sci. Technol. 46(4/5), 301–307 (2001).
5. **Heidrich Z.**, **Witkowski A.:** *Urządzenia do oczyszczania ścieków. Projektowanie, przykłady obliczeń*. Wyd. Seidel-Przywecki, Warszawa 2010.
6. **McBride G.**, **Ellis J.C.:** *Confidence of compliance: a Bayesian approach for percentile standards.* Water Res. vol. 35 no. 5, 1117–1124 (2001).
7. **Metcalf & Eddy Inc.:** *Wastewater engineering. Treatment and reuse*. McGraw-Hill Education, 2003.
8. **Mioduszewski W., Szymczak T., Kowalewski Z.:** *Gospodarka wodna jako dyscyplina naukowa w służbie rolnictwa*. Woda-Środowisko-Obszary Leśne. t. 11, z. 1, 179–202 (2011).

9. **Oliveira S.C., von Sperling M.:** *Reliability analysis of wastewater treatment plants.* Water Research, vol. 42, 1182–1194 (2008).
10. **Oliveira S.C., von Sperling M.:** *Reliability analysis of stabilisation pond systems.*Water Science & Technology, vol. 55, no.11, 127–134 (2007).
11. **Prat, P., Benedetti, L., Corominas, L., Comas, J., & Poch, M.:** *Model-based knowledge acquisition in environmental decision support system for wastewater integrated management*. Water Science & Technology, 65(6), 1123–1129 (2012).
12. **Rak J.R., Tchórzewska-Cieślak B.:** *Metody analizy i oceny ryzyka w systemie zaopatrzenia w wodę.* Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej. Rzeszów 2005.
13. **Rousseau D., Verdonck F., Moerman O., Carette R., Thoeye C., Meirlaen J., Vanrolleghem P.A.:** *Development of a risk assessment based technique for design and retrofiting of WWTPs*. Water Sci. Technol. 43(47), 287–294 (2001).
14. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Dz.U. z dnia 31.07.2006, poz. 984.
15. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych. Dz.U. z dnia 29 listopada 2011, poz. 1545.
16. **Tchórzewska-Cieślak B.:** *Niezawodność i bezpieczeństwo systemów komunalnych na przykładzie systemu zaopatrzenia w wodę.* Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej. Rzeszów 2008.
17. **Tchórzewska-Cieślak B.:** *Metody analizy i oceny ryzyka awarii podsystemu dystrybucji wody.* Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej. Rzeszów 2011.
18. **Tyszewski S., Herbich P., i in.:** *Metodyka opracowywania warunków korzystania z wód regionu wodnego oraz warunków korzystania z wód zlewni*. Pracownia Gosp.Wodnej „Pro-Woda", Warszawa 2008.

Modeling of Risk in the Operation of Wastewater Treatment Plants

Abstract

This paper presents the results of research using Monte Carlo simulation, which aim was to assess various aspects of the risk associated with operation of the wastewater treatment plant.

First part of the research included modeling of wastewater treatment plant effluent quality (using BOD5 as the example and assuming log-normal distribution of the variable) together with inspection results (check of compliance with fixed standards). Monte Carlo simulations of annual operational cycles of the plant allowed for creation of nomographs showing relations between coefficient of reliability (ratio of mean value of BOD to the fixed standard), coefficient of variation (ratio of standard deviation to mean value of variable) and reliability of the plant (expressed as probability of effluent concentration lower than fixed standard) as well as risk of the negative inspection result (probability that number of inspected samples that do not comply with required quality of the effluent is greater than fixed standard). Using such nomographs plant operator can evaluate for example the target mean value of effluent concentration to achieve required reliability and acceptable risk.

Another part of the study included simulation of the water quality in the river after the discharge of wastewater. Using static model of pollutants budget in a mixed water (river + wastewater) and implementing random values of variables into the model (according to Monte Carlo simulation rules) the variations of river water quality were observed. It was found that although mean values of variables (among them quality and quantity of the discharge) result in good mixed river water quality, the probability of temporary degradation of river quality is significantly high. The results of simulation show that capacity of the river to accept pollutants load should be taken into account together with predicted variations in wastewater discharges, when establishing rules for water disposal in the river basin.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1126–1142

Wpływ charakteru zanieczyszczeń organicznych na efektywność ich utleniania w procesie Fentona

Renata Świderska-Dąbrowska, Krzysztof Piaskowski
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Ścieki przemysłowe, zawierające duże ilości zanieczyszczeń trudno rozkładalnych i toksycznych, stwarzają poważne problemy natury technicznej i technologicznej podczas ich oczyszczania. Do najbardziej uciążliwych zanieczyszczeń należą: WWA, PCB, ftalany, polichlorowane dibenzodioksyny PCDD i dibenzofurany PCDF (tzw. TZO – Trwałe Związki Organiczne), które pomimo występowania w małych stężeniach, powszechnie uważa się za bardzo silne trucizny o działaniu m.in. kancerogennym i mutagennym.

Jednym z powszechniej występujących w oczyszczalniach ścieków zanieczyszczeń z tej grupy są ftalany. Ich stężenie może wynosić od 10 do 300 μg/l, ale również i 30 mg/l, np. w sąsiedztwie fabryk produkujących ftalany [3]. Związki te wykorzystywane są jako plastyfikatory przy produkcji tworzyw sztucznych, w rozpuszczalnikach, farbach, lakierach, lekarstwach, kosmetykach oraz w artykułach dziecięcych. Łatwo migrują do otaczającego środowiska, ponieważ nie są trwale chemicznie związane w polimerach. Ze względu na silną hydrofobowość i niską rozpuszczalność w wodzie ftalany są sorbowane przez osad wstępny oraz czynny w procesie oczyszczania ścieków i częściowo biodegradowane. Roslev i in. [13] wykazali, że po oczyszczaniu biologicznym do ścieków oczyszczonych przechodzi 7–9% początkowej zawartości ftalanów, przy czym w najmniejszym stopniu usuwany jest ftalan bis(2-etyloheksylu) (DEHP), występujący w ściekach w największych stężeniach (ok.

70 μg/l). Jego oporność na rozkład biologiczny wynika z obecności bocznych łańcuchów alifatycznych, a powstające produkty biodegradacji: 2-etyloheksanol, 2-etyloheksanal i kwas 2-etyloheksanowy są bardziej toksyczne niż pierwotne zanieczyszczenie [10].

Do unieszkodliwiania ścieków przemysłowych najczęściej stosowane są metody biologiczne, fizykochemiczne i chemiczne, które w przypadku związków refrakcyjnych okazują się nieskuteczne. Alternatywą mogą być metody pogłębionego utleniania (Advanced Oxidation Processes – AOPs), w wyniku których uzyskuje się zmniejszenie stężenia węgla organicznego, degradację związków toksycznych i trudno biodegradowalnych do prostszych substancji, ulegających rozkładowi w procesach biologicznych.

Jedną ze skuteczniejszych metod pogłębionego utleniania jest proces Fentona i jego modyfikacje (np. foto-Fenton, elektro-Fenton), w których generowane są wysoko reaktywne rodniki hydroksylowe, działające nieselektywnie na większość związków organicznych. Powstające w tym procesie związki organiczne charakteryzują się mniejszą masą cząsteczkową oraz większą podatnością na biodegradację, dlatego mogą być efektywnie usuwane metodami biologicznymi. Z tego też względu proces Fentona znajduje coraz szersze zastosowanie do usuwania ze ścieków przemysłowych trudno rozkładalnych zanieczyszczeń organicznych. Liczne badania wykazały, że skutecznie utlenia on barwniki [9, 12], ftalany [3, 16], pestycydy [1, 4, 8], związki nitrowe [2], kleje mocznikowe [1] i dyspersyjne [11], formaldehyd [5], ligniny w ściekach papierniczych [7] i wiele innych.

O efektywności procesu Fentona i foto-Fentona decyduje w dużym stopniu charakter utlenianych związków organicznych, ich struktura chemiczna, stopień aromatyczności oraz polarność cząsteczek. Hermosilla i in. wykazali, że związki aromatyczne są łatwo utleniane w klasycznym procesie Fentona, natomiast alifatyczne wymagają dodatkowo zastosowania lampy UV [6].

Celem prezentowanej pracy było porównanie efektywności utleniania wybranych zanieczyszczeń organicznych w procesie Fentona: wodnej dyspersji polioctanu winylu – Winacet DP 50/00 i wodnej emulsji ftalanu bis(2-etyloheksylu), różniących się znacząco właściwościami fizykochemicznymi, oraz określenie mechanizmu ich usuwania.

2. Metodyka badań

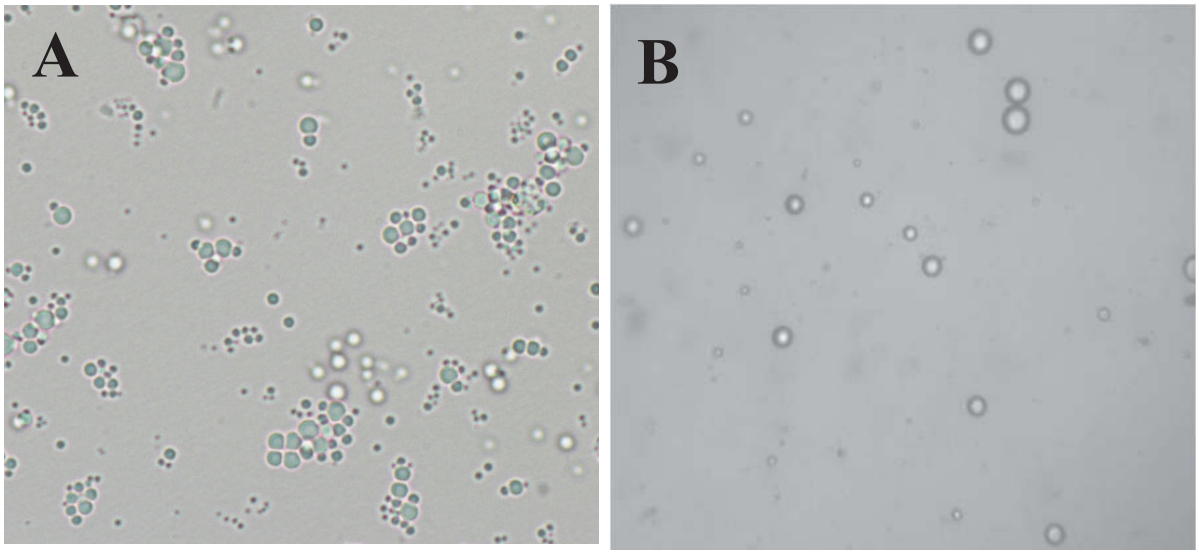
W badaniach zastosowano dyspersję wodną polimeru octanu winylu Winacet® DP 50/00 o stężeniu 1 g/l, otrzymywaną metodą polimeryzacji emulsyjnej z zastosowaniem polialkoholu winylowego jako koloidu ochronnego (Firma Chemiczna Dwory S.A. w Oświęcimiu) oraz wodną emulsję ftalanu bis(2-etyloheksylu) (DEHP) o stężeniu 0,1 g/l firmy Merck. Stężenia badanych zanieczyszczeń były tak dobrane, aby roztwór był trwały i nie zachodził proces agregacji zdyspergowanych cząstek. Wybrane parametry fizyczno-chemiczne badanych roztworów przedstawiono w tabeli 1, a ich obraz mikroskopowy na rys. 1.

Tabela 1. Wybrane parametry fizyczno-chemiczne dyspersji wodnej Winacetu (1 g/l) i emulsji wodnej DEHP (0,1 g/l)
Table 1. Chosen physicochemical parameters of water dispersion of Winacet (1 g/l) and water emulsion of DEHP (0.1 g/l)

Parametr	Jednostka	Winacet	DEHP
pH	–	4,20	6,0
Zawiesina ogólna	mg/l	650	58,5
OWO	mg C/l	262,80	55,77
Przewodność właściwa	μS/cm	21	2,7
Potencjał dzeta	mV	-5,3	-35,58
Mętność	NTU	700	51

Badania prowadzono w warunkach statycznych, dodając do modelowego roztworu (dyspersji wodnej Winacetu o stężeniu 1 g/l oraz wodnej emulsji DEHP o stężeniu 0,1 g/l) roztwór $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ oraz 3% H_2O_2, zachowując różny stosunek molowy $Fe:H_2O_2$. Próbki mieszano z prędkością 150 obr/min przez 2 godziny. Do oceny skuteczności utleniania badanych substancji w procesie Fentona, pobierano po 2 godzinach próbki o objętości 50 ml i dodawano do nich Na_2SO_3 celem zatrzymania reakcji. Pozostały roztwór neutralizowano $Ca(OH)_2$ do pH 8 i po 30 minutach wolnego mieszania (50 obr/min) poddawano godzinnej sedymentacji. W cieczy nadosadowej oznaczano: OWO, pH, potencjał redoks (ORP), przewodność właściwą (cond), mętność oraz potencjał elektrokinetyczny cząstek dyspersji/emulsji przed i po procesie utleniania. Zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO) oznaczano za pomocą

TOC/VCPH firmy Shimadzu. Potencjał elektrokinetyczny cząstek określano w dzetametrze ZetaPals firmy Brookhaven.



Rys. 1. Obraz mikroskopowy: A – dyspersji wodnej Winacetu o stężeniu 1 g/l (średnia wielkość cząstek 729 nm); B – wodnej emulsji DEHP o stężeniu 0,1 g/l (średnia wielkość cząstek 816 nm)
Fig. 1. Microscopic image of: A – water dispersion of Winacet, 1 g/l (average particle size 729 nm); B – water emulsion of DEHP, 0.1 g/l (average particle size 816 nm)

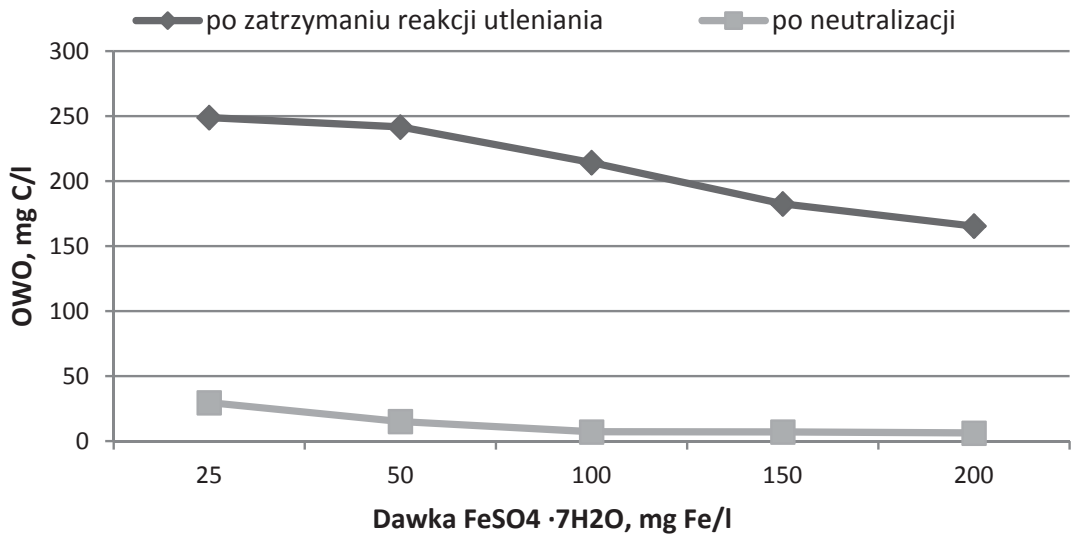
3. Opis i analiza wyników badań

3.1. Utlenianie Winacetu (dyspersja wodna) w procesie Fentona

Wpływ dawki katalizatora $FeSO_4$ na efektywność utleniania Winacetu

Wpływ dawki katalizatora – siarczanu (VI) żelaza (II) na efektywność utleniania Winacetu w formie dyspersji wodnej przebadano w zakresie stężeń od 25 mg Fe/l do 200 mg Fe/l, przy stałym stosunku $Fe:H_2O_2 = 1:5$ – rys. 2.

Wraz ze wzrostem dawki katalizatora zaobserwowano stopniowe zmniejszanie OWO po zatrzymaniu reakcji utleniania. Dla największej dawki 200 mg Fe/l uzyskano 40% usunięcie Winacetu (wyrażone jako OWO). Natomiast w próbkach poddanych neutralizacji do pH 8,0 zaobserwowano ponad 90% usunięcie OWO we wszystkich przypadkach, przy czym zwiększenie dawki powyżej 100 mg Fe/l nie poprawiało skuteczności procesu.



Rys. 2. Wpływ dawki siarczanu (VI) żelaza (II) na zmniejszanie stężenia OWO podczas utleniania Winacetu w procesie Fentona (Winacet w dyspersji wodnej o początkowym stężeniu 1 g/l – 275,4 mg C/l, Fe: H_2O_2 = 1:5)
Fig. 2. Effect of dose of iron (II) sulphate on the TOC concentration reduction during Winacet oxidation in Fenton process (Winacet dispersed in water with an initial concentration of 1 g/l – 275.4 mg C/l, Fe: H_2O_2 = 1:5)

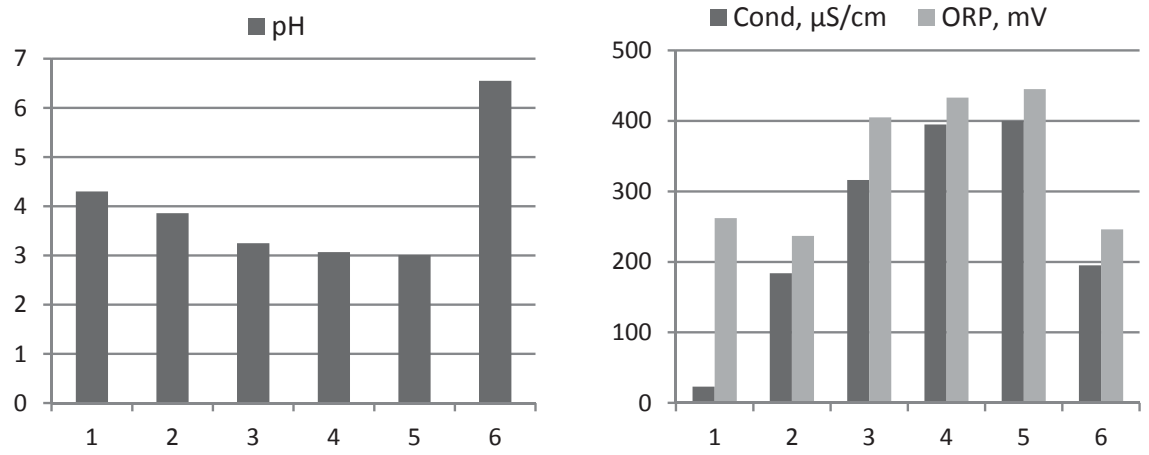
Istotnym czynnikiem wpływającym na interpretację przebiegu reakcji utleniania jest zmiana podstawowych parametrów, takich jak: pH, przewodność właściwa czy potencjał redoks. Przebieg zmian tych wskaźników przedstawiono na rys.3. Zaobserwowano istotne różnice w wartości pH po dodaniu siarczanu (VI) żelaza (II) i nadtlenku wodoru. Stężenie protonów w roztworze wzrastało w wyniku hydrolizy soli żelaza i autodysocjacji nadtlenku wodoru. Natomiast stopniowe zmniejszanie pH podczas trwania reakcji było efektem powstawania kwaśnych produktów utleniania, jak np. prostych kwasów karboksylowych oraz aldehydów.

Zjawisku temu towarzyszył również wzrost przewodności właściwej, wynikający z powstawania produktów pośredniego i pełnego utleniania do CO_2 i H_2O. Potencjał redoks (ORP) osiągnął wartość 500 mV (przy najwyższej dawce 200 mg Fe/l), a więc wzrósł prawie dwukrotnie w stosunku do początkowej wartości. Wynikało to z obecności rodników hydroksylowych, inicjujących szereg reakcji łańcuchowych i powstających m.in. karborodników, zgodnie z reakcjami (1) i (2):

$$Fe(II) + H_2O_2 \rightarrow Fe(III) + {}^{\bullet}OH + OH^{-} \quad (1)$$

$$^{\bullet}OH + RH \rightarrow H_2O + R^{\bullet} \quad (2)$$

Po neutralizacji dyspersji Winacetu i sedymentacji $Fe(OH)_3$ wartości potencjału redoks i przewodności właściwej znacząco zmniejszały się. Podwyższenie odczynu roztworu do poziomu 8,0 spowodowało rozkład pozostałego H_2O_2 i w efekcie obniżenie wartości ORP. Natomiast wytrącanie się wodorotlenków żelaza (III) wraz z obecnymi koloidalnymi zanieczyszczeniami wpłynęło na obniżenie przewodności właściwej roztworu – rys.3.



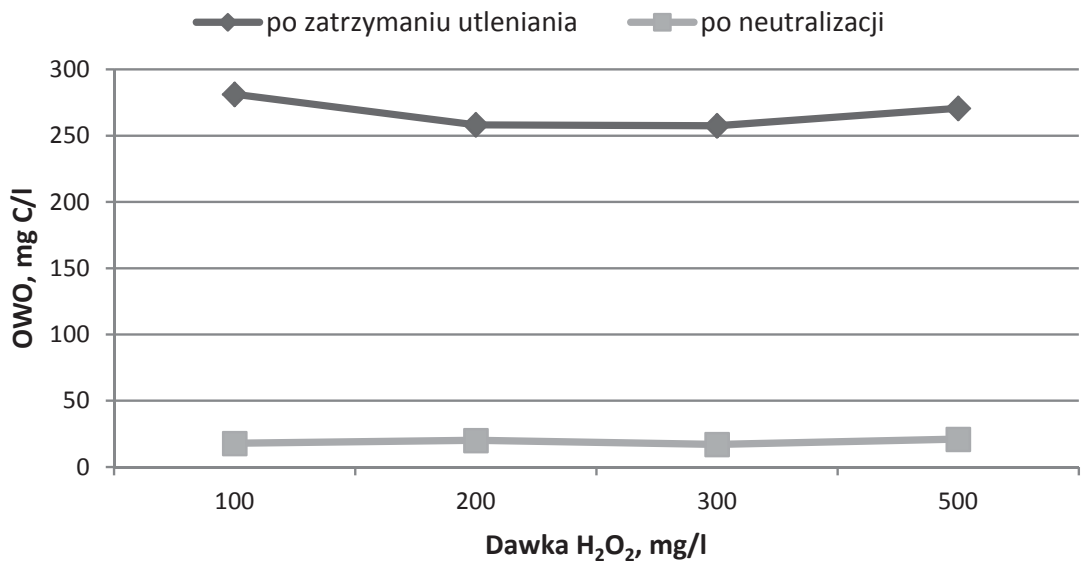
1 – roztwór modelowy Winacetu
2 – po dodaniu $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
3 – po dodaniu H_2O_2
4 – po 1 godzinie utleniania
5 – po 2 godzinach utleniania
6 – po neutralizacji i sedymentacji

Rys. 3. Zmiany pH, przewodności właściwej oraz potencjału redoks (ORP) podczas utleniania Winacetu w procesie Fentona – Winacet w dyspersji wodnej o początkowym stężeniu 1g/l – 275,4 mg C/l; dawka $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 25 mg Fe/l, Fe: H_2O_2 = 1:5

Fig. 3. Changes in pH, conductivity and redox potential during oxidation of Winacet in Fenton process – Winacet dispersed in water with an initial concentration of 1 g/l – 275.4 mg C/l; dose of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 25 mg Fe/l, Fe: H_2O_2 = 1:5

Wpływ dawki utleniacza H_2O_2 na efektywność utleniania Winacetu

Wpływ dawki nadtlenku wodoru na efektywność utleniania Winacetu (dyspersja wodna o początkowym stężeniu 1 g/l) przebadano w zakresie stężeń H_2O_2 od 100 do 500 mg/l, przy stałym stężeniu Fe 50 mg/l. Stosunek molowy Fe:H_2O_2 zmieniał się od 1:2 do 1:10. Uzyskane zależności przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Wpływ dawki nadtlenku wodoru na zmniejszenie stężenia OWO podczas utleniania Winacetu (Winacet w dyspersji wodnej o stężeniu 1 g/l – 280,8 mg C/l; dawka $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 50 mg Fe/l)
Fig. 4. Effect of dose of hydrogen peroxide on TOC concentration reduction during Winacet oxidation in Fenton process (Winacet dispersed in water with an initial concentration of 1 g/l – 280.8 mg C/l, dose of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 50 mg Fe/l)

Efektywną dawką było stężenie H_2O_2 w granicach od 200 mg/l do 300 mg/l, co odpowiada stosunkowi Fe:H_2O_2 od 1:4 do 1:6. Zwiększenie dawki utleniacza do 500 mg H_2O_2/l zmniejszyło efektywność utleniania – stężenie OWO wzrosło o kilkanaście mg C/l. Mogło to wynikać z wiązania rodników hydroksylowych przez zbyt dużą ilość nadtlenku wodoru w stosunku do utlenianego substratu – reakcja (3):

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \qquad (3)$$

Również zbyt duże stężenie jonów żelaza (II) w stosunku do H_2O_2 jest niekorzystne dla procesu utleniania (zgodnie z rys.4 Fe:H_2O_2 = 1:2). Nadmiar jonów żelaza (II) może reagować z powstającymi rodnikami zgodnie z reakcją (4):

$$Fe(II) + {}^{\bullet}OH \rightarrow Fe(III) + OH^{-} \qquad (4)$$

W procesie utleniania przy dawce katalizatora równej 50 mg Fe/l zaobserwowano niewielką skuteczność usuwania Winacetu z dyspersji wodnej, nie przekraczającą 10%.

Proces neutralizacji zwiększał (>90%) usunięcie Winacetu, bez względu na dawkę H_2O_2. Można przypuszczać, że w pierwszej kolejności utleniony został polialkohol winylowy, związek rozpuszczalny w wodzie, stabilizujący układ: polioctan winylu – polialkohol winylowy. W efekcie tego nastąpiła agregacja cząstek polioctanu winylu, które w roztworze o pH 8,0 miały niewielki ładunek powierzchniowy (potencjał ζ= -7 mV). Między cząstkami nie występowały oddziaływania elektrostatyczne, stąd łatwe było ich oddzielenie od roztworu w procesie neutralizacji i współstrącania. Podobny mechanizm usuwania polimerów aminosilikonowych, stabilizowanych niejonowym surfaktantem opisany został w pracy [15]. Według autorów znaczące obniżenie wartości ChZT emulsji wodnej wynikało z utlenienia substancji powierzchniowo czynnej, a nie jest rezultatem utlenienia polimeru w procesie Fentona i foto-Fentona. Prowadzi to do destabilizacji emulsji i łatwej separacji polimeru z roztworu. Autorzy zaobserwowali również znaczące zmniejszenie stężenia Fe w roztworze po 1 godzinie utleniania, co wynikało z tworzenia trudno rozpuszczalnych kompleksów Fe(III) z częściowo utlenionymi polimerami z grupami karboksylowymi [15].

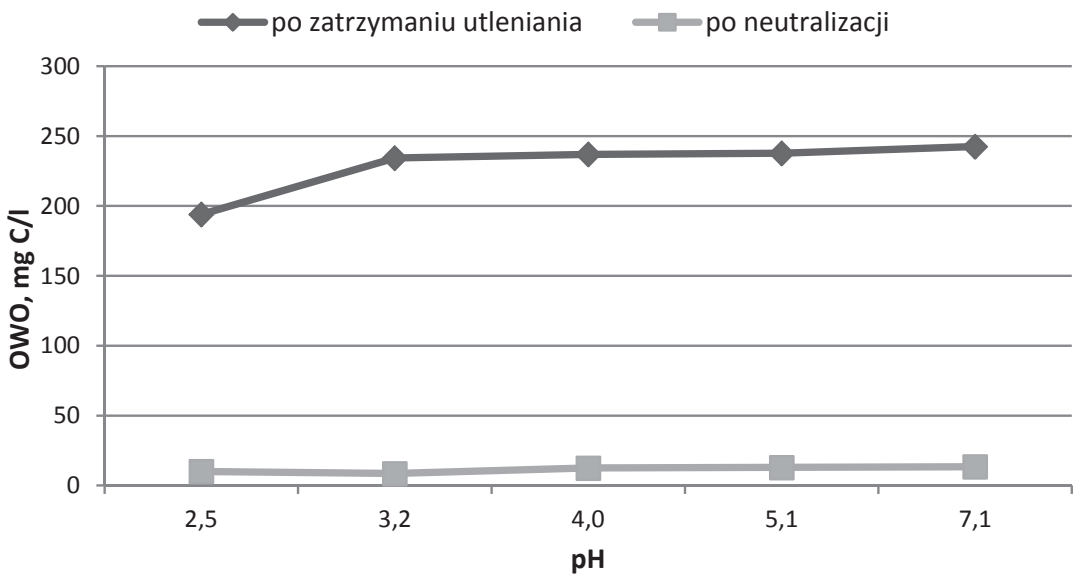
Wpływ pH na utlenianie Winacetu

Istotnym czynnikiem w zaawansowanych procesach utleniania jest pH roztworu. W badaniach przyjęto zakres pH od 2,5 do 7,1. Proces prowadzono przy dawce siarczanu (VI) żelaza (II) równej 50 mg Fe/l i dawce nadtlenku wodoru 250 mg/l, co odpowiada stosunkowi molowemu Fe:H_2O_2 = 1:5. Wyniki badań przedstawiono na rys. 5.

Zaobserwowano, że najbardziej efektywne utlenianie Winacetu zachodzi przy pH 2,5. Obniżenie pH dyspersji wodnej do tak niskiej wartości wymagało dozowania dużych ilości kwasu siarkowego (VI) i znacząco zwiększało zasolenie roztworu początkowego – przewodność właściwa wzrosła z 230,5 μS/cm przy pH 3,1 do wartości 2566 μS/cm przy pH 2,5. Z tego względu jako optymalne przyjęto pH 3.

Barbusiński podaje [1], że najlepsze efekty uzyskuje się w zakresie pH od 3 do 5. Przy wyższych wartościach pH sole żelaza (II) ulegają hydrolizie, a nadtlenek wodoru rozkłada się do tlenu i wody. Natomiast w przypadku zbyt wysokiego stężenia jonów H^+, jon wodorowy staje się akceptorem rodników hydroksylowych (reakcja 5):

$$^{\bullet}OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O \qquad (5)$$



Rys. 5. Wpływ pH na zmniejszanie stężenia OWO podczas utleniania Winacetu w procesie Fentona (Winacet w dyspersji wodnej o początkowym stężeniu 1 g/l – 276,4 mg C/l; dawka $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 50 mg Fe/l, dawka H_2O_2 250 mg/l)
Fig. 5. Effect of pH on the TOC concentration reduction during Winacet oxidation in Fenton process (Winacet dispersed in water with an initial concentration of 1 g/l – 276.4 mg C/l; dose of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 50 mg Fe/l, dose of H_2O_2 250 mg/l)

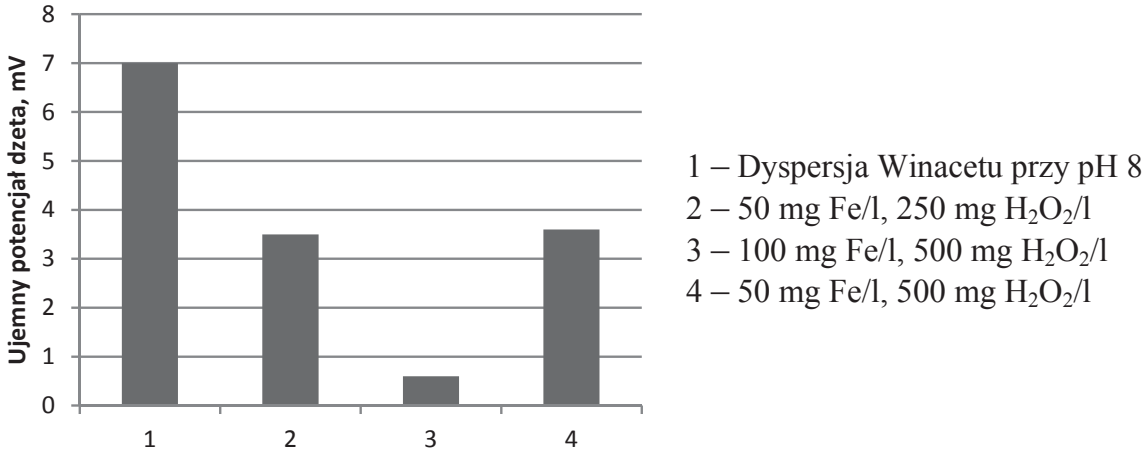
Powoduje to obniżenie skuteczności utleniania substancji organicznych. Proces neutralizacji do pH 8,0 i sedymentacji wytrąconych wodorotlenków Fe(III) nie zwiększa efektywności usunięcia OWO – o wynikach decydowały w większym stopniu zachodzące procesy koagulacji i współstrącania.

Ocena procesu Fentona w oparciu o pomiar potencjału elektrokinetycznego cząstek

W celu wyjaśnienia zjawisk zachodzących na granicy faz podczas usuwania Winacetu z dyspersji wodnej wyznaczono potencjał elektrokinetyczny cząstek, powstałych po procesie utleniania i neutralizacji do pH 8. Proces Fentona przeprowadzono przy dawce siarczanu (VI) żelaza (II) równej 50 i 100 mg Fe/l i stosunku $Fe:H_2O_2$ = 1:5 i 1:10 oraz pH 3,0. Uzyskane wyniki badań przedstawiono na rys. 6.

Wraz ze wzrostem dawki siarczanu (VI) żelaza (II) – przy stałym stosunku $Fe:H_2O_2$ = 1:5 – zaobserwowano spadek bezwzględnej wartości

potencjału elektrokinetycznego (ζ), wynikający z kompensacji ujemnego ładunku powierzchniowego cząstek dyspersji przez dodatnie jony i akwajony Fe(III). Po podwyższeniu pH do wartości 8,0 za pomocą $Ca(OH)_2$, zachodziło wytrącanie wodorotlenków żelaza (III) – przebiegał proces koagulacji i współstrącania. Nastąpiło zmniejszenie stężenia substancji organicznych (wyrażone jako OWO) z wartości 14,21 mg C/l przy dawce 50 mg Fe/l do 9,90 mg C/l przy dawce 100 mg Fe/l. Natomiast wzrost dawki utleniacza, który zwiększał ilość generowanych wolnych rodników i w efekcie prowadził do powstawania produktów utleniania o mniejszej masie cząsteczkowej, skutkował nieznacznym wzrostem ujemnej wartości potencjału ζ (z wartości -3,50 mV do -3,58 mV). Uzyskane wyniki potwierdzają przedstawiony mechanizm usuwania Winacetu w procesie Fentona, w którym następuje utlenianie przede wszystkim substancji stabilizującej dyspersję, tj. polialkoholu winylowego, a usunięcie cząstek polioctanu winylu zachodzi w wyniku ich współstrącania i sedymentacji.

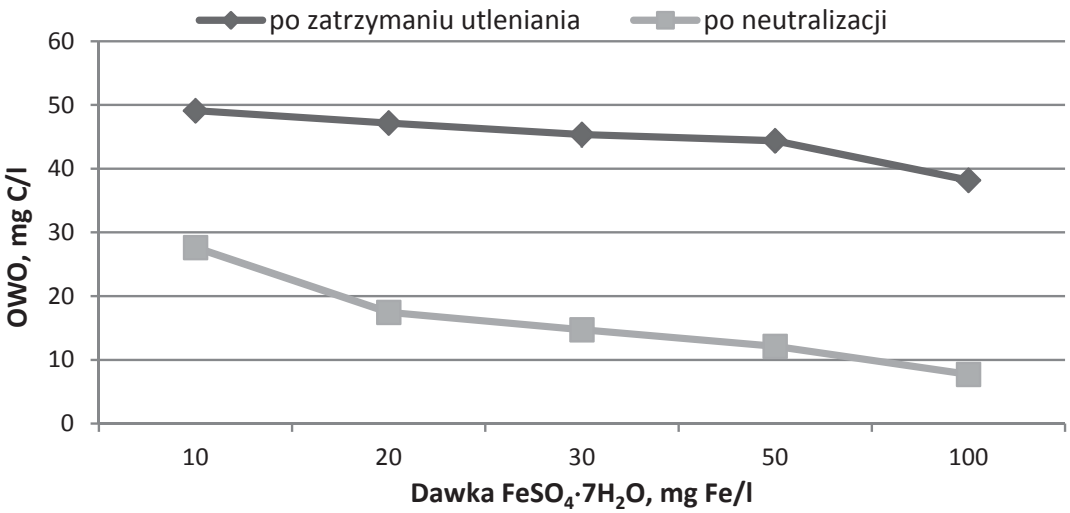


Rys. 6. Potencjał elektrokinetyczny cząstek Winacetu po procesie utleniania (pH 3,0) i neutralizacji do pH 8,0. Dyspersja Winacetu o stężeniu 1 g/l (253,5 mg C/l)
Fig. 6. Zeta potential of the particles of Winacet oxidized (pH 3.0) and neutralized to pH 8.0. Winacet dispersion, 1 g/l (253.5 mg C/l)

3.2. Utlenianie DEHP (wodna emulsja) w procesie Fentona

Wpływ dawki katalizatora $FeSO_4$ na efektywność utleniania DEHP

Wpływ dawki katalizatora – siarczanu (VI) żelaza (II) na efektywność utleniania DEHP (wodna emulsja) przebadano w zakresie stężeń od 10 mg Fe/l do 100 mg Fe/l, przyjmując stałą wartość $Fe:H_2O_2 = 1:5$. Uzyskane zależności przedstawiono na rys. 7.



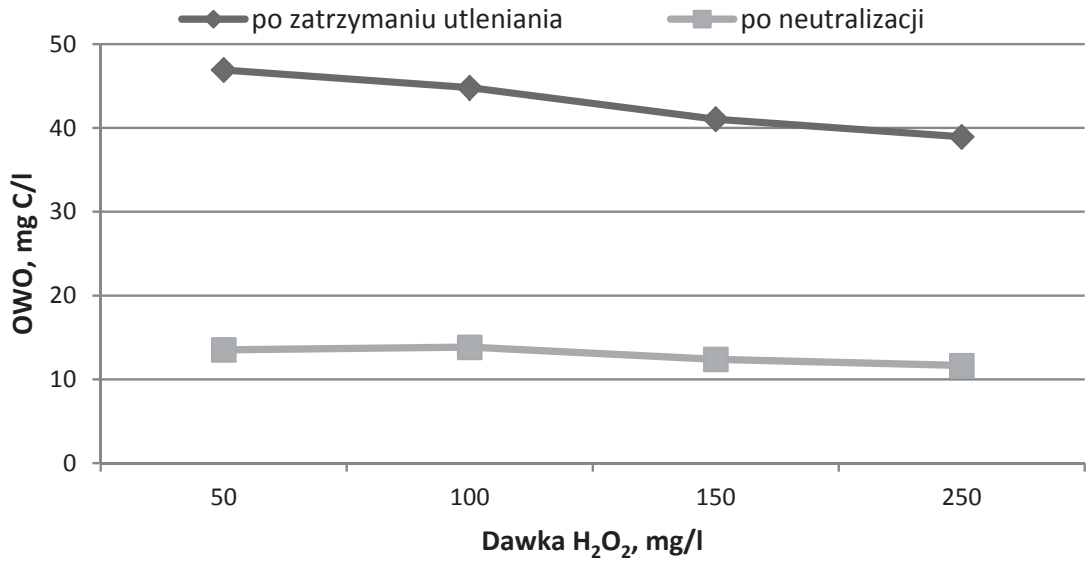
Rys. 7. Wpływ dawki siarczanu (VI) żelaza (II) na zmniejszanie Stężenia OWO podczas utleniania DEHP w procesie Fentona (DEHP w emulsji wodnej o początkowym stężeniu 0,1 g/l – 53,07 mg C/l; Fe: H_2O_2 = 1:5)
Fig. 7. Effect of dose of iron (II) sulphate on TOC concentration reduction during DEHP oxidation in Fenton process (DEHP in an aqueous emulsion with an initial concentration of 0.1 g/l (53.07 mg C/l). Fe: H_2O_2 = 1:5)

Wraz ze wzrostem dawki katalizatora zaobserwowano zmniejszenie OWO po zatrzymaniu reakcji utleniania za pomocą Na_2SO_3. Ftalan bis(2-etyloheksylu) utleniany jest do prostszych związków chemicznych (alkoholi, aldehydów, kwasów karboksylowych) oraz produktów pełnego rozkładu: CO, CO_2 i H_2O, które odpowiedzialne są za 28-procentowe obniżenie OWO przy największej dawce Fe(II). W badaniach prowadzonych przez autorów [14], a dotyczących usuwania ftalanu dibutylu (DBP) w procesie Fentona z zastosowaniem osadów żelazowych, jako katalizatora tej reakcji wykazano, że podczas chemicznego utleniania pewna ilość ftalanów (ok. 30% OWO oznaczonego po utlenieniu) uległa degradacji do prostych alkoholi i kwasów, takich jak: propanol, butanol, kwas butanowy oraz estrów, wśród których dominowały octan etylu i octan butylu. Związki te występowały w stężeniu ok. 2 mg/l przy mniejszej dawce utleniacza (50 g/l H_2O_2) i ulegały dalszej mineralizacji wraz ze wzrostem stężenia nadtlenku wodoru.

Po neutralizacji emulsji do pH 8,0 usunięcie OWO znacznie wzrosło i dla tej samej dawki siarczanu (VI) żelaza (II) – 100 mg Fe/l – wynosiło 85%.

Wpływ dawki utleniacza H_2O_2 na efektywność utleniania DEHP

Wpływ dawki nadtlenku wodoru na efektywność utleniania DEHP (emulsja wodn) przebadano w zakresie stężeń H_2O_2 od 50 mg/l do 250 mg/l, przy stałym stężeniu Fe – 25 mg/l. Stosunek molowy Fe:H_2O_2 zmieniał się od 1:2 do 1:10. Uzyskane zależności przedstawiono na rys. 8.

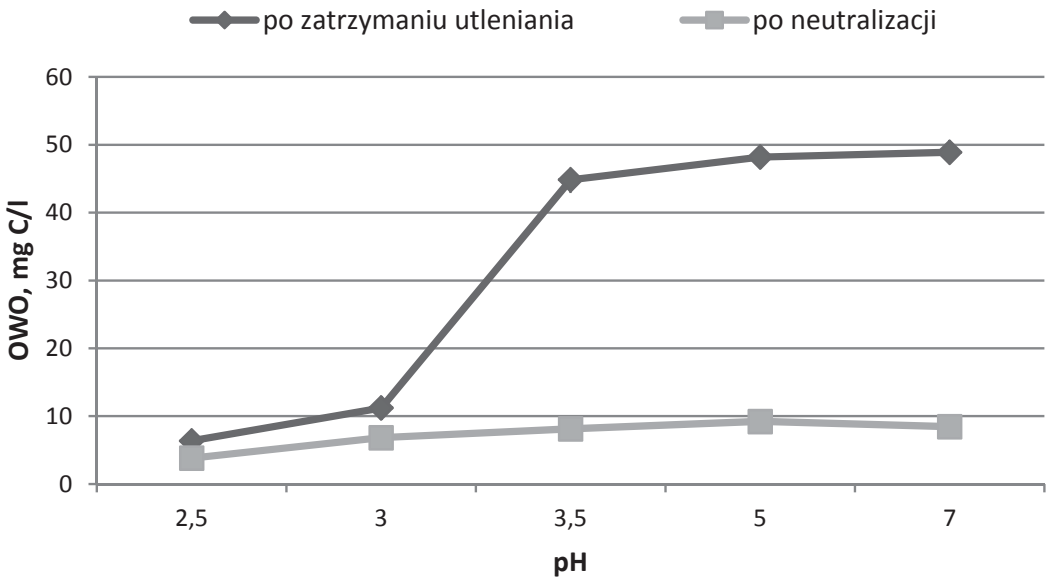


Rys. 8. Wpływ dawki nadtlenku wodoru na zmniejszanie stężenia OWO podczas utleniania DEHP w procesie Fentona (DEHP w emulsji wodnej o początkowym stężeniu 0,1 g/l – 51,10 mg C/l; dawka $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 25 mg Fe/l)
Fig. 8. Effect of dose of hydrogen on TOC concentration reduction during DEHP oxidation in Fenton process (DEHP in an aqueous emulsion with an initial concentration of 0.1 g/l – 51.10 mg C/l; dose of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 25 mg Fe/l)

Największe usunięcie OWO (ok. 25%) uzyskano przy stężeniu H_2O_2 w zakresie od 150 mg/l do 250 mg/l, co odpowiada stosunkowi wagowemu Fe:H_2O_2 od 1:6 do 1:10. Po neutralizacji wartość ta wzrosła do 77%, co może świadczyć o usuwaniu DEHP głównie w procesie sorpcji na wytrącających się kłaczkach wodorotlenków żelaza (III). Ze względu na ograniczoną powierzchnię kontaktu ftalanu z rodnikami hydroksylowymi, zależną od stopnia jego zdyspergowania, utlenianie emulsji może być utrudnione i zachodzić jedynie na powierzchni cząstek DEHP.

Wpływ pH na efektywność utleniania DEHP

Istotnym czynnikiem w przebiegu utleniania procesu Fentona jest pH roztworu. W badaniach przyjęto zakres pH od 2,5 do 7,0. Proces prowadzono przy dawce siarczanu (VI) żelaza (II) równej 50 mg Fe/l i dawce nadtlenku wodoru 250 mg/l, co odpowiada stosunkowi molowemu $Fe:H_2O_2 = 1:5$. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 9.



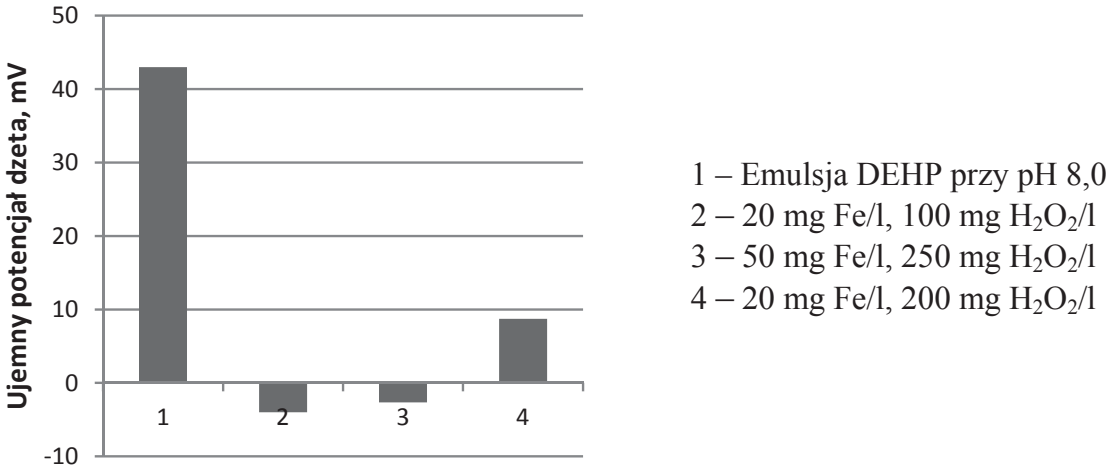
Rys. 9. Wpływ pH na zmniejszanie stężenia OWO podczas utleniania DEHP w procesie Fentona (DEHP w emulsji wodnej o początkowym stężeniu 0,1 g/l – 50,77 mg C/l; dawka $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 50 mg Fe/l, dawka H_2O_2 250 mg/l)
Fig. 9. Effect of pH on TOC concentration reduction during DEHP oxidation in Fenton process (DEHP in an aqueous emulsion with an initial concentration of 0.1 g/l – 50,77 mg C/l; dose of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 50 mg Fe/l, dose of H_2O_2 250 mg/l)

Najwyższy stopień usunięcia OWO uzyskano prowadząc proces Fentona w odczynie kwaśnym – 87% przy pH 2,5 i 76% przy pH 3,0. Dla pH >3,5 wartości te były znacznie niższe i nie przekraczały 12%. Prawdopodobne jest więc, że o zmniejszeniu OWO w próbkach po utlenianiu decydowały nie tylko parametry technologiczne procesu Fentona, ale również forma, w jakiej występował ftalan bis(2-etyloheksylu). W środowisku kwaśnym reakcja estryfikacji przesunięta jest w stronę powstawania ftalanów, związków o charakterze hydrofobowym, trudno rozpuszczalnych w wodzie. Stąd największe obniżenie OWO w zakresie pH od 2,5 do 3,0. Po procesie neutralizacji do pH 8,0 i współstrącania usunięcie OWO wynosiło we

wszystkich próbkach ponad 80%. Dla wyższych wartości pH (>3,5) o uzyskanych wynikach decydowały w większym stopniu zachodzące procesy koagulacji i współstrącenia niż utleniania.

Ocena procesu Fentona w oparciu o pomiar potencjału elektrokinetycznego cząstek

W celu wyjaśnienia zjawisk zachodzących na granicy faz podczas usuwania emulsji DEHP określono potencjał elektrokinetyczny cząstek powstałych po procesie utleniania i neutralizacji do pH 8,0. Proces Fentona przeprowadzono przy dawce siarczanu (VI) żelaza (II) równej 20 i 50 mg Fe/l i stosunku Fe:H_2O_2 = 1:5 i 1:10 oraz pH = 3,0. Uzyskane wyniki badań przedstawiono na rys. 10.



Rys. 10. Potencjał elektrokinetyczny cząstek DEHP po utlenianiu (pH 3,0) i neutralizacji do pH 8,0. Wodna emulsja DEHP o stężeniu 0,1 g/l (52,35 mg C/l)
Fig. 10. Zeta potential of the particles of DEHP oxidized (pH 3.0) and neutralized to pH 8.0. The aqueous emulsion of DEHP, 0.1 g/l (52.35 mg C/l)

Wraz ze wzrostem dawki siarczanu (VI) żelaza (II) – przy stałym stosunku Fe:H_2O_2 = 1:5 – obserwowano nieznaczne obniżenie bezwzględnej wartości potencjału elektrokinetycznego (ζ). Ftalan bis(2-etyloheksylu), jako ester hydrolizuje zgodnie z reakcją (6), która w środowisku kwaśnym jest przesunięta w lewo.

$$RCO - OR' + HOH \leftrightarrows RCOOH + HOR' \qquad (6)$$

W roztworze o odczynie alkalicznym obok ftalanu będzie występował alkohol 2-etyloheksylowy i kwas ftalowy. Potwierdzają to wyniki pomiarów potencjału elektrokinetycznego emulsji ftalanu, którego wartość w odczynie alkalicznym jest bardziej ujemna i wynosi -43 mV. Ujemny ładunek cząstek emulsji DEHP jest kompensowany przez jony Fe(III) i dla obu dawek $FeSO_4$ był po neutralizacji bliski zeru i wynosił ok. – 3 mV. Wówczas cząstki emulsji łatwiej łączyły się ze sobą, tworząc większe aglomeraty, usuwane wraz wodorotlenkami Fe(III) z roztworu. Efektem tego było obniżenie OWO, z wartości 6,59 mg C/l przy dawce 20 mg Fe/l do 3,14 mg C/l przy dawce 50 mg Fe/l. Natomiast wzrost dawki utleniacza, który zwiększał ilość powstających rodników hydroksylowych, a w efekcie produktów utleniania o mniejszej masie cząsteczkowej, skutkował wzrostem ujemnej wartości potencjału ζ (z wartości -3,99 mV do -8,5 mV). Stężenie jonów Fe(III) było niewystarczające do całkowitej neutralizacji ujemnego ładunku produktów estryfikacji i reakcji utleniania DEHP.

4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że o efektywności procesu Fentona decydują wszystkie z badanych czynników: dawka katalizatora i utleniacza, pH oraz rodzaj i forma utlenianego zanieczyszczenia organicznego. Dla badanych zanieczyszczeń organicznych, występujących w różnych układach: ciecz-ciało stałe lub ciecz-ciecz, zjawiska zachodzące na granicy faz są odmienne. Winacet z dyspersji wodnej usuwany jest w wyniku utleniania polialkoholu winylowego, stabilizującego układ: polioctan winylu – polialkohol winylowy, a po destabilizacji cząstek polioctanu winylu następuje ich separacja w procesie współstrącania i sedymentacji. Natomiast hydrofobowy DEHP w środowisku wodnym hydrolizuje z utworzeniem hydrofilowych grup funkcyjnych, które nadają cząstkom emulsji ujemny ładunek powierzchniowy i umożliwiają skutecznie ich usuwanie w procesie koagulacji $FeSO_4$ i współstrącania.

Badania przeprowadzono w ramach projektu badawczego nr N207 082 31/390, finansowanego przez MNiSW w latach 2006-2009.

Literatura

1. **Barbusiński K**.: *Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona*, Wyd. Politechniki Śląskiej, ZN 1603, Gliwice (2004**)**.
2. **Biń A.K.**: *Chemiczna degradacja zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych.* Rocznik Ochrona Środowiska, Tom 2, 383–405 (2000).
3. **Chen C.Y., Wu P.S., Chung, Y.C.:** *Coupled biological and photo-Fenton pretreatment system for the removal of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from water*. Bioresource Technology 100, 4531–4534 (2009).
4. **Chen S., Sun D., Chung J.-S.**: *Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment*. Journal of Hazardous Materials 144, 577–584 (2007).
5. **Dębowski M., Zieliński M., Dudek M., Grala A.**: *Możliwość zastosowania odczynnika Fentona w procesach usuwania formaldehydu pochodzących z przemysłu drzewnego*. Rocznik Ochrona Środowiska, Tom 14, 587–596 (2012).
6. **Hermosilla D., Cortijo M., Huang C.P.**: *The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes*. Chemical Engineering Journal 155, 637–646 (2009).
7. **Hermosilla D., Merayo N., Ordóñez R., Blanco A.**: *Optimization of conventional Fenton and ultraviolet-assisted oxidation processes for the treatment of reverse osmosis retentate from a paper mill*. Waste Management 32, 1236–1243 (2012).
8. **Li R., Yang C., Chen Hong; Zeng G., Yu G., Guo J.**: *Removal of triazophos pesticide from wastewater with Fenton reagent*. Journal of Hazardous Materials 167, 1028–1032 (2009).
9. **Lodha B., Chaudhari S.**: *Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions*. Journal of Hazardous Materials 148, 459–466 (2007).
10. **Pham T.T.H., Tyagi R.D., Brar S.K., Surampalli R.Y.**: *Effect of ultrasonication and Fenton oxidation on biodegradation of bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in wastewater sludge*. Chemosphere 82, 923–928 (2011).
11. **Piaskowski K., Świderska-Dąbrowska R.**: *Zastosowanie procesu Fentona i sekwencyjnych reaktorów porcjowych do oczyszczania ścieków z produkcji okien drewnianych*. Rocznik Ochrona Środowiska, Tom 12, 503–524 (2010).
12. **Prato-Garcia D., Buitrón G.**: *Degradation of azo dye mixtures through sequential hybrid systems: Evaluation of three advanced oxidation processes for the pre-treatment stage*. Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry 223, 103–110 (2011).
13. **Roslev P., Vorkamp K., Aarup J., Frederiksen K., Per Halkjær Nielsen P.H.**: *Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant*. Water Research 41, 969–976 (2007).

14. **Świderska-Dąbrowska R., Piaskowski K., Schmidt R.:** *Zastosowanie osadów żelazowych do utleniania ftalanów w procesie Fentona*, Przemysł Chemiczny Nr 87 Tom 5, 587–589 (2008).
15. **Teixeira A.C.S.C., Guardani R., Braun A.M., Oliveros E., Nascimento C.A.O.**: *Degradation of an aminosilicone polymer in a water emulsion by the Fenton and the photochemically enhanced Fenton reactions*. Chemical Engineering and Processing 44, 923–931 (2005).
16. **Yang G-P., Zhao X-K., Sun X-J., Lu X.-L.**: *Oxidative degradation of diethyl phthalate by photochemically-enhanced Fenton reaction*. Journal of Hazardous Materials B126, 112–118 (2005).

Influence of the Character of the Organic Pollutants on Their Oxidation Efficiency in the Fenton Process

Abstract

Industrial wastewater often contain large amounts of impurities hardly decomposable and toxic, which are difficult to remove in the purification process. Even at low concentrations, they are carcinogenic and mutagenic. Mainly they are: PAHs, PCBs, polychlorinated dibenzodioxins PCDDs and dibenzofurans PCDFs, and phthalates which more and more often are present at wastewater treatment plants. Due to the inefficiency, in most cases, of standard methods of wastewater treatment in biological, physical and chemical processes Advanced Oxidation Processes – AOPs are becoming an alternative. One of the most effective methods of advanced oxidation is Fenton process, in which highly reactive hydroxyl radicals are generated, which oxidize the majority of organic compounds into simpler, biodegradable substances.

The paper presents the effectiveness of the oxidation of organic pollutants in the Fenton process. In the experiments following organic were used: an aqueous dispersion of polyvinyl acetate (Winacet) and aqueous emulsion of phthalate bis (2-ethylhexyl) (DEHP). Also description of the mechanism for their removal is given. The study showed high efficiency of the oxidation process and a significant effect of examined parameters on the efficiency of the process. Winacet from aqueous dispersion was removed as a result of the oxidation of polyvinyl alcohol which is stabilizing system: polyvinyl acetate – polyvinyl alcohol, and the destabilization of the particles of polyvinyl acetate was followed by their separation in the process of co-precipitation and sedimentation. Hydrophobic DEHP in an aqueous medium is hydrolyzing with creation of hydrophilic functional groups, which give the particles of the emulsion a negative surface charge and allow them to be effectively removed in the process of $FeSO_4$ coagulation and co-precipitation.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1143–1152

Opłaty za odprowadzanie wód opadowych – potrzeby i możliwości

Jadwiga Królikowska
Politechnika Krakowska

Andrzej Królikowski
Podhalańska Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa, Nowy Targ

1. Wstęp

Obowiązujące w naszym kraju, dostosowywane do prawa Unii Europejskiej przepisy prawne dotyczące gospodarki wodnej i ochrony środowiska jednoznacznie wymagają, aby wody opadowe były traktowane jako element zrównoważonego rozwoju obszarów zurbanizowanych, przy maksymalnym wykorzystaniu naturalnych sposobów ich odprowadzania i zagospodarowania. Takie podejście ma za zadanie ograniczenie negatywnego wpływu tradycyjnych metod postępowania z wodami opadowymi, polegających na kierowaniu ich do zamkniętych systemów odprowadzenia i możliwie szybkie pozbywanie się ich z obszaru zlewni.

Problem ten, dotyczący ochrony wód, znalazł swoje miejsce w Ramowej Dyrektywie 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady Europy z dnia 23 października 2000 roku w sprawie ram działalności Wspólnoty w dziedzinie polityki wodnej. Ostatecznym celem Dyrektywy jest osiągnięcie dobrego stanu ekologicznego wód w państwach członkowskich do roku 2015. Wprawdzie podstawowe przepisy obowiązujące w Unii Europejskiej nie odnoszą się wprost do wód opadowych, ale zwracają uwagę na konieczność nienaruszania dotychczasowej równowagi poziomów wód gruntowych i przepływów w ciekach.

W polskim prawodawstwie kompleksowy system regulacji oraz instrumentów finansowych związanych z wodami opadowymi i roztopo-

wymi, które w sposób zorganizowanych są odprowadzane z obszarów zurbanizowany został wprowadzony szeregiem aktów prawnych [4]. Przepisy te zawierają już zapisy odnoszące się do wód opadowych i wskazują jednoznacznie na potrzebę nowego podejścia do gospodarowania wodami deszczowymi. Wody opadowe i roztopowe o parametrach przekraczających wartości podane w obowiązujących przepisach stanowią zagrożenie dla środowiska. W związku z tym nieodłącznym elementem systemu gospodarowania wodami opadowymi jest konieczność ponoszenia opłaty ekologicznej, jeżeli mieszczą się pod względem jakościowym w kategorii ścieków.

Natomiast odrębnym problemem są wody opadowe i roztopowe, których nie zalicza się do ścieków, a które dla prawidłowego i bezpiecznego działania infrastruktury komunalnej w mieście muszą być zebrane i odprowadzane systemem kanalizacyjnym.

W związku z tym potrzebne są środki finansowe na [4]:

- pokrycie kosztów eksploatacyjnych związanych z utrzymaniem kanalizacji (amortyzacja lub odpisy umorzeniowe),
- spłaty rat kapitałowych,
- spłaty odsetek od zaciągniętych kredytów i pożyczek (na rozbudowę systemu zebrania i odprowadzenia wód opadowych),
- należności nieregularne,
- zysk.

Problematyce tej będzie poświęcony niniejszy artykuł

2. Opłaty ekologiczne za wody opadowe i roztopowe w Polsce

Opłaty ekologiczne za wody opadowe i roztopowe regulują w Polsce następujące podstawowe akty prawne:

- Prawo ochrony środowiska, Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 roku (Dz.U.08.250.150);
- Prawo wodne, ustawa z dnia 18 lipca 2001 roku (Dz.U.05.239.2019).

Dotyczą one wód opadowych i roztopowych ujmowanych w otwarte lub zamknięte systemy kanalizacyjne pochodzących z zanieczyszczonych powierzchni, o trwałej nawierzchni i wprowadzanych następnie do wód lub do ziemi. Wody deszczowe z dachu budynków nie są

„ściekiem" niezależnie od rodzaju pokrycia dachu (dachówka, blacha, papa itp.) oraz niezależnie od rodzaju budynku (jednorodzinny, wielorodzinny, usługowy, przemysłowy itp.), gdyż „powierzchnia" dachu nie jest „nawierzchnią", o której jest mowa w definicji „ścieków" tzw. deszczowych (art. 9 ust. 1 pkt 14 lit. c PW; art. 3 pkt 38 lit. c POŚ).

Odprowadzanie wód opadowych i roztopowych podlegają opłacie ekologicznej, której stawka jest liczona w zł za rok i za m^2 wg następujących zasad:

- najwyższe stawki – tereny przemysłowe i składowe oraz bazy transportowe,
- kilkakrotnie niższe – za wody opadowe i roztopowe z powierzchni miast o stosunkowo wysokiej gęstości zaludnienia (powyżej 1300 osób/km^2).

Jednostkowe stawki opłat za 1 m^2 powierzchni zanieczyszczonej o trwałej nawierzchni, z których są wprowadzane do wód lub do ziemi wody opadowe lub roztopowe, ujęte w otwarte lub zamknięte systemy kanalizacyjne, z wyjątkiem kanalizacji ogólnospławnej w 2012 roku wynosiły (Obwieszczenie Ministra Środowiska z dn. 26.09.2011):

- **0,270 zł** dla terenów przemysłowych, składowych lub baz transportowych,
- **0,064 z**ł dla portów i lotnisk,
- **0,052 zł** dla dróg i parkingów o nawierzchni szczelnej, w tym położonych w bazach i na terenach przemysłowych, składowych lub baz transportowych,
- **0,079 zł** dla parkingów o nawierzchni nieszczelnej o liczbie miejsc parkingowych powyżej 500 samochodów,
- **0,038 zł** dla dróg i parkingów o nawierzchni szczelnej, położonych w miastach o gęstości zaludnienia przekraczającej 1300 osób/km^2 .

Stawki te za wprowadzanie wód opadowych i roztopowych do środowiska podlegają corocznej waloryzacji i są ogłaszane w obwieszczeniu Ministra Środowiska. Ceny i stawki opłat za zbiorowe odprowadzanie ścieków opadowych do urządzeń kanalizacyjnych ustala gmina w trybie art. 24 Ustawy z dnia 7 czerwca 2001 roku o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i odprowadzenia ścieków (Dz.U.07.147.1033). Opłata ta

wg obowiązujących aktów prawnych ustalona jest jako iloczyn wielkości powierzchni, z której są odprowadzane wody opadowe i roztopowe oraz jednostkowej stawki ustalonej (jak wyżej) dla danej grupy odbiorców za każdy m^2 zanieczyszczonej powierzchni o trwałej nawierzchni, a w przypadku zainstalowania urządzenia pomiarowego – jako odczyt zarejestrowanego odpływu oraz jednostkowej stawki dla danej grupy odbiorców za każdy m^3 zarejestrowanego odpływu wód opadowych i roztopowych. Podział ten stwarza jednak problemy dotyczące jego praktycznego stosowania i wymaga szczegółowej analizy poszczególnych sytuacji.

3. Opłaty za odprowadzanie wód opadowych i roztopowych – zasady

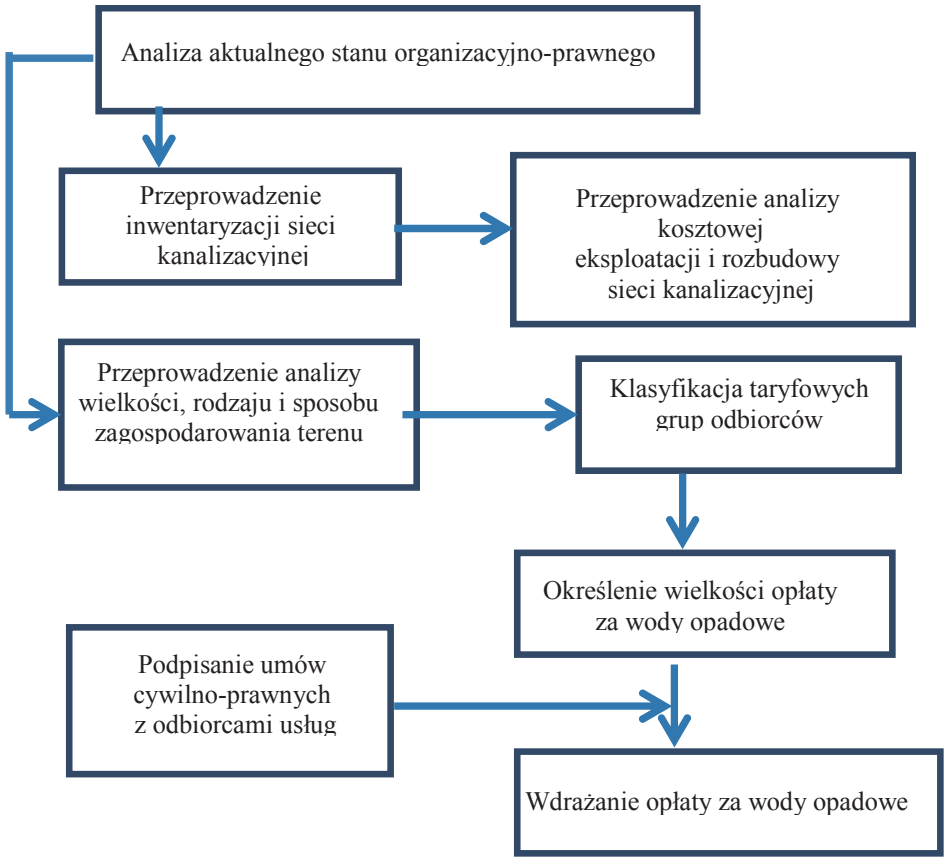
Wody opadowe i roztopowe odprowadzane do urządzeń kanalizacyjnych (kanalizacji ogólnospławnej albo deszczowej) są objęte reżimem prawnym zbiorowego odprowadzania ścieków, zgodnie z Ustawą z dnia 7 czerwca 2001 o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków (Dz. U.07.147.1033).

Analizując, czy kolejne obciążenie finansowe jest podatkiem czy opłatą, przychylamy się do terminu „opłata". Chodzi bowiem nie o opłatę deszczową za spadający z nieba deszcz czy śnieg, ale o wody opadowe i roztopowe, stanowiące ścieki odprowadzane do systemu kanalizacyjnego.

Ustalenie wysokości opłaty za wody opadowe w obecnym systemie organizacyjno-prawnym w Polsce wymaga podjęcia szeregu działań, jak chociażby: inwentaryzacji sieci kanalizacyjnej, inwentaryzacji odwadnianego terenu, określenia kosztów eksploatacji itp. Schemat działań niezbędnych do naliczania opłat za wody opadowe przedstawia rys. 1.

Sposób naliczania taryfy opłat przedstawiony został w Rozporządzeniu Ministra Budownictwa z dnia 20.06.2006 r. w sprawie określania taryf, wzoru wniosku o zatwierdzenie taryf oraz warunków rozliczeń za zbiorowe zaopatrzenie w wodę i zbiorowe odprowadzanie ścieków (Dz. U. 06.127.886). Zgodnie z tym rozporządzeniem wysokość rocznej opłaty (stawka: zł za rok i za m^3) jest obliczana jako iloczyn taryfowych cen i stawek opłat oraz ilości dostarczanych wód opadowych i roztopowych do systemu kanalizacyjnego. Ilość wód opadowych i roztopowych w okresie rozliczeniowym ustalana może być jako iloczyn powierzchni, z której wody opadowe i roztopowe są odprowadzane i średniego opadu w okresie

rozliczeniowym (m^3/m^2) liczonego jako średnia roczna opadów z 10 ostatnich lat według danych Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej.



Rys. 1. Schemat działań niezbędnych do naliczania opłat za wody opadowe w obecnym systemie organizacyjno-prawnym w Polsce [1]
Fig. 1. Actions required to introduce storm water fees into the present Polish legal/organizational system [1]

Odwadniane powierzchnie obejmują m.in.:

- powierzchnię rzutu poziomego budynku,
- powierzchnię placów,
- powierzchnię parkingów,
- powierzchnię ulic,
- inne powierzchnie, z których ścieki – wody opadowe i roztopowe są odbierane przez urządzenia systemu odprowadzania ścieków.

Warto zaznaczyć, że opłata deszczowa nie ma charakteru obligatoryjnego (przymusowego). Obowiązuje ona jedynie wówczas, kiedy umo-

wa pomiędzy dostawcą usługi, czyli przedsiębiorstwem wodociągowo-kanalizacyjnym, a odbiorcą usługi tak stanowi, przy czym przedsiębiorca jest obowiązany do zawarcia takiej umowy z osobą, której nieruchomość została przyłączona do sieci, i która wystąpiła z pisemnym wnioskiem o zawarcie umowy cywilno-prawnej. Podmiot zarządzający urządzeniami kanalizacyjnymi (najczęściej przedsiębiorstwo wodociągowo-kanalizacyjne) określa taryfę na podstawie niezbędnych przychodów po dokonaniu alokacji na poszczególne taryfowe grupy odbiorców usług. Taryfa jest dokumentem obowiązującym przez okres jednego roku.

4. Przykłady zasad pobierania opłat za odprowadzanie wód opadowych i roztopowych w innych krajach

Opłaty za odprowadzanie wód opadowych i roztopowych są powszechną praktyką w Stanach Zjednoczonych A.P. i krajach Unii Europejskiej od lat 90 ubiegłego stulecia.

Na wysokość takiej opłaty składają się: koszt usług odbiorców, koszty utrzymania (eksploatacji) i modernizacji urządzeń oraz zarządzania całym systemem opłat. System jest tak konstruowany, aby motywować do zagospodarowywania wód opadowych na własnym terenie, najlepiej zlewni, na którą spadł opad.

Opłata jest naliczana w oparciu o wielkość powierzchni nieprzepuszczalnej, z której wody opadowe spływają do systemu kanalizacyjnego. Powierzchnia nieprzepuszczalna to taka, która uniemożliwia lub opóźnia wprowadzanie wód opadowych do gruntu. Do takich powierzchni zaliczane są m.in.: dachy, ciągi pieszo-jezdne, tarasy, drogi dojazdowe, parkingi, powierzchnie brukowane, boiska itp.. W praktyce najczęściej stosowany model ustalenia opłat to: iloczyn powierzchni zlewni zredukowanej z dokładnością do 1 m^2 i opłaty jednostkowej.

W Niemczech stosuje się również sposób tabelaryczny ustalenia wysokości opłat, tj. opłatę tabelaryczną podstawową lub opłatę tabelaryczną schodkową. W przypadku opłaty tabelarycznej podstawowej za każde rozpoczęte X m^2 (np. 10, 15 lub 20 m^2) naliczana jest opłata podstawowa. W przypadku opłaty tabelarycznej schodkowej za pierwsze X m^2 (np. 10, 15 lub 20 m^2) przyjmowana jest opłata podstawowa, a następnie za każde Y m^2 (np. 10, 15 lub 20 m^2) dodawana jest opłata dodatkowa, czyli po przekroczeniu pierwszego – podstawowego – progu

obliczeniowego, następuje wzrost opłaty o stałą wartość przy każdym następnym progu obliczeniowym.

Tabela 1. Wyniki analizy [1]
Table 1. Results of the analysis [1]

Miejscowość	Opłata	Podstawa naliczenia
Verden	0,28 Euro/m^2	Według uszczelnionej powierzchni
Kiel	33 Euro/60 m^2 i następnie za każde rozpoczęte 20 m^2 11 Euro	Opłata tabelaryczna schodkowa
Bergisch	1,20 Euro/m^2	Według uszczelnionej powierzchni
Bielefeld	7,06 Euro za każde rozpoczęte 10 m^2	Opłata tabelaryczna podstawowa

W celu rozpropagowania potrzeby zagospodarowania oraz wykorzystania wód deszczowych, szereg miast na świecie oferuje specjalne programy promocyjne dla umotywowania prywatnych inwestorów. Poniżej kilka przykładów [2, 3].

Tokio (1983–1995) – dla zlewni o pow. 1423 ha wybudowano alternatywny system odwodnieniowy: studnie chłonne, rowy infiltracyjne i przepuszczalne powierzchnie. Duży nacisk położono na promocję tych rozwiązań. Stosowano dotację w wysokości ~ **4500 zł dla każdej inwestycji.**

Stany Zjednoczone A.P. (1990–1994) – duża część miast wprowadziła opłaty za wody opadowe. Sposoby naliczania opłat były zróżnicowane. Mieszkańcy, **którzy wykonali systemy zagospodarowania wody deszczowej otrzymywali zniżki do opłat za wody opadowe od 10 do 100%lub w postaci jednorazowego dofinansowania.** W Portland natomiast każdy właściciel posesji, który zdecyduje się na odłączenie od zbiorowego systemu, może liczyć na pomoc na etapie wykonawstwa oraz na dotację w wysokości **53 dolarów za każdą odłączoną rynnę.**

W **Danii** obowiązuje tzw. opłata odwodnieniowa. Możliwa jest **ulga wynosząca nawet 40%** w przypadku, gdy wykaże się, że zmniejszono wielkość odpływu oraz poprawiła się jakość odpływu wód opadowych.

W **Szwecji**, według obowiązujących przepisów, wody deszczowe należy rozsączać w gruncie. **Chcąc wprowadzać wody deszczowe do wód naturalnych lub systemu kanalizacyjnego należy udokumentować, że wsiąkanie wody opadowej nie jest możliwe np. ze względów hydrogeologicznych**.

Hameln (Niemcy) (1991–1994) – inwestorzy, którzy zdecydowali odłączyć się od kanalizacji otrzymali dofinansowanie w wysokości **~25 zł/m^2**. **Odłączono wówczas od kanalizacji 170 poses**ji i wykonano system rowów infiltracyjnych za **~1mln zł**. Dzięki temu projektowi uniknięto budowy centralnego zbiornika retencyjnego za **~9 mln zł** a zaoszczędzono **8 mln zł**).

Bremer (Niemcy) (2011) – wypłaca mieszkańcom ~**50 zł** za każdy m^2 powierzchni, która zostanie odłączona od systemu kanalizacyjnego. Maksymalna kwota do wypłaty to ~**12 000 zł**.

5. Ocena działań podjętych w naszym kraju mających na celu wdrażanie opłat za odprowadzanie wód opadowych i roztopowych

Wdrażanie opłat za wody opadowe i roztopowe przez podmioty zarządzające urządzeniami kanalizacyjnymi służącymi do przyjmowania tych wód wynika z obowiązku ustawowego i jest istotnym elementem ochrony środowiska. Nie jest to jednak proces łatwy, o czym świadczy to, że tylko w niewielu miastach przedsiębiorstwa wodociągowo-kanalizacyjne zdecydowały się na wprowadzenie opłat za wody opadowe. Proces ten może potrwać nawet kilka lat. W tabeli 2 zamieszczono wysokość stawek za odprowadzanie ścieków opadowych i roztopowych za pośrednictwem kanalizacji ogólnospławnej i deszczowej w odniesieniu do roku w miastach, które wprowadziły już te opłaty.

Propagowanie potrzeby zagospodarowania oraz wykorzystania wód deszczowych znajduje zainteresowanie również w polskich miastach. Uchwałą Rady Miasta Sopotu zatwierdzono dotację celową na zadania związane z ochroną środowiska i gospodarką wodną, m.in. na: wykonanie systemów drenażowych i systemów do gromadzenia wody deszczowej na nieruchomościach będących w użytkowaniu osób fizycznych i wspólnot mieszkaniowych. Udzielone dofinansowanie może wynosić do 50% kosztów kwalifikowanych przedsięwzięcia. Natomiast w Warszawie Woje-

wódzki Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej ogłosił konkurs pt. „Zagospodarowanie wód deszczowych na terenach zurbanizowanych" [6]. Prace na ten temat trwają.

Tabela 2. Wysokość stawek za odprowadzanie ścieków opadowych i roztopowych za pośrednictwem kanalizacji ogólnospławnej i deszczowej w odniesieniu do roku
Table 2. Annual fees for storm water and snow melt water discharged to the combined and storm sewer systems

Lp.	Miasto	Cena netto	Jednostka
1.	Koszalin	2,11	zł/m^2
2.	Poznań	4,22	zł/m^3
3.	Bielsko Biała	6,36+	zł/m^3
4.	Biała Podlaska	0,28	zł/m^2/m-c
5.	Piła	0,08	zł/m^2/m-c
7.	Namysłów	0,48	zł/m^3
8.	Piaseczno	0,13	zł/m^3/m-c
9.	Radom	1,12–0,92	zł/m^2

6. Podsumowanie

Ponieważ obowiązujące w naszym Kraju prawo zabrania utrzymywania sieci i urządzeń kanalizacyjnych do odprowadzenia wód opadowych i roztopowych ze środków pozyskiwanych za dostawę wody oraz odbiór ścieków bytowo-gospodarczych i przemysłowych, powszechne wprowadzenie omawianych opłat stanie się koniecznością, a dla przedsiębiorstw wodociągowo-kanalizacyjnych – obowiązkiem. Opłatę taką sankcjonuje Ramowa Dyrektywa Wodna Unii Europejskiej, wprowadzająca zasadę zwrotu kosztów za „usługi wodne". Jej wprowadzenie jest niezbędne, ponieważ systemy do odprowadzenia wód opadowych i roztopowych wymagają dużych nakładów finansowych na ich eksploatację i modernizację. Systemy te są na ogół w złym stanie technicznym, wymagają systematycznego usuwania osadów oraz rozbudowy z uwzględnieniem zrównoważonego rozwoju.

System naliczania opłat za wody i ścieki opadowe i roztopowe powinien w istotnym stopniu zachęcić do stosowania w szerokim zakresie systemów retencjonowania, infiltrowania wód opadowych oraz pod-

czyszczania ścieków opadowych,. Niestety krajowe uwarunkowania prawne i instrumenty ekonomiczne aktualnie mało zachęcają do wprowadzania takich rozwiązań. Pewne nadzieje należy wiązać z wprowadzeniem specjalnych programów promocyjnych dla mieszkańców miast.

Literatura

1. **Burszta-Adamiak E.:** *Opłaty za wody opadowe – doświadczenia polskie i zagraniczne.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna 3/2009.
2. **Edel R.:** *Opłaty za wody opadowe w Niemczech.* Praca zbiorowa pod redakcja J. Łomotowskiego: Problemy zagospodarowania wód opadowych, Wrocław, 2008.
3. **Gudelis-Taraszkiewicz T.:** *Miejskie problemy wspomagające zagospodarowanie wód opadowych.* VII Ogólnopolska Konferencja Szkoleniowa pt. Wody opadowe – aspekty prawne, ekonomiczne i techniczne, Łódź, 2012.
4. **Królikowska J., Królikowski A.:** *Wody opadowe – odprowadzanie, zagospodarowanie, podczyszczanie, wykorzystanie*. Wydawnictwo Seidel-Przywecki Sp. z.o.o., 2012.
5. **Sławińska B.:** *Opłaty za korzystanie z kanalizacji deszczowej w Pile.* Wodociągi-Kanalizacja 6/2007.
6. **Starostka J.:** *System odprowadzenia wód opadowych w Warszawie.* Wodociągi-Kanalizacja 6/2007.

Fees for a Storm Water Discharge – Needs and Possibilities

Abstract

The work deals with a presently widely discussed and meaningful for the utilities problem of fees for storm water discharge. The paper distinguishes between the ecological fee and the fee for storm water and snow melt water (often called „tax") discharged to the sewer systems. General guidelines for setting the values of the proposed fees were presented.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1153–1163

Wykorzystanie ubocznych produktów spalania jako stabilizatora do wzmacniania gruntów organicznych

Jarosław Filipiak
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Głównym źródłem pozyskiwania energii na Świecie ale również w Polsce jest produkcja oparta głównie na paliwach kopalnych (węgiel, gaz ziemny, ropa naftowa). W Polsce z elektrowni spalających węgiel kamienny lub brunatny pozyskujemy około 90% energii. Pod względem wykorzystania węgla, jako surowca do produkcji energii elektrycznej Polska zajmuje drugie miejsce na Świecie [1].

Tabela 1. Udział energii elektrycznej w wyniku spalania węgla w 2008–2009 [1]
Table 1. The share of electric energy from burning by coal in 2008–2009 [1]

Kraj	Udział, [%]	Kraj	Udział, [%]	Kraj	Udział, [%]
RPA	93	Kazachstan	70	Maroko	55
Polska	**90**	Indie	69	Grecja	55
Chiny	79	Izrael	63	USA	45
Australia	76	Czechy	56	Niemcy	44

Według prognoz rządowych zapotrzebowanie na energię elektryczną zwiększy się średnio o połowę do roku 2030. W tym czasie prawdopodobnie paliwa stałe zdominują przemysł energetyczny, zaspokajając 85% wzrostu światowego zapotrzebowania na energię elektrycz-

ną. Jednak, uwzględniając nawet 60% udział procesu spalania węgla w produkcji energii elektrycznej w 2030 roku, ilość spalanego węgla w skali roku przekroczy 10 mld ton [6]. Pamiętać należy, że nawet najbardziej optymistyczne prognozy na rzecz energii odnawialnej nie przekreślają jednak roli węgla w wytwarzaniu energii.

Efektem ubocznym spalania węgla w elektrociepłowniach i elektrowniach jest duża ilość odpadów paleniskowych głównie popiołów lotnych i żużla, tzw. ubocznych produktów spalania (ups). Po spaleniu jednej tony węgla pozostaje około 250 kg popiołów i żużli [7]. Szacuje się, że co roku na świecie przybywa około 480 mln ton ubocznych produktów spalania [6].

W Polsce rocznie powstaje ok. 20 mln ton ups, z czego ok. 80% podlega utylizacji. Szacuje się, że na składowiskach leży nawet 400 mln ton tego typu odpadów [13]. Stan taki wywołuje negatywne skutki w środowisku naturalnym, dlatego zagospodarowanie tych odpadów, zostało zaliczone do priorytetów polityki ekologicznej państwa. Różne gatunki węgla oraz nowe technologie spalania węgla i odsiarczania spalin powodują, że popioły lotne mają zróżnicowane właściwości, co ma z kolei znaczenie dla wykorzystania gospodarczego.

Odpowiednio przetworzone i wykorzystane ups stanowią unikatowy i uniwersalny materiał, który wciąż czeka na pełne wykorzystanie w wielu dziedzinach gospodarki, z budownictwem drogowym na czele. Wykorzystanie tak ogromnej ilości materiału przyniosłoby znaczne oszczędności dla gospodarki i ogromne korzyści dla środowiska naturalnego. Prawidłowe zagospodarowanie ups wymaga odpowiedniej wiedzy na temat ich właściwości oraz możliwości zastosowania. Badania nad właściwościami ups wyznaczyły wiele kierunków ich zagospodarowania [8]. Są to m.in.: stabilizacja gruntów i budowa dróg 23%, produkcja spoiw14%, klinkieru 22%, betonu 33%, kruszyw sztucznych 2,0% oraz materiały budowlane 5%, a także różne zastosowania w rolnictwie, hutnictwie i górnictwie 1,0% [13].

Niestety ilość utylizowanych odpadów energetycznych w Polsce a zwłaszcza na świecie jest ciągle nie zadawalająca. Należy tu przypomnieć iż jednym z podstawowych atutów ups są zdolności do wiązania z wodą i związkami wapnia, dzięki czemu są cennym składnikiem cementów i betonów.

2. Akty prawne

Wykorzystanie popiołów lotnych jest uwarunkowane spełnieniem wymagań w zakresie parametrów jakościowych zależnych od poszczególnych zastosowań. Główne ich zagospodarowanie przejął przemysł materiałów budowlanych, chociaż w ostatnich latach coraz większe znaczenie zaczyna odgrywać również wykorzystanie popiołów lotnych w drogownictwie [10, 11].

Wymagania stawiane popiołom lotnym stosowanym jako składnik cementu zawarte są w normie: *PN-EN 197-1:2007*, zaś wymagania dla popiołu lotnego użytego jako dodatek do betonu określa norma *PN-EN 450-1:2012* Zasady stosowania popiołów lotnych w produkcji betonu zostały podane w normie *PN-EN 206-1:2003*.

Natomiast *PN-S-96035: Drogi samochodowe. Popioły lotne*, oraz *PN-S-06103:199:7 Drogi samochodowe. Podbudowa z betonu popiołowego* i *PN-S-02205:1998*: *Drogi samochodowe. Roboty ziemne. Wymagania i badania*, to tylko trzy z kilkunastu norm stosowanych w drogownictwie.

Wymagania dla popiołów lotnych stosowanych do mieszanek związanych spoiwem hydraulicznym określa norma *PN-EN 14227: Mieszanki związane spoiwem hydraulicznym. Specyfikacja: Część 3 i 4: Mieszanki na popiołach lotnych i Popioły lotne do mieszane*k.

Należy podkreślić, iż pomimo wieloletniej tradycji stosowania popiołów lotnych w budownictwie i drogownictwie, wielu niepodważalnych zalet mieszanek cementowo-popiołowych, a także bogatego piśmiennictwa poświęconego ocenie jakości popiołów lotnych i ich cech, nadal pozostają wątpliwości co do precyzyjnego określenia optymalnych kierunków ich wykorzystania. Prowadzone badania oparte na standardach Europejskiej Agencji Chemikaliów (ECHA) potwierdzają naukowo i laboratoryjnie, że są one bezpieczne, nie zagrażają zdrowiu ludzi i zwierząt, nie stanowią też niebezpieczeństwa dla środowiska naturalnego. Niska zawartość pierwiastków promieniotwórczych w odpadach paleniskowych pozwala na szerszy zakres ich wykorzystania a w przypadku stosowania odpadów do podsadzki wyrobisk górniczych, zawartość pierwiastków promieniotwórczych nie odgrywa istotnej roli [9]. W świetle tej wiedzy oraz obowiązujących nowych regulacji prawnych i idących

za tym wymagań w zakresie ochrony środowiska, utylizacja popiołów stwarza nowe kierunki utylizacji.

Aktualnie w wielu ośrodkach prowadzone są badania w kierunku nowych zastosowań popiołów z energetyki. Jednym z takich pomysłów jest wykorzystanie ups w metodzie głębokiego mieszania (deep soil mixing) realizowany w Katedrze Geotechniki Politechniki Koszalińskiej.

W pracy przedstawiono metodologię i wyniki badań wzmacniania gruntów organicznych mieszanką cementowo-popiołową. Artykuł stanowi rozwinięcie publikacji przedstawionej na X Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej [5]. W artykule podano klasyfikację popiołów lotnych, oraz skład chemiczny z elektrowni Konin. W zasadniczej części pracy przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych, których celem było określenie zmiany wytrzymałości na jednoosiowe ściskanie, gruntów wzmocnionych popiołem.

3. Klasyfikacja popiołów lotnych i skład chemiczny

Ze względu na różnice w składzie chemicznym i fazowym odpadów energetycznych, dokonano jednolitej klasyfikacji popiołów. Za kryterium klasyfikacji przyjęto stosunki ogólnej zawartości krzemu (SiO_2), glinu (Al_2O_3) i wapnia (CaO), dzieląc popioły na krzemianowe (k), glinowe(g) i wapniowe (w) (tabela 2). Skład chemiczny popiołu uzyskiwanego w danej elektrowni czy elektrociepłowni jest bardzo zróżnicowany, jest on bezpośrednią pochodną jakości użytkowanego przez zakład węgla [15].

Tabela 2. Podział popiołów lotnych na kategorie w zależności od składu chemicznego (według BN-79/6722-09) [15]
Table 2. Breakdown of fly ash into categories depending on their chemical composition (according to standard BN-79/66722-09) [15]

Rodzaj popiołu	symbol	Zawartość [%]			
		SiO_2	Al_2O_3	CaO	SO_3
Krzemianowy	k	>40	<30	≤10	<4
Glinowy	g	>40	≥30	≤10	<4
Wapniowy	w	>40	<30	>10	≥3

Tabela 3. Skład chemiczny popiołu lotnego z Elektrowni Konin [2]
Table 3. The chemical composition of fly ash from the power plant Konin [2]

składnik	wielkość [%]
SiO_2	47,56
Al_2O_3	4,09
Fe_2O_3	4,54
CaO	31,83
CaO wolne	10,62
MgO	0,12
Na_2O_3	0,20
K_2O	5,98

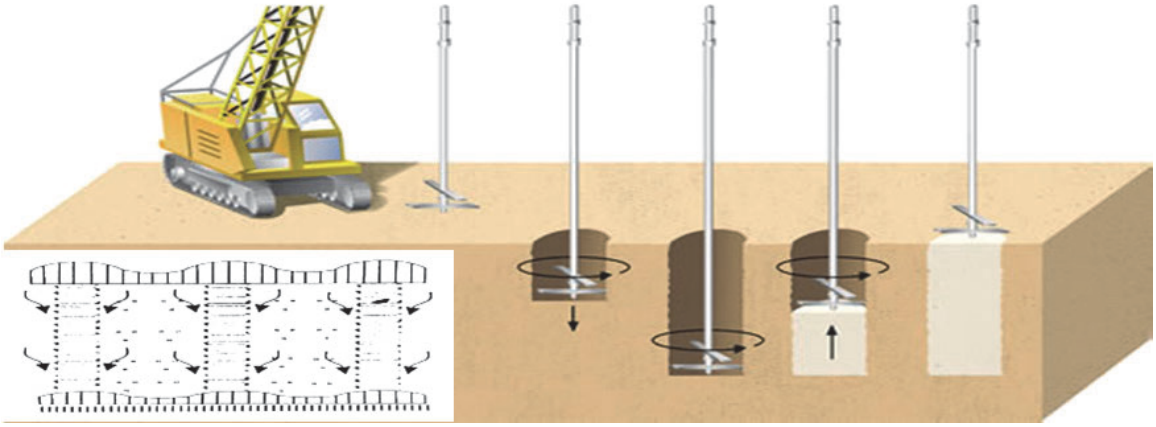
Z powyższego zestawienia wynika, że popiół z elektrowni Konin można zaliczyć do popiołów wapniowych.

Popioły lotne można także podzielić na dwie grupy w zależności od zawartości tlenku wapnia CaO. Pierwsza grupa obejmuje tzw. popioły niskowapniowe, składające się przede wszystkim ze szkliwa glinokrzemianowego. W tych popiołach, z faz krystalicznych w trakcie chłodzenia krystalizuje silimanit, mulit i kwarc. Tlenki żelaza występują tu w postaci hematytu lub magnetytu. Uważa się, że wysoka zawartość faz krystalicznych w tego rodzaju popiele obniża jego aktywność pucolanową *(zdolność do wiązania)*. Druga grupa dotyczy tzw. popiołów wysokowapniowych, o bardziej złożonym składzie mineralnym. W tych popiołach faza szklista ma inny skład chemiczny w porównaniu z popiołem niskowapniowym. W popiołach wysokowapniowych podstawowymi składnikami krystalicznymi są: kwarc, wolny CaO, anhydryt, glinian trójwapniowy, siarczano-glinian czterowapniowy. Są to składniki reaktywne w stosunku do wody i nadają popiołom właściwości wiążące [3].

4. Zastosowanie popiołów lotnych do wzmocnienia gruntów słabych

Popioły mogą być wykorzystywane do stabilizacji gruntów spoistych o dużym stopniu plastyczności, lub gruntów organicznych. Dodatek popiołu lotnego zmienia strukturę gruntu powodując w efekcie wzrost wytrzymałości na ścinanie i zmniejszenie odkształcalności. Jedną z nowoczesnych metod wzmacniania gruntu jest metoda głębokiego miesza-

nia. Polega ona na tym, że rodzimy grunt miesza się z jednym lub z kilkoma stabilizatorami, często z cementem, wapnem lub innymi dodatkami, np. popiołami [14]. Wzmacnianie gruntów można realizować poprzez stabilizację masową do głębokości 5 m oraz w postaci pionowych kolumn nazywanych popularnie kolumnami cementowo-wapiennymi (rysunek 1).



Rys. 1. Zasada wykonywania kolumn C-W oraz idea współpracy kolumny z otaczającym gruntem [4, 17]
Fig. 1. Soil mixing proces and the geo-mechanical design philosophy for deep stabilisation [4, 17]

Idea głębokiej stabilizacji polega na wytworzeniu kolumny, która pod obciążeniem zewnętrznym współpracuje z niestabilizowanym otaczającym gruntem, co oznacza, iż część obciążenia jest przenoszona przez kolumnę, a część przez otaczający grunt. Z praktyki inżynierskiej wynika, iż generalnie dobrą współpracę z otaczającym gruntem zapewniają kolumny tzw. miękkie do półtwardych (semi-hard), których wytrzymałość na ściskanie w warunkach bez odwodnienia nie przekracza 300 kPa.

5. Badanie wytrzymałości

W Laboratorium Katedry Geotechniki Politechniki Koszalińskiej wykonano serię badań laboratoryjnych na próbkach gruntów organicznych stabilizowanych mieszanką cementowo-popiołową. Głównym celem prowadzonych badań było określenie zmiany wytrzymałości wzmacnianego gruntu na jednoosiowe ściskanie w zależności od rodzaju

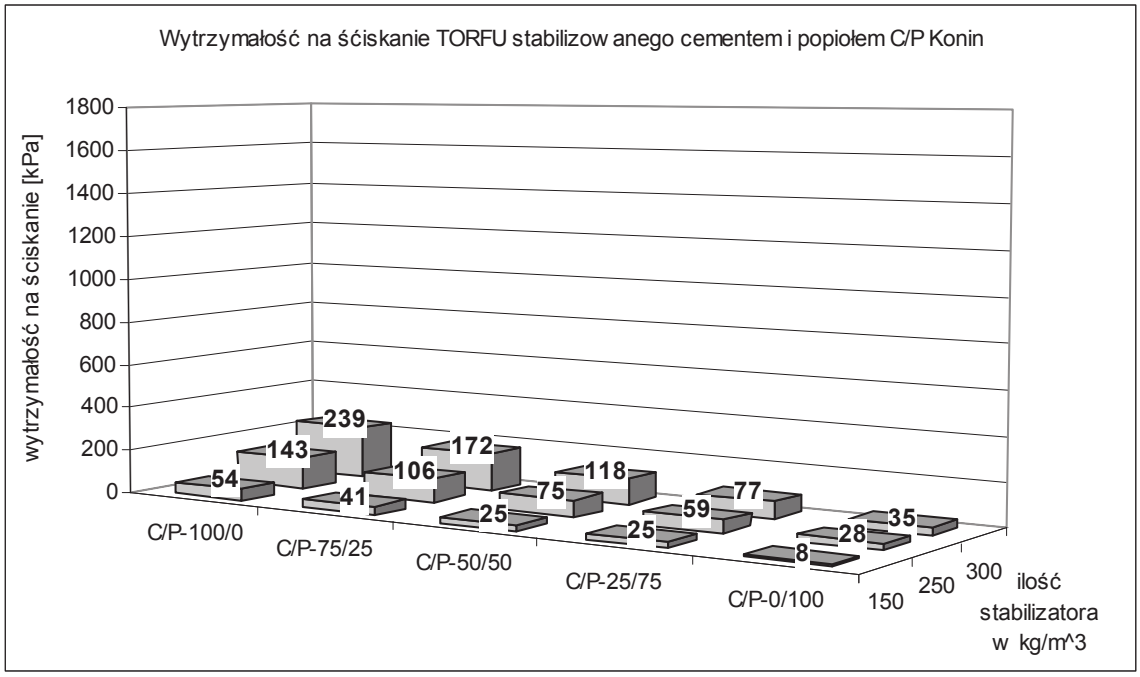
i ilości użytego stabilizatora. Wzmocnieniu poddano grunty o różnej zawartości części organicznych pobrane z okolic Koszalina i Szczecinka. Badania zostały zaplanowane w taki sposób, aby przy przyjęciu różnych proporcji poszczególnych składników i ilości stabilizatora można było uzyskać racjonalne, a zarazem skuteczne ulepszenie badanych gruntów. Grunty stabilizowano mieszaniną cementu hutniczego CEM III/A 32,5 i popiołu lotnego z elektrowni Konin.

Do badań wytypowano trzy grunty o różnej zawartości części organicznych: torf, namuł gliniasty i kredę jeziorną. Badanie właściwości fizycznych przeprowadzono standardowymi metodami zgodnie z PN [16], a wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 3.

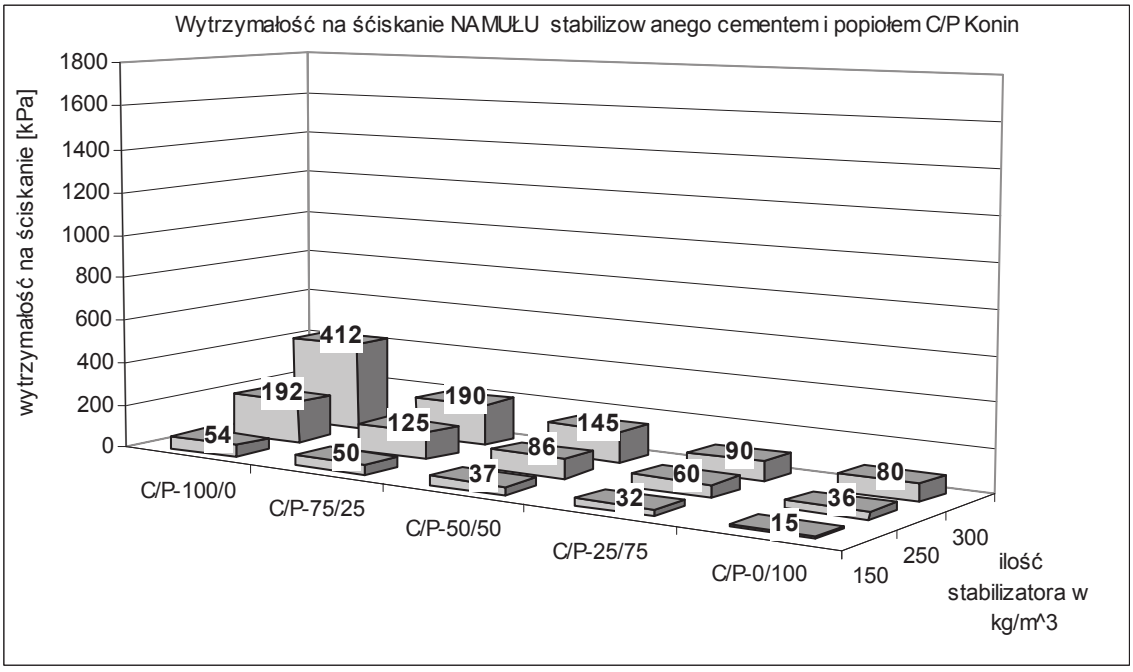
Tabela 3. Zestawienie podstawowych cech fizycznych gruntów organicznych zakwalifikowanych do badań stabilizacji
Table 3. Properties of the test soils

rodzaj gruntu	barwa	wilgotność [%]	gęstość objętościowa [g/cm^3]	klasa zawartości węglanów	zawartość części organicznych I_{om} [%]
torf	czarna	484–581 $w_{śr}$ = 531	1,08–1,15 $\rho_{śr}$ = 1,1	III	57,7–69,5 $I_{omśr}$ = 64,6
namuł gliniasty	brunatna	151–176 $w_{śr}$ = 164	1,32–1,49 $\rho_{śr}$ = 1,4	V	19,1–21,2 $I_{omśr}$ = 20,1
kreda jeziorna	jasno-szara	78–93 $w_{śr}$ = 86	1,41–1,58 $\rho_{śr}$ = 1,5	V	8,1–8,9 $I_{omśr}$ = 8,4

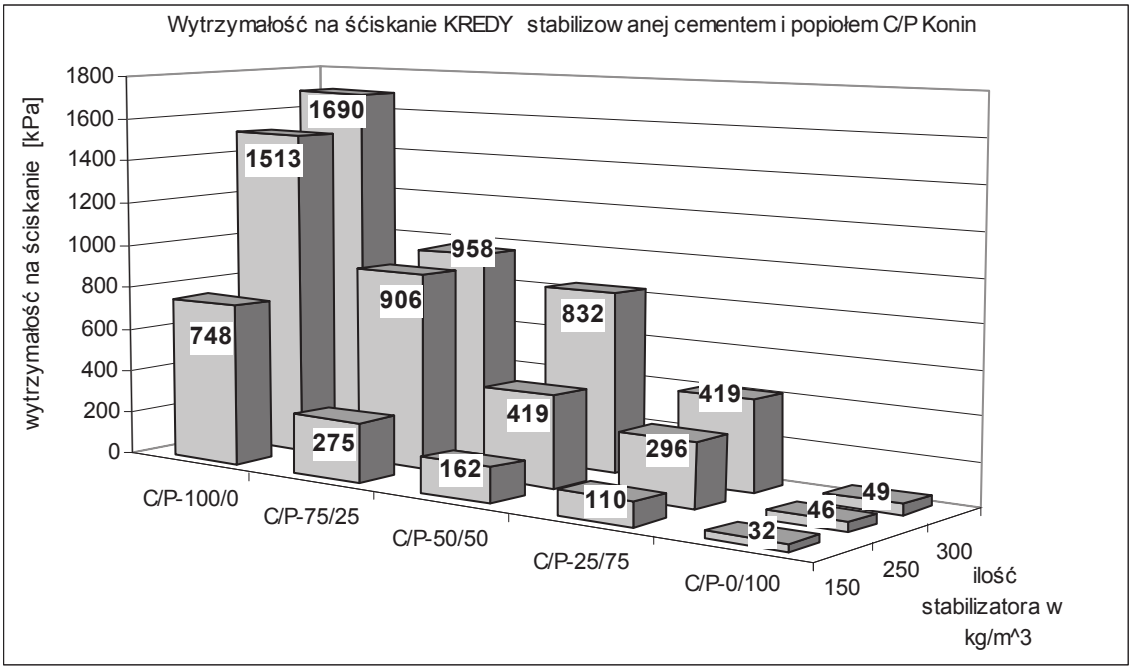
Rodzaj, ilość spoiwa, proporcje składników, sposób mieszania, przechowywania gruntów wzmocnionych, wymiary foremek oraz sposób badania i oznaczania wytrzymałości na jednoosiowe ściskanie przeprowadzono według autorskiej metody [5].



Rys. 2. Zmiana wytrzymałości na ściskanie stabilizowanego torfu
Fig. 2. Compression strength of stabilized peat



Rys. 3. Zmiana wytrzymałości na ściskanie stabilizowanego namułu gliniastego
Fig. 3. Compression strength of stabilized clayey mud



Rys. 4. Zmiana wytrzymałości na ściskanie stabilizowanej kredy jeziornej
Fig. 4. Compression strength of stabilized bog lime

Wyniki badań wzmocnionych prób torfu, namułu gliniastego i kredy jeziornej, stabilizowanych mieszanką cementowo-popiołową przedstawiono odpowiednio na rysunkach 2, 3 i 4. Wszystkie próbki wykazują tą samą zmianę wytrzymałości w zależności od ilości stabilizatora na metr sześcienny gruntu. Na wykresach widać wzrost wytrzymałości na ściskanie wraz ze wzrostem cementu w mieszance. Ważnym aspektem przeprowadzonych badań jest fakt, iż w przypadku zastosowania tej samej ilości cementu, dodatek popiołu do mieszanki powoduje wzrost wytrzymałości na ścinanie. Na podstawie powyższych wyników można stwierdzić, że mieszanki popiołowo cementowe można z powodzeniem stosować do stabilizacji gruntów organicznych. Należy jednakże pamiętać o różnorodności gruntów organicznych. Dlatego bezwzględnie konieczne jest aby przed wzmacnianiem gruntów organicznych wykonać badania pilotażowe w celu określenia skuteczności metodyki wzmocnienia innych gruntów organicznych.

6. Wnioski

Na podstawie przedstawionych wyników badań można sformułować następujące wnioski:

1. Popioły lotne z elektrowni Konin wykazują właściwości *pucolanowe* w stosunku do gruntów organicznych z okolic Koszalina i Szczecinka.
2. Wykorzystanie popiołów lotnych z elektrowni Konin może być stosowane do stabilizacji torfu, namułu gliniastego i kredy jeziornej z okolic Koszalina i Szczecinka.
3. Zastosowanie popiołów lotnych do wzmocnienia podłoża gruntowego stanowi kolejny alternatywny krok w kierunku zagospodarowania ubocznych produktów spalania (ups).
4. Przy średnicy kolumny wynoszącej 0,5 m, na każdy metr wykonanej kolumny wykorzysta się 30 kg popiołu lotnego.
5. Zastosowanie np. mieszanki C/P 25/75/300 dają większą lub taką samą wytrzymałość na ściskanie jak dla mieszanki 50/50/250, co w znacznym stopniu zarówno redukuje ilość ups jak również zmniejsza zużycie cementu.

Literatura

1. **Coal Statistics, World Coal Association**: www.worldcoal.org/resources/coal-statistics
2. **Chudek M., Hycnar J, Janiczek S., Plewa F.:** *Węgiel brunatny.* Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Arkady 1999.
3. **Czarnecki L.:** *Chemia w budownictwie.* Arkady 1996.
4. EuroSoilStab: Development of design and construction methods to stabilize soft organic soils. 2004.
5. **Filipiak J**.: *Popiół lotny w budownictwie. Badania wytrzymałościowe gruntów stabilizowanych mieszanką popiołowo-cementową*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13. 2011.
6. **Hycnar J.:** *Elektroenergetyka,* nr 01.09, s. 48−53.
7. **Karwowska E., Łebkowska M., Tabernacka A., Andrzejewska D.**: *Eliminacja metali ciężkich z popiołów z użyciem roztworów ługujących zawierających bakterie utleniające siarkę lub bakterie produkujące, biologiczne substancje powierzchniowo czynne*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13. 2011.
8. **Łukasik S.:** *Problemy składowania i zagospodarowania żużli I popiołów. Sesja jubileuszowa ITB 2007 r.*

9. **Olkusk**i **T., Stala-Szlugaj K.:** *Pierwiastki promieniotwórcze w węglu oraz w produktach odpadowych powstających podczas jego spalania.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 11. 2009.
10. **Pachowski J.:** *Popioły lotne i ich zastosowanie w budownictwie drogowym*, WKiŁ Warszawa 1976.
11. **Piecuch T.:** *Wskazanie możliwości utylizacji pyłów lotnych MEC Kołobrzeg,* Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska PK nr 11, Koszalin 1996.
12. **Serbeńska A.:** S*zare na złote.* portal drogowy 2010.
13. **Szczygielski T.:** *Wykorzystanie ubocznych produktów spalania jako materiałów alternatywnych w inżynierii lądowej w aspekcie zrównoważonego rozwoju regionalnego.* Wrocław 2010.
14. **Werno M.:** *Opracowanie podstaw stosowania technologii wzmacniania gruntu za pomocą kolumn cementowo-wapiennych dla potrzeb budownictwa drogowego.* Wydawnictwa wewnętrzne Instytutu Morskiego, Gdańsk 1999.
15. **Quant B.:** *Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej.* Budownictwo Wodne nr 44, 1997.
16. Norma PN–88/B–04481 Grunty budowlane. Badania próbek gruntu.
17. strony internetowe firmy: WWW.HAYWARDBAKER.com

Application of Combustion By-products as a Stabilizer for Organic Soils

Abstract

The paper presents organic soils from Koszalin, Szczecinek area: peat, mud and bog lime have been tested regarding their usefulness for stabilisation using cement-fly ash admixture. Physical soil properties have been examined as well as compressive strength. The admixture contains 0/100, 75/25, 50/50, 25/75, 100/0, cement/fly ash and it has been added at amounts 150, 250 i 300 kg/m^3. Used to stabilize fly ash from power plants Konin. Stabilized soil samples have been cured in water for 28 days. Presents the main sources of fly ashes from, as well as the principal directions of their utilization. The quality characteristics of fly ashes is discussed.The main tendencies in fly ashes utilization are pointed out. The compressive strength is presented in Figs. 3, 4 and 5.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1164–1176

Badania nad usuwaniem barwnych związków organicznych ze ścieków z przemysłu włókienniczego

Lidia Dąbek, Ewa Ozimina, Anna Picheta-Oleś
Politechnika Świętokrzyska

1. Wstęp

Oczyszczanie ścieków przemysłowych ze względu na zróżnicowany skład ilościowy i jakościowy jest złożonym zagadnieniem będącym wciąż przedmiotem licznych badań. Przykładem ścieków, których oczyszczanie nastręcza wiele problemów, są ścieki pochodzące z przemysłu farbiarskiego, włókienniczego, poligraficznego, zawierające w swoim składzie barwniki oraz inne substancje takie jak: oleje mineralne i silikonowe, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy, detergenty, kwasy nieorganiczne, silne utleniacze stosowane jako środki wybielające, a także kleje oraz alkalia [5, 6, 13, 17, 22]. Występujące w tych ściekach barwniki to złożone cząsteczki organiczne i metaloorganiczne, zawierające pierścienie aromatyczne oraz ugrupowania azowe, nitrowe, nitrozowe, chinoidowe, iminochinoidowe, polienowe lub disiarczkowe [1, 12, 14]. Z uwagi na ogromną ilość związków stosowanych jako barwniki, które różnią się grupami chromoforowymi oraz podstawnikami nadającymi im specyficzne właściwości jak rozpuszczalność i polarność, do ich usuwania ze ścieków, konieczne jest stosowanie, a często nawet łączenie wielu metod takich jak biodegradacja, koagulacja, sorpcja, utlenianie i filtracja. Dane literaturowe [11, 14, 18] wskazują, że coraz częściej do oczyszczania ścieków zawierających barwniki stosuje się metody pogłębionego utleniania (AOP *Advanced Oxidation Process*), wykorzystujące wysoki potencjał utleniający (2,7 V) powstających w środowisku reakcji rodników hydrok-

sylowych OH^* [2, 4, 19]. Rodniki te powstają w efekcie działania promieniowania UV na ozon lub nadtlenek wodoru oraz w reakcji Fentona w obecności lub bez promieniowania ultrafioletowego. Wysoko reaktywne rodniki hydroksylowe reagują praktycznie ze wszystkimi związkami organicznymi powodując ich rozkład na prostsze cząsteczki lub prowadząc do całkowitego utlenienia.

Większość prezentowanych w literaturze wyników dotyczy badań modelowych odnoszących się najczęściej do usuwania z roztworów pojedynczych substancji organicznych. Zdecydowanie mniej jest publikacji poświęconych wykorzystaniu metod AOP do oczyszczania ścieków przemysłowych o złożonym i trudnym do zdefiniowania składzie chemicznym [4, 5, 13]. W prezentowanej pracy podjęto badania nad usuwaniem barwnych związków organicznych ze ścieków przemysłowych z procesu barwienia włókien syntetycznych. Zakład Produkcyjny skąd pobierane były próbki do badań, w chwili obecnej, nie prowadzi wstępnego podczyszczania ścieków. Jako metodę usuwania związków barwnych zastosowano zarówno utlenianie z wykorzystaniem: nadtlenku wodoru, nadtlenku magnezu, reakcji Fentona, promieniowania UV, sorpcji na węglach aktywnych oraz symultanicznego procesu sorpcji i utleniania.

2. Metodyka badań

2.1. Charakterystyka ścieków

W badaniach wykorzystano ścieki przemysłowe pochodzące z procesu barwienia włókien syntetycznych, charakteryzujące się barwą niebieską. Próbki do badań pobierano zgodnie z procedurą PN-EN ISO 5667-1:2007 i utrwalono H_2SO_4 do pH 3-4. Dla badanych ścieków wykonano oznaczenia BZT_5 wg PN-EN 1899-1:2002, ChZT wg procedury zgodnie z normą PN – 74/C – 04578.03.

2.2. Charakterystyka węgla aktywnego WDex

Dla badanego węgla aktywnego WDex oznaczono: zdolność do dechloracji (oznaczaną wg DIN 19603), liczbę adsorpcji jodu (wg PN-83/C-97555.04), zawartość popiołu (wg PN-84/C-97555.08), liczbę metylenową (PN-82/C-97555.03), zawartość substancji rozpuszczalnych (PN-88/C-97555.11) oraz pH wyciągu wodnego oraz określono strukturę porowatą na podstawie badań niskotemperaturowej adsorpcji azotu (77

K). Izotermę adsorpcji i desorpcji wyznaczono metodą objętościową przy użyciu aparatu Sorptomatic 1900.

2.3. Procedury usuwania barwnych związków organicznych:

- sorpcja na węglu aktywnym WDex

W kolbach stożkowych odważono kolejno od 0,1−1,5 g węgla aktywnego WDex, a następnie zadawano próbką ścieków o objętości 100 cm^3 i wytrząsano w czasie 24 godzin. Czas kontaktu wyznaczono w oparciu o wcześniejsze badania kinetyki sorpcji. W trakcie sorpcji w roztworze, w określonych odstępach czasowych, oznaczono ChZT.

- symultaniczne działanie węgla aktywnego i nadtlenku wodoru

Do próbki badanych ścieków wprowadzono równocześnie 5 g/L węgla aktywnego WDex i 5 g/L nadtlenku wodoru. Zawartość kolby wytrząsano w czasie od 15 minut do 24 godzin. W roztworze, w określonych odstępach czasowych, oznaczono ChZT. Próbki oznaczono symbolem WDex/H_2O_2.

- utlenianie nadtlenkiem magnezu

Do próbki badanych ścieków wprowadzono MgO_2 w ilości równoważnej od 1 do 5 g/L H_2O_2. Całość wytrząsano w czasie od 15 minut do 24 godzin. W roztworze, w określonych odstępach czasowych, oznaczono ChZT. Próbki oznaczono symbolami MgO_2/1, MgO_2/2, MgO_2/3, MgO_2/4, MgO_2/5 w zależności od dawki nadtlenku magnezu.

- symultaniczne działanie węgla aktywnego i nadtlenku magnezu

Do próbki badanych ścieków wprowadzono równocześnie 5 g/L węgla aktywnego WDex i MgO_2 w ilości równoważnej od 1 do 5 g/L H_2O_2. Całość wytrząsano w czasie od 15 minut do 24 godzin. W roztworze, w określonych odstępach czasowych, zawartość ChZT. Badane próbki oznaczono symbolami WDex/MgO_2/1, WDex/MgO_2/2, WDex/MgO_2/3, WDex/MgO_2/4, WDex/MgO_2/5 w zależności od dawki nadtlenku magnezu.

- z wykorzystaniem węgla aktywnego, nadtlenku wodoru i promieniowania UV (λ = 254nm),

Do próbki badanych ścieków wprowadzono równocześnie 5 g/L węgla aktywnego WDex i 5 g/L nadtlenku wodoru. Tak przygotowaną próbkę naświetlano UV przez 15 minut, a następnie wytrząsano 24 godziny. W roztworze, w określonych odstępach czasowych, oznaczono ChZT. Próbkę oznaczono symbolem WDex/H_2O_2/UV.

- z wykorzystaniem reakcji Fentona,

W kolbach stożkowych umieszczono 100 cm^3 badanych ścieków następnie wprowadzono równocześnie $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ oraz nadtlenek wodoru (lub nadtlenek magnezu MgO_2) w stosunku Fe^{2+} : H_2O_2 wynoszącym 1:5. Całość wytrząsano w czasie od 1 do 2 godzin. W roztworze, w określonych odstępach czasowych, oznaczono ChZT i OWO. Próbkę oznaczono symbolem Fe/H_2O_2.

3. Wyniki badań i ich omówienie

Zakład Produkcyjny, z którego pobrano próbki do badań odprowadza ścieki przemysłowe w ilości Q_{hmax} = 115 m^3/h, $Q_{dśr}$ = 959 m^3/d, Q_{dmax} = 1151 m^3/d, $Q_{rśr}$ = 220570 m^3/r, Q_{rmax} = 264730 m^3/r ścieków. Charakterystykę badanych ścieków przedstawiono w tabeli 1. Z danych tych wynika, że w ściekach znajduje się mieszanina związków organicznych o zróżnicowanej podatności na biodegradację, a ich niebieski kolor wskazuje na obecność barwników. Jednoznaczna identyfikacja składu chemicznego badanych ścieków była niemożliwa z tego też względu skuteczność usuwania barwnych zanieczyszczeń organicznych oceniano w oparciu o zmianę ChZT roztworu oraz stopień odbarwienia.

Tabela 1. Charakterystyka badanych ścieków
Table 1. Characteristics of the investigated wastewater

Lp.	Parametr	Wartość
1.	ChZT[1]	1100 – 1500 mg O_2/L
2.	BZT_5[1]	300 – 474 mg O_2/L
3.	Zawiesina ogólna[2]	34 mg/L
4.	Fosfor ogólny[2]	0,82 mg/L
5.	Azot ogólny[2]	25,30 mg/L
6.	Siarczki[2]	0,16 mg/L
7.	Chlorki[2]	9,90 mg/L
8.	Maksimum absorpcji promieniowania UV-VIS	λ = 340 nm

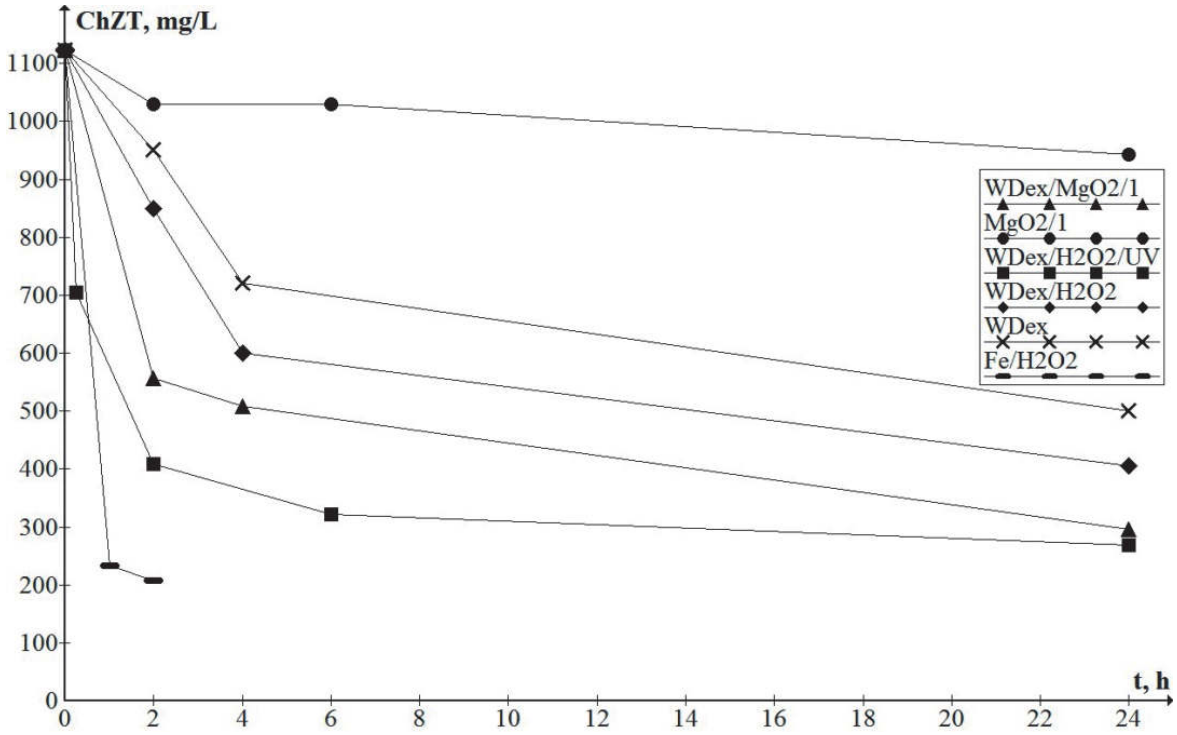
[1] *– dane pozyskane z Zakładu Produkcyjnego oraz badania własne*
[2] *– dane pozyskane z Zakładu Produkcyjnego*

Usuwanie związków organicznych, w tym barwników, z analizowanych ścieków realizowano wykorzystując proces utleniania, sorpcji oraz połączone procesy sorpcji i utleniania. Zgodnie z danymi literaturowymi [2, 4, 19] jednym z najsilniejszych czynników utleniających są rodniki hydroksylowe (2,7V), powstające w środowisku reakcji. Przykładem reakcji chemicznej, w której rodniki takie tworzą się jest reakcja Fentona opisana równaniem (1):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\bullet} \qquad (1)$$

Z punktu widzenia oczyszczania badanych ścieków zastosowanie metody pogłębionego utleniania do rozkładu związków organicznych wydaje się korzystne tym bardziej, że w ściekach pochodzących z procesów barwienia włókien znajdują się utleniacze w tym nadtlenek wodoru [16]. Jednak jak wykazano we wcześniejszych badaniach modelowych dotyczących utleniania fioletu krystalicznego [8, 9] sama obecność nadtlenku wodoru nie jest jednak wystarczająca do skutecznego rozkładu związków organicznych i konieczny jest dodatkowy czynnik, którego obecność skutkuje wygenerowaniem rodników hydroksylowych. Z danych literaturowych [10, 15, 18, 20] jak i badań własnych [8, 9] wynika, że rodniki hydroksylowe generowane są również po wprowadzeniu do układu reakcyjnego nadtlenku wodoru w obecności węgla aktywnego i/lub bez promieniowania UV.

W pierwszym etapie do utleniania zanieczyszczeń organicznych w badanych ściekach wykorzystano reakcję Fentona przy zachowaniu stałego stosunku Fe^{2+} : H_2O_2 wynoszącym 1: 5. Przy ustalonym doświadczalnie stosunku ilości reagentów do objętości ścieków uzyskano obniżenie ChZT z poziomu 1120 mg/L do 230 mg/L, co daje 80% redukcję tego wskaźnika (rys. 1), w czasie krótszym niż 1 godz. Wydłużenie czasu reakcji do 2 godzin było nieuzasadnione ponieważ nie zaobserwowano istotnego obniżenia ChZT (208 mg/L). Natomiast zmniejszenie ilości czynnika utleniającego o 50% skutkowało redukcją ChZT sięgającą 76% w stosunku do wartości początkowej, ale dopiero po 2 godzinach reakcji. Należy również zaznaczyć, że po wprowadzeniu do ścieków reagentów, w tym soli żelaza, skutkowało nie tylko odbarwieniem roztworu ale dodatkowo usunięciem zawiesiny. Efektem końcowym oczyszczania ścieków był przezroczysty roztwór o pH 3–4, barwy żółtej pochodzącej od jonów Fe^{3+}.



Rys. 1. Zmiana wartości ChZT badanych ścieków w czasie w zależności od zastosowanych warunków oczyszczania.
Fig. 1. Changes of the values of the chemical oxygen demand in time depending on the purification conditions.

W kolejnym etapie, w oparciu o wyniki wcześniejszych badań modelowych nad usuwaniem fioletu krystalicznego z roztworu wodnego [8, 9], zastosowano do oczyszczania ścieków połączone procesy sorpcji i utlenienia z wykorzystaniem równocześnie wprowadzanego do układu reakcyjnego węgla aktywnego oraz nadtlenku wodoru. W tych warunkach w środowisku reakcji generowane są rodniki hydroksylowe, przy czym o wydajności tego procesu decydują właściwości węgla aktywnego, a w szczególności wielkość powierzchni właściwej oraz zdolność do dechloracji [7]. W bieżących badaniach zastosowano węgiel aktywny WDex, którego charakterystykę podano w tabeli 2. Węgiel ten, jak wykazano w modelowych badaniach nad usuwaniem fioletu krystalicznego w obecności nadtlenku wodoru charakteryzował się bardzo dobrymi zdolnościami sorpcyjno-katalitycznymi, co gwarantowało szybkie i skuteczne usuwanie barwnika z roztworu.

Tabela 2. Charakterystyka węgla aktywnego WDex
Table 2. Characteristics of the activated carbon WDex

Parametr	Wartość
Powierzchnia właściwa	1050 m^2/g
Objętość porów	0,95 cm^3/g
Liczba jodowa	980 mg/g
Substancje rozpuszczalne w wodzie	1,07%
Liczba metylenowa	36 cm^3
Zdolność do dechloracji	2,5 cm
Zawartość popiołu	20,6% wag.
pH wyciągu wodnego	8,6

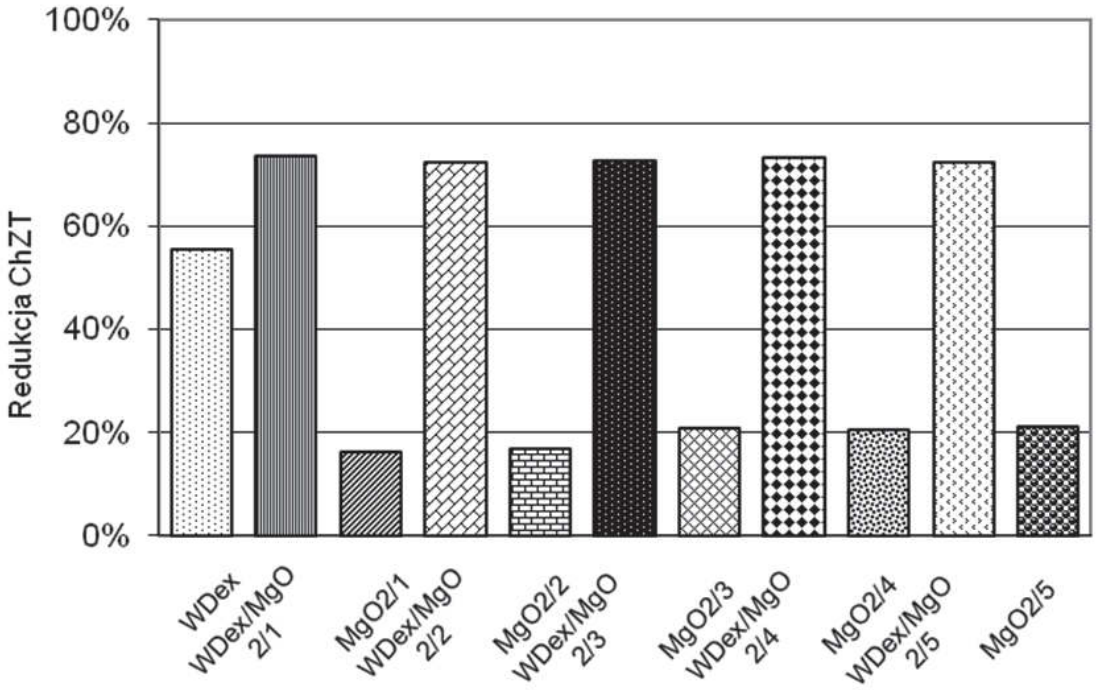
Z przebiegu krzywej obrazującej zmianę ChZT ścieków w funkcji czasu w obecności węgla aktywnego WDex wynika, że w efekcie sorpcji tych zanieczyszczeń stopień redukcji ChZT po 15 minutach kontaktu wyniósł 4%, po 2 godzinach 15%, po 4 godzinach 36%, po 24 godzinach 56% w stosunku do wartości początkowej. Natomiast kiedy do ścieków wprowadzono jednocześnie nadtlenek wodoru i węgiel aktywny (WDex/H_2O_2) zaobserwowano wzrost szybkości rozkładu substancji organicznej z równoczesnym odbarwieniem badanego roztworu. Po czasie 15 minut stopień redukcji ChZT wyniósł 6,5%, po 2 godzinach 24%, po 4 godzinach 47%, a po 24 godzinach 64%. Uzyskane wyniki potwierdzają wcześniejsze spostrzeżenia dotyczące synergicznego efektu sorpcji i utleniania jakie ma miejsce w tym przypadku w środowisku reakcji [21]. Efektem końcowym procesu oczyszczania ścieków był bezbarwny, przezroczysty roztwór o pH 6,5. Należy zaznaczyć, że optymalny dla badanych ścieków stosunek węgla aktywnego do H_2O_2 został uzgodniony doświadczalnie. Zarówno wzrost ilości nadtlenku wodoru jak i ilości węgla aktywnego w układzie reakcyjnym nie zwiększa skuteczności usuwania związków organicznych. Zwiększenie dawki węgla aktywnego poprawia efekt sorpcji ale wymaga to długiego czasu kontaktu. Natomiast wzrost ilości nadtlenku wodoru w środowisku reakcji wręcz zmniejsza skuteczność usuwania związków organicznych, co najprawdopodobniej wynika z efektu gaszenia rodników hydroksylowych w nadmiarze nadtlenku wodoru [3].

W celu zwiększenia skuteczności utleniania związków organicznych układ reakcyjny ścieki/węgiel aktywny/nadtlenek wodoru poddano naświetlaniu promieniami UV przez 15 minut. Analiza zmian ChZT badanych ścieków przedstawiona na rys. 1 (WDex/H_2O_2/UV) wskazuje, że w zadanych warunkach już po upływie 15 min. obserwuje się 40% redukcję tego wskaźnika ChZT z 1122 mg/L do 680 mg/L po naświetlaniu. Pomimo wyeliminowania promieniowania UV w układzie reakcyjnym obserwuje się dalszą znaczącą redukcję ChZT do poziomu 400 mg/L po upływie 2 godzin. Uzyskane wyniki świadczą o tym, że w obecności WDex/H_2O_2/UV ma miejsce powstawanie rodników hydroksylowych skutkujące rozkładem związków organicznych. Obserwowana dalsza redukcja ChZT wskazuje, że powstające w pierwszym etapie reakcji produkty utleniania łatwiej ulegają dalszemu rozkładowi/sorpcji na węglu aktywnym, o czym świadczy zdecydowanie wyższy stopień redukcji ChZT (po 6 godzinach prawie 72%), niż w sytuacji, gdy w układzie reakcyjnym był tylko węgiel aktywny WDex i nadtlenek wodoru (redukcja ChZT po 6 godzinach wynosi ok. 55,5%).

W prezentowanej pracy przeanalizowano również skuteczność oczyszczania badanych ścieków wykorzystując do tego celu jako utleniacza nadtlenek magnezu. Dane literaturowe wskazują, że nadtlenek magnezu ulega rozkładowi z wydzieleniem nadtlenku wodoru bezpośrednio w środowisku reakcji zgodnie z równaniem (2) [3]:

$$MgO_2 + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + Mg^{2+} \qquad (2)$$

W odniesieniu do analizowanych ścieków wykonano badania stopnia redukcji ChZT w czasie wprowadzając do roztworu sam nadtlenek magnezu (MgO_2), jak i w obecności węgla aktywnego (WDex/MgO_2). Wyniki badań przedstawione na rys. 1 i 2 wskazują, że w obecności MgO_2 stopień redukcji ChZT nie przekracza 20% niezależnie od dawki wprowadzanego utleniacza. Natomiast w przypadku zastosowania symultanicznego procesu sorpcji i utleniania w obecności węgla aktywnego WDex i nadtlenku magnezu (WDex/MgO_2) zaobserwowano znaczne przyspieszenie sorpcji i/lub utlenienia zanieczyszczeń organicznych uzyskując 50% redukcję ChZT po 2 godz. reakcji oraz odbarwienie roztworu. Wielkość redukcji ChZT po 24 godz. kontaktu przekroczyła 70% wartości początkowej.



Rys. 2. Porównanie skuteczności redukcji ChZT badanych ścieków w obecności i bez węgla aktywnego WDex w zależności od dawki MgO_2.
Fig. 2. Comparison of the efficiency of reduction of the wastewater chemical oxygen demand in the presence and absence of activated carbon WDex depending on the dose of MgO_2.

4. Podsumowanie

Zmieniający się charakter przemysłu włókienniczo-tekstylnego i farbiarskiego i powstawanie coraz większych ilości małych zakładów produkujących niewielkie ilości ścieków o złożonym i zróżnicowanym składzie chemicznym wymaga dostosowywania istniejących lub poszukiwania nowych metod ich oczyszczania. Powinny to być rozwiązania proste w realizacji, nie wymagające rozbudowanych instalacji, zapewniające odpowiedni stopień redukcji w krótkim czasie, a jednocześnie tanie. W odniesieniu do badanych ścieków pochodzących z barwienia włókien syntetycznych zawierających związki organiczne, w tym barwniki takim rozwiązaniem może być wykorzystanie rodników hydroksylowych do utleniania zanieczyszczeń. Wykonane badania usuwania barwnych związków organicznych ze ścieków z wykorzystaniem reakcji Fentona, symultanicznego procesu sorpcji i utlenienia w obecności węgla aktywnego i nadtlenku wodoru (lub nadtlenku magnezu) w obecności lub bez

promieniowania UV potwierdzają wysoką skuteczność podczyszczenia ścieków tak, aby bez problemu mogły być odprowadzone do miejskich urządzeń kanalizacyjnych.

Najskuteczniejszym rozwiązaniem, gwarantującym największą redukcję związków organicznych i odbarwienie roztworu w najkrótszym czasie jest wykorzystanie reakcji Fentona (redukcja w czasie 2 godzin sięga 80% w stosunku do wartości początkowej). Zastosowanie do usuwania zanieczyszczeń organicznych obecnych w badanych ściekach połączonych procesów sorpcji i utlenienia z wykorzystaniem węgla aktywnego i nadtlenku wodoru skutkowało ok. 64% redukcją ChZT ale dopiero po 24 godz. Wzrost szybkości usuwania związków organicznych (mierzony zmianą ChZT) w porównaniu do sorpcji lub utlenienia realizowanych jak oddzielne procesy wskazuje, że w układzie reakcyjnym węgiel aktywny/H_2O_2 generowany jest czynnik utleniający jakim są powstające w środowisku reakcji rodniki hydroksylowe. Zastąpienie nadtlenku wodoru nadtlenkiem magnezu znacznie przyspieszyło proces sorpcji i/lub utlenienia zanieczyszczeń organicznych uzyskując 50% redukcję ChZT po 2 godz. reakcji. Natomiast zainicjowanie reakcji rozkładu H_2O_2 z utworzeniem rodników OH^* w układzie węgiel aktywny/nadtlenek wodoru skutkuje efektywnym rozkładem związków organicznych na wskazuje 60% redukcja ChZT po upływie 2 godz. To rozwiązuje wydaje się być najbardziej obiecujące ponieważ po oddzieleniu węgla aktywnego, który może być ponownie wykorzystany, otrzymuje się bezbarwny, przezroczysty roztwór o pH 6,5-7,5. Należy jednak zaznaczyć, że optymalny stosunek ilości ścieków do węgla aktywnego i nadtlenku wodoru lub nadtlenku magnezu powinien być dla danych ścieków ustalany doświadczalnie ponieważ ani zwiększanie dawki utleniacza ani węgla aktywnego jest nieuzasadnione, gdyż nie skutkuje poprawą efektywności ich oczyszczenia.

Praca finansowana ze środków na badania statutowe nr 2.24/7.06.

Literatura

1. **Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.:** *The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth,* J. Environ. Manage. 69, 229–238. (2003).
2. **Alvarez, P.M., Beltran, F.J., Gomez-Serrano, V., Jaramillo, J., Rodriguez E.M.:** *Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol,* Water Research, 38, 8, 2155-2165. (2004).
3. **Barbusiński K.:** *Modyfikacja reakcji Fentona z zastosowaniem nadtlenków wapnia i magnezu,* Prace Naukowe GIG, Studia – Rozprawy – Monografie, 869, Katowice (2006).
4. **Barbusiński K.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych metodami katalitycznymi z wykorzystaniem nadtlenku wodoru,* Chemik, 54, 2, 31-36 (2001).
5. **Bilińska L., Ledakowicz S.:** *Możliwości wykorzystania technik pogłębionego utleniania – AOP do oczyszczania ścieków włókienniczych (barwiarskich) w warunkach przemysłowych,* Informator Chemika Kolorysty, ISSN 1642 – 5065, 17, 21–35 (2011).
6. **Filipkowska U., Rodziewicz J., Krzemieniewski M., Dłuska E.:** Efficiency of Reactivite Orange 16 Dye Removal by Ozonation, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 10, 47–56 (2008).
7. **Dąbek L., Ozimina E., Picheta-Oleś A.:** *The application of combined processes of sorption and oxidation for the removal of organic compounds from the aqueous environment (on the example of p-chlorophenol),* Ecological Chemistry and Engineering A, 2012, DOI: 10.2428/ecea.2012. 19(03)029, 275–286 (2012).
8. **Dąbek L., Ozimina E., Picheta-Oleś A.:** *The sorptive-catalitic role of activated carbon in the process of removing crystal violet from the aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide.* Ecological Chemistry and Engineering A, 1423–1433 (2010).
9. **Dąbek L., Ozimina E., Picheta-Oleś A.:** *Wpływ właściwości węgli aktywnych na szybkość usuwania wybranych barwników z roztworów w obecności nadtlenku wodoru*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 1023–1042 (2011).
10. **Deryło-Marczewska A., Popiel S., Świątkowski A., Trykowski G., Biniak S.:** *Badania wpływu ozonu i nadtlenku wodoru na właściwości sorpcyjne węgla aktywnego w stosunku do chlorofenolu,* Ochrona Środowiska, 29, 19–22 (2007).

11. **Fung P.C., Poon C.S., Chu C.W., Tsui S.M.:** *Degradation kinetics of reactive dye by UV/H2O2/US process under continuous mode operation,* Water Sci. Technol., 44, 67–72 (2001).
12. **Gupta V.K., Suhas V.:** *Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, J.Environ.Manage*, 90, 2313–2342 (2009).
13. **Hachem C., Bocquillon F., Zahraa O., Bouchy M.:** *Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process,* Dyes and Pigments 49, 117–125 (2001).
14. **Huang H.H., Lu M.C., Chen J.N., Lee C.T.:** *Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons,* Chemosphere, 51 935–943 (2003).
15. **Langley L.A., Fairbrother D.H.:** *Effect of wet chemical treatments on the distribution of surface oxides on carbonaceous materials,* Carbon, 45, 47–54 (2007).
16. **Mikułka M.:** (pod red.), *Charakterystyka technologiczna przemysłu włókienniczego w Unii Europejskiej,* Ministerstwo Środowiska (2003).
17. **Pereira M.F.R., Soares S.F., Orfao J.J.M., Figueiredo J.L.:** *Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups,* Carbon, 41, 811–821 (2003).
18. **Santos V.P., Pereira M.F.R., Faria P.C.C., Órfão J.J.M.:** *Decolourisation of dye solutions by oxidation with H_2O_2 in the presence of modified activated carbons,* J.Hazard.Mater., 162, 736–742 (2009).
19. **Świderska R., Czerwińska M., Kutz R.:** *Utlenianie zanieczyszczeń organicznych za pomocą odczynnika Fentona,* Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska. Zesz. Nauk. Politechniki Koszalińskiej, 22, 1–12 (2005).
20. **Toledo L.C., Silva A.C.B., Augusti R., Lago R.M.:** *Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds,* Chemosphere, 50, 1049–1054 (2003).
21. **Vidic R.D., Suidan M.T., Sorial G.A., Brenner R.C.:** *Effect of molecular oxygen on adsorptive capacity and extraction efficiency of granular activated carbon for three ortho-substituted phenols,* J.Hazard.Mater., **38**, 373-388 (1994).
22. **Dębowski M., Zieliński M., Dudek M., Grala A.:** *Możliwość zastosowania odczynnika Fentona w procesach usuwania formaldehydu ze ścieków pochodzących z przemysłu drzewnego*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 14, 587–596 (2012).

Research on Removal of Coloured Organic Compounds from Textile Industry Wastewater

Abstract

The manuscript presents the results of the research regarding the efficiency of removal of coloured organic compounds from textile industry wastewaters with the use of Fenton reaction and simultaneous process of sorption and oxidation in the presence of activated carbon and hydrogen peroxide (or magnesium peroxide) as well as in the presence or absence of UV radiation. The most efficient method – guaranteeing the oxidation of organic compounds and decolourization of the solution indicated by the 80% reduction in COD (as compared to the initial value) within the period of 1 h – was the use of Fenton reaction. The application of combined processes of sorption and oxidation with the use of activated carbon and hydroxen peroxide in order to remove the organic pollutants from the examined wastewaters resulted in 64% reduction in COD, but only after 24 hours. Replacing hydrogen peroxide with magnesium peroxide accelerated the process of sorption and / or oxidation of organic pollutants leading to 50% reduction in COD after 2 hours of reaction. At the same time, initiating the decomposition of H_2O_2 with the formation of OH^* radicals in the activated carbon/hydrogen peroxide system resulted in an effective decomposition of organic compounds, which is indicated by 60% reduction in COD after 2 hours. This solution appears to be the most promising, since after the separation of activated carbon (which can be further re-used) a colourless, transparent solution of pH of 6,5 – 7,5 is obtained, which can be disposed into the municipal sewage system.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1177–1190

Badania efektu odwadniania osadów pokoagulacyjnych w procesie sedymentacji odśrodkowej z zastosowaniem flokulantu kationowego Flopam DW 2160

Barbara Juraszka, Aleksandra Sumara
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Celem zwiększenia skuteczności, w procesach odwadniania i zagęszczania osadów stosuje się flokulanty (polielektrolity, polimery) [2–5, 20, 24–29].

Mechanizm działania polieklektrolitu polega na jego adsorpcji na koloidzie lub cząsteczce zawiesiny z możliwością tworzenia sieci i mostków podczas flokulacji danych cząstek koloidalnych i zawiesinowych. Ponadto flokulanty mogą działać samodzielnie, redukując siły wzajemnego odpychania między cząsteczkami koloidalnymi [2].

Charakterystyczną cechą kondycjonowania z dodatkiem polimeru jest to, że zbyt duża dawka polimeru może pogorszyć zdolność osadu do odwadniania [30].

Celem niniejszej pracy była ocena skuteczności zastosowania flokulantu Flopam DW 2160 do odwadniania osadów pokoagulacyjnych zawierających kleje organiczne na przykładzie ścieków poprodukcyjnych pochodzących z firmy Drewexim Sp. z o.o. w Nowych Bielicach.

Zakres pracy obejmował badania odwadniania osadów pokoagulacyjnych zawierających kleje organiczne w procesie sedymentacji odśrodkowej z zastosowaniem polimeru: kationowego (Flopam DW 2160).

2. Metodyka badań

Do badań wykorzystano osady po procesie koagulacji z zastosowaniem koagulanta PIX113, którego dawka wynosiła 1,5 g/dm^3. Proces sedymentacji wynosił dwie godziny. Ścieki wykorzystane do badań pochodziły z procesu technologicznego Zakładu DREWEXiM [7].

Pierwszy etap badań prowadzono przy założeniu parametrów niezależnych stałych tj. prędkość wirowania n = 2000 min^{-1} i czasu wirowania t = 5 min. Jako parametr zmienny przyjęto dawkę flokulantu. Do badań użyto Flopam DW 2160 (poliakryloamid kationowy w postaci emulsji).

Oznaczenia wskaźnika wilgotności osadów i zagęszczenia w odcieku wykonano wg [6, 29].

Drugi etap badań prowadzono przy stałej prędkości wirowania n = 2000 r/min oraz stałej dawce flokulantu D_F = const. Jako parametr niezależny zmienny przyjęto czas wirowania od 0 do 15 min.

Trzeci etap badań prowadzono przy założeniu parametrów stałych tj.: czas wirowania t_w = 5min oraz dawkę flokulantu D_F. Jako parametr zmienny przyjęto prędkość wirowania n = od 0 do 4500 r/min. Badania prowadzono przy użyciu laboratoryjnej wirówki sedymentacyjnej typu MPW 341.

W tym zakresie, praca stanowi kontynuację badań nad oczyszczaniem ścieków z przetwórstwa drewna prowadzonych od wielu lat [21–23, 27, 28] oraz [8–18].

Charakterystyka flokulantu użytego do badań

Flokulantu Flopam DW 2160 jest kationowym poliakryloamidem, w postaci białej emulsji rozpuszczającej się w wodzie. W skład polimeru wchodzi kwasu adypinowy w ilości 4,5% wagowych oraz chlorek dimertyloaminoetyloakrylanu metylu. Polimer jest skuteczny w kondycjonowaniu osadów, w których przeważają cząsteczki o ładunku ujemnym.

Flokulant ma postać białej emulsji całkowicie rozpuszczalnej w wodzie o zapachu alifatycznym. Gęstość emulsji wynosi 1,10 g/dm^3 (20°C), a pH jest w przedziale od 4,0–7,0 [19].

3. Wyniki badań

3.1. Wpływ dawki flokulantu na parametry osadów po procesie

W celu określenia wpływu dawki flokulantu na efekt odwadniania osadu w wirówce sedymentacyjnej wykonano serię badań przy stałym czasie wynoszącym 5 minut oraz stałej prędkości obrotowej n = 2000 r/min, kolejno dla różnych dawek flokulantu od 0,0 do ok. 4,0 g/kg s.m.o.

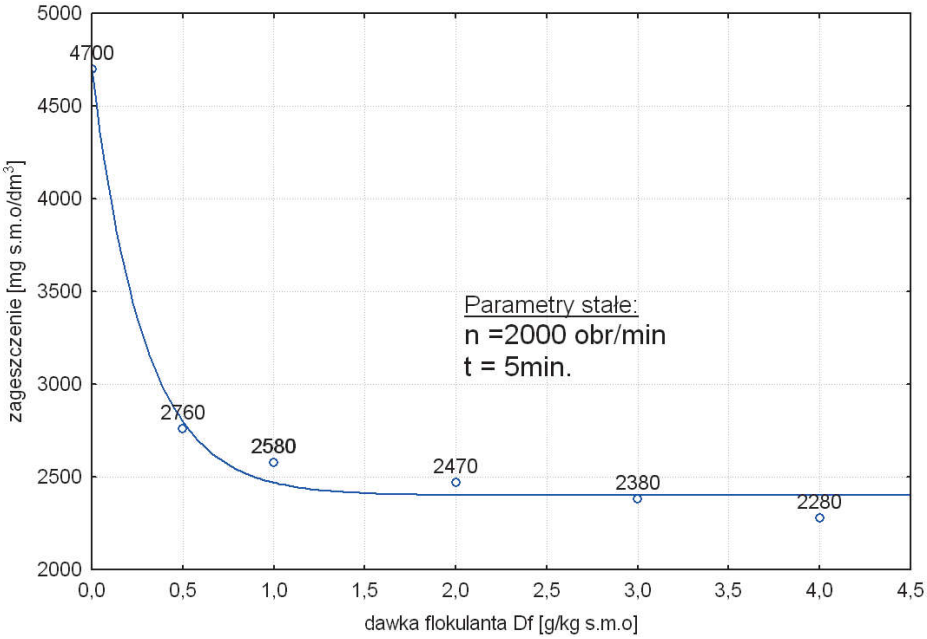
Wyniki badań dla flokulantu kationowego Flopam DW 2160 przedstawiono w tabeli 1 oraz na wykresach (rys. 1 i 2). Prezentowane wyniki są średnią arytmetyczną z pięciu prób.

Tabela 1. Wyniki wpływu dawki flokulantu kationowego Flopam DW 2160 na uwodnienie osadów i zagęszczenie odcieku przy stałych: n = 2000 r/min, t = 5min

Table 1. Influence of cationic flocculant Flopam DW 2160 on water content in sediments and on solids concentration in eluate; n = 2000 r/min, t = 5min

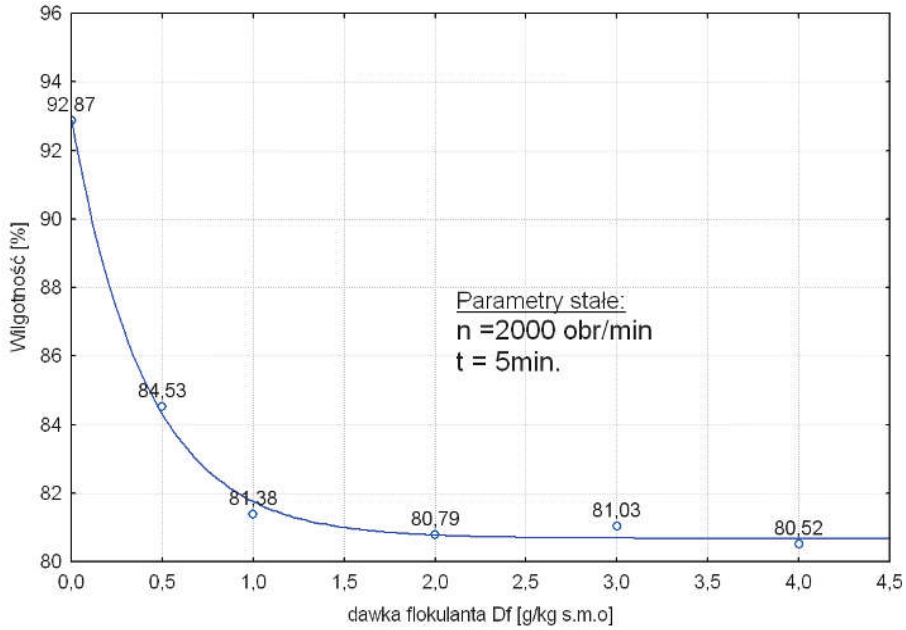
Dawka flokulantu (Df) [g/ksmo]	Zagęszczenie β [mg s.m.o/dm^3]	Wilgotność W [%]
0,0	4700	92,87
0,5	2760	84,53
1,0	2580	81,38
2,0	2470	80,79
3,0	2380	81,03,
4,0	2280	80,52

Na podstawie wykonanej serii badań odwadniania osadów przy stałym czasie wynoszącym 5 minut oraz stałej prędkości obrotowej n = 2000 [min^{-1}] określono optymalną dawkę polielektrolitu. Mając na uwadze otrzymane wyniki przedstawione w tabeli 1 oraz na wykresach – rys. 1 i 2 określono optymalną dawkę równą D_F = 1,0 g/kg s.m.o. Analiza wyników badań pozwala stwierdzić, że im większa dawka flokulantu, tym mniejsza zawartość wilgoci w osadzie. Dla największej dawki D_F = 4,0 g/kg s.m.o odnotowano wilgotność W = 80,52%.



Rys. 1. Wpływ dawki flokulantu kationowego Flopam DW 2160 na zagęszczenie odcieku β [mg s.m.o/dm^3], przy stałych obrotach n = 2000 r/min i czasie wirowania t = 5 min

Fig. 1. Influence of cationic flocculant Flopam DW 2160 on solids concentration in eluate; n = 2000 r/min, t = 5min



Rys. 2. Wpływ dawki flokulantu kationowego DW2160 na wilgotność osadu W[%],przy stałych obrotach n = 2000 r/min i czasie wirowania t = 5min

Fig. 2. Influence of cationic flocculant Flopam DW 2160 on water content in sediments; n = 2000 r/min, t = 5min

Kształt krzywych przedstawionych na wykresach (rys. 1 i 2) pozwala również stwierdzić, że zwiększenie dawki flokulantu powyżej 1,0 g/kg s.m.o. nie wpłynie znacząco na spadek wilgotności w osadzie oraz zagęszczenia fazy stałej w odcieku. Zauważalny spadek wilgotności osadów następuje w wyniku działania flokulantu, który łączy mniejsze, trudno sedymentujące cząsteczki zawiesiny w większe, cięższe, a więc dające większą wartość oddziaływaniu siły odśrodkowej na kłaczkowate aglomeraty. Analiza wyników badań pozwala stwierdzić, że im większa dawka flokulantu, tym mniejsze zagęszczenie fazy stałej w odcieku, dzięki łączeniu mniejszych, trudno sedymentujących ziaren zawiesiny w większe, cięższe aglomeraty. Dla największej dawki równej 4 g/kg s.m.o. odnotowano β = 2280 mg s.m.o./dm^3. Biorąc pod uwagę wyniki badań prezentowane w pracy [18], skuteczniejszym w procesie okazał się flokulant średnio anionowy o nazwie handlowej Praestol 2440. W pracy [18] przedstawiono również wpływ flokulantu słabo kationowego o nazwie PRAESTOL 610 BC. W obu przypadkach lepsze efekty osiągnięto stosując flokulant anionowy. Warto tutaj zaznaczyć, że osady pochodziły z wcześniej prowadzonego procesu koagulacji – oczyszczania ścieków. Proces koagulacji był prowadzony z zastosowaniem jako koagulanta wodorotlenku wapnia $Ca(OH)_2$, a jego dawka wynosiła 2,0 g/dm^3. W niniejszej publikacji zaprezentowano wyniki badań odwadniania osadów, które wcześniej były poddane procesowi koagulacji z zastosowaniem koagulanta – PIX113, którego dawka wynosiła 1,5 g/dm^3 [17]. Na podstawie powyższych informacji można stwierdzić, że bardzo ważną rolę w procesie odwadniania osadów pokoagulacyjnych odgrywa rodzaj zastosowanego koagulanta w procesie koagulacji.

3.2. Wpływ czasu wirowania na parametry osadów po procesie

W kolejnym etapie badań dla ustalonej prędkości obrotowej n = 2000 r/min oraz D_F =1,0 g/kg s.m.o, wykonano próby odwirowania osadu przy różnych czasach wirowania, i zbadano efekt odwadniania osadów w wirówce sedymentacyjnej na podstawie parametrów: zagęszczenia osadów w odcieku i wilgotności osadów.

Dla ustalonego optymalnego czasu wirowania obliczono prędkość osadzania, na podstawie wzoru:

$$V = \frac{h}{t_w}\left[\frac{mm}{s}\right] \tag{1}$$

gdzie:

h – wysokość słupa osadu w naczynku przed odwirowaniem (droga osadzania)

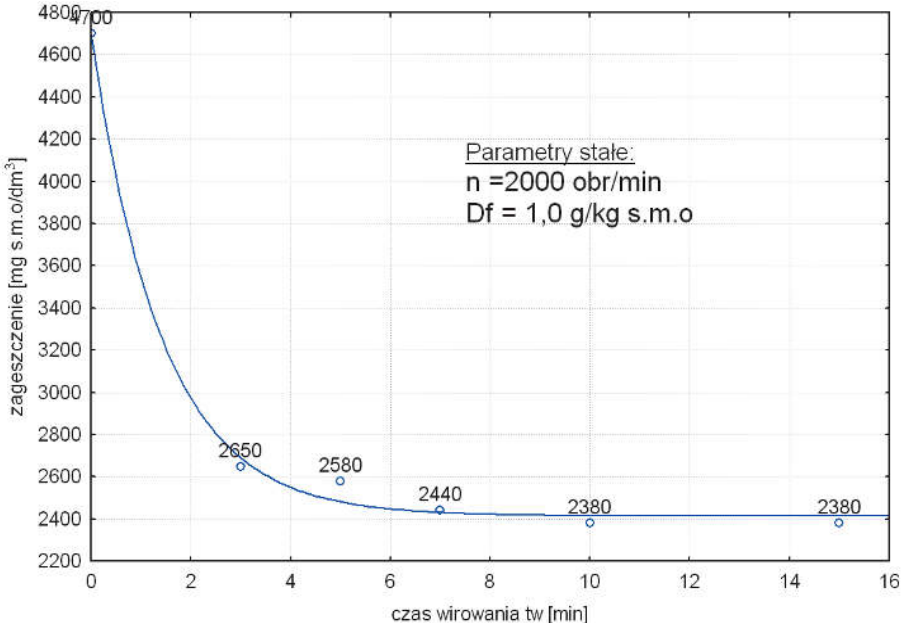
t_w – czas wirowania [30].

W tabeli 2 oraz na wykresach (rys. 3 i 4) przedstawiono wyniki badań wpływu czasu wirowania na uwodnienie osadów i zagęszczenie odcieku przy stałych obrotach n = 2000 r/min, dawka flokulantu kationowego Flopam DW 2160 D_F =1,0 g/kg s.m.o. Prezentowane wyniki są średnią arytmetyczną z pięciu prób. Prędkość opadania odpowiadająca temu czasowi wynosi V = 0,36 [mm/s].

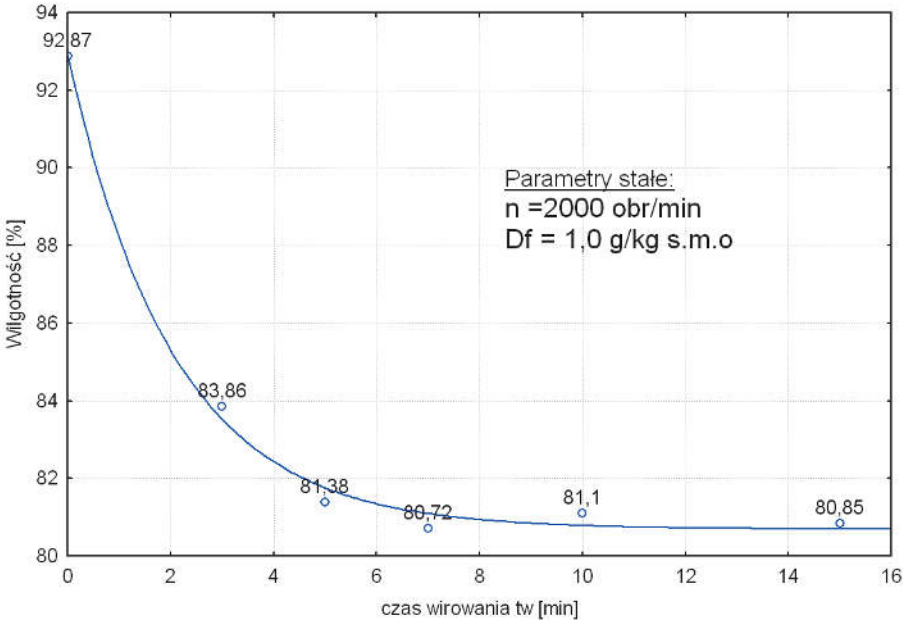
Tabela 2. Wyniki badań wpływu czasu wirowania na uwodnienie osadów i zagęszczenie odcieku przy stałych obrotach n = 2000 r/min, dawka flokulantu Flopam DW 2160 D_F = 1,0 g/kg s.m.o.

Table 2. Influence of rotation time on water content in sediments and on solids concentration in eluate; n = 2000 r/min, D_F Flopam DW 2160 = 1,0 g/kg s.m.o.

Czas wirowania tw [min]	Zagęszczenie β [mg s.m.o/dm^3]	Wilgotność W[%]
0,0	4700	92,87
3,0	2650	83,86
5,0	2580	81,38
7,0	2440	80,72
10,0	2380	81,1
15,0	2380	80,85



Rys. 3. Wpływ czasu wirowania t_w na zagęszczenie w odcieku, przy stałych obrotach n = 2000 r/min, dawka flokulantu Flopam DW 2160 D_F = 1,0 g/kg s.m.o.
Fig. 4. Influence of rotation time on solids concentration in eluate; n = 2000 r/min, D_F Flopam DW 2160 = 1,0 g/kg s.m.o.



Rys. 4. Wpływ czasu wirowania t_w na wilgotność osadów, przy stałych obrotach n = 2000 r/min, dawka flokulantu Flopam DW 2160 D_F = 1,0g/kg s.m.o.
Fig. 4. Influence of rotation time on water content in sediments; n = 2000 r/min, D_F Flopam DW 2160 = 1,0 g/kg s.m.o.

Na podstawie otrzymanych wyników badań przedstawionych w tabeli 2 oraz na wykresach – rys. 3 i 4 można stwierdzić, że wydłużanie czasu wirowania powoduje zmniejszenie zagęszczenia odcieku. Dla najdłuższego czasu wirowania wynoszącego 15 minut zanotowano redukcję zagęszczenia z 4700 mg s.m.o./dm^3 do wartości 2380 mg/dm^3. Kształt krzywych pozwala stwierdzić, że wydłużanie czasu wirowania powyżej 5 minut nie wpłynie znacząco na poprawę procesu. Kształt krzywych pozwala również stwierdzić, że wydłużanie czasu wirowania powyżej 5 minut nie wpłynie znacząco na spadek wilgotności w osadzie. Najniższą wartość wilgotności osadu – 80,85% odnotowano dla najdłuższego czasu wirowania. Spadek wilgotności osadu można tłumaczyć tym, że im dłuższy czas wirowania, tym dłużej siły (przede wszystkim siła odśrodkowa) oddziaływują na odwadniany osad, powodując sedymentację i zagęszczenie coraz mniejszych ziarenek osadu

3.3. Wpływ prędkości wirowania na parametry osadów po procesie

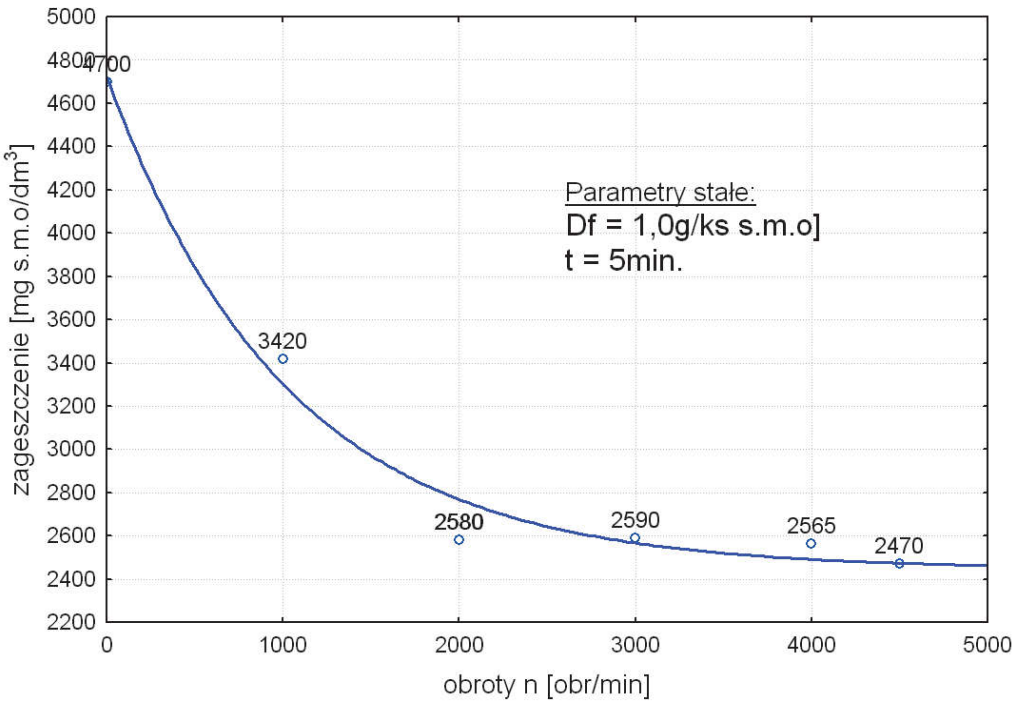
Badając wpływ prędkości wirowania na parametry osadów po procesie sedymentacji odśrodkowej, jako parametr stały niezależny przyjęto czas wirowania t = 5 min oraz dawkę flokulantu wynoszącą – D_F = 1,0 g/kg s.m.o, Jako parametr zmienny niezależny przyjęto prędkość wirowania od 0,0 do 4500 r/min.

W tabeli 3 oraz na wykresach (rys. 5 i 6) przedstawiono wyniki wpływu prędkości wirowania na uwodnienie osadów i zagęszczenie. Prezentowane wyniki są średnią arytmetyczną z pięciu prób.

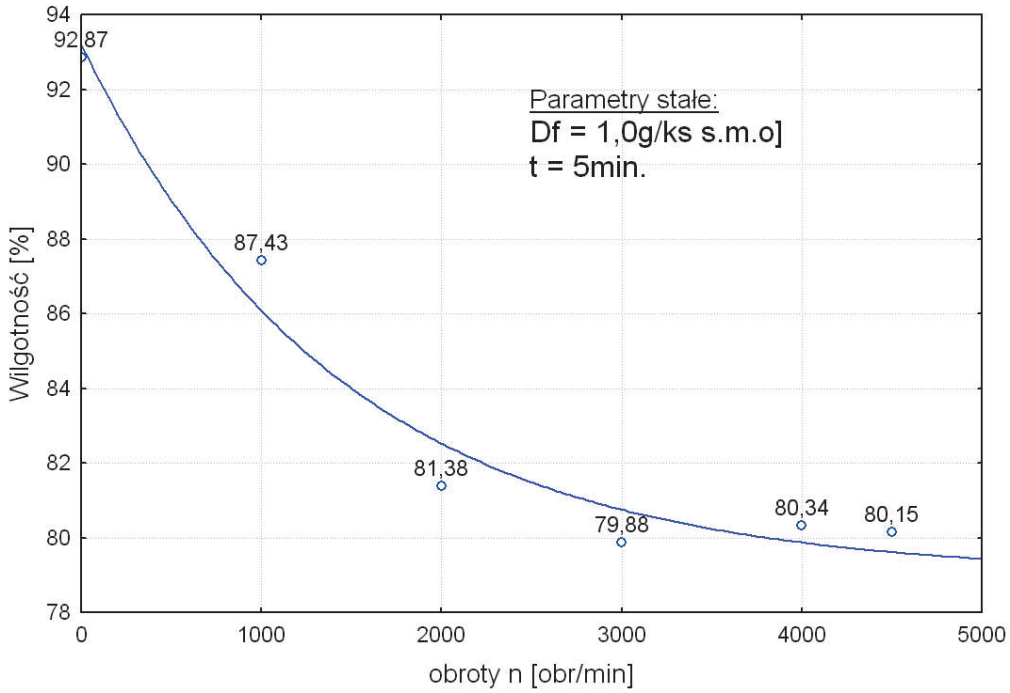
Wyniki badań wpływu ostatniego z przebadanych parametrów tj. – prędkości wirowania na zagęszczenie fazy stałej w odcieku oraz uwodnienia osadów po procesie przedstawione w tabeli 3 oraz na wykresie – rys. 5 pokazują, że wraz ze wzrostem prędkości wirowania maleje wartość zagęszczenia w odcieku. Najlepszy wynik osiągnięto dla największej prędkości wirowania 4500 min^{-1}, gdzie uzyskano obniżenie wartości zagęszczenia z 4700 mg s.m.o./dm^3 na wejściu do 2470 mg s.m.o./dm^3. W badaniach efektu odwadniania osadu w wirówce sedymentacyjnej określono również zależność między wilgotnością osadów po odwirowaniu a prędkością obrotową wirówki. Na podstawie wykonanej serii badań odwirowania osadu przy stałym czasie wynoszącym 5 minut oraz dawce flokulantu D_F = 1,0 g/kg s.m.o i różnych prędkościach obrotowych określono optymalną prędkość wirowania (najniższe uwodnienie osadu).

Tabela 3. Wyniki badań wpływu prędkości wirowania n, na uwodnienie osadów i zagęszczenie odcieku przy stałych: tw = 5min, dawka Flopam DW 2160 D_F = 1,0 g/kg s.m.o.
Table 3. Influence of rotation speed on water content in sediments and on solids concentration in eluate; tw = 5 min, D_F Flopam DW 2160 = 1,0 g/kg s.m.o.

Prędkość wirowania n= [r/min]	Zagęszczenie β [mg s.m.o./dm^3]	Wilgotność W[%]
0,0	4700	92,87
1000	3420	87,43
2000	**2580**	**81,38**
3000	2590	79,88
4000	2565	80,34
4500	2470	80,15



Rys. 5. Wpływ prędkości wirowania n, na zagęszczenie w odcieku, przy stałych: tw = 5 min, dawka Flopam DW 2160 D_F = 1,0 g/kg s.m.o.
Fig. 5. Influence of rotation speed on solids concentration in eluate; tw = 5 min, D_F Flopam DW 2160 = 1,0 g/kg s.m.o.



Rys. 6. Wpływ prędkości wirowania n, na wilgotność osadów, przy stałych: tw = 5 min, dawka Flopam DW 2160 D_F = 1,0g/kg s.m.o.
Fig. 6. Influence of rotation speed on water content in sediments; tw = 5 min, D_F Flopam DW 2160 = 1,0 g/kg s.m.o.

Na podstawie otrzymanych wyników przedstawionych w tabeli 3 oraz na wykresie – rys. 6 określono optymalną prędkość wirowania n = 2000 r/min przy wcześniej określonym czasie wirowania t = 5 minut. Kształt krzywej pozwala stwierdzić, że zwiększanie ilości obrotów wirowania powyżej 2000 r/min nie wpłynie w sposób istotny na spadek uwodnienia w osadzie. Najniższą wartość wilgotności osadu – 80,15% odnotowano przy n = 4500 r/min. Można przyjąć, że wraz ze wzrostem prędkości obrotowej rośnie siła odśrodkowa działająca na ziarenka osadu, wymuszająca ich sedymentację, a następnie zagęszczanie.

4. Podsumowanie

1. Na podstawie przeprowadzonych badań określono optymalne parametry prowadzenia procesu sedymentacji odśrodkowej dla odwadniania osadów pokoagulacyjnych tj.: dawka flokulantu D_F = 1,0 g/kg.s.m.o, czas wirowania tw = 5 min, prędkość obrotowa n = 2000 r/min.
2. Analiza wyników badań pozwala stwierdzić, że im większa dawka flokulantu, tym mniejsze zagęszczenie w cieczy nadosadowej.

3. Do osiągnięcia momentu stabilizacji (polimer nie wiąże większej ilości zawiesin), następuje wyraźna poprawa jakości odcieku.
4. W przeprowadzanych badaniach zaobserwowano obniżenie wilgotności osadów jakie powinno nastąpić w wyniku działania flokulantu, który łączy mniejsze, trudno sedymentujące cząsteczki zawiesiny w większe, cięższe, a więc dające większą wartość oddziaływania siły odśrodkowej na kłaczkowate aglomeraty.
5. Z przeprowadzonych badań wpływu czasu wirowania oraz obrotów na parametry osadu można stwierdzić, że w miarę wydłużania czasu wirowania oraz większej liczby obrotów wilgotność osadów i zagęszczenie odcieku maleją do względnie stałej wartości.

Literatura

1. **Anam R.:** *Branża meblarska w Polsce w kryzysie*. 2008.
2. **Bartkiewicz B.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2006.
3. **Bień J., Matysiak B., Wystalska K.:** *Stablilizacja i odwadnianie osadów ściekowych*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1999.
4. **Borkowski J.:** *Zastosowanie chemicznie wspomaganego procesu z osadem czynnym do oczyszczania wysokoobciążonych ścieków technologicznych z linii produkcji płyt drewnopochodnych MDF*. Sopot-Koscierzyna-Gdańsk: Materiały na seminarium naukowo-techniczne Kemipol Sp. z o.o., 2009.
5. **Gniady J., Hehn Z.:** *Oczyszczanie ścieków pochodzących z przemysłu meblarskiego*. Chemia i Inżynieria Ekologiczna Tom 5 nr 1–2, Opole 1998.
6. **Hermanowicz W., Dojlido J., Kosiorowski B., Zerze J.:** *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Wydanie drugie, Wydawnictwo Arkady, Warszawa 1999.
7. http://drewexim.pl/pl/informacje/proces_technologiczny. [Online] Drewexim Sp. z o.o., 18 01 2010.
8. **Juraszka B.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych pochodzących z klejenia w produkcji drzwi i oklein drewnianych* Praca doktorska, promotor prof. dr hab.inż. Tadeusz Piecuch. Politechnika Koszalińska, Koszalin 2007.
9. **Juraszka B., Piecuch T., Piekiełko J.:** *Analiza możliwości podczyszczania ścieków poprodukcyjnych Fabryki Okien i Drzwi DREWEXiM w Nowych Bielicach*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 4, Koszalin 2002.
10. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Badania odwadniania osadów pokoagulacyjnych w procesie sedymentacji odśrodkowej*. Ekologia i Technika vol. XVI, nr 3, Bydgoszcz 2008.

11. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Badania podczyszczania ścieków poprodukcyjnych zawierających kleje organiczne w procesie filtracji grawitacyjnej*. Gaz, Woda, Technika Sanitarna 4/2008.
12. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Matematyczny opis technologii podczyszczania ścieków zawierających kleje organiczne*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 9, Koszalin 2007.
13. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Podczyszczanie ścieków poprodukcyjnych zawierających kleje organiczne metodą koagulacji chlorkiem żelaza*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 10, Koszalin 2008.
14. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Podczyszczanie ścieków zawierających kleje organiczne w procesie sorpcji*. Inżynieria i Ochrona Środowiska, Tom 10, Nr 3, Częstochowa 2007.
15. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Spalanie osadów pokoagulacyjnych zawierających kleje organiczne oraz utylizacja powstałych popiołów*. Polityka Energetyczna, Tom 10 zeszyt 2, Wydawnictwo SIGMiE PAN. Kraków 2007.
16. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Study on Pre-Cleaning of Post Production Wastewater Containing Organic Glue by the Proces sof Coagulation with the Use of Calcium Hydroxide*. Archives of Environmental Protection. Vol 34, no 4, PAN 2008.
17. **Juraszka B., Sumara A.:** *Badania efektu oczyszczania ścieków produkcyjnych zawierających kleje organiczne w procesie koagulacji z zastosowaniem koagulanta PAX XL 19F i PIX 113*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 12, Koszalin 2010.
18. **Juraszka B.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych pochodzących z klejenia w produkcji drzwi i okien drewnianych*. Praca doktorska, promotor prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch., Politechnika Koszalińska, Koszalin 2007.
19. Karta katalogowa flokulantu Flopam DW 2160 firmy Korona JV Sp. z o.o. Wydanie drugie, Warszawa.
20. Macalik M. http://ekonatura.org. Sposoby przetwarzania osadów sciekowych częśc 3. [Online] 2005.
21. **Malej J.:** *Usuwanie zawiesin ziarnistych i trudnoopadających ze ścieków przemysłu drzewnego*. Koszalin-Kołobrzeg. Materiały konferencyjne pt. Współczesne problemy gospodarki wodno-ściekowej. 305–314 (1997).
22. **Malej J., Hołubowicz D.:** *Badania technologiczne nad oczyszczaniem ścieków z Zakładu płyt pilśniowych Alpex w Karlinie*. Koszalin: Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inzynieruii Srodowiska Nr 11. 77–87 (1996).
23. **Malej J., Hołubowicz D.:** *Badania technologiczne nad oczyszczaniem ścieków z Zakladu płyt pilśniowych Alpex w Karlinie.* Koszalin. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Nr 11, 77–87 (1996).

24. **Pepliński M., Lidzbarski M.:** www.old.kemipol.com.pl. Chemiczne wspomaganie usuwania koloidalnych zwiazków węgla i azotu organicznego ze ścieków za pomocą koagulantu glinowego PAX XL 1905 w oczyszczalni w Tczewie. [Online].
25. **Piecuch T.:** *Technika Hydroszlamowa*. Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2002 (wyd. III).
26. **Piecuch T.:** *Technika wodno mułowa, urządzenia i procesy*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2010.
27. **Piecuch T., Piekarski J.:** *Opracowanie technologii podczyszczania ścieków przemysłowych pochodzących z produkcji płyt wiórowych*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 3, Koszalin 2002.
28. **Piekarski J.:** *Opracowanie technologii oczyszczania ścieków przemysłowych pochodzących z produkcji płyt wiórowych*. Rozprawa doktorska, promotor prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch., Politechnika Warszawska, Warszawa 2002.
29. Polska Norma: PN-EN 12880:2004. Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie suchej pozostałości i zawartości wody: Polski Komitet Normalizacyjny, 2004.
30. Praca zbiorowa. Poradnik eksploatatora oczyszczani scieków. Poznań : PZITS, 1997.

Research on Centrifugal Dewatering of Post-coagulation Sediments Using Cationic Flocculant Flopam DW 2160

Abstract

Purpose of this study was to evaluate the effectiveness of application the flocculant for dewatering of sediments from coagulation of wastewater containing organic glues. Wastewater is coming from the Drewexim Company located in Nowe Bielice. The scope of this study was to test dewatering of sediments after coagulation in the centrifugal sedimentation process using cationic flocculant Flopam DW 2160.

The results of research were optimal parameters of conducting process of sediments dewatering: flocculant dose – (D_F = 1.0 g/kg dry mass, time of centrifugation – (tw = 5 min), and rotation speed (n = 2000 1/min). Quality of sediment and effluent was determined using various parameters. Analysis of the results of the research leads to the conclusion, that with increasing dose of flocculant, solids content in effluent decreases. Till the moment of stabilization is reached (the polymer doesn't bind any more), the quality of the effluent improves. Reduction of water content in the sediments, which should take place as a result of flocculant

action, which combines smaller and hardly settling particles of suspension, into bigger, heavier floccules was observed. Such agglomerates give greater value of centrifugal force. Research on the influence of rotation time and speed, shows that with increase of rotation time and speed, water content in sediments and solids concentration in effluent decreases to constant value.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1191–1206

Wpływ technologii oczyszczania ścieków na spektrum rozmiarów cząstek w odpływie

Magdalena Gajewska, Marzena Stosik,
Ewa Wojciechowska, Hanna Obarska-Pempkowiak
Politechnika Gdańska

1. Wstęp

Ramowa Dyrektywa Wodna (RDW 2000/60/WE) nakłada obowiązek zapewnienia do roku 2015 „dobrej" jakości wód powierzchniowych. Cel ten ma zostać osiągnięty m.in. przez wprowadzenie zintegrowanej europejskiej polityki wodnej. Podejmowane dotychczas regulacje prawne wprowadzają bardziej rygorystyczne wartości stężeń zanieczyszczeń w oczyszczonych ściekach.

Zanieczyszczeniem, które stanowi najbardziej poważny problem w odpływach z kanalizacji deszczowej są zawiesiny [4, 7]. Pochodzą one m.in. ze: ścierania opon samochodowych oraz nawierzchni, są to też zmiotki uliczne, cząstki pochodzące z erozji gruntu. Królikowski i in. [8] podają, że z 1 ha nieprzepuszczalnej powierzchni spływa rocznie 665 kg zawiesiny ogólnej. W ściekach opadowych przeważa zawiesina mineralna, która stanowi od 90 do 99% zawiesiny ogólnej [4]. Udział zawiesiny organicznej wzrasta jesienią, w okresie opadania liści. Jest również wyższy, gdy w zlewni zlokalizowane są np. place targowe, czy tereny zielone [7, 9].

Natomiast podczas usuwania zanieczyszczeń ze ścieków bytowych w komunalnych oczyszczalniach ścieków jednym z wielu procesów jest transformacja substancji organicznej podatnej na rozkład biologiczny do połączeń stabilnych przy udziale mikroorganizmów. Jednocześnie wiadomo, iż podatność na rozkład biochemiczny jest uwarunkowana w dużym stopniu wielkością cząstek. Jak wynika z praktyki eksploata-

cyjnej, pewna część substancji organicznej i związków biogennych o różnym stopniu zdyspergowania nie jest usuwana w procesach oczyszczania i jest odprowadzana do odbiorników przyczyniając się do ich eutrofizacji [3, 10, 13, 15, 17].

Na cząstkach zawiesiny są zaadsorbowane inne zanieczyszczenia, np. związki organiczne, metale ciężkie, tłuszcze, oleje mineralne i ortofosforany [5, 19]. Według Garbarczyk [4] z zawiesiną ogólną skojarzonych jest do 92% substancji organicznych (ChZT i BZT_5) i do 80% azotu ogólnego a także do 99% węglowodorów i ołowiu. Zatem usuwanie zawiesin w procesach sedymentacji pozwala na jednoczesne obniżenie stężeń innych zanieczyszczeń m.in. niebezpiecznych dla środowiska metali ciężkich [12].

Ostatnio zwrócono uwagę, że bardzo istotnym czynnikiem jest też wielkość cząstek zawiesin, gdyż różne rodzaje zanieczyszczeń adsorbują się na cząstkach o różnej wielkości. Jak podaje Sansalone i in. [16] metale ciężkie są na ogół zaadsorbowane na cząstkach o średnicach mniejszych od 0,63 μm. Zwykle zanieczyszczenia są zaadsorbowane na frakcjach najdrobniejszych (co wynika z ich większej powierzchni właściwej). Według badań Garbarczyk [4] z najdrobniejszą (poniżej 10 μm) i najgrubszą (powyżej 250 μm) frakcją zawiesin skojarzonych jest najwięcej zanieczyszczeń.

Zatem skład granulometryczny zawiesin może mieć bardzo istotne znaczenie dla efektywności oczyszczania ścieków oraz jakości odpływu z oczyszczalni. Może być przydatnym narzędziem wspomagającym projektowanie systemów oczyszczania ścieków w celu lepszej ochrony wód powierzchniowych przed odprowadzeniem niedostatecznie oczyszczonych ścieków.

Celem prowadzonych badań było określenie wpływu technologii oczyszczania różnych rodzajów ścieków na spektrum rozmiarów cząstek w oczyszczonych ściekach. Badania prowadzono w dwóch komunalnych oczyszczalniach ścieków, oczyszczalni ścieków przemysłowych oraz w systemie hydrotechniczno-hydrofitowym przeznaczonym do oczyszczania wód potoku zasilanych ściekami opadowymi.

2. Metodyka badań

2.1. Obiekty badań

Materiał badawczy stanowiły ścieki bytowe (dwie oczyszczalnie miejskie), ścieki przemysłowe (trzy niezależne ciągi oczyszczania wód i ścieków) oraz wody Potoku Swelina, do którego odprowadzane są ścieki deszczowe. Schemat kolejnych stopni oczyszczania w analizowanych obiektach wraz z miejscem poboru próbek przedstawiono na rys. 1.

Oczyszczalnie ścieków komunalnych

W analizowanych komunalnych oczyszczalniach ścieków w Słupsku i Gdańsku udział ścieków przemysłowych nie przekracza 10% ilości oczyszczanych ścieków. W obu oczyszczalniach stopień mechaniczny stanowią kraty, piaskowniki i osadniki wstępne. W stopniu biologicznym zachodzi efektywne usuwanie substancji organicznej i związków biogennych. Średni dobowy przepływ dla oczyszczalni w Słupsku wynosi 19 647 m^3/d, (co odpowiada 200 000 OLM – Obliczeniowej Liczbie Mieszkańców), a dla Gdańska w okresie poboru próbek wynosił od 93 900 do 97 070 m^3/d, (co odpowiada 500 000 OLM). Pobierano próbki chwilowe i całodobowe oczyszczonych ścieków, po uprzednim uśrednieniu.

Oczyszczalnie ścieków deszczowych i przemysłowych na terenie rafinerii

Wody drenażowe i wody deszczowe czyste, które nie miały kontaktu z częścią produkcyjną rafinerii poddawane są mechaniczno-chemicznemu oczyszczaniu w następujących urządzeniach: separator, flokulator, flotator i osadnik. Osadnik stanowi zbiornik ziemny o pojemności 12000 m^3, skąd wody odprowadzane są do odbiornika (Kanału Rozwójki). Doprowadzana ilość wód wynosi od 200 do 780 m^3/h co odpowiada retencji wód w opisanym układzie od 5,8 do 14,3 godziny. Próbki ścieków pobierane były na dopływie i odpływie ze zbiornika ziemnego.

Dwa pozostałe ciągi technologiczne realizowały oczyszczanie ścieków w tej samej technologii, w następujących po sobie kolejno urządzeniach: zbiornik uśredniający, separator olejowy, flokulator, flotator, reaktor biologiczny, osadnik wtórny. Różnica polegała w jakości ścieków doprowadzanych do obu ciągów. Pierwszy ciąg wód zaolejonych, do

którego napływają ścieki pochodzące z wód opadowych zebranych systemem kanalizacji z obszaru produkcyjno-magazynowego rafinerii. Średnia ilość tych wód wynosi 7500 m^3/d. Do części biologicznej tego ciągu doprowadzane są również ścieki sanitarne generowane na terenie zakładu. Dodatkowo na końcu tej linii technologicznej jest zlokalizowany zbiornik retencyjny, wykorzystywany jako źródło wody gospodarczej. Średnia ilość tych wód wynosi 7500 m^3/d.

System hydrotechniczno-hydrofitowy

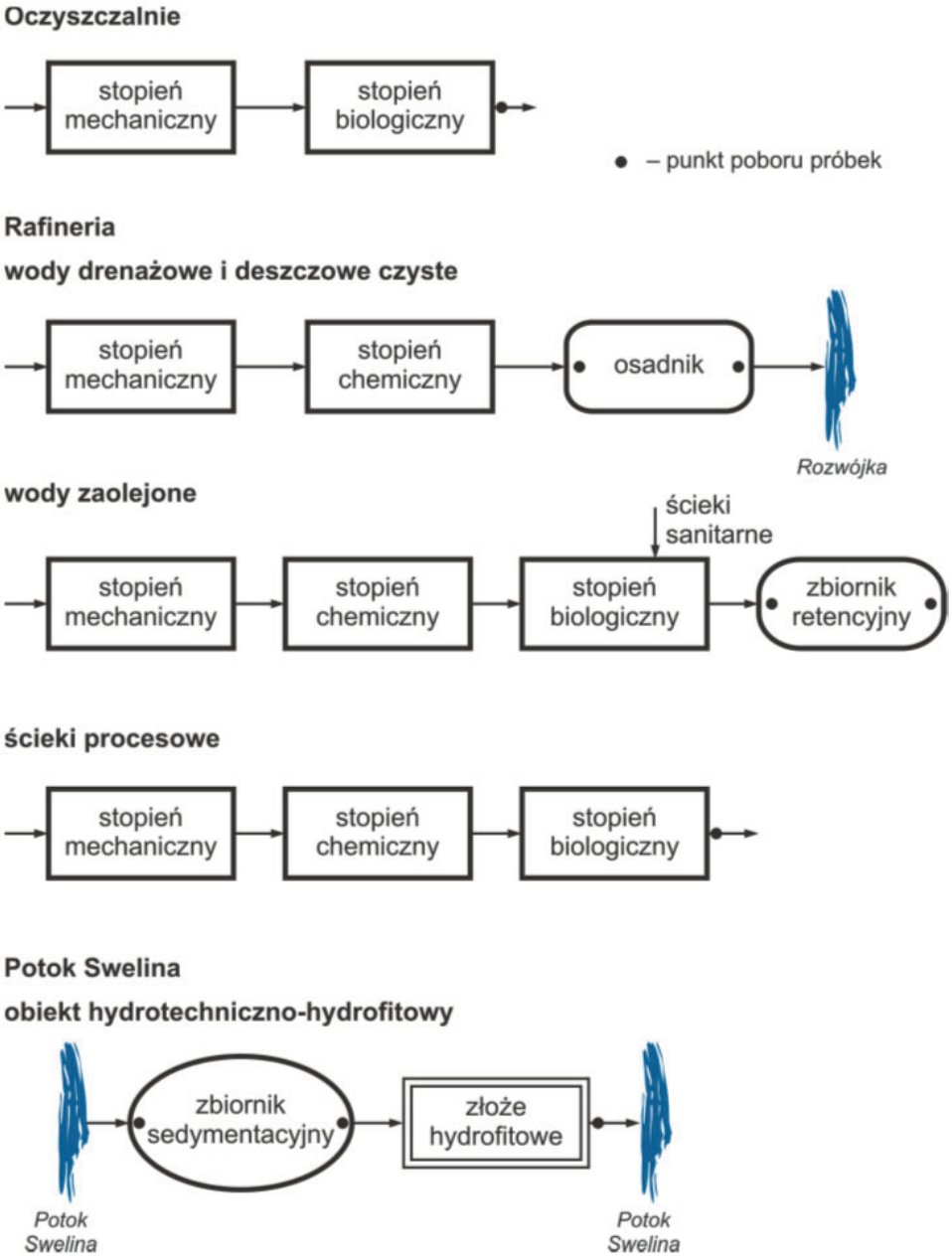
Do Potoku Swelina odprowadzane są ścieki z kanalizacji deszczowej zbierającej spływy z przyległych terenów w liczbie 12 wylotów z kanalizacji deszczowej. W celu ochrony wód Potoku oraz Zatoki Gdańskiej w 1994 roku na Potoku Swelina wykonano obiekt hydrotechniczno-hydrofitowy. Obiekt ten skład się ze zbiornika sedymentacyjno-retencyjnego o pojemności 500 m^3 (głębokości ok. 1 m) oraz złoża hydrofitowego (zasiedlonego trzciną pospolitą) o pojemności całkowitej 960 m^2 oraz objętości czynnej 812,4 m^3, której miąższość wynosiła 1 m (czas zatrzymania 2 godziny dla przepływu obliczeniowego 30 dm^3/s). Oczyszczana woda jest zbierana drenażem rurowym i odprowadzana do studni kontrolnej (punkt poboru próbek nr 3), a stamtąd bezpośrednio do wód Potoku. Średni roczny przepływ w okresie suchym wynosi od 12 do 33 dm^3/s w okresie deszczowym. Podczas intensywnych opadów deszczu pierwsza, najbardziej zanieczyszczona fala jest kierowana przez przelew z kratą i piaskownik (punkt poboru próbek nr 1) i zatrzymywana w zbiorniku retencyjnym (punkt poboru próbek nr 2) a następnie oczyszczana w filtrze hydrofitowym [11]. Pobierano próbki po kolejnych stopniach oczyszczania zarówno w czasie pogody deszczowej jak i bezdeszczowej.

2.2. Zakres wykonywanych analiz

W pobranych próbkach wykonywano pomiary stężeń zawiesiny ogólnej, substancji organicznej (BZT_5 i ChZT). Zastosowane procedury pomiarowe są zgodne z Polskimi Normami i zaleceniami podanymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [14] .

Do pomiaru wielkości cząstek zawiesin oraz ich udziału procentowego w jednostce objętości zastosowano granulometr laserowy firmy Malven Instruments Ltd 2000. Obecność cząstek zawiesin w próbce ścieków powoduje rozproszenie światła lasera (dyfrakcję) a kąt załamania

światła jest odwrotnie proporcjonalny do wielkości cząstek. Urządzenie pozwala na pomiar cząstek o średnicach zastępczych w zakresie od 0,02 do 2000 μm oraz przedstawienie wyników pomiarów w postaci histogramów (bądź krzywych „uziarnienia"), pozwalających ocenić spektrum rozmiarów cząstek obecnych w odpływach z analizowanych obiektów.



Rys. 1. Schemat kolejnych stopni oczyszczania w analizowanych obiektach wraz z miejscem poboru próbek
Fig. 1. The scheme of subsequent sages of treatment in analyzed facilities with marked sampling points

3. Wyniki badań

3.1. Jakość wód i ścieków

Charakterystykę jakości analizowanych wód i ścieków podano w tabeli 1.

Jakość surowych ścieków komunalnych była podobna w obu oczyszczalniach. Oczyszczone ścieki spełniały wymagania co do stopnia usuwania zanieczyszczeń i wielkości stężeń zanieczyszczeń odprowadzanych w oczyszczonych ściekach (Dz. U. z 2006 r. nr 137, poz. 984).

Tabela 1. Średnie stężenia zanieczyszczeń w dopływie i odpływie oraz wartości dopuszczane wg pozwoleń zintegrowanych, [mg/l]
Table 1. Average concentration of pollutants in inflow and effluent as well as discharged limits

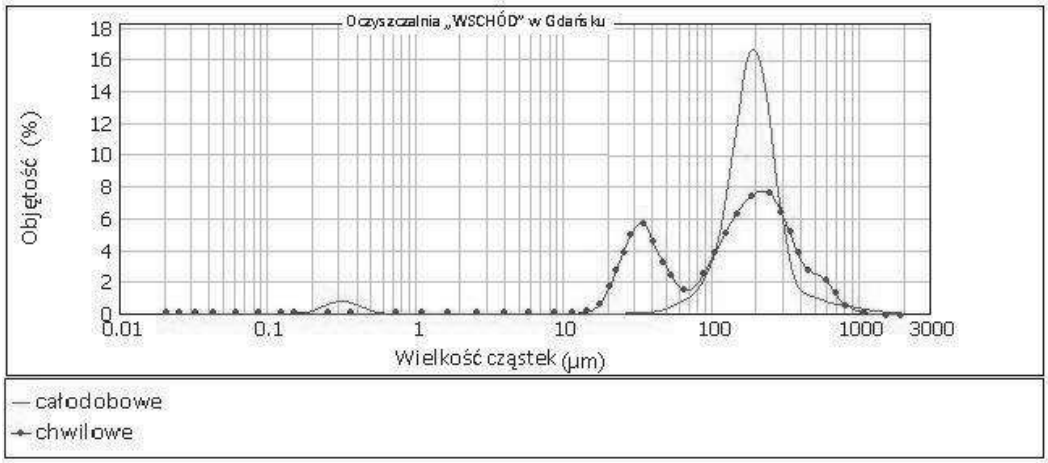
Obiekt		Dopływ			Odpływ			Wartości dopuszczalne		
		BZT_5	ChZT	Zaw. og.	BZT_5	ChZT	Zaw. og.	BZT_5	ChZT	Zaw. og.
MOŚ[1)] Wschód		456,7	949,3	482,5	3,3	35,3	5,0	15	124	35
MOŚ Słupsk		410	523	290	1,34	26,6	5,8	15	125	35
Oczyszczalnie na terenie rafinerii	ścieki procesowe	310,0	1579,5	13,1	2,6	30,2	6,4	25	125	35
	wody zaolejone	450,0	948,2	20,5	4,9	46,0	10,7	25	125	35
	wody drenażowe	82,0	147,0	13,0	2,6	30,2	6,4	–	–	35
Obiekt hydrotechniczno-hydrofitowy	okres deszczowy	15,0	98,3	177	12,5	95,3	159,1	–	–	100
	okres bezdeszczowy	10,1	60,5	148,0	7,8	48,7	139,4			

[1)] *MOŚ – miejska oczyszczalnia ścieków*

3.2. Spektrum rozmiarów cząstek w badanych wodach i ściekach

Ścieki komunalne

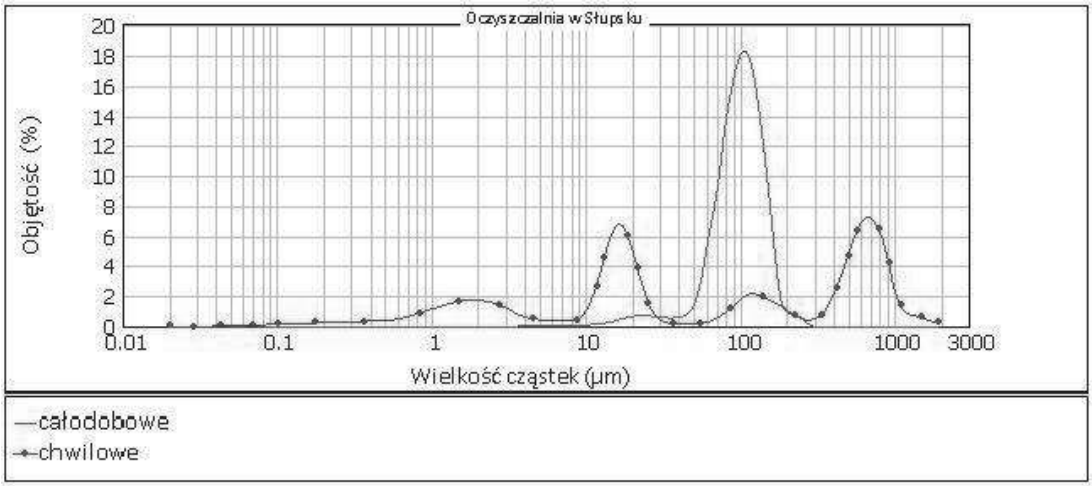
Na rys. 2 i 3 przedstawiano rozkład wielkości cząstek zanieczyszczeń w oczyszczonych ściekach komunalnych. Przeprowadzone badania składu granulometrycznego wykazały w próbkach całodobowych, zarówno w odpływie z oczyszczalni w Gdańsku jak i w Słupsku, znacznie węższy zakres średnic zastępczych w porównaniu do wartości otrzymanych dla próbek chwilowych.



Rys. 2. Spektrum rozmiarów cząstek na podstawie średnich wartości dla próbek całodobowych i chwilowych w odpływie z oczyszczalni w Gdańsku
Fig. 2. Particle size distribution basing on the mean one-day samples and moment samples in the outflow from WWTP in Gdańsk

Dla ścieków oczyszczonych w Gdańsku dla próbek całodobowych występują wyraźne dwa zakresy wartości wielkości średnic zastępczych cząstek. Pierwszy – od 0,2 do 0,8 µm – stanowił niecałe 10% udziału, natomiast drugi zmieniał się od 30 do 1800 µm i stanowił pozostałe 90% w całkowitej wielkości cząstek. Natomiast w próbkach chwilowych średni zakres średnic zastępczych był znacznie szerszy i zmieniał się od 11 do 2000 µm z dwoma wyraźnymi pikami: dla średnic zastępczych od 12 do 13 µm stanowiących 6% i od 110 do 120 µm stanowiących 8% udziału (rys. 2). Natomiast w odpływie z oczyszczalni w Słupsku w próbkach całodobowych średnice zastępcze zmieniały się w zakresie od 10 do 120 µm z jednym bardzo wyraźnym pikiem o wartości odpowiadającej 100 µm i stanowiącym odpowiednio 18% w całkowitej wielkości cząstek. Podobnie jak dla oczyszczonych ścieków w Gdańsku,

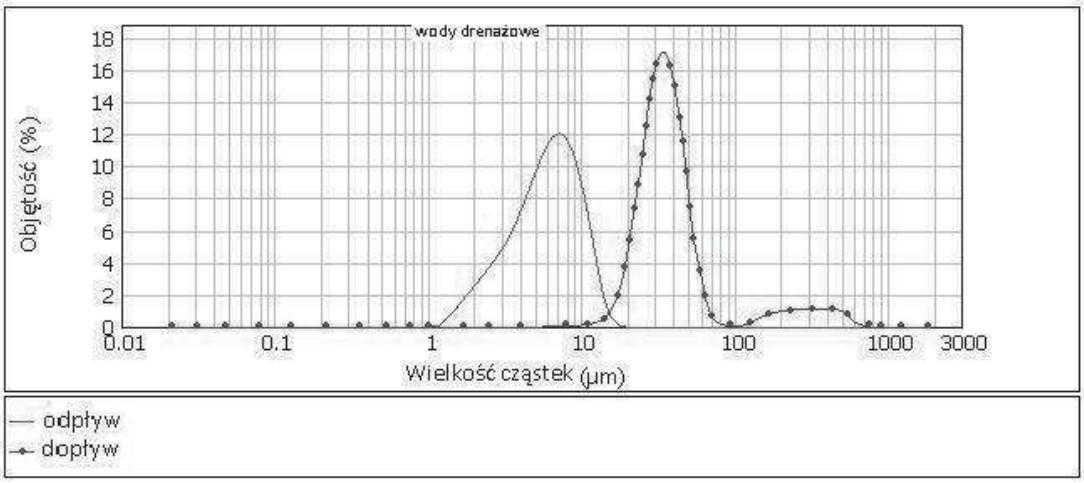
dla ścieków w Słupsku zakres średnic zastępczych w próbkach chwilowych był znacznie większy i wynosił od 0,1do 2000 μm. Zaobserwowano dwa wyraźne piki: od 10 do 12 μm i od 120 do 2000 μm (rys. 3).



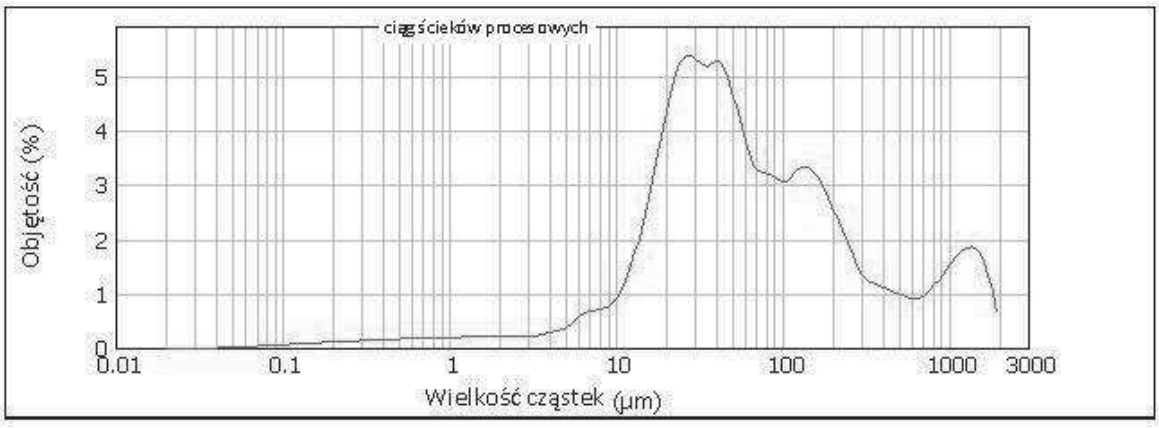
Rys. 3. Spektrum rozmiarów cząstek na podstawie średnich wartości dla próbek całodobowych i chwilowych w odpływie z oczyszczalni w Słupsku
Fig. 3. Particle size distribution basing on the mean one-day samples and moment samples in the outflow from WWTP in Słupsk

Oczyszczone wody i ścieki przemysłowe

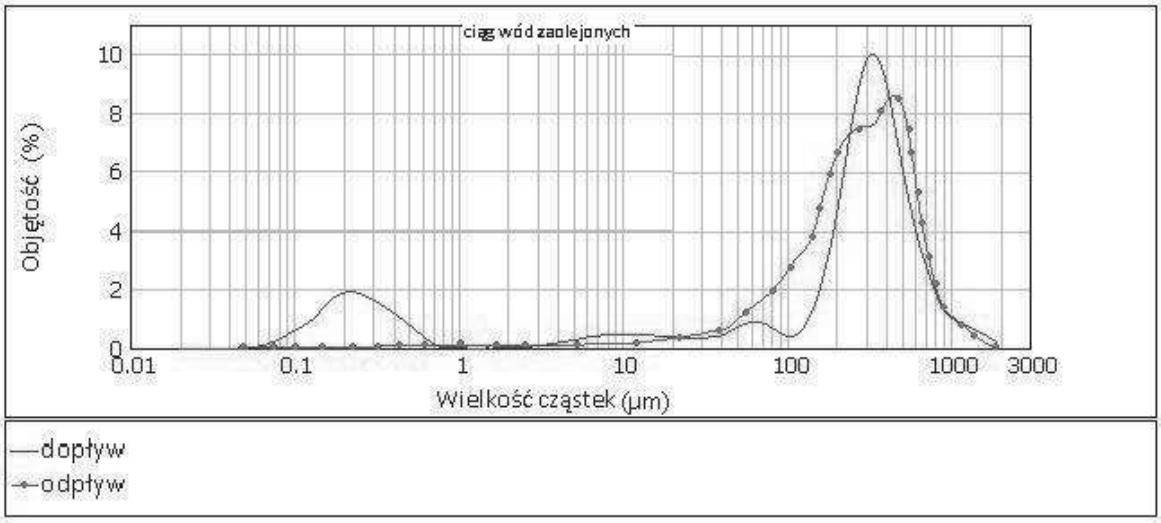
Na rys 4, 5 i 6 przedstawiono rozkład wielkości cząstek w oczyszczanych wodach i ściekach przemysłowych z rafinerii.



Rys. 4. Spektrum rozmiarów cząstek w dopływie i odpływie ze zbiornika na ciągu oczyszczania wód drenażowych i wód czystych deszczowych
Fig 4. Particle size distribution in the inflow and outflow of the reservoir in the drainage waters and clean storm water treatment line



Rys. 5. Spektrum rozmiarów cząstek zanieczyszczeń w odpływie z ciągu oczyszczania ścieków procesowych
Fig. 5. Particle size distribution in the outflow of industrial wastewater treatment line



Rys. 6. Spektrum rozmiarów cząstek zanieczyszczeń w dopływie i odpływie ze zbiornika retencyjnego na końcu oczyszczania w ciągu oczyszczania wód zaolejonych
Fig. 6. Particle size distribution in the inflow and outflow from retention tank at the end of treatment of the oil-contaminated waters

Badania składu granulometrycznego dla próbek pobieranych na dopływie do zbiornika dla ciągu oczyszczania wód drenażowych i wód deszczowych czystych wykazały, że około 80% zanieczyszczeń doprowadzanych do tego zbiornika charakteryzowało się średnicami zastępczymi z zakresu od 10 do 100 µm a pozostałe 20% od 110 do 1000 µm. Natomiast po zbiorniku zakres średnic zstępczych zawiesin ulegał znacz-

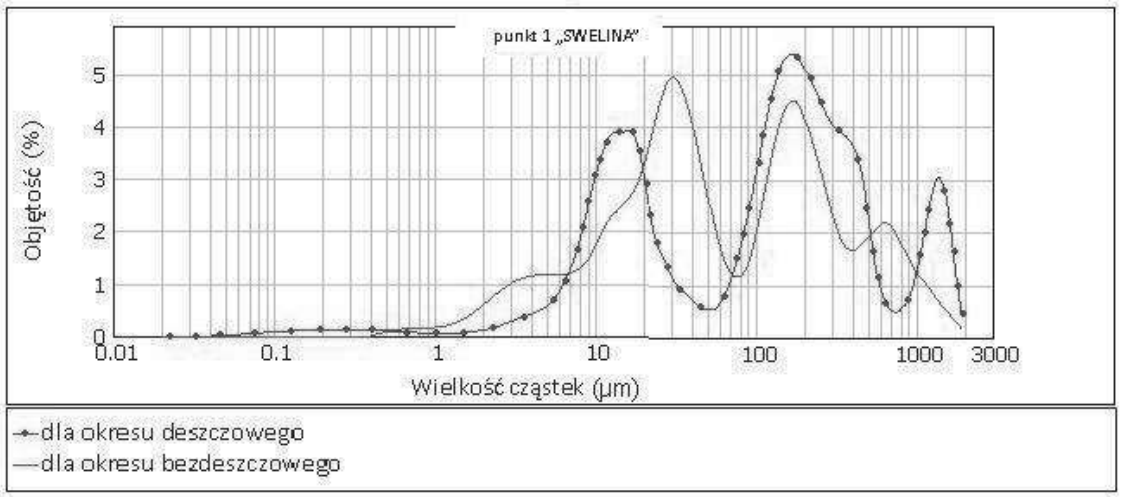
nemu obniżeniu i wyrównaniu i mieścił się w wąskim przedziale od 1 do 11 μm (rys. 4).

W oczyszczonych ściekach procesowych zakres średnic zastępczych był bardzo podobny do zakresu dla oczyszczonych ścieków komunalnych i zmieniał się od 0,1 do 2000 μm z największym udziałem procentowym średnic zstępczych z zakresu od 10 do 2000 μm (rys. 5).

Natomiast w oczyszczonych wodach zaolejanych odprowadzanych do zbiornika retencyjnego odnotowano najszerszy zakres średnic zastępczych zmieniający się od 0,05 do 2000 μm, z niewielkim pikiem w zakresie średnic od 0,05 do 0,6 i znacznie większym wynoszącym do 60% udziału całkowitej objętości cząstek w zakresie od 100 do 2000 μm (rys. 6).

Wody potoku wraz ze ściekami opadowymi

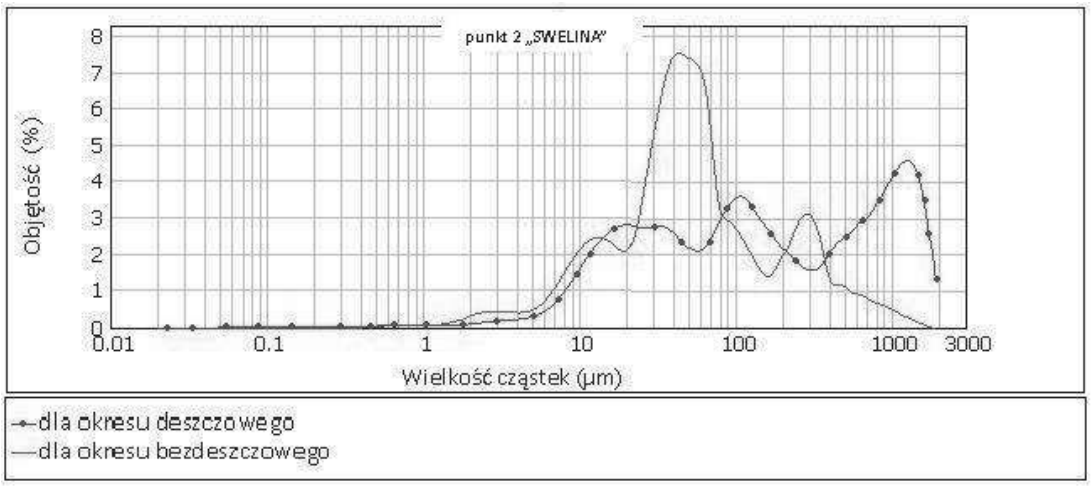
Na rys 7, 8 i 9 przedstawiono rozkład cząstek zanieczyszczeń w kolejnych stopniach oczyszczania obiektu hydrotechniczno-hydrofitowego przeznaczonego do oczyszczania części wód Potoku Swelina zasilanego ściekami opadowymi.



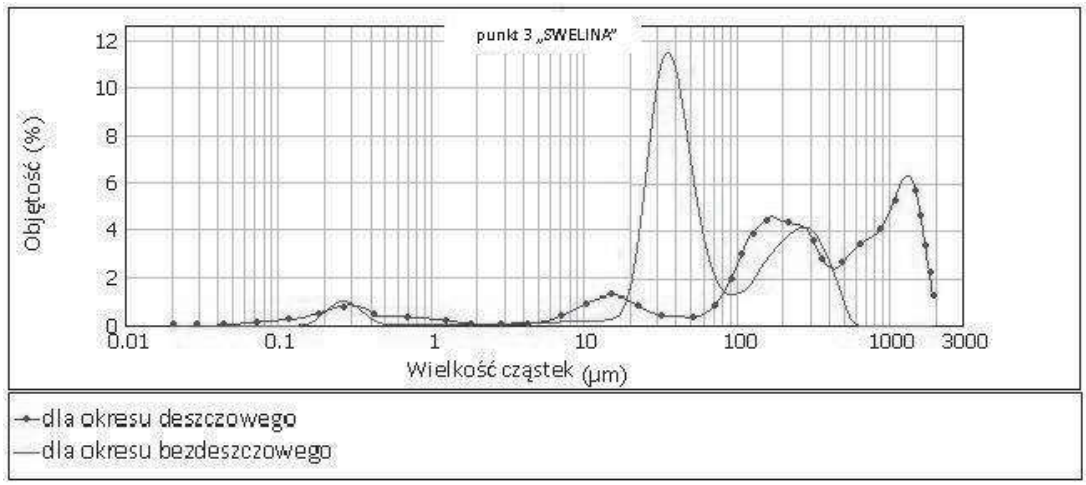
Rys. 7. Spektrum rozmiarów cząstek zanieczyszczeń dla punktu pomiarowego 1 – dopływ do zbiornika retencyjnego w obiekcie Swelina
Fig. 7. Particle size distribution for the sampling point 1 – inflow to the retention tank at constructed wetland Swelina

Przeprowadzone badania składu granulometrycznego wykazały, że zanieczyszczenia doprowadzane wraz ze ściekami opadowymi i wodami Potoku do zbiornika retencyjnego różniły się znacznie wielko-

ścią. Średnice zastępcze zawiesin ogólnych w punkcie pomiarowym 1 zmieniały się w szerokim zakresie od 0,05 do 2000 µm zarówno dla pogody deszczowej jaki i bezdeszczowej. Dla pogody deszczowej charakterystyczny jest większy procesowy udział cząstek zakresu od 50 do 2000 µm, podczas gdy dla pogody bezdeszczowej przeważają cząstki o wymiarach od 2 do 1000 µm (rys. 7).



Rys. 8. Spektrum rozmiarów cząstek zanieczyszczeń dla punktu pomiarowego 2 – dopływ do złoża hydrofitowego w obiekcie Swelina
Fig. 8. Particle size distribution for the sampling point 2 – inflow to the hydrophyte bed at constructed wetland Swelina



Rys. 9. Spektrum rozmiarów cząstek zanieczyszczeń dla punktu pomiarowego 3 – odpływ ze złoża hydrofitowego w obiekcie Swelina
Fig. 9. Particle size distribution for the sampling point 3 – outflow from the hydrophyte bed at constructed wetland Swelina

Analiza rozkładu wielkości cząstek zawiesin dla punktu 2 wykazała, że podczas pogody deszczowej zmniejsza się w odpływie ze zbiornika udział cząstek o wymiarach mniejszych od 80 μm ale za to zwiększa udział cząstek o wymiarach większych mieszczących się w przedziale średnic zastępczych od 400 do 2000 μm. Podobnie dla punktu 3 czyli po złożu hydrofitowym dla okresu bezdeszczowego w odpływie dominują cząstki o średnicach od 10 do 100 μm podczas gdy dla pogody deszczowej ich udział łącznie wynosi poniżej 10% natomiast dominują cząstki o średnicach od 80 do 2500 μm.

4. Dyskusja wyników

Przeprowadzone badania składu granulometrycznego zawiesin w ściekach oczyszczonych odprowadzanych z komunalnych oczyszczalni ścieków potwierdziły znaczne różnice w zakresach wielkości cząstek w próbkach całodobowych i chwilowych, co wskazuje na niestabilną pracę całej oczyszczalni, bądź osadników wtórnych. Jednocześnie w próbkach całodobowych zakresy wielkości średnic zastępczych dla obu oczyszczalni były bardzo różne i jednocześnie mniejsze w porównaniu do zakresów w próbkach chwilowych. W odpływie z oczyszczalni w Gdańsku dominowały średnice zastępcze zawiesin o wielkościach od 30 do 1800 μm podczas gdy w odpływie ze Słupska od 50 do 110 μm. Jest to szeroki zakres średnic zastępczych typowy dla zanieczyszczeń zarówno koloidalnych jak i zawiesin. Tuszyńska i Kołecka [18] podają jeszcze szerszy zakres średnic zastępczych (0,02 do 2400 μm) dla ścieków oczyszczonych w konwencjonalnej oczyszczalni ścieków i kierowanych do doczyszczania w systemach stawów hydrofitowych.

Geneza oraz charakterystyka jakościowa, jak i sposób oczyszczania, skłania do porównywania wyników badań dla ciągu oczyszczania wód drenażowych i wód deszczowych czystych powstających w rafinerii i w obiekcie na Potoku Swelina. W obiekcie hydrotechniczno-hydrofitowyn na Potoku Swelina dla pogody bezdeszczowej przy przepływie laminarnym zatrzymywane były cząstki zanieczyszczeń o wymiarach powyżej 120 μm i w konsekwencji w odpływie ze zbiornika dominują cząstki o wymiarach od 10 do 120 μm. Natomiast podczas pogody deszczowej skrócenie czasu zatrzymania w zbiorniku skutkuje zwiększeniem zakresu średnic zastępczych cząstek zanieczyszczeń odprowadzanych ze zbiornika – dominują średnice od 120 do 2500 μm. Natomiast

w ciągu oczyszczania wód drenażowych i wód deszczowych czystych średnice zastępcze zawiesin odprowadzanych ze zbiornika są znacznie mniejsze i mieszczą się w bardzo wąskim zakresie od 1 do 11 μm, co wskazuje na bardzo stabilną i efektywną pracę zbiornika. Należy jednak zwrócić uwagę, że różnice w pracy obu obiektów mogą wynikać m.in. ze znacznych różnic jakości ścieków odpadowych doprowadzanych do oczyszczania (rys. 4 i 7). Zakres średnic zastępczych zanieczyszczeń doprowadzanych do obiektu na Swelinie była znacznie większy w porównaniu do średnic doprowadzanych do ciągu rafinerii. Podobnie szerokie zakresy średnic zastępczych zanieczyszczeń w ściekach opadowych mierzone były przez Bursztę-Adamiak i Łomotowskiego oraz Bursztę-Adamiak i in. [1, 2].

Porównanie spektrum rozmiarów cząstek zawiesin w odpływie z ciągu oczyszczania ścieków procesowych i wód zaolejonych wykazało znaczną różnice ich składu, pomimo identycznego sposobu oczyszczania, co potwierdza istotne znaczenie wpływu stopnia dyspersji zanieczyszczeń na skuteczność usuwania. Dodatkowy stopień doczyszczania w ciągu wód zaolejonych w postaci zbiornika retencyjnego pozwolił na zmniejszenie ilości zanieczyszczeń w postaci koloidalnej i zawiesinowej.

Należy zauważyć, ze zakresy średnic zastępczych cząstek dla wszystkich analizowanych oczyszczonych wód i ścieków były podobne. Różny był jednak udział procentowy poszczególnych rozmiarów w całkowitej objętości.

Zakres wielkości niektórych cząstek np. od 5 do 400 μm w próbkach po oczyszczaniu w obiekcie na Swelinie pokrywał się ze spektrum rozmiarów komórek glonów np. okrzemek, które są niezwykle cennymi organizmami w procesach renaturalizacji wód.

5. Wnioski

Prowadzone dotychczas badania odnoszą się do określenia spektrum rozmiarów cząstek, zaś nie uwzględniają ich znaczenia jako „potencjalnych nośników" zanieczyszczeń w środowisku przyrodniczym. Opisane wyniki badań mogą przyczynić się do lepszego poznania znaczenia stopnia zdyspergowania cząstek zarówno po procesie oczyszczania ścieków komunalnych i przemysłowych oraz ścieków deszczowych zasilających wody powierzchniowe.

Porównanie opisanych ciągów oczyszczenia potwierdziło, że skład wód i ścieków, w tym stopień dyspersji zanieczyszczeń ma istotny wpływ na spektrum rozmiarów cząstek.

Zakresy średnic zastępczych zawiesin dla wszystkich analizowanych oczyszczonych wód i ścieków były podobne jednak różny był udział procentowy poszczególnych rozmiarów cząstek w całkowitej objętości.

Średnice zastępcze dla wszystkich analizowanych wód i ścieków były typowe zarówno dla cząstek koloidalnych jak i zawiesin.

Zakup granulometru laserowego firmy Malven Instruments Ltd 2000 został dofinansowany ze środków Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Gdańsku z zadania „Znaczenie substancji zdyspergowanych w migracji zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych", nr WFOŚ/D/201/105/2009

Część badań naukowych została wykonana w ramach realizacji Projektu „Innowacyjne środki i efektywne metody poprawy bezpieczeństwa i trwałości obiektów budowlanych i infrastruktury transportowej w strategii zrównoważonego rozwoju", współfinansowanego przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, umowa o dofinansowanie POIG.01.01.02-10-106/09-03PT 8. „Użytkowanie i ochrona środowiska w strategii zrównoważonego rozwoju", PT 8.4. „Odprowadzanie i utylizacja ścieków opadowych z ciągów i placów komunikacyjnych".

Autorzy składają serdeczne podziękowania: SAUR Neptun Gdańsk S.A, Wodociągi Słupsk Sp. z o.o. oraz Grupie LOTOS S.A za umożliwienie wykonywania badań oraz udostępnienie niezbędnych danych.

Literatura

1. **Burszta-Adamiak E., Łomotowski J., Kuśnierz M., Smolińska B.:** *Oczyszczanie wód z zawiesin w systemach hydrofitowych*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 12: 483–485 (2011).
2. **Burszta-Adamiak E., Łomotowski J.:** *Odprowadzanie wód opadowych na terenach o rozproszonej zabudowie*. Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich, PAN, Oddział w Krakowie, Nr 3/1: 141–153, 2006.
3. **Dymaczewski Z.:** *Charakterystyka frakcji organicznych ścieków miejskich pod katem modelu osadu czynnego ASM2d*. Przemysł Chemiczny 87/5: 440–445 (2008).
4. **Garbarczyk K.:** *Wpływ składu ścieków deszczowych na zawartość zanieczyszczeń w osadach zatrzymywanych w ulicznych wpustach deszczowych*. XII Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna z cyklu: Problemy gospodarki wodno-ściekowej z terenów rolniczo-przemysłowych. Białystok 2005.

5. **Helman-Grubba M.:** *Wody opadowe: jakość, regulacja, podczyszczanie*. Ekol-Unicon Sp. z o.o., 2008.
6. **Kadlec R.H., Knight R.L.:** *Treatment wetlands*. Boca Ration, FL: CRC Pres. 893 (1996).
7. **Królikowska J.:** *Urządzenia inżynierskie z ruchem wirowym stosowane na sieci kanalizacyjnej do zmniejszenia ładunku zawiesiny w ściekach deszczowych*. Inżynieria Ekologiczna 26: 156–170 (2011).
8. **Królikowski A., Garbarczyk K., Gwoździej-Mazur J., Butarewicz A.:** *Osady powstające w obiektach systemu kanalizacji deszczowej*. Monografia PAN, Białystok 2005.
9. **Królikowski A., Królikowska J.:** *Ocena wpływu współczynników spływu i opóźnienia na przepływy obliczeniowe w sieci kanalizacji deszczowej*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 11. 163–171 (2009).
10. **Mąkinia J.:** *Mathematical Modelling and Computer Simulation of Activated Sludge Systems*. IWA Publishing, 389. London 2010.
11. **Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M., Wojciechowska E., Stosik M.:** *Constructed wetland systems for aerial runoff treatment in the Gulf of Gdańsk region*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 173–185 (2011).
12. **Pawłowski L.:** *How heavy metals affect sustainable development*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 2: 51–64 (2011).
13. **Pempkowiak J., Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M., Ruta D.:** *Oczyszczone ścieki źródłem kwasów humusowych w wodach powierzchniowych*. Przemysł Chemiczny, 87(5): 542–545 (2008).
14. **Rozporządzenie Ministra Środowiska** w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego z dnia 24 lipca 2006 (Dz. U. nr 137, poz. 984) oraz z 28 stycznia 2008 r. (Dz. U. nr 27, poz. 169).
15. **Sadecka Z.:** *Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków*. Wydawnictwo „Seidel-Przywecki" sp. z o.o., 220. 2010.
16. **Sansalone J.J., Tribouillard T.:** *Variation in Characteristics of Abraded Roadway Particles as A Function of Particle Size – Implications for Water Quality and Drainage*. J. of Transportation Research Record, 1690, 153–163 (December 1999).
17. **Sattayatewa C., Pagilla K., Pitt P., Selock K., Bruton T.:** *Organic nitrogen transformations in a 4-stage Bardenpho nitrogen removal plant and bioavailability/biodegradability of effluent DON.* Water Research, 43(18): 4507–4516 (2009).

18. **Tuszyńska A., Kołecka K.:** *Wpływ składu granulometrycznego zanieczyszczeń na jakość wód i ścieków oczyszczanych w systemach ekologicznych*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 12: 486–490 (2011).
19. **Zawilski M.:** *Prognozowanie wielkości odpływu i ładunków zanieczyszczeń ścieków opadowych odprowadzanych z terenów zurbanizowanych*. Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej Nr 792, 1997.

Influence of Wastewater Treatment Technology on Particle Size Distribution in the Effluent

Abstract

Suspended solids in water and wastewater usually carry quite a large load of pollutants (organic substances, nutrients, heavy metals, etc.) adsorbed on the particles surface. Particles of different sizes carry different types and quantities of pollutants. Therefore, particle size distribution is of importance in waster and wastewater treatment. In the article the influence of different treatment technologies on particle size distribution in the effluent was assessed. The analyses covered the effluents from two municipal wastewater treatment plants, drainage water, clean stormwater, oil-contaminated water and industrial sewage treated at the oil refinery and the water of a stream contaminated with stormwater run-off, treated in a constructed wetland. The equivalent diameters of particles were similar for all analyzed types of wastewater, however the share of different particle sizes in the total volume was different.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1207–1215

Warunki i wymogi niezbędne do prawidłowego funkcjonowania Laboratorium Badań Olfaktometrycznych

Izabela Sówka, Urszula Kita, Maria Skrętowicz, Alicja Nych
Politechnika Wrocławska

Jerzy Zwoździak
Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Warszawa

1. Wstęp

Cechą charakterystyczną wielu substancji chemicznych, emitowanych również podczas procesów przemysłowych, jest zapach, którego percepcja jest kwestią indywidualną, zależną od cech osobniczych. Emisja odorantów w znacznym stopniu wpływa na komfort życia ludzi, oddziaływując na ich samopoczucie, a także na stan zdrowia [2]. Ponadto emisja odorów może znacząco obniżać jakość środowiska naturalnego a tym samym jego walory turystyczne i potencjał ekonomiczny. Na świecie stosuje się wiele metod oceny zapachowej jakości powietrza, do których należą: metody chemii analitycznej, olfaktometria dynamiczna i rozcieńczeń statycznych, inspekcje terenowe, badania ankietowe oraz modelowanie [3]. W wielu krajach w Europie i na świecie problem odorów został unormowany prawnie i istnieją ściśle określone wytyczne dotyczące dopuszczalnych poziomów emisji związków zapachowo czynnych, ich intensywności w kontekście częstości występowania i zapewnienia standardów zapachowej jakości powietrza [2]. Zakłady, które są źródłem emisji odorów podlegają kontrolom, a inwestycje potencjalnie uciążliwe zapachowo wymagają pozwoleń i spełnienia wymogów dotyczących między innymi dopuszczalnych odległości zakładu od zabudowy mieszkalnej. W Polsce mimo wielu podejmowanych prób nie ma uregu-

lowań w zakresie metod oceny stopnia uciążliwości zapachowej. Jedynym dokumentem normalizacyjnym jest norma PN-EN 13725:2007 „Jakość powietrza. Oznaczenie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej". Zawiera opis metodyki pomiarów stężenia zapachowego i określa wymogi niezbędne dla zapewnienia jakości badań olfaktometrycznych od etapu poboru próbek zapachu, przez oznaczenie próbek, po opracowanie uzyskanych wyników badań [4]. Ze względu na specyfikę badań stężenia odorantów, wykorzystującą zmysł węchu, konieczne jest spełnienie wszystkich obostrzeń zapewniających wiarygodność i rzetelność wyników pomiarów.

2. Pomiar stężenia zapachowego

W celu określenia emisji odorantów konieczne jest określenie stężenia zapachowego, które wyrażane jest w europejskich jednostkach zapachowych na metr sześcienny (ou_E/m^3). Jest to ilość odorantu odparowana w objętości 1 m^3 obojętnego gazu, która w warunkach standardowych jest wyczuwana węchowo przez połowę osób z grupy reprezentatywnej poddanej działaniu odorantu [4]. Pomiar stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej opisany jest w normie PN-EN 13725 – opiera się on na prezentowaniu zespołowi osób oceniających kolejnych malejących rozcieńczeń zapachowej próbki powietrza. urządzeniem rozcieńczającym jest tu olfaktometr, którego zakres wynosi od 2^2 do 2^{16}. Pomiar odbywa się metodą „tak-nie", podczas której zespół oceniających odpowiada na pytanie: „Czy zapach jest wyczuwalny?" [1]. Podczas prezentowanej serii rozcieńczeń probanci otrzymują naprzemiennie powietrze i próbkę zapachu o określonym stężeniu. Dla sprawdzenia rzetelności odpowiedzi stosuje się tzw. „ślepe próby", tzn. podanie czystego powietrza w miejscu próbki zapachowej.

Określenie stężenia zapachowego pozwala na określenie emisji odorantu, a użycie badań modelowych rozprzestrzeniania zanieczyszczeń na oszacowanie zasięgu oddziaływania źródła emisji odorów i ocenę zapachowej jakości powietrza. Metoda olfaktometrii dynamicznej stosowana jest do pomiaru stężenia zapachowego, jak również intensywności zapachu i jakości hedonicznej.

3. Laboratorium Badań Olfaktometrycznych

2.1. Wyposażenie i warunki panujące w laboratorium

Podstawowe wyposażenie Laboratorium Badań Olfaktometrycznych stanowi olfaktometr (rys. 1). Oprogramowanie stanowi komplementarny element Laboratorium (i olfaktometru) oraz umożliwia przy pomocy komputera sterowanie pomiarem, a także automatyczne wykonywanie obliczeń statystycznych i prezentację wyników. Zatem olfaktometr i komputer są głównymi elementami pomieszczenia pomiarowego, któro powinno stwarzać przyjemne i bezwonne środowisko pracy dla zespołu oceniającego.

Rys. 1. Podstawowe wyposażenie Laboratorium Badań Olfaktometrycznych – olfaktometr dynamiczny
Fig. 1. Basic equipment of Olfactometric Laboratory – dynamic olfactometer

Pomiar stężenia zapachu odbywa się w warunkach ciśnienia atmosferycznego. W pomieszczeniu tym niezbędna jest klimatyzacja zapewniająca odpowiednią temperaturę i wilgotność. Temperatura komfortu cieplnego dla ludzi w pomieszczeniu wynosi od 20 do maksymalnie 25°C i zaleca się, aby w trakcie trwania pomiarów temperatura początkowa nie zmieniała się bardziej niż o ±3°C [4]. Zespół pomiarowy (zespół oceniający) nie powinien być również bezpośrednio narażony na nadmierne nasłonecznienie. Wilgotność w pomieszczeniu przeznaczo-

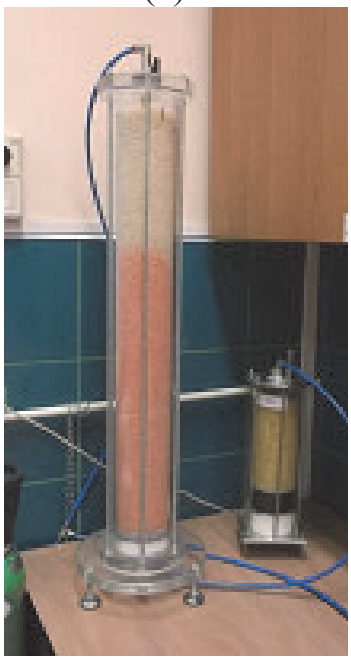
nym do przebywania dla ludzi powinna mieścić się w zakresie 40–60%. Dla kontroli omówionych czynników w laboratorium powinien znajdować się termometr i higrostat. Dobrze dobrana wentylacja pozwala zapewnić również odpowiedni poziom stężenia ditlenku węgla w pomieszczeniu, którego udział nie powinien przekraczać 0,15%. Ważnym czynnikiem, który może wpływać na samopoczucie probantów, a tym samym na dokładność pomiarów jest hałas. Z tego względu głośne urządzenia np. sprężarka (rys. 2a) powinny znajdować się w oddzielnym pomieszczeniu technicznym. W pomieszczeniu technicznym powinny znajdować się również urządzenia pomocnicze i służące do przygotowywania próbek. Zakres rozcieńczeń olfaktometru to 2^2–2^{16}. W przypadku zbyt dużego stężenia zapachowej próbki powietrza możliwe jest jej wstępne rozcieńczenie przy użyciu rozcieńczalnika (rys. 2b). Próbkę można rozcieńczyć w stosunku 1:10 lub 1:100 (oprogramowanie olfaktometru umożliwia wprowadzenie rozcieńczenia wstępnego i uwzględnia je w obliczeniach stężenia zapachowego). Powietrze doprowadzane do olfaktometru powinno być uprzednio kondycjonowane, dlatego też stosuje się systemy filtracyjne wypełnione żelem silikonowym (rys. 2c).

Wszystkie elementy olfaktometru i urządzeń służących przygotowaniu zapachowych próbek powietrza powinny być wykonane z materiałów bezwonnych. Producent sprzętu powinien również zapewnić minimalizację interakcji między składnikami próbki a materiałem sprzętu. Najczęściej stosuje się: PTFE (politetrafluoroetylen), FEP (kopolimer tetrafluoroetylenu i heksafluoropropylenu), PET (politereftalan etylenu), stal nierdzewną oraz szkło) [5].

Oprócz pomieszczenia technicznego i pomiarowego (rys. 2 oraz 3a) laboratorium powinno obejmować również tzw. pokój probantów (rys. 3b), tzn. pomieszczenie z bezwonnym powietrzem i spełniające warunki komfortu, w którym zespół oceniający przebywa bezpośrednio przed pomiarem, w celu wyciszenia się i przygotowania do pracy, a także podczas przerw między seriami pomiarowymi.

(a)

(b)



(c)

Rys. 2. Wyposażenie pomieszczenia technicznego Laboratorium Badań Olfaktometrycznych: (a) sprężarka, (b) urządzenie do rozcieńczania wstępnego próbek – rozcieńczalnik EPD oraz (c) system filtracji powietrza
Fig. 2. Technical room equipment of Olfactometric Laboratory: compressor (a), a device for sample pre-dilution – EPD thinner (b), and air filtration system (c)

Rys. 3. Podstawowe pomieszczenia funkcjonujące w strukturze Laboratorium Badań Olfaktometrycznych: (a) pomieszczenie pomiarowe oraz (b) pomieszczenie dla zespołu oceniającego (probantów)
Fig. 3. Basic rooms within the Olfactometric Laboratory structure: the measuring room (a) and a room for the evaluation team (b)

2.2. Zespół pomiarowy

W badaniach olfaktometrycznych zespół pomiarowy pełni rolę „czujnika" zapachu i stanowi najważniejszy czynnik mający wpływ na rzetelność wyników pomiarów. Z tego względu probanci podlegają systematycznej selekcji, a także zobligowani są do przestrzegania kodeksu opisanego w normie PN-EN 13725. Zespół oceniający musi składać się z minimum czterech osób, jednak zaleca się większą liczbę osób dla polepszenia powtarzalności i dokładności pomiarów. Osoby rezerwowe są również konieczne w przypadku niedyspozycji któregoś z członków zespołu podstawowego. Probantem może być osoba, która ukończyła 16 lat, jest zdolna do przestrzegania instrukcji i mieści się w określonym zakresie wrażliwości węchowej wyznaczonej w czasie selekcji na n-butanolu. Oceniający powinien być odpowiednio zmotywowany do pracy, wykazywać zaangażowanie i skupienie podczas pomiarów. Na pół godziny przed pomiarem obowiązuje zakaz jedzenia, picia (za wyjątkiem wody), palenia papierosów a także żucia gumy [4]. W dniu pomiaru uczestnik nie powinien używać perfum, ani innych mocno pachnących kosmetyków, nie zapominając jednak o higienie osobistej. Na 15 minut przed planowanym pomiarem zespół oceniający powinien przebywać w przeznaczonym do tego pomieszczeniu w celu wyciszenia i zaadaptowa-

nia się do środowiska panującego w laboratorium olfaktometrycznym. W czasie trwania serii pomiarowej członkowie zespołu nie powinni ze sobą rozmawiać, ani też kontaktować się w żaden inny sposób. Z pomiarów wyłączone są osoby niedysponowane, np. mające katar, ból głowy, zgłaszające ogólne złe samopoczucie. Jeśli to konieczne, pomiędzy kolejnymi seriami pomiarowymi należy robić krótkie przerwy dla odpoczynku.

Selekcja probantów jest podstawowym elementem budowy zespołu oceniającego. Dla zapewnienia powtarzalności i wiarygodności wyników ważne jest, aby członkowie zespołu poddawani byli regularnie testom z użyciem substancji odniesienia: n-butanol w azocie. Przed przystąpieniem do selekcji uczestnicy powinni być przeszkoleni na temat metodyki pomiarów i działania olfaktometru. Pierwsze wyniki po przeszkoleniu należy odrzucić. Do obliczeń statystycznych należy przyjąć minimum 10 wyników z trzech sesji pomiarowych przeprowadzonych w co najmniej jednodniowych odstępach czasu. Na podstawie obliczeń wyznacza się indywidualny próg wyczuwania zapachu. Odchylenie standardowe z logarytmów dziesiętnych indywidualnych ocen stężeń zapachu powinno być mniejszy nić 2,3, a średnia geometryczna tych stężeń powinna mieścić się w zakresie od 0,02 μmol/mol do 0,080 μmol/mol (zakres między 0,5- a 2-krotną wartością odniesienia przyjęto dla n-butanolu). Dla każdego z członków zespołu należy tworzyć historię pomiarów i w przypadku, gdy któryś z członków nie spełni kryteriów selekcji, musi zostać wyłączony z dalszych pomiarów, aż do momentu, gdy zgodność zostanie ponownie osiągnięta [4].

2.3. Zapewnienie jakości pomiarów

Dla zapewnienia jakości pomiarów w Laboratorium Badań Olfaktometrycznych niezbędne jest zadbanie również o urządzenia pomiarowe. Olfaktometr i inne urządzenia rozcieńczające wymagają kalibracji co najmniej raz w roku, zgodnie z normą i zaleceniem producenta. Dla zapewnienia kryterium dokładności i precyzji należy przeprowadzać również badania zgodności dla danego laboratorium i badania międzylaboratoryjne. Badania zgodności dla jednego laboratorium przeprowadza się raz w roku wykorzystując co najmniej 10 wyników pomiarów wykonanych z użyciem certyfikowanego materiału odniesienia w warunkach powtarzalności w okresie nie dłuższym niż 12 ostatnich miesięcy. Dokładny tok obliczeń podaje norma PN-EN 13725. Ze względu na specy-

fikę badań laboratorium może przeprowadzać porównania z innymi laboratoriami we własnym zakresie i dopuszcza się badania porównawcze obejmujące tylko dwa laboratoria [6]. Międzylaboratoryjne analizy porównawcze wykonuje się na odorantach nie będącymi materiałem odniesienia dla oceny dokładności pomiarów. Podczas badań tego typu laboratoria uczestniczące analizują takie same próbki zapachu, a do obliczeń statystycznych przyjmuje się co najmniej 10 wyników z każdego laboratorium. Obliczenia precyzji wykonuje się wówczas tak samo jak obliczenia dla badań zgodności na certyfikowanym materiale odniesienia przyjmując jako najlepsze oszacowanie wartości odniesienia średnią geometryczną ze stężeń zapachowych oznaczanych przez wszystkie uczestniczące laboratoria.

4. Podsumowanie

Ze względu na specyfikę badań olfaktometrycznych, w których główną rolę czujnika zapachu pełni przyrząd-narząd: ludzki nos, w Laboratorium Badań Olfaktometrycznych szczególnie ważne jest dbanie o jakość i precyzję pomiarów. Należy zapewnić przyjazne środowisko pracy dla zespołu oceniającego, a także zadbać o rzetelność jego członków poprzez odpowiednie motywowanie, szkolenie i dokładną selekcję. Ważna rolę pełni również oprzyrządowanie, głownie urządzenia rozcieńczające, które wymagają kalibracji, a także nadzór nad precyzją i dokładnością pomiarów.

Literatura

1. **Kośmider J., Mazur-Chrzanowska B., Wyszyński B.:** *Odory.* Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa, 2002.
2. **Sówka I.:** *Metody identyfikacji odorotwórczych gazów emitowanych z obiektów przemysłowych.* Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław, 2011.
3. **Szynkowska M.I., Zwoździak J.:** *Współczesna problematyka odorów.* Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa, 2010.
4. Polska Norma PN-EN 13725: *Jakość powietrza. Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej.* Warszawa 2007.
5. Materiały firmy **HORNIK**
6. **PCA**: *Polityka dotycząca uczestnictwa w badaniach biegłości.* Warszawa 2011.

The Conditions and Requirements Necessary for the Proper Functioning of the Olfactometric Laboratory

Abstract

A characteristic feature of many chemicals, also emitted during industrial processes, is the smell, which is a matter of individual perception, depending on the individual features. Odor emission significantly influences on the quality of people life and can significantly decrease the quality of the environment. Over the world there is used several methods to assess odor air quality including analytical chemistry methods, dynamic olfactometry and static dilutions, field inspections, surveys and modeling. In Poland, the standardization document regarding to odor is the PN-EN 13725:2007 standard "Air Quality. Determination of odor concentration by dynamic olfactometry." that includes a description of the methodology of the odor concentration measuring and sets out the requirements necessary to ensure the quality of olfactometric research. In order to determine odor emissions, it is necessary to determine the odor concentration, which is expressed in European odor units per cubic meter (ou_E/m^3). It is the amount of odorant vaporized in a volume of 1 m^3 of inert gas that at standard conditions is sensed by half of representative group exposed to odorant.

Due to the nature of olfactometric research in that the main role of odor sensor fully plays human nose in Olfactometric Laboratory is particularly important to take care of the quality and precision of the measurements. It should be provided a pleasant working environment for the evaluation team and ensured the reliability of its members through appropriate incentives, training in the methodology of measurements and the applicable rules, and careful selection by the use of the certified reference material. To ensure the quality of the measurements in the Olfactometric Laboratory it is necessary to ensure measurement devices that require periodic controls and calibration. To ensure accuracy and precision criteria must be also performed compliance testing to the laboratory and inter-laboratory tests.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1216–1227

Chłodziarka absorpcyjna w solarnych układach klimatyzacyjnych jako przykład nowoczesnej technologii dla zrównoważonego rozwoju

Justyna Stefaniak
Politechnika Lubelska

1. Wstęp

Zrównoważony rozwój to koncepcja odnosząca się do konieczności zaspokajania podstawowych potrzeb obecnych i przyszłych pokoleń [12, 16, 22]. Realizacja tych potrzeb możliwa jest poprzez korzystanie z surowców naturalnych i nośników energii. Oznacza to szybkie wyczerpywanie zasobów, co zarazem może ograniczyć ich dostępność w przyszłości. Według danych Europe's Energy Portal przy obecnym tempie zużywania nośników energii węgiel będzie dostępny do około 2140 r., ropa do około 2050 r., a gaz do około 2070 r. Ograniczone są także zasoby uranu, który przy obecnie wykorzystywanych technologiach ulegnie wyczerpaniu około 2140 r. [6].

W 2008 r. w Unii Europejskiej produkcja energii elektrycznej wyniosła 3 351 364 GWh, przy czym 55,1% tej energii było wytwarzane w cieplnych elektrowniach węglowych, 28% w elektrowniach jądrowych, a 16,9% w oparciu o odnawialne źródła energii [6]. W Polsce aż 95,9% energii elektrycznej jest nadal produkowane w elektrowniach węglowych (przy rocznej produkcji na poziomie 155 582 GWh) [10, 14].

Silne uzależnienie Europy od paliw kopalnych, a zwłaszcza węgla, wymaga poszukiwania nowych rozwiązań, które pozwolą na zwiększenie efektywności tak w procesie wytwarzania, jak i zużywania energii. Drugim kierunkiem działania jest rozwijanie technologii opartych na źródłach odnawialnych, co umożliwi zwolnienie tempa zużywania tradycyjnych nośników energii [3, 4, 13].

W opinii niektórych naukowców, jednym z obszarów, gdzie nowe rozwiązania mogą przynieść wymierne efekty środowiskowe jest, omawiana w niniejszym artykule, produkcja chłodu na cele klimatyzacyjne [1].

2. Energia słoneczna

Niemalże 95% wszystkich urządzeń chłodniczych zasilane jest energią elektryczną, w polskich warunkach pochodzącą głównie z elektrowni węglowych [19]. Dlatego poszukuje się nowych źródeł energii, które pozwolą na zmniejszenie zużycia energii pierwotnej w procesach produkcji chłodu. Wśród źródeł odnawialnych obiecujące wydaje się być wykorzystywanie energii słonecznej.

Słońce jest największym źródłem energii na naszej planecie. W ciągu roku do ziemi dociera 7500 razy więcej energii słonecznej (86 000 TW) w stosunku do energii pierwotnej zużywanej przez całą cywilizacje ludzką [15]. Polska posiada dobre warunki pod względem nasłonecznienia, ponieważ roczna gęstość promieniowania słonecznego na płaszczyźnie poziomej waha sie w granicach 950–1250 kWh/m^2, przy czym ok. 80% tej wartości przypada na okres kwiecień/wrzesień, gdy czas operacji słonecznej wynosi około 16 godzin w ciągu dnia [5]. Energia promieniowania słonecznego może być pozyskiwania na potrzeby cieplne za pomocą kolektorów słonecznych [18, 24].

W kontekście instalacji klimatyzacyjnych, a ściślej wytwarzania chłodu, energia promieniowania słonecznego może być źródłem zasilania dla tzw. chłodziarkach absorpcyjnych. Termicznie napędzane systemy chłodnicze zapewniają produkcję chłodu poprzez wykorzystanie ciepła jako energii napędowej. Ciepło to można uzyskać z połączonych systemów cieplnych i energetycznych (systemów koogeneracyjnych), ciepła odpadowego lub energii słonecznej [1]. Wykorzystanie energii słonecznej do celów klimatyzacyjnych ma duży potencjał, bowiem największe zapotrzebowanie na chłód występuje równolegle z najwyższymi wartościami nasłonecznienia [2].

3. Charakterystyka chłodziarek absorpcyjnych

Pierwsze absorpcyjne urządzenia chłodnicze pojawiły się w drugiej połowie XIX wieku, kiedy to francuski inżynier Ferdinant Carre opatentował absorpcyjne urządzenia chłodnicze w którym chłodziwem był amoniak.

Obecnie w technice chłodniczej najczęściej wykorzystywane są dwa rodzaje chłodziarek absorpcyjnych: bromolitowe ($LiBr/H_2O$) oraz amoniakalne (H_2O/NH_3) [19]. W chłodziarkach bromolitowych czynnikiem roboczym jest woda, przez co ich zastosowanie jest ograniczone do wytwarzania czynnika chłodniczego o temperaturze około 5°C. Znajdują one zastosowanie w układach klimatyzacji, głównie z powodu mniejszych nakładów inwestycyjnych, niż w przypadku systemów amoniakalnych. Z kolei ziębiarki amoniakalne znajdują zastosowanie głównie w układach przemysłowych, gdzie wymagane są temperatury wytwarzanego czynnika poniżej 0°C. Przy zastosowaniu ziębiarek amoniakalnych możliwe jest głębokie mrożenie do temperatury nawet -60°C [23].

Generalnie o wyborze systemu chłodzenia decyduje końcowy efekt ekonomiczny. Instalacja systemów z chłodziarkami sprężarkowymi jest tańsza od rozwiązań absorpcyjnych. Jednak, wykorzystanie chłodziarek absorpcyjnych może mieć bardziej korzystne efekty eksploatacyjna. Szacuje się, że ich potencjał oszczędności energii pierwotnej jest między 30% a 60%. Niestety te wyniki nie są często osiągane przez już działające systemy [1]. Pomimo tego, że chłodziarki sprężarkowe charakteryzują się wprawdzie większą wydajność chłodniczą (COP = 2–5, podczas gdy w chłodziarkach absorpcyjnych COP = 0,6–1,2), konsumują więcej energii elektrycznej, co daje przewagę urządzeniom absorpcyjnym [23]. Dodatkowym atutem chłodziarek absorpcyjnych jest ich żywotność, która sięga 20–30 lat eksploatacji, podczas gdy dla chłodziarki sprężarkowej ten okres wynosi około 15 lat. Wiąże się to z małą liczbą części ruchomych w urządzeniu, a dodatkowo ułatwia obsługę serwisową [19]. Ponadto istnieje dodatkowy bodziec ekonomiczny. Obecnie decydując się w Polsce na instalację solarną możemy liczyć na dofinansowanie z Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej na poziomie 45% wartości inwestycji.

Zbiór najważniejszych czynników mających wpływ na wybór systemu został przedstawiony w tabeli 1.

W celu lepszego zrozumienia i porównania działanie solarnych absorpcyjnych systemów chłodniczych wykorzystuje się dwa współczynniki: SCR (ang. Solar Cooling Ratio), który reprezentuje sprawność całego układu i jest ilorazem użytecznego chłodzeniem (mocy uzyskanej z parownika) i napromieniowania na pole kolektorów i SHF (ang. Solar Heat Fraction) stosunek energii cieplnej uzyskanej z kolektorów słonecznych do energii cieplnej zasilającej generator (warnik) [2].

Tabela 1. Czynniki mające wpływ na wybór rodzaju ziębiarki (opracowanie własne)
Table 1. Factors affecting the selection of the chiller's type (author's own work)

Czynnik	Ziębiarki sprężarkowe	Ziębiarki absorpcyjne
Rodzaj energii napędowej	Energia mechaniczna (elektryczna)	Ciepło
Zapotrzebowanie energii napędowej	Małe	Duże
Poziom hałasu	Wysoki	Umiarkowany
Serwis i części zamienne	Duże wymagania serwisowe, duża liczba części zamiennych	Małe wymagania serwisowe, niewielka ilość części zamiennych
Kapitał inwestycyjny	Umiarkowany	Wysoki
Zapotrzebowanie przestrzeni	Małe	Duże
Okres eksploatacji	Krótki (10–15 lat)	Długi (25–30 lat)

Do oceny i porównania efektów chłodniczych wykorzystuje się również współczynnik wydajności chłodniczej COP (ang. Coefficient of Performance), będący ilorazem mocy chłodniczej uzyskanej z agregatu absorpcyjnego i całkowitej mocy zasilającej [7, 11, 12].

4. Produkcja chłodu na potrzeby klimatyzacyjne

Solarne układy chłodnicze wykorzystujące chłodziarki absorpcyjne są badane już od przeszło 100 lat [1]. Do 2007 roku na świecie zainstalowano 80 dużych solarnych układów chłodniczych, z czego 70 w samej Europie (głównie w Niemczech i Hiszpanii), natomiast 42 z wykorzystaniem agregatów absorpcyjnych [11].

Ward & Lof opublikowali, że pierwszy taki zintegrowany system wykorzystujący energię słoneczną i chłodziarkę absorpcyjną został zaprojektowany i wykonany w Uniwersytecie Kolorado, w Stanach Zjednoczonych. Według przeprowadzonych wówczas badań system zapewniał pokrycie dwóch trzecich całkowitego zapotrzebowania na energię cieplną i chłodniczą wykorzystywaną do celów klimatyzacyjnych [1].

Ali et al. [1] opisał działanie zintegrowanego systemu *free cooling* (wykorzystującego świeże powietrze zewnętrzne do schładzania powietrza wewnętrznego) oraz bromolitowej chłodziarki absorpcyjnej pierwszego stopnia o mocy nominalnej 34 kW zainstalowanej w Oberhausen, w Niemczech. Chłodziarka zasilana była z próżniowych kolektorów słonecznych o łącznej powierzchni 108 m^2. Dodatkowo system wyposażony został w zasobnik ciepłej wody o pojemności 6,3 m^3, zasobnik wody chłodniczej 1,5 m^3 i wieżę chłodniczą o mocy 134 kW. System zapewniał chłodzenie pomieszczeniom o łącznej powierzchni 270 m^2. System badany był w ciągu 5 letniej eksploatacji w miesiącach od maja do września. Średnie miesięczne wartości współczynnika SHF wahały się od 31% do 70%, a średnia wartość wyniosła 60%. Natomiast średnia wartość współczynnika SCR w tym czasie kształtowała się na poziomie 70%. Wartości COP wahały się od 0,37 do 0,81. Dodatkowo badania wykazały, że sam system *free cooling* zapewnił pokrycie 25% zapotrzebowania na moc chłodniczą w ciągu 5 lat eksploatacji.

Bermejo et al. [2] prowadzili badania w Sewille, w Hiszpanii, nad wykorzystaniem bromolitowej chłodziarki drugiego stopnia o nominalnej mocy chłodniczej równej 175 kW zasilanej ze skupiających kolektorów słonecznych o łącznej powierzchni 352 m^2. Chłodziarka posiada również palinki gazowy wspomagający pracę układu. Wyniki pomiarów pokazały, że w czasie miesięcy o zwiększonym zapotrzebowaniu na chłód (maj–październik) współczynnik SHF kształtował się na poziomie 0,75, a współczynnik SCR na poziomie 0,44. Chłodziarka pracowała ze średnią dziennym COP od 1,1 do 1,25. W dni pochmurne zużycie gazu rosło znacząca i stanowiło 60% energii potrzebnej do zasilenia generatora (warnika).

Syed et al. [21] zaprezentował wyniki pracy systemu zainstalowanego w Madrycie, w domu o powierzchni 80 m^2, z jednostopniową, bromolitową chłodziarką absorpcyjną o mocy 35 kW zasilaną z kolektorów płaskich o powierzchni 49,9 m^2. Dodatkowe wyposażenie stanowi zbiornik akumulacyjny ciepłej wody o pojemności 2 m^3 oraz wieża chłodnicza. Dla tego systemu dzienny SCR wahał się od 0,06 do 0,11, a COP od 0,24 do 0,42. Maksymalna osiągnięta moc chłodnicza wynosiła 7,5 kW co stanowiło zaledwie 21% mocy nominalnej i 75% mocy projektowanej.

Podsumowując, słoneczne systemy chłodnicze oparte na wykorzystaniu urządzeń absorpcyjnych, są projektowane i budowane na całym

świecie, w rożnych strefach klimatycznych. W celu zwiększa mocy chłodniczej i wydłużenia czasu chłodzenia w ciągu dnia wymagane jest jednak zastosowanie dodatkowych urządzeń takich jak zbiorniki akumulacyjne i wieże chłodnicze, co jednocześnie zwiększa koszty inwestycyjne i eksploatacyjne. Podobna sytuacja dotyczy również samych kolektorów słonecznych. Lepsze efekty chłodnicze osiągane są poprzez zastosowanie kolektorów próżniowych. Jednakże koszt cyklu życia (LCC) takich kolektorów jest znacznie wyższy niż koszt cyklu życia konwencjonalnego systemu chłodniczego [21].

5. Analiza środowiskowa procesu wytwarzania chłodu – metodyka

W pracy porównano potencjalne efekty wykorzystania chłodziarki absorpcyjnej i chłodziarki sprężarkowej, których zadaniem jest produkcja wody lodowej do klimatyzowania sali wykładowej. Porównania dokonano na podstawie obliczenia efektów eksploatacyjnych obydwu systemów oraz efektów środowiskowych realizowanego procesu chłodzenia. Do oceny efektów eksploatacyjnych wyznaczono zapotrzebowanie na energie zasilającą, niezbędną do uzyskania wymaganej wydajności chłodniczej. Oceny środowiskowej dokonano na podstawie obliczenia całkowitego śladu węglowego dla procesu chłodzenia w oparciu o wskaźniki emisji bezpośrednich [9].

5.1. Zapotrzebowanie na moc chłodniczą

Pomieszczenie sali wykładowej ma powierzchnię 140 m^2 i kubaturę 560 m^3. W Sali wykładowej konieczność obniżenia temperatury powietrza wewnętrznego występuje od kwietnia do września, w godzinach jej użytkowania, czyli od 8:00 do 16:00. Całkowite roczne zapotrzebowanie na moc chłodniczą wynosi 51,7 MWh.

5.2. Chłodziarka absorpcyjna

Do obliczeń przyjęto próżniowe kolektory słoneczne o powierzchni absorbera 3 m^2, skierowane na południe. Obliczenia wymaganej powierzchni całkowitej kolektorów słonecznych przeprowadzono według wzoru (1) [20] dla maksymalnej wartości mocy chłodniczej Q_{warnik} = 38,9 kW, natężenia promieniowania słonecznego I_s = 800 W/m^2,

sprawność kolektorów słonecznych η_{sol} = 0,75. Wymagana powierzchnię kolektorów próżniowych została ustalona na 66 m^2.

$$A = \frac{Q_{warnik}}{\eta_{sol} \cdot I_s} \quad [m^2] \tag{1}$$

gdzie:

Q_{warnik} – wydajność cieplna warnika, kW

I_s – natężenie promieniowania słonecznego, W/m^2

η_{sol} – średnia sprawność kolektora słonecznego.

Do wyznaczenia mocy cieplnej próżniowych kolektorów słonecznych wykorzystany został program GetSolar. Moc chłodnicza uzyskana z chłodziarki absorpcyjnej została obliczona przy założeniu, że jej współczynnik wydajności chłodniczej COP jest stały i wynosi 0,7.

Założono, że niedobory mocy są rekompensowane dzięki zastosowaniu grzałki elektrycznej dogrzewającej czynnik zasilający agregat absorpcyjny.

5.2. Chłodziarka sprężarkowa

System absorpcyjny porównani z systemem sprężarkowym, którego współczynnik wydajności chłodniczej wynosi 2,5.

6. Wyniki

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń ustalone zostały wyniki pracy chłodziarki absorpcyjnej. Niedobory mocy chłodniczej przedstawione zostały w tabeli 3.

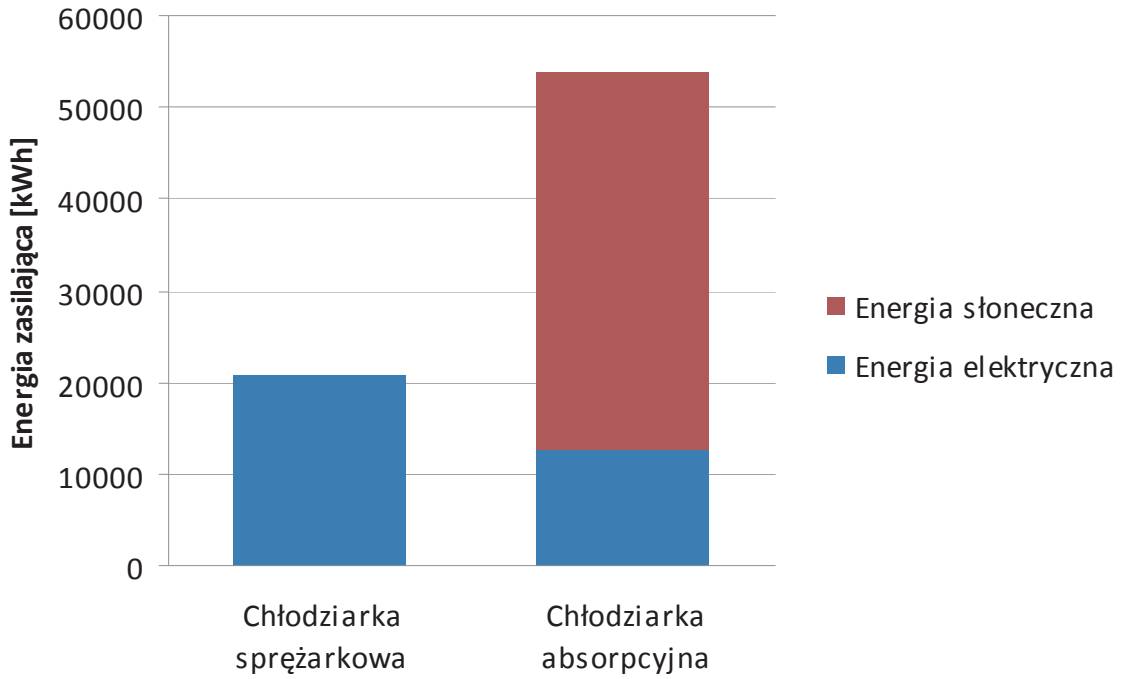
W godzinach porannych i popołudniowych niedobory mocy chłodniczej są większe, ze względu na mniejsze wartości natężenia promieniowania słonecznego. Najlepsze wyniki chłodzenia uzyskuje się w godzinach południowych.

Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie chłodziarki absorpcyjnej współpracującej z 22 kolektorami pozwoli pokryć 82% całkowitego zapotrzebowania na moc chłodniczą (co oznacza, że niedobór mocy kształtuje się poziomie 18%). Uzyskane wyniki są wyższe od danych przedstawionych w literaturze.

Tabela 3. Niedobór mocy chłodniczej [w kW] (opracowanie własne)
Table 3. Lack of the cooling Power [in kW] (author's own work)

miesiąc	godzina								
	08:00	09:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00
kwiecień	12,9	1,8	0	0	0	0	0	13	22,7
maj	16,8	10,5	5,5	0,5	0	0	0,6	16,2	22,2
czerwiec	19,5	6,4	0,7	3,8	1,9	0	1,8	16,5	25,9
lipiec	21,4	8,1	3,2	5	3,1	0	1,6	16,5	25,9
sierpień	19,2	8,5	4,5	6,1	4	0	2,6	18,5	27,2
wrzesień	11,2	1,7	3,9	5,6	5,3	1,2	3,7	18,5	31

Zapotrzebowanie na energię zasilającą dla urządzenia absorpcyjnego i sprężarkowego, związane z fazą eksploatacyjną, zostało przedstawione na rysunku 1.

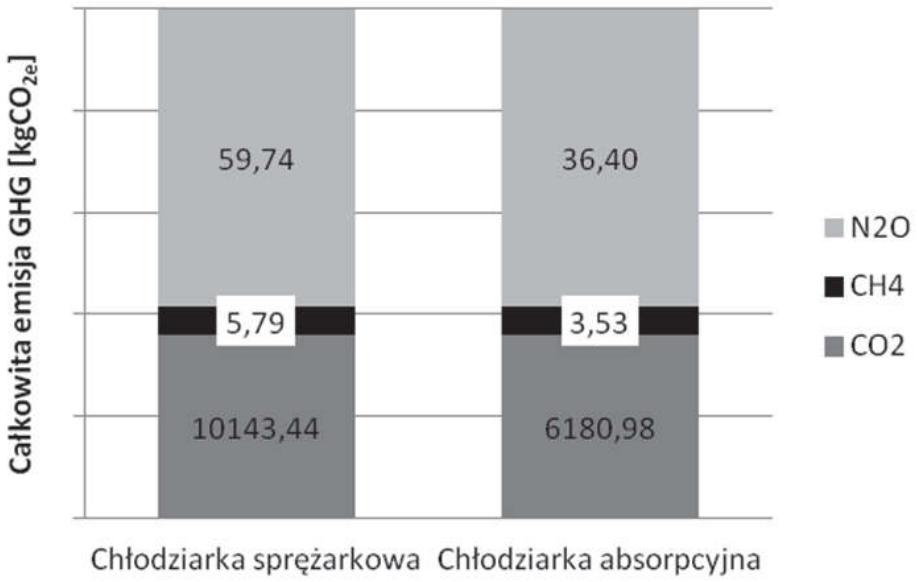


Rys. 1. Zapotrzebowanie na energię zasilającą od kwietnia do września (opracowanie własne)
Fig. 1. Cooling demand from April to September (author's own work)

Chłodziarka absorpcyjna wymaga większej energii zasilającej co wynika z niższej wartości współczynnika wydajności chłodniczej. Zapotrzebowanie na energię elektryczną, wynikające z konieczności zasilenia

pompy absorbentu i dogrzania czynnika zasilającego warnik, jest jednak mniejsze niż dla chłodziarki sprężarkowej. Ostatecznie zapotrzebowanie na energię elektryczną dla chłodziarki sprężarkowej i absorpcyjnej wynosi kolejno 20 671 kWh i 12 596 kWh.

Efekty środowiskowe, związane z fazą eksploatacyjną, zostały przedstawione na rysunku 2.



Rys. 2. Udział poszczególnych gazów cieplarnianych w emisji całkowitej w fazie użytkowej (opracowanie własne)
Fig. 2. Share of individual gases in total GHG emission from operation phase (author's own work)

Ze względu na fakt, że chłodziarka sprężarkowa zużywa więcej energii elektrycznej, faza użytkowa tego urządzenia będzie generować większą emisję gazów cieplarnianych (GHG) wynoszącą 10 209 kgCO_2e. Faza użytkowa chłodziarki absorpcyjnej będzie wiązać się z emisją GHG na poziomie 6 221 kg CO_2e.

6. Podsumowanie

Chłodziarki absorpcyjne zasilanie energią cieplna uzyskaną na drodze konwersji termicznej z energii promieniowania słonecznego mogą być alternatywą dla tradycyjnych chłodziarek sprężarkowych. Oparcie na odnawialnym źródle energii przyczynia się do ograniczenia zużycia sieciowej energii elektrycznej, a poprzez to do zmniejszenia tempa zużywa-

nia tradycyjnych nośników energii. Jest to zgodne z koncepcją rozwoju zrównoważonego.

Główny problem ekonomiczny to wyższy koszt instalacji systemu absorpcyjnego, jednak jest on rekompensowany znaczącymi oszczędnościami, które mają miejsce w okresie eksploatacji. Kluczowe znaczenia ma tu także kwestie zapewnienia dodatkowego zasilania, w czasie niewystarczających zysków solarnych.

Ponadto warto wskazać na możliwość rozwoju tej technologii. Możliwe jest rozszerzenie instalacji solarnej, tak aby obejmowała ona nie tylko kolektory, ale także fotoogniwa. Umożliwiłby to stworzenie zrównoważonej instalacji, całkowicie zasilanej energią słoneczną.

W przyszłości przewiduje się przeprowadzenie analizy całościowej, uwzględniającej wszystkie niezbędne urządzenia i elementy prezentowanych układów, poszerzoną dodatkowo o fazę produkcji oraz utylizacji.

Literatura

1. **Ali A. H. H., Noeres P., Pollerberg C.:** *Performance assessment of an integrated free cooling and solar powered single-effect lithium bromide-water absorption chiller.* Solar Energy, Nr 11, Tom 82, 1021–1030 (2008).
2. **Bermejo P**., **Pino F.J.**, **Rosa F.:** *Solar absorption cooling plant in Seville.* Solar Energy, Nr 8, Tom 84, 1503–1512 (2010).
3. **Boyle G.:** *Renewable Energy: Power for Sustainable Future*. The Open University and Oxford University, Oxford, 1996.
4. **Cholewa T., Pawłowski A.:** *Zrównoważone użytkowanie energii w sektorze komunalnym*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 11, 1165–1178 (2009).
5. **Cholewa T., Siuta-Olcha A.:** *Energetyka – dziś i jutro.* Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Vol. 67, Komitet Inżynierii Środowiska, Lublin, 2010.
6. Europe's Energy Portal: http://www.energy.eu.
7. **Florides G.A., Kalogirou S.A., Tassout S.A., Wrobel L.C.:** *Modelling, simulation and warming impact assessment of a domestic-size absorption solar cooling system.* Applied Thermal Engineering, Nr 12, Tom 21, 1313–1325 (2002).
8. **Gawłowski S., Listowska-Gawłowska R., Piecuch T.:** Uwarunkowania *i prognoza bezpieczeństwa energetycznego Polski na lata 2010–2110.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 12, 127–176 (2010).
9. Guidelines to Defra / DECC's GHG Conversion Factors for Company Reporting 2012

10. **GUS:** *Ochrona Środowiska 2010*, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2010.
11. **Henning H.-M.:** *Solar assisted air conditioning of buildings – an overview.* Applied Heat Engineering, Nr 10, Tom 27, 1734–1749 (2010).
12. **Mazloumi M., Naghashzadegan M., Javaherdeh K.:** *Simulation of solar lithium bromide – water absorption cooling system with parabolic trough collector.* Energy Conversion and Management, Nr 10, Tom 49, 2820–2832 (2008).
13. **Mokrzycki E., Uliasz-Bocheńczyk A.:** *Gospodarka pierwotnymi nośnikami energii w ochronie środowiska przyrodniczego.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 11, 103–131 (2009).
14. **Pawłowski A., Pawłowski L.:** *Zrównoważony rozwój we współczesnej cywilizacji. Część 1. Środowisko a zrównoważony rozwój.* w: Problemy ekorozwoju/Problems of Sustainable Development, Nr 1, Tom 3, 53–65 (2008).
15. **Pawłowski A.:** *How Many Dimensions Does Sustainable Development Have?.* Sustainable Development, Nr 2, Tom 16, 81–90 (2008).
16. **Pawłowski A.:** *Teoretyczne uwarunkowania rozwoju zrównoważonego*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 11, 985–994 (2009).
17. **Pełech A.:** *Wentylacja i klimatyzacja – podstawy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2008.
18. **Różycka E.:** *Analiza opłacalności niekonwencjonalnych źródeł energii w projektowanym budynku jednorodzinnym, Kolektory słoneczne, pompy ciepła.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 11, 1353–1371 (2009).
19. **Rusowicz A.:** *Tendencje rozwojowe urządzeń chłodniczych absorpcyjnych*. XXXIX konferencja Naukowo-Techniczna „Dni Chłodnictwa", Poznań, 283–290 (2007).
20. **Sikorska-Bączek R.:** Wykorzystanie *energii solarnej do zasilania ziębiarki absorpcyjnej.* Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja, Nr 11, 67–68 (2007).
21. **Syed A., Izquierdo M., Rodriguez P., Maidment G., Missenden J., Lecuona A., Tozer R.:** *A novel experimental investigation of a solar cooling system in Madrid.* International Journal of Refrigeration, Nr 6, Tom 28, 859–871 (2005).
22. **WCED:** *Our Common Future, The Report of the World Commission on Environment and Development,* Oxford University Press, Nowy Jork, 1987.
23. **Zalewski W.:** Systemy i urządzenia chłodnicze, Kraków, 2010.
24. **Żelazna A., Pawłowski A,:** *Korzyści środowiskowe z wykorzystania systemów solarnych na przykładzie budynku jednorodzinnego*. Proceedings of ECOpole, Vol. 5(2), 649–654 (2011).

Absorption Chillers in Solar Cooling Systems as an Example of Modern Technology for Sustainable Development

Abstract

The growing demand for electricity and declining fossil fuel resources reduce the availability of energy for the future generations, which is a major threat in the context of sustainable development principle. Currently in Europe more than 50% of electricity comes from coal burning thermal plants. According to data from Europe's Energy Portal such a rapid exploitation of this energy carrier may cause that it will not be available approximately after 2140. Because of this situation, the duty of the present generation is to improve efficiency of energy use and energy production and to enhance the contribution of alternative sources in general energy demand. This is compliant with the sustainable development principle.

According to some researcher a huge potential is in field of cooling generation. About 95% of all installed cooling devices are traditional compressor chillers, which are powered by electricity.

In this situation absorption chillers appear to be a good alternative. They are thermally activated appliance powered by heat. That's create a great opportunity to use energy from renewable resources or waste heat from technological processes. Absorption chillers may cooperate with many heat sources. One of the possibility is the creation of solar cooling system powered by solar energy. In this kind of system absorption device use hot water from solar collectors to initiate refrigeration cycle. It is a very interesting solution, because the biggest cooling demand occurs at the same time as the highest solar radiation is available. Moreover, the sun is the biggest source of energy on the Earth.

In terms of solar radiation intensity Poland has quite good conditions. The amount of light received every year is between 950–1250kWh/m^2. And about 80% of this value accounts for the warm period of the year from April to September.

Absorption chillers has much lower coefficient of performance (COP=0,6–1,2) comparing to compressors chillers (COP=3–5). But they consume much less electricity, which is one of the biggest advantages of this technology.

In this paper evaluation and comparison of absorption and compressor chillers used for chilled water production for air conditioning purpose are presented. In case of solar absorption cooling, solar energy contribution to cover energy demand is more than 80%. Operation phase of absorption chiller appears to consume less electrical energy (12 596 kWh) than compressor chiller (20 671 kWh), thus the total GHG emission is associated with this unit and is 6 221 kg CO_2e for absorption chiller and 10 209 kgCO_2e for compressor chiller.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1228–1242

Usuwanie PCB i jonów metali ciężkich z wody powierzchniowej w procesie koagulacji

Lidia Dąbrowska, Agata Rosińska
Politechnika Częstochowska

1. Wstęp

Zanieczyszczenie wód i osadów dennych polichlorowanymi bifenylami (PCB) i metalami ciężkimi szkodliwe oddziałuje na środowisko biologiczne i często pośrednio na zdrowie człowieka. Niektóre spośród 209 kongenerów PCB odznaczają się wysoką bioakumulacją, toksycznością lub potencjalną kancerogennością oraz jednocześnie dużą trwałością w środowisku [13]. Za najbardziej toksyczne uważa się tzw. dioksynopodobne PCB, do których zalicza się koplanarne kongenery o kodach: 77, 81, 126, 169. Trzy z nich (PCB 77, PCB 126 i PCB 169) są analogami przestrzennymi najbardziej toksycznej dioksyny tj. 2,3,7,8-teterachlorodibenzeno-p-dioksyny (TCDD).

Zanieczyszczenie ekosystemów wodnych PCB następuje w sposób pośredni (z powietrza) lub bezpośredni (odprowadzanie ścieków zawierających PCB, spływy z pól, wycieki z transformatorów i kondensatorów, składowiska odpadów). Ze względu na właściwości hydrofobowe PCB mają dużą tendencję przechodzenia z fazy wodnej do faz o większej hydrofobowości np. poprzez bioakumulację, gromadząc się w tkankach i narządach organizmów żywych, lub sorpcję, wiążąc się z cząstkami osadów lub zawiesinami obecnymi w wodzie. Część PCB zawartych w osadach może ulegać desorpcji do wody w wyniku procesów chemicznych i biochemicznych i stać się formą dostępną dla organizmów żywych. Bazując na rozpuszczalności i współczynniku podziału oktanol-woda (K_{ow}) dla poszczególnych kongenerów, można wyróżnić kongenery niżej schlorowane charakteryzujące się słabszą zdolnością sorpcyjną oraz wyżej

schlorowane kongenery dobrze sorbujące się [20, 33, 34]. Słaba rozpuszczalność PCB w wodzie, a tym samym silna adsorpcja na cząstkach materii organicznej, determinują trwałość wyżej schlorowanych kongerów w środowisku wodnym, zwłaszcza w osadach dennych [22, 24].

Do usuwania z wody zanieczyszczeń koloidalnych nieorganicznych i organicznych, a także zawiesin trudno opadających powszechnie stosowany jest proces koagulacji. Efektem skutecznej koagulacji jest zmniejszenie mętności i barwy wody, zawartości materii organicznej (m.in. substancji humusowych, będących prekursorami ubocznych produktów utleniania) [16, 19, 31, 32]. Odpowiednio prowadzona koagulacja może zapewnić również usuwanie metali ciężkich [2, 5, 12]. Efektywność procesu zależy od składu fizyczno-chemicznego wody, rodzaju metalu i jego formy występowania w wodzie, rodzaju i dawki koagulantu, a przede wszystkim od wartości pH.

Najlepszym rozwiązaniem byłoby stosowanie procesu usuwającego równocześnie wszystkie zanieczyszczenia z wody. Wymóg ten w największym stopniu spełnia sorpcja na węglu aktywnym jednak jej efektywność nie jest zadawalająca w usuwaniu niektórych PCB [15, 29]. Dlatego do usuwania kongenerów PCB proponuje się sorpcję na węglu aktywnym poprzedzoną efektywnym oczyszczaniem wstępnym. Wyżej chlorowane PCB, które dobrze sorbują się na cząstkach stałych, można usunąć z wody stosując procesy koagulacji, sedymentacji i filtracji. Znacznie trudniejsze jest usuwanie związków rozpuszczonych i do tego celu nie zawsze wystarczają procesy tradycyjnie stosowane w oczyszczaniu wody [29]. Techniki membranowe pozwalają usunąć szeroką gamę zanieczyszczeń [1], co ma istotne znaczenie w przypadku usuwania PCB o różnym stopniu chlorowania. Do usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych stosuje się ultrafiltrację z użyciem membran z modyfikowanego polisulfonu [14], a także ciśnieniowe procesy membranowe. Dyskusyjna jest natomiast przydatność chemicznego utleniania do usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych, w tym PCB, z uwagi na ryzyko powstawania produktów reakcji niekiedy bardziej szkodliwych od ich substancji macierzystych [29]. Ostatnio prowadzi się coraz więcej badań usuwania z wody zanieczyszczeń organicznych z wykorzystaniem procesów biologicznych. Biodegradacja PCB zachodzi wieloetapowo z udziałem bakterii tlenowych jak i beztlenowych. Bakterie beztlenowe powodują eliminację chloru z PCB o wyższym stopniu chlorowania

z wytworzeniem mniej chlorowanych bifenyli, które są rozkładane przez bakterie tlenowe do nieorganicznego chloru, CO_2 i H_2O. Hydrofobowe PCB mają tendencję do bioakumulacji w organizmach żywych. Wykazano, że na biodostępność ma wpływ nie tylko rodzaj związku ale również warunki środowiskowe oraz rodzaj i wiek organizmu [21].

Najczęściej wykorzystywanym koagulantem na stacjach uzdatniania wody w Polsce jest siarczan glinu $Al_2(SO_4)_3$. Prowadzone są badania nad wykorzystaniem koagulantów wstępnie zhydrolizowanych, m.in. chlorków poliglinu o ogólnym wzorze $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$. Mimo, że mechanizm koagulacji solami glinu niezhydrolizowanymi i wstępnie zhydrolizowanymi jest taki sam, to obecność polimerycznych form glinu w roztworach chlorków poliglinu powoduje to, że są one bardziej stabilne w wodzie powodując skuteczniejsze usuwanie zanieczyszczeń [16].

2. Cel badań

Celem badań była ocena efektywności procesu koagulacji w usuwaniu z wody powierzchniowej mętności i barwy, ogólnego węgla organicznego, wybranych jonów metali ciężkich (niklu, kadmu i ołowiu) oraz koplanarnych PCB o kodach: 77, 126 i 169. Jako koagulanty wykorzystano siarczan glinu oraz zhydrolizowane chlorki poliglinu o nazwach handlowych: PAX-XL10, PAX-XL60, PAX-XL69, PAX-XL1905.

3. Materiał badawczy i metodyka badań

3.1. Materiał badawczy

Do badań wykorzystano wodę powierzchniową pobraną w październiku 2012 roku z rzeki Warty w Częstochowie. Skład wody zmodyfikowano w celu uzyskania stężenia jonów niklu, kadmu i ołowiu równego ok. 0,3 mg/dm^3, wprowadzając do wody odpowiednie ilości roztworu przygotowanego z soli $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ i $Pb(NO_3)_2$. Do wody dodano również mieszaninę wzorcową PCB MIX 13 w celu uzyskania stężenia każdego kongeneru 300 ng/dm^3. Mieszaninę PCB MIX 13 stanowił roztwór trzech koplanarnych kongenerów: PCB 77 (3,3’,4,4’ – tetrachlorobifenyl), PCB 126 (3,3’,4,4’,5 – pentachlorobifenyl), PCB 169 (3,3’,4,4’,5,5’-heksachlorobifenyl).

Jako koagulanty wykorzystano $Al_2(SO_4) \cdot 18H_2O$ produkowany przez Przedsiębiorstwo Handlowe POLSKIE ODCZYNNIKI CHE-

MICZNE w Gliwicach oraz zhydrolizowane chlorki poliglinu o nazwach handlowych Kemira: PAX-XL10, PAX-XL60, PAX-XL69, PAX-XL1905 produkowane przez firmę KEMIPOL w Policach. Handlowe roztwory chlorków poliglinu PAX-XL10, PAX-XL60, PAX-XL69, PAX-XL1905 charakteryzowały się zasadowością równą odpowiednio 70±10%; 40±10%; 60±10%; 85±5% oraz zawierały odpowiednio 9,4±0,4%; 14,2±0,6% i 11,3±0,9% Al_2O_3 [3]. Do badań przygotowano 1% roztwór siarczanu glinu oraz roztwory chlorków poliglinu rozcieńczając produkty handlowe tak, aby zawierały 1,0 gAl/dm^3.

3.2. Przeprowadzenie koagulacji

Proces koagulacji przeprowadzono w zlewkach szklanych o pojemności 3 dm^3, do których odmierzono po 2 dm^3 badanej wody. Wprowadzono koagulanty w ilości 2, 3, 4, 5 mg Al/dm^3 i przy użyciu mieszadła mechanicznego przeprowadzono szybkie mieszanie przez 2 min (stosując 250 obrotów/min), a następnie przez 15 min wolne mieszanie (20 obrotów/min). Po tym czasie próbki poddano 1-godzinnej sedymentacji. Następnie zdekantowano 0,7 dm^3 wody. Przeprowadzono przed i po procesie koagulacji analizę wody obejmującą oznaczenie: pH, mętności, barwy, ogólnego węgla organicznego OWO, jonów glinu, niklu, kadmu i ołowiu. Analizę PCB przeprowadzono tylko dla dawki koagulantów równej 4 mg Al/dm^3.

3.3. Metodyka analiz

Analizę wody przeprowadzono następującymi metodami: pH – metodą potencjometryczną (pH-metr firmy Elmetron), mętność – nefelometryczną (mętnościomierz TN-100, Eutech Instruments), barwę – porównując ze skalą wzorców w skali platynowo-kobaltowej, OWO – spektrofotometrii w podczerwieni (analizator węgla Multi N/C firmy Analytik Jena), glin – kolorymetrycznego pomiaru zabarwienia laku tworzonego przez Chromazurol S i jony glinu w roztworze buforu octanowego (test Aquaquant 14413), jony niklu, kadmu i ołowiu – absorpcyjnej spektrometrii atomowej (spektrometr novAA 400 firmy Analytik Jena).

W celu analizy PCB do 0,5 dm^3 pobranej wody dodano heksanu i mieszano na mieszadle magnetycznym. Następnie po oddzieleniu w rozdzielaczu frakcji heksanowej mieszano roztwór ze świeżą porcją heksanu. Ekstrakty heksanowe łączono. Kolbę ekstrakcyjną i rozdzielacz

przemyto heksanem i dodano do reszty ekstraktu heksanowego. Ekstrakt osuszono, sącząc go przez warstwę bezwodnego Na_2SO_4. Z osuszonego ekstraktu heksan odparowano prawie do sucha pod próżnią i przelano do probówki. Kolbę przemyto jeszcze 2 porcjami heksanu i połączono z pierwszym roztworem a następnie przeniesiono do probówki. W celu mineralizacji związków organicznych uzyskany roztwór wytrząsano ze stężonym H_2SO_4. Po rozdzieleniu mieszaniny, do warstwy heksanowej dodano 5% roztwór KOH w etanolu. Probówkę zamknięto szczelnie i ogrzewano na łaźni wodnej. Po ostygnięciu dodano roztworu etanol-woda (1:1, v/v). Następnie oddzielono warstwę heksanową, którą zatężono w wyparce próżniowej do objętości 1 cm^3. Otrzymane ekstrakty poddano analizie jakościowej oraz ilościowej metodą kapilarnej chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (CGC/MS) zgodnie z danymi literaturowymi [9, 10]. Do analizy chromatograficznej użyto jako wzorzec roztwór PCB-Mix 13 firmy dr Ehrenstorfer, zawierający trzy koplanarne kongenery PCB o kodach: 77, 126 i 169 o stężeniu 1 ng/µl każdy, przy czym do ich rozdziału zastosowano kolumnę DB-5. Do detekcji wykorzystano kwadrupulowy spektrometr mas MS 800 firmy Fisons, pracujący w trybie selektywnego monitorowania jonów. Kwantyfikację PCB uzyskano przez monitorowanie pojedynczych jonów (SIM) [26].

4. Analiza i dyskusja wyników

Woda powierzchniowa charakteryzowała się alkalicznym odczynem (pH 8,1), barwą równą 30 mg Pt/dm^3 i mętnością 10,9 NTU. Zawartość OWO wynosiła 22 mg C/dm^3. Stężenia jonów metali ciężkich: niklu, kadmu, ołowiu przed zmodyfikowaniem wody wynosiły odpowiednio 0,03; 0,01; 0,06 mg/dm^3, po modyfikacji ok. 0,3 mg/dm^3.

Efekty obniżenia mętności i barwy wody w zależności od rodzaju zastosowanego koagulantu, a także stężenie glinu pozostałego po koagulacji przedstawiono w tabeli 1.

Wyniki pomiaru mętności wykazały, że najbardziej skuteczny do jej usunięcia w warunkach prowadzenia koagulacji (temp. 21–22°C, pH 8,1–7,0) był PAX-XL1905, przy użyciu którego zmniejszono mętność wody z 10,9 do 0,7 NTU. Uzyskana wartość była poniżej dopuszczalnej dla wody do spożycia wynoszącej 1 NTU [25]. Prowadząc koagulację PAX-XL60 otrzymano wartość 1,4 NTU, natomiast siarczanem glinu 4,3 NTU.

Tabela 1. Wartości analizowanych wskaźników wody przed i po procesie koagulacji
Table 1. The values of analyzed indicators, before and after coagulation process

Koagulant	Dawka mgAl/dm^3	pH -	Mętność NTU	Barwa mgPt/dm^3	Glin poz. mgAl/dm^3
Woda powierz.	–	8,1	10,9	30	<0,05
$Al_2(SO_4)_3$	2	7,6	6,5	25	0,35
	3	7,3	5,3	20	0,30
	4	7,1	4,3	20	0,30
	5	7,0	4,6	15	0,40
PAX-XL10	2	7,5	5,4	20	0,18
	3	7,3	4,8	20	0,16
	4	7,2	3,7	15	0,16
	5	7,2	4,1	15	0,25
PAX-XL60	2	7,8	4,7	15	0,18
	3	7,7	2,9	15	0,16
	4	7,6	**1,4**	10	0,16
	5	7,5	1,6	10	0,20
PAX-XL69	2	7,8	4,9	20	0,16
	3	7,7	3,8	20	0,18
	4	7,6	3,2	15	0,20
	5	7,6	2,8	10	0,20
PAX-XL1905	2	7,9	4,3	20	**<0,05**
	3	7,8	2,6	15	**<0,05**
	4	7,7	**0,9**	10	**<0,05**
	5	7,7	**0,7**	**5**	**<0,05**

Największe obniżenie barwy z 30 do 5 mg Pt/dm^3 otrzymano po zastosowaniu PAX-XL1905. Przy wykorzystaniu siarczanu glinu i PAX-XL10 barwa zmniejszyła się do 15 mg Pt/dm^3. Najlepsza skuteczność koagulantu PAX-XL1905 mogła wynikać z faktu, iż w roztworze tego reagenta obecne są spolimeryzowane produkty wstępnej hydrolizy o dużym ładunku dodatnim, co stwarza dobre warunki do destabilizacji ujemnie naładowanych zanieczyszczeń powodujących mętność i barwę wody. Korzystnym aspektem koagulacji prowadzonej z użyciem PAX-XL1905 było także niskie stężenie glinu pozostałego po procesie (poniżej 0,05 mg/dm^3). W zakresie wartości pH wód powierzchniowych i przy wystarczającej zasadowości wody hydroliza kationów glinu do $Al(OH)_3$

zachodzi prawie natychmiast po dodaniu siarczanu glinu do oczyszczanej wody. Wytrącający się wodorotlenek glinu w zakresie pH 5,5–7,5 ma dodatni ładunek powierzchniowy, lecz jego siła destabilizująca jest zdecydowanie mniejsza niż jonu Al^{3+} i jego hydroksykompleksów o ładunku dodatnim [16]. W roztworach chlorków poliglinu oprócz monomerów Al^{3+}, $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^{+}$ (obecnych również w roztworach niezhydrolizowanych wstępnie koagulantów glinowych), zidentyfikowano obecność wielu spolimeryzowanych hydroksykompleksów glinu o ładunku dodatnim: $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_3(OH)_4^{5+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$. Ten ostatni nazywany polimerem Al_{13} uważany jest spośród polimerów glinu za najbardziej stabilny i efektywny w destabilizacji koloidów ujemnych [30], szczególnie powodujących bardzo wysoką mętność wody [18]. Polikationowe produkty wstępnej hydrolizy glinu po dodaniu chlorków poliglinu do oczyszczanej wody zdecydowanie wolniej ulegają hydrolizie do $Al(OH)_3$ niż glin obecny w roztworze siarczanu glinu. Powoduje to, że zastosowanie chlorków poliglinu jest skuteczniejsze w destabilizowaniu koloidów ujemnych powodujących głównie mętność wody, w porównaniu z efektami osiąganymi przy wykorzystaniu siarczanu glinu.

Efekty obniżenia zawartości substancji organicznych oznaczonych jako OWO oraz stężenia jonów niklu, kadmu i ołowiu w zależności od rodzaju zastosowanego koagulantu przedstawiono w tabeli 2.

Zawartość związków organicznych oznaczona jako OWO po procesie koagulacji prowadzonej siarczanem glinu uległa obniżeniu z 22,2 do 13,3 mg C/dm^3, natomiast przy zastosowaniu PAX-ów do 10,7–8,2 mg C/dm^3. Najlepsze efekty uzyskano stosując PAX-XL1905. Koagulację przeprowadzono przy naturalnym pH wody. Jak wynika z doniesień literaturowych obniżenie pH mogłoby poprawić uzyskany efekt [23, 27, 28].

W przypadku metali ciężkich najlepsze efekty usuwania niklu, kadmu i ołowiu uzyskano również stosując PAX-XL1905. Stężenia jonów tych metali obniżyły się z ok. 0,3 mg/dm^3 odpowiednio do 0,24; 0,12 i 0,07 mg/dm^3. Dobre efekty usunięcia ołowiu uzyskano także stosując PAX-XL60 i siarczan glinu. Otrzymano obniżenie stężenia jonów tego metalu odpowiednio do wartości 0,09 i 0,12 mg/dm^3. Nie uzyskano jednak wartości spełniających warunki wody do spożycia [25]. Należy sądzić, że dodatkowe wspomaganie koagulacji węglem aktywnym umożliwiłoby uzyskanie wymaganego stężenia [6, 11].

Tabela 2. Wartości analizowanych wskaźników wody przed i po procesie koagulacji
Table 2. The values of analyzed indicators, before and after coagulation process

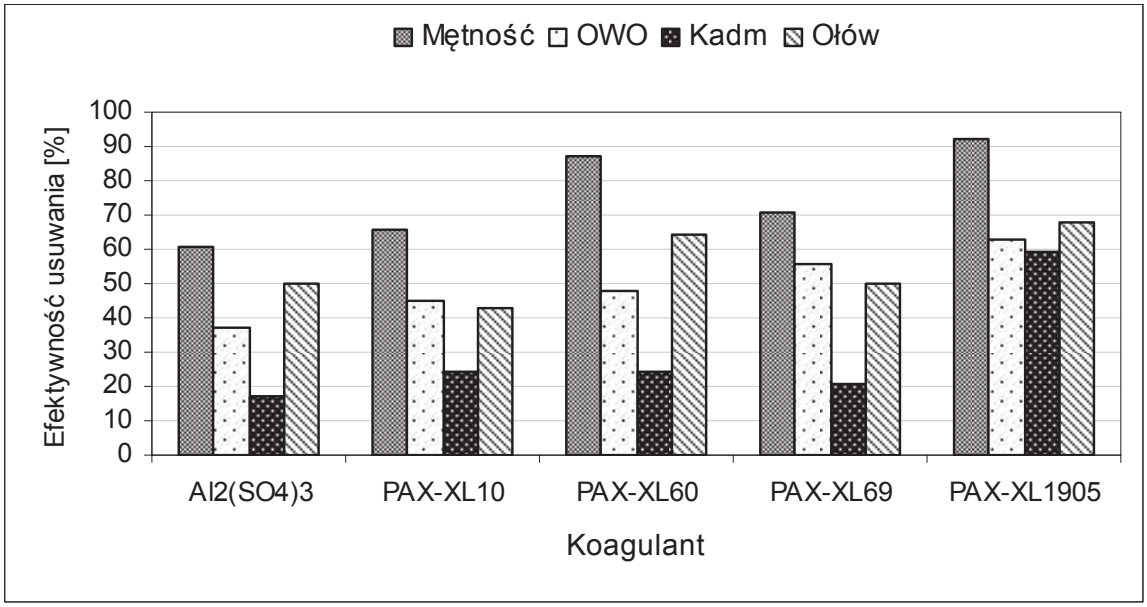
Koagulant	Dawka mgAl/dm^3	OWO mgC/dm^3	Jony metali ciężkich, mg/dm^3		
			niklu	kadmu	ołowiu
Woda powierz.	-	22,2	0,29*	0,29*	0,28*
$Al_2(SO_4)_3$	2	14,6	0,24	0,24	0,18
	3	13,8	0,25	0,23	0,15
	4	14,0	0,25	0,24	0,14
	5	13,3	0,24	0,24	**0,12**
PAX-XL10	2	12,5	0,26	0,23	0,20
	3	12,0	0,24	0,22	0,18
	4	12,2	0,25	0,22	0,16
	5	10,7	0,25	0,23	0,17
PAX-XL60	2	13,8	0,26	0,23	0,18
	3	12,5	0,25	0,22	0,16
	4	11,6	0,25	0,22	**0,10**
	5	10,4	0,26	0,24	**0,09**
PAX-XL69	2	12,2	0,27	0,25	0,22
	3	11,8	0,25	0,22	0,17
	4	9,7	0,26	0,23	0,14
	5	**9,0**	0,25	0,21	0,13
PAX-XL1905	2	10,2	0,26	0,19	0,18
	3	9,5	0,25	0,17	0,14
	4	**8,2**	**0,24**	**0,12**	**0,09**
	5	**8,4**	0,25	**0,12**	**0,07**

**) – woda po modyfikacji*

Porównanie procentowego usunięcia mętności, OWO, jonów kadmu i ołowiu z wody powierzchniowej w procesie koagulacji dla dawki koagulantów równej 4 mgAl/dm^3 przedstawiono na rys. 1.

Przy zastosowaniu PAX-XL1905 w dawce 4 mg Al/dm^3 obniżenie mętności wyniosło 92%, zawartości OWO 63%, stężenia jonów ołowiu i kadmu 68 i 59%. Stosując pozostałe PAX-y uzyskano usunięcie mętności wynoszące 66–87%, a OWO 45–56%, natomiast przy wykorzystaniu siarczanu glinu odpowiednio 61 i 37%. Przy wykorzystaniu PAX-XL10, PAX-XL60 i PAX-XL69 efektywność usuwania jonów ołowiu wyniosła 43–64%, a kadmu 21–24%. Jedynie w przypadku niklu,

bez względu za rodzaj zastosowanego koagulantu, obniżenie stężenia tego jonu było niewielkie i wyniosło 14–17%.



Rys. 1. Procent usunięcia mętności, OWO, jonów kadmu i ołowiu z wody powierzchniowej (PAX – wstępnie zhydrolizowane chlorki poliglinu)
Fig. 1. Percentage of removal of turbidity, TOC, cadmium and lead ions from surface water (PAX – polyaluminium chlorides)

Obniżenie stężenia metali ciężkich jest największe w zakresie pH, przy którym istnieje możliwość powstawania trudno rozpuszczalnych związków metali. Dla większości metali (nie wykazujących właściwości amfoterycznych), przy braku ligandów organicznych, skuteczność usuwania zwiększa się wraz ze wzrostem pH. Natomiast w przypadku metali tworzących połączenia z ligandami organicznymi, wzrost stężenia jonów OH^- zmniejsza stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych, i tym samym metali, gdyż zanieczyszczenia te są usuwane łącznie [16]. Podczas prowadzonych badań, w zakresie pH 7,0–7,9, analizowane metale występowały głównie w postaci form kationowych (Cd^{2+}, $CdCl^+$, $Pb(OH)^+$, Ni^{2+}) [7]. O usuwaniu metali decydowała zatem adsorpcja, kompleksowanie powierzchniowe i wymiana jonowa.

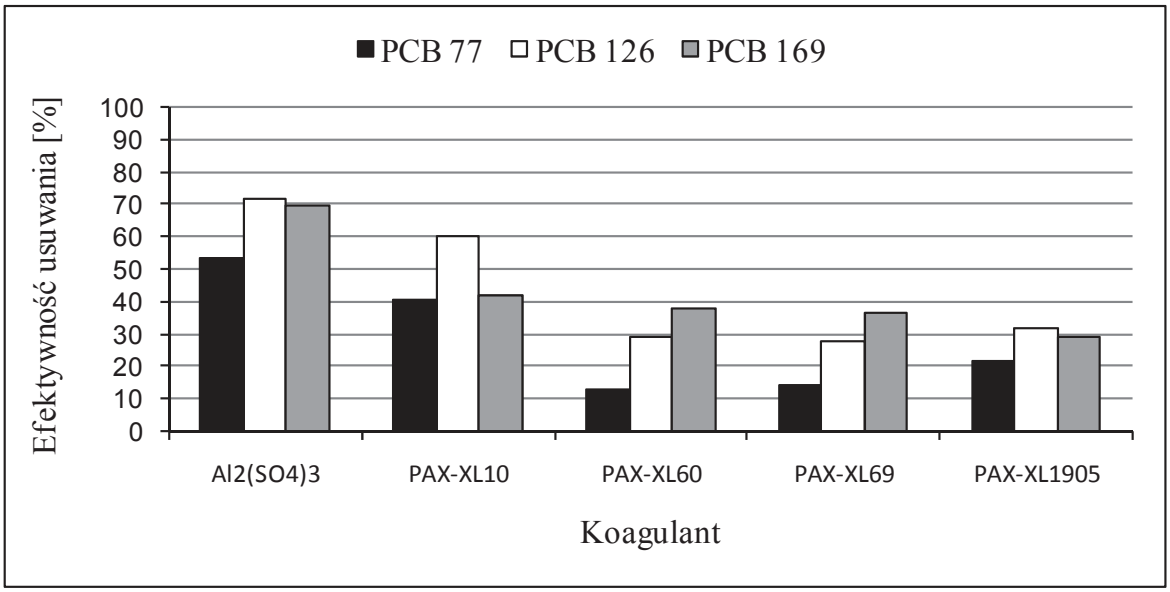
Stężenie sumaryczne koplanarnych PCB w pobranej wodzie było niskie i wynosiło 4,7 ng/dm^3. Wyniki badań usuwania koplanarnych PCB z wody dla dawki koagulantów 4 mg Al/dm^3 z dodatkową ilością mieszaniny wzorcowej PCB MIX 13 przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Stężenia koplanarnych PCB w wodzie przed i po procesie koagulacji
Table 3. Concentrations of coplanar PCBs in water before and after coagulation process

Koagulant	Stężenie, ng/dm^3			
	PCB 77	PCB 126	PCB 169	Σ PCB
Woda powierz.*	300,0	300,0	300,0	900,0
$Al_2(SO_4)_3$	**138,5**	**85,0**	**90,4**	**313,9**
PAX-XL10	178,9	120,0	174,4	473,3
PAX-XL60	262,0	211,9	185,5	659,4
PAX-XL69	256,5	217,2	190,6	664,3
PAX-XL1905	235,0	203,6	212,1	650,7

**) – woda po modyfikacji*

Najlepsze efekty usuwania koplanarnych PCB uzyskano stosując siarczan glinu. Stężenia koplanarnych kongenerów PCB o kodach: 77, 126 i 169 obniżyły się z 300 ng/dm^3 odpowiednio do 139, 85, 90 ng/dm^3. Sumaryczne stężenie PCB zmniejszyło się o 65% (rys. 2). Efektywność usuwania poszczególnych kongenerów wynosiła od 54% (PCB 77) do 72% (PCB 126). Wykorzystanie koagulantu PAX-XL10 pozwoliło na zmniejszenie sumarycznego stężenia koplanarnych PCB o 47%. Stężenia kongenerów PCB: 77, 126 i 169 obniżyły się odpowiednio do 179, 120, 174 ng/dm^3. Efektywność usuwania poszczególnych kongenerów wynosiła od 40% (PCB 77) do 60% (PCB 126). Najmniejszy stopień usuwania PCB stwierdzono stosując koagulanty PAX-XL60, PAX-XL69 i PAX-XL1905, dla których sumaryczne stężenie koplanarnych kongenerów obniżyło się odpowiednio o 27, 26 i 28%. Skuteczność usuwania PCB 77 była najniższa i wynosiła od 13% (PAX-XL60) do 22% (PAX-XL1905). Dla tych koagulantów większy stopień usuwania w zakresie od 29 do 38% stwierdzono dla PCB 169.



Rys. 2. Efektywność usuwania koplanarnych PCB z wody (PAX – chlorki poliglinu)
Fig. 2. Removal efficiency of coplanar PCBs from surface water (PAX – polyaluminium chlorides)

Zastosowanie powyższych koagulantów było bardziej skuteczne w usuwaniu wyżej chlorowanych bifenyli tj. PCB 126 i 169, co wynika z ich lepszej adsorpcji na cząstkach zawieszonych w porównaniu do niżej chlorowanych kongenerów [4, 33]. Kongenery z większą ilością atomów chloru w cząsteczce bifenylu charakteryzują się słabą rozpuszczalnością w wodzie i dużymi wartościami współczynnika K_{ow} [34]. Wraz ze wzrostem liczby atomów chloru w cząsteczce bifenylu wzrasta również wartość współczynnika podziału K_p opisującego hydrofobową sorpcję kongenerów PCB. Wykorzystanie koagulantów do usuwania polichlorowanych kongenerów z wody wykazali Li i współ. [18] oraz Gjessing i współ. [8]. Autorzy w wodzie do spożycia uzyskali 95% obniżenie sumarycznego stężenia dioksyn i dioksynopodobnych [18]. Dobre rezultaty usuwania PCB z wody uzyskuje się również stosując węgiel aktywny [15]. Autorzy wykazali, że na węglu aktywnym najlepiej sorbują się (34–100%) kongenery nie posiadające chloru w pozycjach *orto*.

5. Podsumowanie

Zastosowanie wstępnie zhydrolizowanych soli, chlorków poliglinu, pozwoliło na uzyskanie lepszych efektów oczyszczania wody (z wy-

jątkiem usuwania PCB) niż przy wykorzystaniu soli niezhydrolizowanej, siarczanu glinu. Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- z przebadanych koagulantów najlepsze efekty usuwania mętności, barwy, jonów kadmu i ołowiu otrzymano po zastosowaniu PAX-XL1905, chlorku poliglinu o największej zasadowości; uzyskano 92% obniżenie mętności, 83% barwy, 59 i 68% stężenia odpowiednio kadmu i ołowiu; zawartość OWO obniżyła się o 63%,
- przy zastosowaniu PAX-XL1905 uzyskano stężenie glinu pozostałego w wodzie oczyszczonej poniżej 0,05 mg/dm^3, natomiast przy użyciu siarczanu glinu 0,3 mg/dm^3,
- najlepsze efekty usuwania toksycznych kongenerów PCB otrzymano po zastosowaniu siarczanu glinu, sumaryczne stężenie PCB zmniejszyło się o 65%, a efektywność usuwania poszczególnych kongenerów wynosiła od 54% (PCB 77) do 72% (PCB 126).

Badania wykonano w ramach realizacji pracy BS-PB-402-301/2011

Literatura

1. **Bodzek M, Konieczny K.:** Procesy membranowe w uzdatnianiu wody – przegląd piśmiennictwa. Inżynieria i Ochrona Środowiska, 9, 2, 129–159 (2007).
2. **Chang Q., Wang G.:** *Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals.* Chem. Eng. Sci., 62, 4636-4643, 2007.
3. *Charakterystyka wodnych roztworów chlorków poliglinu*. (30.12.2012). http://www. kemipol.com.pl/produkt.
4. **Cornelissen G., Hassell K.A., Van Noort P.C.M., Kraaij R., Van Ekeren P.J., Dijkema C., De Jager H.A.J., Govers H.:** *Slow desorption of PCBs and chlorobenzenes from soils and sediments: relations with sorbent and sorbate characteristics*. Environ. Pollut., 108, 69–80 (2000).
5. **El Samrani A.G., B.S. Lartiges B.S., Villiéras F.:** *Chemical coagulation of combined sewer overflow: Heavy metal removal and treatment optimization.* Water Res., 42, 951–960 (2008).
6. **Faur-Brasquet C., Kadirvelu K., P. Cloirec P.:** *Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: adsorption competition with organic matter.* Carbon, 40, 2387–2392 (2002).

7. **Genc-Fuhrman H., Mikkelsen P.S., Ledin A.:** *Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents.* Water Res., 41, 591–602 (2007).
8. **Gjessing E.T., Steiro Ch., Becher G., Christy A.:** *Reduced analytical availability of polychlorinated biphenyls (PCBs) in colored surface water*. Chemosphere, 66, 644–649 (2007).
9. **Grochowalski A., Chrząszcz R.:** *The Result of the Large Scale Determination of PCDDs, PCDFs and Coplanar PCBs in Polish Food Product Samples using GC-MS/MS Technique*. Organohalogen Compounds, 47, 306–310 (2000).
10. **Grochowalski A.:** *Badania nad oznaczaniem dioksyn w środowisku*. Normalizacja, 4, 3–9 (2002).
11. **Guo M., Qiu G., Song W.:** *Poultry litter-based activated carbon for removing heavy metal ions in water.* Waste Manage., 30, 308–315 (2010).
12. **Hilal N., Al-Abri M., Moran A., Al-Hinai H.:** *Effects of heavy metals and polyelectrolytes in humic substance coagulation under saline conditions.* Desalination, 220, 85–95 (2008).
13. **Howell N.L., Suarez M.P., Riafi H.S., Koenig L.:** *Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water, sediment and aquatic biota in the Huston Ship Chanel, Texas*. Chemosphere, 70, 593–606 (2008).
14. **Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K.:** *Usuwanie mikrozanieczyszczeń organicznych z wody w procesie ultrafiltracji*. Ochrona Środowiska, 1, 68, 7–12 (1998).
15. **Kawashima A., Katayama M., Matsumoto N., Honda K.:** *Physicochemical characteristics of carbonaceous adsorbent for dioxin-like polychlorinated biphenyl adsorption*. Chemosphere, 83, 823–830 (2011).
16. **Kowal A.L., Świderska-Bróż M.:** *Oczyszczanie wody.* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.
17. **Li X., Peng, P. Zgang S., Man R., Sheng G., Fu J.:** *Removal of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by three coagulants in simulated coagulation processes for drinking water treatment*. J. Hazard. Mater., 162, 180–185 (2009).
18. **Lin Jr-L., Huang Ch., Pan J.R., Wang D.:** *Effect of Al(III) speciation on coagulation of highly turbid water*. Chemosphere, 72, 189–196 (2008).
19. **Matilainen A., Vepsäläinen M., Sillanpää M.:** *Natural organic matter removal by coagulation during water treatment: A review.* Adv. Colloid Interface Sci., 159, 189–197 (2010).

20. **Mechlińka A., Gdaniec-Pietryka M., Wolska L, Namieśnik J.:** *Evolution of models for sorption of PAHs and PCBs on geosorbents*. Trends in Analytical Chemistry, 28, 4, 466–482 (2009).
21. **Oleszczuk P.:** *Biodostępność i bioakumulacja hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych. Część I. Informacje ogólne*. Biotechnologia, 1, 76, 9–25 (2007).
22. **Piotrowski S.:** *Obecność polichlorowanych bifenyli (PCB) i pestycydów chloroorganicznych (OCP) w osadach dennych ujścia Odry*. Przegląd Geologiczny, 51, 10, 835–840 (2003).
23. **Rak M., Świderska-Bróż M.:** Przydatność *wstępnie zhydrolizowanych koagulantów glinowych w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wody*. Inżynieria i Ochrona Środowiska, 3–4, 6, 347–359 (2003).
24. **Rosińska A.:** *Badania zawartości polichlorowanych bifenyli w wodzie i osadach dennych Warty na wysokości Częstochowy*. Ochrona Środowiska, 32, 1, 5–20 (2010).
25. *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 roku zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi* (Dz. U. Nr 72, poz. 466).
26. **Sapota G.:** *Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in seawater of the Southern Baltic Sea*. Desalination, 162, 153–157, 2004.
27. **Szlachta M., Adamski W.:** *Ocena skuteczności usuwania naturalnych związków organicznych z wody w procesie koagulacji objętościowej*. Ochrona Środowiska, 3, 30, 9–12 (2008).
28. **Świderska-Bróż M., Rak M., Mołczan M., Biłyk A.:** *Wpływ zasadowości koagulantów glinowych i pH wody na usuwanie zanieczyszczeń organicznych*. Ochrona Środowiska, 4, 30, 29–33 (2008).
29. **Świderska-Bróż M.:** *Mikrozanieczyszczenia wód i możliwości ich usuwania,* Ochrona Środowiska, 3, 50, 23–28 (1993).
30. **Yan M., Wang D., Ni J., Qu J., Chow Ch.W.K., Liu H.:** *Mechanism of natural organic matter removal by polyaluminum chloride: Effect of coagulant particle size and hydrolysis kinetics*. Water Res., 42, 3361–3370, 2008.
31. **Yan M., Wang D., Qu J., Ni J., Chow Ch.W.K.:** *Enhanced coagulation for high alkalinity and micro-polluted water: The third way through coagulant optimization.* Water Res., 42**,** 2278–2286 (2008).
32. **Yang Z., Gao B., Yue Q.:** *Coagulation performance and residual aluminum speciation of $Al_2(SO_4)_3$ and polyaluminum chloride (PAC) in Yellow River water treatment.* Chem. Eng. J., 165, 122–132 (2010).

33. **Yuyang G., Deptino J.V., Rhee G.Y., Liu X.:** *Desorption rates of two PCB congeneres from suspended sediment I. Experimental results*. Water Res., 32, 2507–2517 (1998).
34. **Zhou W., Zhai Z., Wang Z., Wang L.:** *Estimation of n-octanol/water partition coefficients (K_{ow}) of all PCB congeners by density functional theory*. J. Mol. Struc-Theochem., 755, 137–145 (2005).

Removal of PCBs and Heavy Metal Ions from Surface Water by Coagulation

Abstract

The aim of the presented research was to analyse the pollution of the Warta River (Poland) with coplanar PCBs (77, 126 and 169) and heavy metals (Ni, Cd, Pb). Aluminum sulfate and pre-hydrolyzed polyaluminum chloride (PAX-XL10, PAX-XL60, PAX-XL69, PAX-XL1905) were used as coagulants, and the following parameters were analysed in water samples from the Warta River: turbidity, colour, TOC and concentrations of PCBs and heavy metals (Ni, Cd, Pb).

Composition of water was modified in order to obtain concentrations of each heavy metal of ca. 0.3 mg/L with implementation of particular amounts of cadmium-, lead nitrate ($Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Pb(NO_3)_2$) and nickel chloride ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$). In order to obtain concentration of 300 ng/L in case of each congener, a standard mixture PCB MIX3, which consisted of indicator congeners, was added to water.

After application of PAX-XL1905, polyaluminum chloride with the highest alkalinity, the best results (among the investigated coagulants) for chosen contaminants removal were obtained; 92% decrease of turbidity and 63% TOC concentration was acquired. In case of heavy metals, best effects were obtained for lead and cadmium removal using PAX-XL1905. Concentration of these metals was reduced from 0.3 mg/L to 0.07 and 0.12 mg/L, respectively. Good results of lead removal were also obtained with use of the other coagulants: PAX-XL60 and aluminum sulfate; its concentrations were decreased to following values: 0.09, and 0.12 mg/L, respectively. When PAX-XL1905 was applied, the residual aluminum concentration in purified water was below 0.05 mg/L, whereas, when aluminum sulfate was used the concentration was below 0.3 mg/L.

The highest removal rates for indicator PCBs were obtained with use of aluminum sulfate. Total concentration of PCBs was reduced by 65%. Removal efficiency for particular congeners amounted from 54% (PCB 77) to 72% (PCB 126).

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1243–1259

Skuteczność oczyszczania ścieków w oczyszczalni hydrofitowej typu VF-CW

Tomasz Warężak
Ecoverde, Zielona Góra

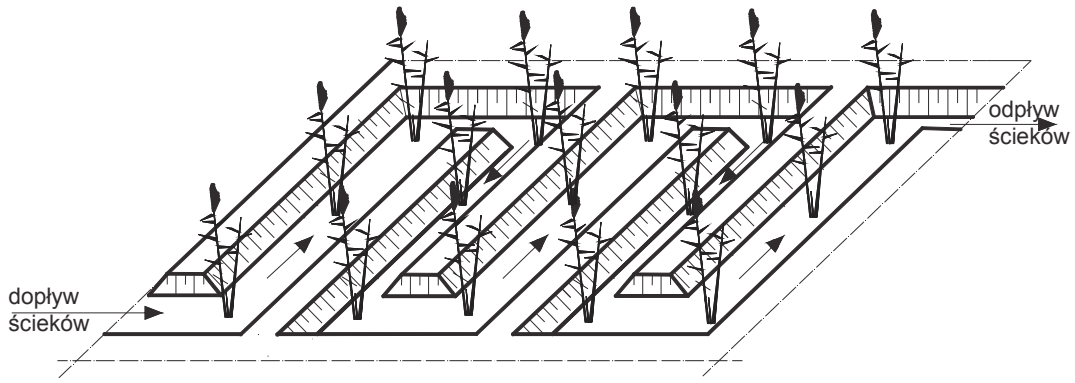
Zofia Sadecka, Sylwia Myszograj,
Monika Suchowska-Kisielewicz
Uniwersytet Zielonogórski

1. Wstęp

Hydrofitowa metoda oczyszczania ścieków polega na wykorzystaniu procesów sorpcji, chemicznych reakcji utleniania i redukcji, wymianie jonowej, sedymentacji i ewapotranspiracji oraz biologicznej aktywności roślin makrofitowych i mikroorganizmów, polegającej na bioakumulacji i biodegradacji związków organicznych i biogennych. Oczyszczalnie hydrofitowe zasilane w sposób ciągły dzieli się na dwa rodzaje: z powierzchniowym i podpowierzchniowym przepływem ścieków, oznaczane w literaturze jako FWS – *free water surface* lub SF – *water surface*, natomiast drugie określane jako VSB – *vegetated submereged beds* lub SFF – *subsurface flow system* [4, 18, 19, 27, 28, 38]. Dopływ ścieków na poletka hydrofitowe powinien być zawsze poprzedzony oczyszczaniem mechanicznym (np. w osadniku) [15, 28].

W systemach z powierzchniowym przepływem, poziom ścieków utrzymywany jest nad powierzchnią gruntu, a nasadzona roślinność wyniesiona ponad poziom ścieków. Systemy budowane są zazwyczaj w postaci rowów serpentynowych uszczelnionych od podłoża geomembraną i wypełnionych frakcją mineralną (żwir, tłuczeń, piasek) (rys. 1). Głębokość złoża wynosi zazwyczaj od 0,6 do 1,2 m, a spadek dna $\leq 0{,}5\%$. Ze względu na przemarzanie, stosowane są też złoża

o głębokości 2,0 m. Cechą charakterystyczną systemu jest stosunkowa duża powierzchnia jednostkowa, która wynosi min. 20 m^2/M.

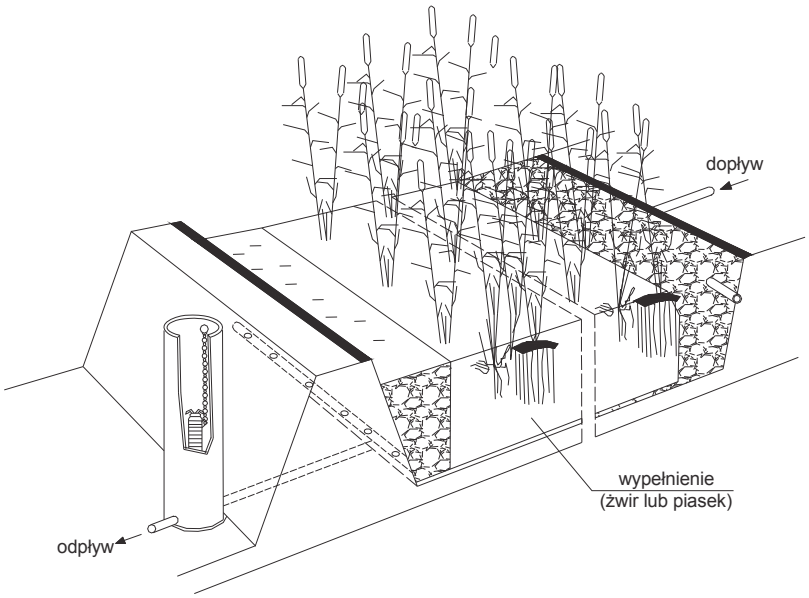


Rys. 1. System hydrofitowy z powierzchniowym przepływem ścieków [28]
Fig.1. Free water surface constructed wetland [28]

W systemach HF-CW (z podpowierzchniowym poziomym przepływem) poziom ścieków utrzymywany jest poniżej poziomu gruntu. Wypełnieniem złoża, podobnie jak w systemach z powierzchniowym przepływem, jest żwir, piasek lub grunt charakteryzujący się wysokim współczynnikiem przewodności hydraulicznej (rys. 2). Miąższość złoża uzależniona od kierunku przepływu i rodzaju zastosowanej roślinności, wynosi zazwyczaj od 0,6 do 1,2 m, przy spadku dna od 1 do 3%. Obciążenie hydrauliczne złoża nie powinno być większe niż 40 mm/d, a jednostkowa powierzchnia rzutu poziomego $\geq$ 5 m^2/M. Minimalna powierzchnia złoża wynosi 20–25 m^2, a uziarnienie frakcji mineralnych d_{10} $\geq$ 0,2 mm, $d_{60}/d_{10} \leq 5$ mm [2, 5, 11, 28].

Systemy VF-CW (*vertical flow constructed wetland)* z podpowierzchniowym pionowym przepływem ścieków,w przeciwieństwie do systemów HF-CW, charakteryzują się mniejszym zapotrzebowaniem powierzchni. W zależności od poziomu wody gruntowej wykonane są w wykopie lub obudowane są skarpami ziemnymi wyniesionymi ponad teren. Dno złoża, uszczelnione jest geomembraną, na której umieszcza się układ drenażowy do odbioru ścieków oczyszczonych. Rury drenarskie obsypane są żwirem o frakcji Φ= 4–32 mm. Kolejne warstwy w zależności od rozwiązań technologicznych, wykonane są ze: żwiru, piasku, kompostu, torfu, kory, trocin, słomy, a nawet opiłków żelaza [28]. Przykładowy system hydrofitowy z podpowierzchniowym pionowym

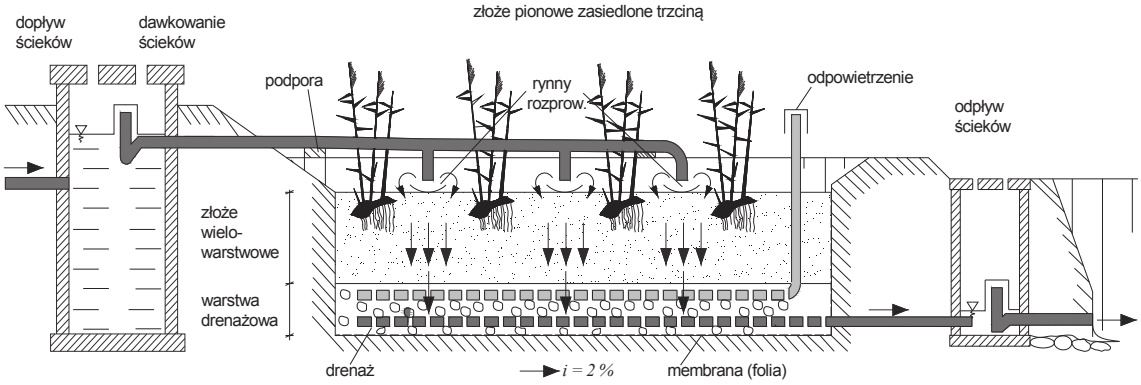
przepływem ścieków przedstawiono na rys.3. Podawana w literaturze niezbędna powierzchnia jednostkowa do prawidłowego przebiegu procesów oczyszczania ścieków jest różna. W Wielkiej Brytanii, przyjmuje się 1 m^2/M dla oczyszczalni zapewniającej skuteczne usuwanie zanieczyszczeń organicznych oraz 2 m^2/M wówczas, jeżeli ma być zapewniona nitryfikacja [13]. Niemieckie wytyczne ATV określają, że minimalna powierzchnia złoża typu VF-CW powinna wynosić 3 m^2/M [2].



Rys. 2. System hydrofitowy z podpowierzchniowym przepływem ścieków [28]
Fig. 2. Vegetated submerged beds constructed wetland (horizontal flow) [28]

W Austrii przyjmuje się 5 m^2/M dla oczyszczalni z procesem nitryfikacji. Od lat dziewięćdziesiątych, odkąd zaczęto szczegółowo zajmować się systemami tego typu, zaleca się przyjmować minimalną powierzchnię złoża na poziomie 8 m^2/M [10, 16, 21, 29, 39].

W literaturze polskiej i zagranicznej dobrze udokumentowane są wyniki badań prowadzone na obiektach z powierzchniowym i podpowierzchniowym poziomym przepływie ścieków [27, 28]. Badania w zakresie funkcjonowania obiektów z pionowym przepływem ścieków, w Polsce były prowadzone przez Sorokę [37], Kowalika i in. [21], Magrela [26] oraz Wierzbickiegio i in. [40]. Wyniki te dotyczą badań prowadzonych w cyklu rocznym lub w skali półtechnicznej.



Rys. 3. System hydrofitowy z podpowierzchniowym pionowym przepływem ścieków [28]
Fig. 3. Vegetated submerged beds constructed wetland (vertical flow) [28]

2. Cel badań

Ocena pracy oczyszczalni hydrofitowej z podpowierzchniowym pionowym przepływem ścieków w porównaniu do innych obiektów jest utrudniona, ponieważ obiekty VF-CW zaczęto budować w Polsce dopiero od 2004 r. [28], a w literaturze informacje dotyczące pracy rzeczywistych obiektów są ograniczone. Wcześniej prowadzono tylko badania pilotażowe w skali laboratoryjnej lub półtechnicznej. Jak podaje Krzanowski i in. [23] w literaturze naukowej niewiele jest wyników badań terenowych dotyczących kinetyki przemian zanieczyszczeń organicznych i biogennych w okresie niskich temperatur, jak również oceny pracy obiektów po latach eksploatacji. Zagraniczne dane literaturowe mogą być tylko bardzo ogólnym materiałem porównawczym, gdyż odnoszą się m.in. do innych obszarów klimatycznych.

W pracy przedstawiono ocenę funkcjonowania oczyszczalni ”przydomowej” po 16 latach eksploatacji z wykazaniem efektywność pracy w zakresie usuwania zanieczyszczeń organicznych jak również związków biogennych w zależności od temperatury powietrza.

W badaniach nie uwzględniono bilansu wodnego obiektu obejmującego ilość ścieków, opady atmosferyczne i ewapotranspiracji ponieważ:

- Zamontowane przepływomierze w przepompowniach ulegały częstej awarii, co uniemożliwiało pomiary ilości ścieków dopływających do oczyszczalni.

- Średnia wielkość opadu atmosferycznego dla rejonu posadowienia oczyszczalni [6, 41], to ok. 500 mm/m^{2}rok, co przy średniej powierzchni oczyszczalni hydrofitowej (złoże VF, staw doczyszczający) wynoszącej ok. 20 m^2, daje ok. 10 m^3/rok opadu, który trafia na powierzchnię oczyszczalni. Ilość ścieków kierowana w skali roku do oczyszczalni przydomowej to ok. 270 m^3, w związku z powyższym, opad atmosferyczny stanowi mniej niż 4% w ogólnym bilansie.
- Parowanie z powierzchni wody jest bardzo zróżnicowane w zależności o regionu Polski oraz temperatury. W literaturze [6, 41] podaje się zakresy od 500 mm/m^{2}rok do nawet 1000 mm/m^{2}rok. Natomiast parowanie z powierzchni pokrytej hydrofitami przyjmuje wartości od 1000 mm/m^{2}rok do nawet 2000 mm/m^{2}rok [41]. Zatem przyjmując średnie wartości ewapotranspiracji (750 oraz 1500 mm/m^{2}rok), wyznaczona dla przydomowej oczyszczalni hydrofitowej ewapotranspiracja wynosi ponad 20 m^3/rok.

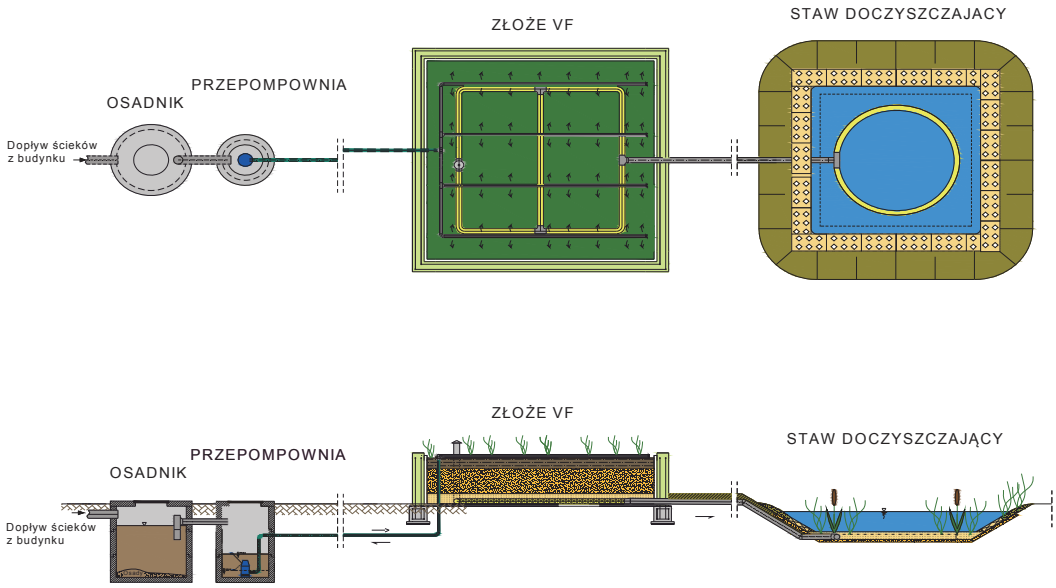
3. Charakterystyka obiektu badań

Obiektem badań była przydomowa hydrofitowa oczyszczalnia ścieków pracująca w układzie z podpowierzchniowym pionowym przepływem ścieków typu VF-CW. Ogólny schemat technologiczny oczyszczalni przedstawiono na rys. 4.

Obiekt badań został wybudowany i oddany do eksploatacji w 1996 r. Oczyszczalnia obsługuje jeden budynek mieszkalny, a jej dobowa wydajność wynosi $Q_{dśr}$= 0,8 m^3/d. Ścieki oczyszczone odprowadzane są do gruntu poprzez staw doczyszczający. Osady z osadnika wywożone są na gminną oczyszczalnię ścieków raz na 5 lat.

Oczyszczalnia składa się z:

- jednokomorowego osadnika przepływowego o pojemności V = 4 m^3, wykonanego z kręgów żelbetowych,
- przepompowni z kręgów betonowych o pojemności V = 0,8 m^3,
- złoża o wymiarach 3,3 m x 3,0 i powierzchni P = 10,0 m^2 obudowanego murkiem oporowym,
- stawu doczyszczającego o wymiarach 3,4 x 3,0 i powierzchni P = 10,2 m^2.



Rys. 4. Układ technologiczny oczyszczalni hydrofitowej (VF-CW)
Fig. 4. Technological system of a constructed wetland (vertical flow)

Złoże VF-CW ma wysokość 1,0 m i składa się z 3 warstw (mineralnych i organicznych). Określona w Patencie nr 198680 [38] powierzchnia jednostkowa złoża wynosi 2 m^2/M. Złoże odizolowane jest od podłoża geomembraną PE o grubości 1 mm. Pierwsza warstwa od dołu to żwir (Φ = 4–32 mm), następnie piasek średni (Φ = 0,5–2 mm). Ostatnia warstwa zbudowana jest z mieszanki kory drzewnej, trocin i zrębków drzewnych. Powierzchnia złoża obsadzona jest roślinnością makrofitową: manną mielec (*Glyceria maxima*) oraz turzycą sztywną (*Carex elata*). Ostatnim elementem oczyszczalni jest staw tzw. doczyszczający, zagłębiony w terenie na głębokość 0,7 m i częściowo odizolowany od podłoża geomembraną PE o grubości 1 mm. Odpływ ze stawu doczyszczającego następuje w wyniku infiltracji przez skarpy brzegowe, które obsypane są piaskiem średnim (Φ = 0,5–2 mm), wzbogaconym w wióry żelazne. W stawie doczyszczającym zasadzona jest także roślinność makrofitowa: pałka wąsko – (*Typha angustifolia*) i szerokolistna (*Typha latifolia*).

4. Metodyka badań

Próbki ścieków pobrano w okresie późnojesiennym (grudzień 2011), przy średniej temperaturze powietrza w tym okresie na poziomie ok. 5°C. Druga seria badań wykonana została zimą (luty 2012), w okresie

temperatur powietrza ok. (-)5°C, po okresie kilkutygodniowych temperatur poniżej (-)18°C. Próbki w ostatniej serii badań, pobrano wiosną (czerwiec 2012), przy temperaturach powietrza sięgających 20°C.

Próbki ścieków surowych pobierano w przepompowni zlokalizowanej przed dopływem do złoża hydrofitowego, a ścieków oczyszczonych w stawie doczyszczającym zgodnie z PN-ISO 5667-10:1997: *„Jakość wody. Pobieranie próbek. Wytyczne do pobierania próbek ścieków”*. Próbki złożone (uśrednione) tj. zmieszane w odpowiednich proporcjach (proporcjonalne do czasu) pobierano w ilości 300 ml każda. Próbki pobierano czerpakiem z obojętnego materiału, nie wpływającego na wyniki wykonywanych analiz (zgodnie z ISO 5667-2). Przed rozpoczęciem poboru próbek, sprzęt przepłukiwano ściekami. W uśrednionych próbkach ścieków surowych i oczyszczonych w minimum trzech powtórzeniach oznaczono:

- Chemiczne zapotrzebowanie na tlen ChZT – metodą z dwuchromianem potasu [31],
- Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen BZT_5 – metodą manometryczną za pomocą systemu pomiarowego OxiTop Control OC110 firmy WTW [32],
- Azot amonowy – metodą miareczkową po destylacji amoniaku w środowisku silnie alkalicznym w aparacie Vapodest 30 firmy C. Gerhardt [30],
- Azot azotanowy – metodą kolorymetryczną z kwasem sulfanilowym w połączeniu z 0naftyloaminą [29],
- Azot azotynowy – metodą absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej [34],
- Azot ogólny Kjeldahla – metodą miareczkową z mianowanym roztworem zasady sodowej (po mineralizacji próbek ścieków metodą z kwasem siarkowym i selenem oraz po oddzieleniu amoniaku z próbki na drodze destylacji z parą wodną w środowisku silnie alkalicznym w aparacie Vapodest 30 firmy C. Gerhardt [33],
- Azot całkowity – suma wszystkich oznaczanych form azotu,
- Fosforany – metodą spektrometryczną z molibdenianem amonu za pomocą spektrofotometru Marcel Media,
- Fosfor ogólny – metodą spektrometryczną z molibdenianem amonu przy użyciu spektrofotometru Marcel Media [35].

Efektywność usuwania zanieczyszczeń obliczano jako iloraz różnicy stężeń na dopływie (Co) i odpływie (C) z oczyszczalni do stężenia na dopływie (C) ze wzoru:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

5. Wyniki badań

Charakterystykę ścieków surowych i oczyszczonych z oczyszczalni hydrofitowej w Przyborowie po 16 latach eksploatacji w zależności od pory roku przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka ścieków surowych i oczyszczonych w oczyszczalni w Przyborowie po 16 latach eksploatacji
Table 1. The pollutant concentration in influent and effluent from constructed wetland in Przyborów, after 16 years working

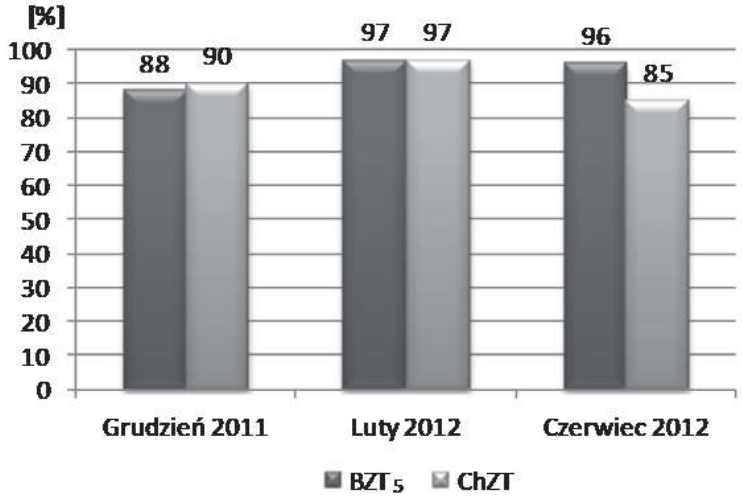
Okres poboru próbek	Miejsce poboru	$N\text{-}NH_4^+$	$N\text{-}NO_2^-$	$N\text{-}NO_3^-$	N-Nc	$P\text{-}PO_4^{3-}$	P-Pog	ChZT	BZT_5	ChZT/ BZT_5
		$mgN\text{-}NH_4^+/dm^3$	$mgN\text{-}NO_2^-/dm^3$	$mgN\text{-}NO_3^-/dm^3$	$mgNc/dm^3$	$mgP\text{-}PO_4^{3-}/dm^3$	$mgPog/dm^3$	mgO_2/dm^3	mgO_2/dm^3	
Grudzień 2011	Dopływ	59,50	0,07	0,24	66,11	3,57	5,25	381	231	1,65
	Odpływ	7,32	0,20	37,85	46,45	1,67	2,35	37	28	1,30
Luty 2012	Dopływ	74,40	0,06	0,37	85,83	7,76	9,85	353	264	1,34
	Odpływ	15,17	0,07	2,24	18,41	0,72	1,68	11	7	1,47
Czerwiec 2012	Dopływ	47,60	0,00	0,33	75,93	10,20	12,40	364	173	2,10
	Odpływ	4,20	0,16	4,13	12,69	1,55	1,98	55	8	7,14

Ścieki surowe w rozpatrywanym okresie badań charakteryzowały się BZT_5 od 173 do 264 mg O_2/dm^3, oraz ChZT od 353 do 381 mg O_2/dm^3. Średnie wartości stężeń azotu amonowego były na poziomie 60,50 mg/dm^3, azotu azotynowego – 0,04 mg/dm^3, azotu azotanowego – 0,31 mg/dm^3 oraz azotu całkowitego 75,96 mg/dm^3.

Średnie stężenia fosforanów wynosiły 7,18 mg/dm^3, a fosforu ogólnego 9,17 mg/dm^3. Średnie wartości wskaźników zanieczyszczeń

organicznych w ściekach oczyszczonych wyniosły: BZT_5 = 14,4 mg O_2/dm^3, a ChZT = 34,2 mg O_2/dm^3.

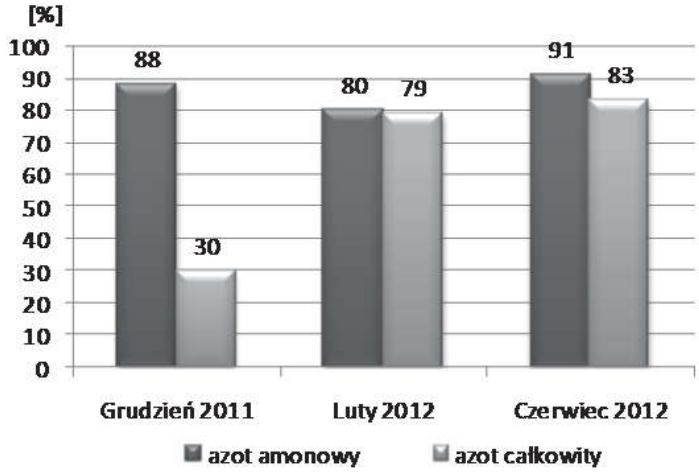
W ściekach oczyszczonych średnie stężenie azotu amonowego było na poziomie 8,89 mg/dm^3, azotu azotynowego 0,14 mg/dm^3, azotu azotanowego 14,74 mg/dm^3, azotu całkowitego 25,85 mgdm^3. Średnie stężenie fosforanów wynosiło 1,31 mg/dm^3, a fosforu ogólnego 2,00 mg/dm^3. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych (rys. 5) w okresie badań była wysoka i dla BZT_5 wynosiła od 88 do 97%, a ChZT od 85 do 97%.



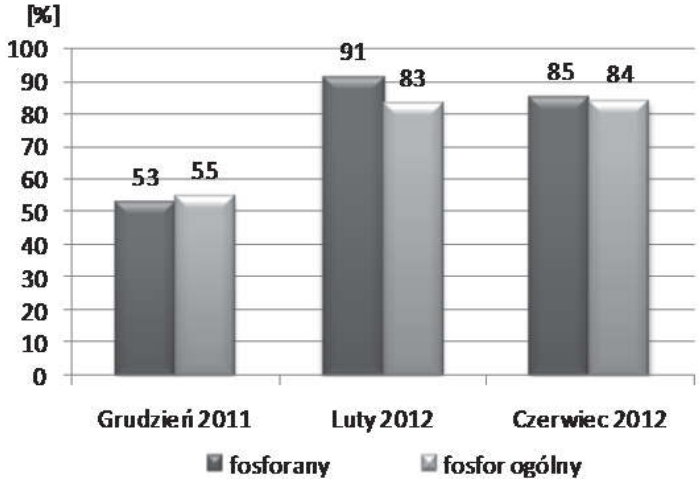
Rys. 5. Efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych w BZT_5 i ChZT
Fig. 5. Pollutants efficiency removal of BOD_5 and COD

W analizowanej oczyszczalni stwierdzono zachodzący proces nitryfikacji, o czym świadczy od 80 do 91 % obniżenie stężenia azotu amonowego. Azot całkowity usuwany był ze ścieków z efektywnością od 30 do 83% (rys. 6).

Związki fosforu usuwane były ze ścieków ze zmienną efektywnością w zależności od pory roku. W okresie późnojesiennym usuwanie fosforanów kształtowało się na poziomie ok. 53%, podczas gdy w okresie zimy i lata efektywność wzrosła do 91–85%. Na porównywalnym poziomie stwierdzono efektywność usuwania fosforu ogólnego (rys. 7).



Rys. 6. Efektywność usuwania związków azotu
Fig. 6. Pollutants efficiency removal of nitrogen compounds



Rys. 7. Efektywność usuwania związków fosforu
Fig. 7. Pollutants efficiency removal of phosphorus compounds

6. Dyskusja

Stabilna skuteczność pracy obiektów hydrofitowych uwarunkowana jest obciążeniem ładunkiem zanieczyszczeń. Ścieki surowe dopływające do oczyszczalni charakteryzowały się bardzo nierównomiernym składem szczególnie w zakresie stężeń związków biogennych. Stężenia azotu całkowitego wynosiły od 66 do 85 mg/dm^3, a stężenia fosforu ogólnego od 5 do 12 mg/dm^3. Uzyskane wyniki odbiegają od danych literaturowych, w których podaje się stężenia tych związków na poziomie: azot całkowity 120 mg/dm^3, fosfor ogólny 20 mg/dm^3 [6, 7, 23].

Okresowe zmiany stężeń azotu całkowitego i fosforu ogólnego są jednak typowe dla tak małych obiektów jakimi są oczyszczalnie przydomowe. Wg Błażejewskiego [6] i Krzanowskiego [15] okresowy wzrost ilości osób zamieszkujących gospodarstwo, zwiększona ilość odpływów kuchennych oraz oszczędne lub zwiększone gospodarowanie wodą, ma istotny wpływ na wzrost lub spadek wartości stężeń poszczególnych zanieczyszczeń na dopływie do oczyszczalni.

Wyniki badań wykazały prawidłową pracę oczyszczalni w zakresie usuwania związków organicznych, wyrażonych w BZT_5 i ChZT. Średnia skuteczność usuwania związków organicznych wyniosła 94% dla BZT_5 oraz 91% dla ChZT. Podobną skuteczność w usuwaniu związków organicznych osiągają obiekty VF-CW opisywane w literaturze. Wg danych Soroki [37] i Kowalika [22] obniżenie wartości BZT_5 w ściekach wynosi kolejno 97,4% i 93,8 %. Obarska-Pempkowiak [28, 12] podaje efektywność pracy tego typu oczyszczalni w zakresie dla BZT_5 od 86 do 98%, a dla ChZT od 79 do 94%. W podanych zakresach mieszczą się informacje Magrela [26], który podaje obniżenie wartości BZT_5 i ChZT w ściekach na poziomie kolejno 96,5 i 87,9%.

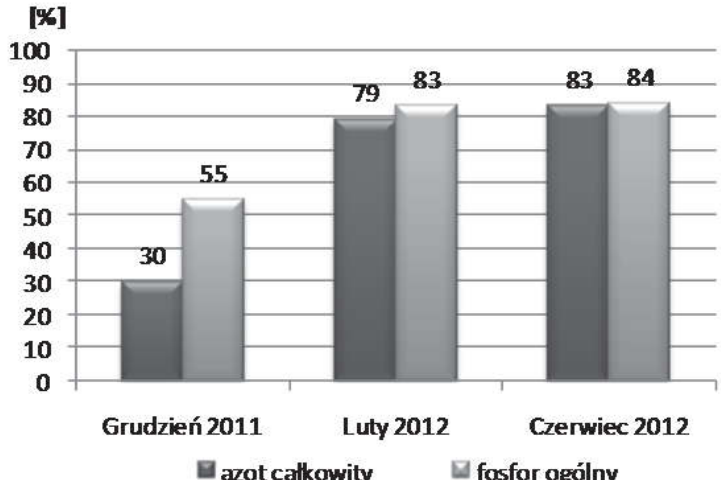
Ocenę pracy oczyszczalni w zakresie usuwania związków organicznych dokonano również na podstawie analizy ilorazu $ChZT/BZT_5$ określającego podatność ścieków na rozkład biologiczny. Wartość tego ilorazu dla ścieków dopływających do oczyszczalni wynosiła od 1,3 do 2,1 co wskazuje, że ścieki są podatne na rozkład biologiczny. Uzyskane wartości ilorazu $ChZT/BZT_5$ są porównywalne z wartościami podawanymi w literaturze, według których wartość ilorazu dla ścieków wstępnie oczyszczonych jest w przybliżeniu stała i wynosi od 1,8 do 2,0 [30]. Niska wartość ilorazu < 1,8 wskazuje na podatność zanieczyszczeń na rozkład biologiczny. W ściekach oczyszczonych wg danych literaturowych wartość ilorazu $ChZT/BZT_5$ zwiększa się do około 4–6, a nawet 10–12 [20, 24]. Wysoka wartość ilorazu wyznaczona dla ścieków oczyszczonych informuje o tym, że ścieki oczyszczone zawierają głównie substancje organiczne oporne na procesy biologicznego rozkładu. W badanym obiekcie w okresie jesiennym i zimowym wartość ilorazu dla ścieków oczyszczonych mieściła się w przedziale 1,30–1,47, natomiast w okresie letnim wzrosła do 7,0.

Średnia efektywność utleniania azotu amonowego wynosiła 87%. Tak wysoką skuteczność nitryfikacji potwierdzają także dane literaturowe.

Badania prowadzone w 2007 i 2008 r. przez Instytut Budownictwa, Mechanizacji i Elektryfikacji Rolnictwa [40] na tego typu obiektach pracujących 3–4 lata w woj. podlaskim, wykazały ponad 90% obniżenie stężenia azotu amonowego. Badania Sadeckiej [36] i Jóźwiakowskiego [17] wykazują, że w przypadku wzrostu obciążenia efektywność obiektów hydrofitowych w zakresie usuwania azotu amonowego maleje do 15–50%.

Wysoka skuteczność obniżenia stężeń azotu amonowego, okresowo obserwowane wysokie stężenia $N\text{-}NO_3^-$ w ściekach oczyszczonych oraz bardzo zróżnicowana skuteczność usuwania azotu całkowitego świadczą o prawidłowym przebiegu nitryfikacji, ale nie wskazują na przebieg procesu denitryfikacji. Potwierdzają to badania Haberla i in [14], a podobne wyniki badań na złożach z przepływem pionowym otrzymał Börner [8] i Jaohansen i Brix [16]. Wg Luederitza i in. [25] warunkiem uzyskania nitryfikacji i denitryfikacji jest zastosowanie dodatkowego złoża.

W analizowanym okresie badań średnia skuteczność usuwania azotu całkowitego ze ścieków wyniosła 64% (rys. 8).



Rys. 8. Efektywność usuwania związków azotu i fosforu ze ścieków w oczyszczalni hydrofitowej typu VF-CW
Fig. 8. Pollutants efficiency removal of phosphorus and nitrogen compounds in constructed wetland (vertical flow)

Zdolność oczyszczalni hydrofitowych VF-CW do usuwania azotu całkowitego na poziomie 76% podaje Kowalik i in. [22], natomiast skuteczność na poziomie 41,6% podaje Soroko [21].

W czasie badań odnotowano nietypowy wzrost skuteczności usuwania azotu całkowitego w okresie zimowym (rys. 8). Wzrost skuteczności usuwania azotu całkowitego w oczyszczalniach hydrofitowych VF-CW ze stawem doczyszczającym, związany jest prawdopodobnie z faktem, że w okresie zimowym warstwa lodu znacznie ogranicza dopływ tlenu w procesie dyfuzji. Okresowe braki tlenu to warunki do przebiegu procesu denitryfikacji, w wyniku czego spada stężenie $N\text{-}NO_3^-$ w odpływie z oczyszczalni.

Efektywność pracy badanego obiektu w usuwaniu fosforu ogólnego ze ścieków wynosiła od 55% do 84%, średnio 74%. W porównaniu do danych literaturowych jest to bardzo wysoka skuteczność. Badania prowadzone przez Magrela [26] na 2 obiektach w woj. podlaskim wykazały usuwanie fosforu ogólnego w przedziale od 11,6% do 41,9%.

Odnotowana wysoka sprawność oczyszczalni w usuwaniu fosforu ogólnego, spowodowana jest prawdopodobnie z jednej strony jakością ścieków surowych, a z drugiej wcześniejszym odładowaniem złoża ze zdeponowanego w nim fosforu. Wg Sadeckiej [36] w 3–5 roku pracy oczyszczalni hydrofitowych następuje tzw. „odładowanie" czyli wypłukiwanie wcześniej zdeponowanego fosforu ze złoża. Obserwowany wzrost skuteczności usuwania fosforu, może właśnie dotyczyć wcześniejszego odładowania złoża, a przez to powtórnego zwiększenia zdolności złoża do wiązania fosforu. Badania Ariasa i in. [3] oraz Brixa i in. [9], potwierdzają konieczność stosowania w złożach o pionowych przepływie ścieków wypełnień z dużą ilością żelaza, celem zwiększenia skuteczności usuwania fosforu.

7. Podsumowanie i wnioski końcowe

Z danych literaturowych wynika, że skuteczność oczyszczania w systemach hydrofitowych VF-CW jest bardzo różna. Obiekty tego rodzaju charakteryzują się zazwyczaj wysoką efektywnością w usuwania związków organicznych oraz bardzo zróżnicowaną w zakresie związków biogennych. Wyniki badań potwierdziły wysoką skuteczność usuwania związków organicznych. Stwierdzono, że usuwanie związków biogennych, azotu i fosforu ze ścieków jest niestabilne w czasie i podlega wahaniom w skali roku i zależy głównie od składu ścieków surowych i warunków środowiskowych (m.in. ewapotranspiracji i temperatury). Badania wykazały, że pomimo bardzo zróżnicowanego składu ścieków suro-

wych, proces nitryfikacji przebiegał prawidłowo. Okresowe braki tlenu w układzie prowadziły do denitryfikacji. Badany obiekt charakteryzował się zaskakująco wysoką efektywnością usuwania fosforu ogólnego. Związane jest to prawdopodobnie z wcześniejszym „odładowaniem" złoża z fosforu, a przez to powtórnym zwiększeniem zdolności złoża do wiązania fosforu. Na podstawie wykonanych badań i otrzymanych wyników, można sformułować następujące wnioski:

Oczyszczalnia przydomowa typu VF-CW charakteryzuje się wysoką efektywnością w usuwaniu ze ścieków związków organicznych wyrażonych w BZT_5 i ChZT.

Usuwanie związków azotu jest niestabilne w czasie i podlega wahaniom w skali roku i zależy od składu ścieków surowych oraz warunków środowiskowych (m.in. temperatury).

W oczyszczalni zachodzi proces nitryfikacji, a okresowe braki tlenu (warunki zimowe) zwiększają sprawność obiektu w zakresie usuwania azotu w procesie denitryfikacji.

Obiekt charakteryzował się zaskakująco wysoką efektywnością usuwania fosforu ogólnego. Związane jest to prawdopodobnie z wcześniejszym „odładowaniem" złoża z fosforu, a przez to powtórnym zwiększeniem jego zdolności sorpcyjnych do wiązania fosforu.

Literatura

1. **Akratos Ch.S., Tsihrintzis V.A.:** *HRT, vegetation and porous media on removal efficiency of pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands*. Ecological Engineering, vol.29, 171–191 (2007).
2. **Arbeitsblatt ATV A262.:** *Oczyszczanie ścieków z gospodarstw domowych w oczyszczalniach roślinnych*. Wyd. Seidel-Przywecki, Warszawa, 1998.
3. **Arias C.A., Brix H. and Johansen N.H.:** *Phosphorus removal from municipal wastewater in an experimental two-stage vertical flow constructed wetland system equipped with a calcite filter*. IWA Publishing, Water Science & Technology, Vol. 48, no 5, 51–58 (2003).
4. **Avsar et al.:** *Rehabilitation by constructed wetlands of available wastewater treatment plant in Sakhin*. Ecological Engineering, Vol. 29, 27–32 (2007).
5. **Birkedal K., Brix H., Johansen N.H.:** *Wastewater treatment in constructed wetlands systems. Designers manual.* Danish-Polish Post-Graduate Course on low technology wastewater treatment. Technical University of Gdańsk, Gdańsk, 1993.

6. **Błażejewski R.:** *Kanalizacja wsi.* PZiTS Oddział Wielkopolski, Poznań, 2003.
7. **Błażejewski R.:** *Wymiarowanie a eksploatacja osadników gnilnych*. Zesz. Nauk. Politechniki Białostockiej, Seria Inżynieria Środowiska, 16, Białystok, s. 98–103 (2003).
8. **Börner T.:** E*influßfaktoren für die Leistungfähigkeit von Pflanzenkläranlegen.* Schriftenreihe WAR, TH Darmstadt, 58, 1992.
9. **Brix H., Arias C. A., del. Bubba M.:** *Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands*. Water Science & Technology, Vol 44, No 11–12, 47–54 (2001).
10. **Cooper P.F., Hobson J.A., Jones S.:** *Sewage treatment by reed bed systems*. Journal of Institution of Water and Environmental Management, 3(1); 60 (1998).
11. **Cooper P.F.:** *European design and operation guidelines for reed bed treatment systems. Prepared by EC/EWPCA Emergent Hydrophyte Treatment Systems Expert Contact Group*. Swindon, UK: Water Research Centre, 1990.
12. **Gajewska M., Obarska-Pempkowiak H., Kopeć Ł.:** *Operation of small wastewater treatment facilities in a scattered settlement*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, (2011).
13. **Green M.B.:** *Experience with establishment and operation of reed bed treatment for small communities in the UK*. Wetland Ecology and Management, 4; 147–158 (1997).
14. **Haberl R., Perfler R., Mayer H.:** *Constructed wetlands in Europe.* Water Science & Technology. vol. 32. No. 3, 305–315 (1995).
15. **Jakubaszek A., Wojciech M.:** *Analiza statystyczna zawartości azotu ogólnego w złożu oczyszczalni hydrofitowej w Małyszynie*. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego Nr 142. Inżynieria Środowiska – 22 (2011).
16. **Johansen N. H., Brix H.:** *Design criteria for a two-stage constructed wetland. Proceedings of 5th International conference on wetland system for water pollution control*. Universitaet fuer Bandenkutur Wien and International Association on Water Quality, Vienna, IX 1996, 3–7 (1996).
17. **Jóźwiakowski K.:** *Wpływ wycinki roślin na skuteczność usuwania zanieczyszczeń w oczyszczalni hydrofitowej z pionowym przepływem*. Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich, Nr 2/2010, Polska Akademia Nauk, Oddział w Krakowie, Komisja Technicznej Infrastruktury Wsi. 143–153 (2010).
18. **Kadlec R. H., Knight R.L.:** *Treatment Wetlands.* Lewis Publishers, Boca Raton, Fl.USA, 2004.
19. **Kadlec R. H., Wallace S.D.:** *Treatmen Wetlands. Second edition.* CRC Press, Taylor and Francis Group, Baca raton, London, New York, 2009.

20. **Klimiuk E., Łebkowska M.**: *Biotechnologia w ochronie środowiska*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2008.
21. **Kowalik P., H. Obarska-Pempkowiak H.:** *Oczyszczalnie hydrofitowe w Polsce.* IX Ogólnopolska konferencja naukowo-techniczna z cyklu Problemy gospodarki wodno-ściekowej w regionach rolniczo-przemysłowych, Rajgród, 32–44 (1997).
22. **Kowalik P., Mierzejewski M., Randerson P.F., Hogland W.:** *Performace of subsurface vertcial flow constructed wetlands receiving municipial wastewater.* Archives of Hydro-Engineering and Enviromental Mechanics. 349–370 (2004).
23. **Krzanowski S., Jucherski A., Wałęga A.:** *Wpływ pory roku na niezawodność technologiczną wielostopniowej, gruntowo-roślinnej przydomowej oczyszczalni ścieków.* Infrastruktura I Ekologia Terenów Wiejskich., Nr 1/2005, Komisja Technicznej Infrastruktury Wsi, Polska Akademia Nauk, Oddział w Krakowie, 37–35 (2005).
24. **Kułakowski P.:** *Metody oznaczania wskaźników zanieczyszczeń organicznych w wodzie i ściekach. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu.* Materiały seminaryjne. Politechnika Krakowska, Kraków, 2002.
25. **Luederitz V., Eckert E., Lange-Weber M., Lange A., Gersberg R.M.:** *Nutrient removal efficiency and resource economics of vertical flow and horizontal flow constructed wetlands.* Ecological Engineering, no 18, 157–171 (2001).
26. **Magrel L.:** *Oczyszczalnie hydrofitowe w gminie Sokoły, woj. Podlaskie.* (maszynopis 2009), 2009.
27. **Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M., Wojciechowska E., Stosik M.:** *Constructed Wetland Systems for aerial runoff treatment in the gulf of Gdańsk region.* Rocznik Ochrony Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, (2011).
28. **Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M., Wojciechowska E.:** *Hydrofitowe oczyszczanie wód i ścieków*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2010.
29. PN-82 C-04576.08
30. PN-C-04576-4:1994
31. PN-EN ISO 6876:2006
32. PN-EN 1899-1:2002
33. PN-EN 25663:2001
34. PN-EN 26777:1999
35. PN-ISO 6060:2006.
36. **Sadecka Z.:** *Ocena efektywności pracy wybranych oczyszczalni hydrobotanicznych.* Ochrona Środowiska, nr 25(1), 13–16 (2003).

37. **Soroko M.:** *Skuteczność usuwania substancji organicznej oraz związków biogenicznych w kilku oczyszczalniach hydrofitowych.* Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, IMUZ 2001, 1(1), 173–186 (2001).
38. Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, 2008: Biologiczna oczyszczalnia ścieków. Patent nr 198680.
39. **Vymazal J**.: *Czech Republic. W: Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Europe (Eds. J.Vymazal, H. Brix, P.F. Cooper, M.B. Green, R. Haberl)*. The Netherlands, Leiden: Backhuys Publishers, 95–121 (1998).
40. **Wierzbicki K.**, **Eymontt A., Gutry P.**: *Analiza i ocena różnych rozwiązań kanalizacji bytowej na terenach wiejskich*. IBMER, Warszawa, 2008.
41. **Źródło danych:** IMGW, http://www.imgw.pl

Efficiency of Wastewater Treatment in Constructed Wetland (Vertical Flow)

Abstract

In the scientific literature, there is no field test results for the removal of organic pollutants and nutrients in sewage-type VF-CW during low temperatures, as well as evaluation of buildings after years of service. This paper presents the results of the composition of the raw sewage and treated in a wastewater treatment "a household" after 16 years of service with an indication of the efficiency of the removal of organic pollutants and biogenic compounds depending on the season. The results showed high efficiency in the removal of organic compounds from wastewater expressed in BOD5 and COD. Average removal efficiency of organic compounds was 94% for BOD5 and 91% for COD. Removal of nitrogen compounds were unstable over time and subject to fluctuations in annual and depend on the composition of the raw sewage, and environmental conditions (such as temperature and evapotranspiration). It has been shown that the examined object nitrification occurs, a temporary lack of oxygen (winter conditions) to increase efficiency in the removal of nitrogen in the process of denitrification. In the period under study the average efficiency of total nitrogen removal from wastewater was 64%. The test object was characterized by a surprisingly high total phosphorus removal efficiency. Efficiency of removal of phosphorus from the waste water ranged from 55% to 84%, averaging 74%. The observed increase in the efficiency of phosphorus removal, it may relate to the previous lightening bed and thus increase its ability to re-bind to phosphate.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1260–1273

Usuwanie bromków i bromianów z wody w procesie wymiany anionów przez membranę jonowymienną

Jacek A. Wiśniewski, Małgorzata Kabsch-Korbutowicz, Sylwia Łakomska
Politechnika Wrocławska

1. Wstęp

Jony bromkowe występują zarówno w wodach powierzchniowych jak i w wodach podziemnych, a ich stężenie waha się od kilku do ok. 800 μg/dm^3 [10]. Naturalnym źródłem bromków jest kontakt wody z materiałem podłoża, a także intruzja wody morskiej (która zawiera ok. 65 mg bromków /dm^3). Istotne znaczenie mają także źródła antropogeniczne: spływy z solonych zimą dróg oraz spływy z terenów rolniczych, na których stosuje się bromowane pestycydy [20]. Nie zaobserwowano szkodliwego wpływu bromków obecnych w wodzie do picia na zdrowie człowieka [13], jednakże chlorowanie wody z bromkami prowadzi do powstania szkodliwych ubocznych produktów dezynfekcji (DBP). W procesie dezynfekcji wody chlorem, bromki utleniane są do kwasu bromowego (I) (HOBr), który reaguje z naturalną materią organiczną (NOM) tworząc bromo(chloro)metany (BrTHM) [10]. Związki te mają charakter kancerogenny (są nawet bardziej szkodliwe od swoich chlorowanych analogów), toteż ich stężenie w wodzie do picia jest ściśle limitowane w krajach Unii Europejskiej i w USA [13].

W przypadku wykorzystania ozonu do dezynfekcji wody, bromki są utleniane do jonów bromianowych (I) (OBr^-), a następnie – do jonów bromianowych (V) (BrO_3^-), nazywanych powszechnie bromianami [3]. Badania prowadzone przez USEPA wykazały, że w przypadku dorosłego człowieka pijącego dziennie 2 dm^3 wody zawierającej 5 μg BrO_3^-/dm^3,

ryzyko zachorowania na raka wynosi 10^{-4} [6, 11]. Z tego powodu, dopuszczalne stężenie bromianów w wodzie do picia w USA i w krajach EU wynosi obecnie 10 μg/dm^3 [6]. Taka sama wartość jest rekomendowana przez WHO [21].

Z powyższych danych wynika, że konieczne jest usunięcie z wody do picia jonów bromkowych (jako prekursorów szkodliwych DBP) lub jonów bromianowych. Spośród znanych metod usuwania jonów bromkowych z wody należy wymienić koagulację chlorkiem glinu, która umożliwia usunięcie 87% bromków [7]. Inne metody charakteryzują się niską skutecznością usuwania tych jonów: żywica anionowymienna MIEX® obniżyła stężenie bromków z 240 do 200 μg/dm^3 [4], a w procesie nanofiltracji uzyskano tylko od 3 do 10% zatrzymania jonów bromkowych [5].

Do usuwania bromianów z wody stosuje się zwykle adsorpcję na granulowanym węglu aktywnym (GAC) [2, 8, 9]. Zaobserwowano jednak wyraźne obniżanie skuteczności procesu w wyniku stopniowego przejścia węgla aktywnego w węgiel aktywny biologicznie (BAC), co znacznie ograniczyło ilość dostępnych grup funkcyjnych na powierzchni sorbentu [2]. Z kolei autorzy pracy [9] zaobserwowali spadek skuteczności eliminacji bromianów w wyniku adsorpcji naturalnych związków organicznych na powierzchni węgla [9].

Badano także przydatność innych metod do usuwania bromianów. W procesie koagulacji siarczanem glinu uzyskano 26% usunięcia bromianów z wody, przy stosunkowo wysokiej dawce koagulantu (100 mg/dm^3) [16]. Z kolei, w procesie naświetlania wody promieniami UV uzyskano tylko 19% usunięcia bromianów [15]. Najwyższą skuteczność usuwania bromianów uzyskano w procesach membranowych. W procesie elektrodializy odwracalnej (EDR) uzyskano 64% usunięcia tych jonów, natomiast w procesie odwróconej osmozy – 96% [19]. Należy jednak zaznaczyć, że w wyniku tych procesów zachodzi jednoczesne odsalanie wody, co nie jest korzystne w przypadku wody o niskim stężeniu soli.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad usuwaniem bromków i bromianów z wody w membranowym procesie wymiany anionów, znanym w literaturze jako *dializa Donnana* (DD). W procesie tym membrana anionowymienna rozdziela dwa roztwory: roztwór zasilający (który zawiera niepożądane aniony) i odbiornik – roztwór prostej

soli (np. NaCl) o stosunkowo wysokim stężeniu. Gradient potencjałów chemicznych po obu stronach membrany powoduje przepływ anionów (tj. chlorków) z odbiornika do roztworu zasilającego. Ponieważ membrana anionowymienna nie pozwala na przepływ kationów w tym samym kierunku, toteż – dla zachowania elektroneutralności obu roztworów – równoważna ilość anionów transportowana jest z roztworu zasilającego do odbiornika [17]. W ten sposób aniony w roztworze zasilającym (w tym: bromki lub bromiany) zastają zastąpione jonami neutralnymi z odbiornika, tj. chlorkami.

2. Metodyka badań

Proces dializy Donnana prowadzono w laboratoryjnej instalacji do dializy Goemasep 136 wyposażonej w 20 par komór z membranami anionowymiennymi: Selemion AMV (Asahi Glass) lub Neosepta ACS (Tokuyama Corporation, Japonia). Ważniejsze parametry membran przedstawiono w tabeli 1. Powierzchnia czynna membran anionowymiennych wynosiła 0,140 m^2. Proces prowadzono z recyrkulacją obu roztworów: zasilającego i odbierającego, do momentu uzyskania minimalnego stężenia jonów Br^- (lub BrO_3^-) w roztworze zasilającym. Stosunek objętości roztworu zasilającego i odbierającego wynosił 4:1 (10 dm^3: 2,5 dm^3). Badania prowadzono przy stałych wartościach natężenia przepływu roztworów: roztwór zasilający – 75 dm^3/h, roztwór odbierający – 30 dm^3/h.

Roztworem zasilającym była woda naturalna o sumarycznym stężeniu anionów równym 3,7 mM (w tym: 3 mM HCO_3^-, 0,38 mM Cl^-, 0,30 mM SO_4^{2-}). Woda była wzbogacona NaBr (500 μg Br^-/dm^3) lub $NaBrO_3$ (50 μg BrO_3^-/dm^3). Jako roztwór odbierający użyto roztwór NaCl o stężeniu od 50 do 300 mM.

Tabela 1. Wybrane parametry membran anionowymiennych [1, 18]
Table 1. Selected parameters of anion-exchange membranes [1, 18]

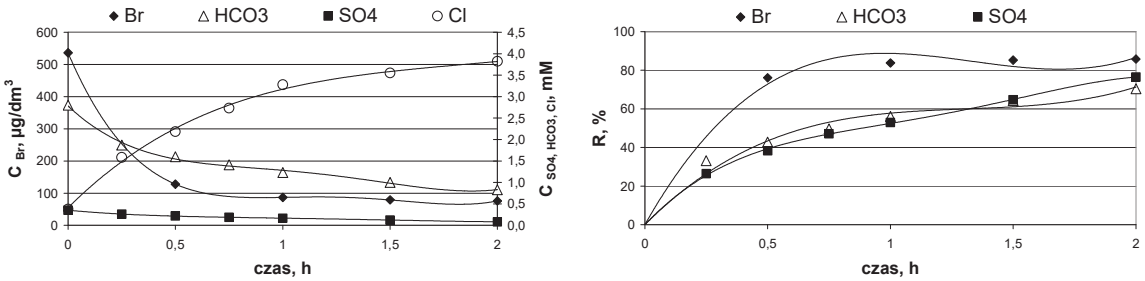
Parametr	Membrana	
	AMV	ACS
Pojemność jonowymienna, mmol/g suchej membrany	1,72	1,71
Zawartość wody, %	19,9	25,0
Grubość, mm	0,11	0,15

W czasie procesu mierzono stężenie anionów w oczyszczanej wodzie oraz początkowe i końcowe stężenia anionów w odbiorniku. Na podstawie zmian stężenia anionów w wodzie (C) obliczano skuteczność ich usuwania z wody (tj. skuteczność wymiany na jony chlorkowe) (R) oraz średnie strumienie anionów przez membranę (J). Stężenie jonów SO_4^{2-} określono metodą spektrofotometryczną przy użyciu spektrofotometru DREL 2000. Stężenie jonów HCO_3^- i Cl^- określono metodą miareczkową, stosując roztwory, odpowiednio, HCl lub $AgNO_3$. Stężenie jonów Br^- mierzono przy użyciu chromatografu jonowego DIONEX ICS 1000 wyposażonego w kolumnę analityczną IONPAC AS9-HC, natomiast stężenie jonów BrO_3^- oznaczano kolorymetrycznie przy użyciu spektrofotometru UV mini 1240 (Shimadzu), dodając do próby jodek 3,3'– dimetylonaftydyny [12].

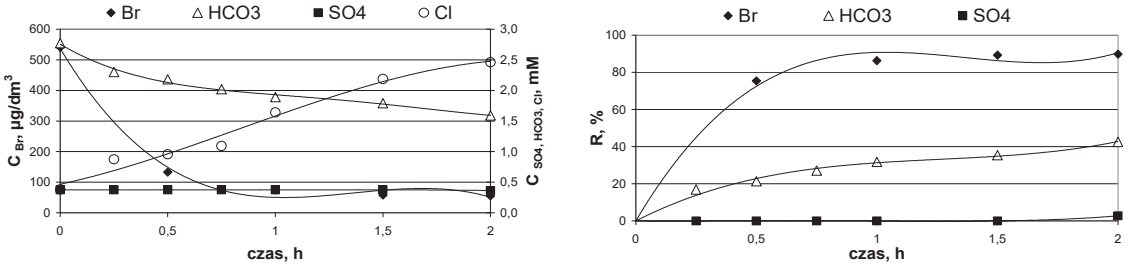
3. Wyniki badań

3.1. Usuwanie bromków z wody

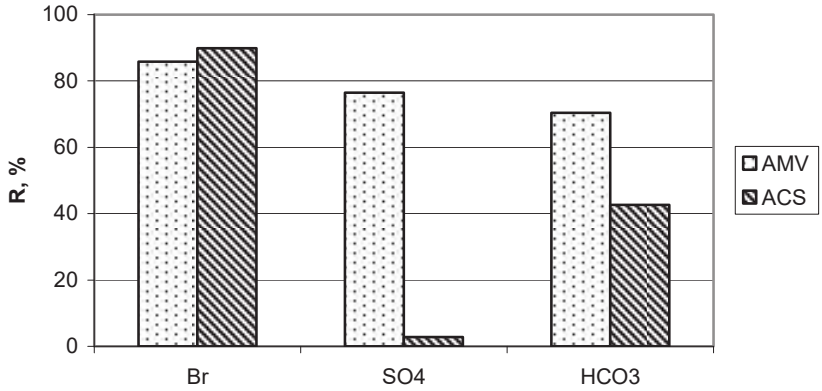
Na rys. 1 i 2 przedstawiono przebieg wymiany anionów w wodzie przy użyciu badanych membran. Zaobserwowano, że już przy stężeniu NaCl w odbiorniku równym 100 mM, uzyskuje się wysoką skuteczność wymiany bromków na jony chlorkowe, która wynosiła 86 i 90% dla membran, odpowiednio, Selemion AMV i Neosepta ACS (rys. 3). Zaobserwowano natomiast znacząco większe zróżnicowanie w zakresie skuteczności usuwania towarzyszących anionów przy użyciu badanych membran. W procesie z membraną Selemion AMV, siarczany i wodorowęglany były wymienione na jony chlorkowe ze skutecznością, odpowiednio, 76 i 70%. Natomiast w procesie z membraną Neosepta ACS, jony SO_4^{2-} były niemal całkowicie (w 97%) zatrzymane w wodzie, toteż skuteczność ich wymiany na jony chlorkowe wyniosła tylko 3%. Membrana ACS ograniczyła także w dużym stopniu transport wodorowęglanów, które zostały wymienione na jony chlorkowe ze skutecznością 43%. Powyższy efekt należy wiązać z charakterystyczną budową membrany Neosepta ACS. Membrana ta jest membraną monoanionoselektywną i posiada na powierzchni cienką, silnie usieciowaną warstwę, która zmniejsza rozmiar porów membrany [17]. W wyniku takiej budowy, przepływ anionów wielowartościowych (takich jak siarczany) i dużych anionów jednowartościowych (wodorowęglany) ulega znacznemu ograniczeniu. W efekcie, poprawia się skuteczność usuwania bromków z wody.



Rys. 1. Przebieg wymiany anionów w wodzie zawierającej bromki przy użyciu membrany Selemion AMV (C_{NaCl} = 100 mM)
Fig. 1. Anion exchange in water containing bromides when use is made of Selemion AMV membrane (C_{NaCl} = 100 mM)

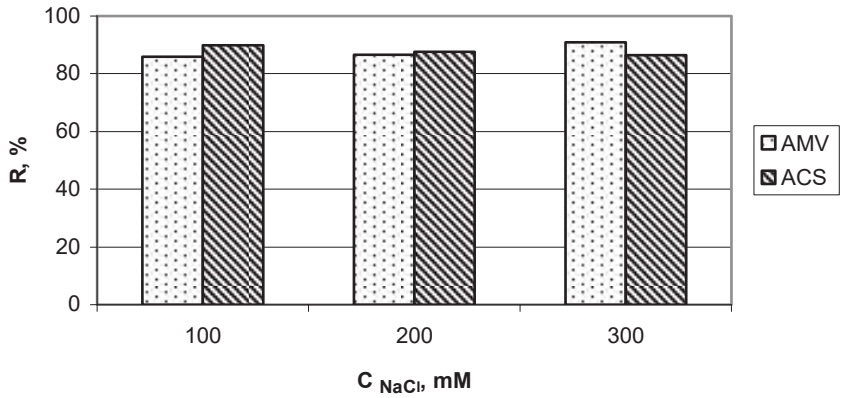


Rys. 2. Przebieg wymiany anionów w wodzie zawierającej bromki przy użyciu membrany Neosepta ACS (C_{NaCl} = 100 mM)
Fig. 2. Anion exchange in water containing bromides when use is made of Neosepta ACS membrane (C_{NaCl} = 100 mM)



Rys. 3. Skuteczność usuwania bromków i towarzyszących anionów z wody przy użyciu różnych membran anionowymiennych (C_{NaCl} = 100 mM)
Fig. 3. Removal of bromides and associated anions from water during processes involving different anion-exchange membranes (C_{NaCl} = 100 mM)

Stwierdzono (rys. 4), że wzrost stężenia soli do 300 mM poprawia nieznacznie skuteczność usuwania jonów Br^- (do 91%) tylko w procesie z membraną Selemion AMV, natomiast nie ma praktycznie wpływu na skuteczność usuwania tych jonów w procesie z membraną Neosepta ACS. Jest to zapewne związane ze zwartą strukturą powierzchniową membrany ACS, która utrudnia przepływ przeciwjonów (w tym jonów napędowych, tj. chlorków, z odbiornika do roztworu zasilającego).



Rys. 4. Skuteczność usuwania bromków z wody przy różnych stężeniach soli w odbiorniku
Fig. 4. Removal of bromides from water at different salt concentration in the receiver

Zwarta struktura membrany ACS wpływa także na szybkość usuwania jonów. W tabeli 2 zestawiono średnie strumienie anionów usuwanych z wody (do uzyskania minimalnego stężenia jonów bromkowych w roztworze zasilającym) przy użyciu badanych membran anionowymiennych.

Tabela 2. Średnie strumienie bromków i towarzyszących anionów przez membrany anionowymienne (C_{NaCl} = 100 mM)
Table 2. Average fluxes of bromides and associated anions across the two membranes tested (C_{NaCl} = 100 mM)

Membrana	J_{Br}	J_{SO4}	J_{HCO3}
	mol/m^2·h		
Selemion AMV	$0{,}209 \cdot 10^{-3}$	0,010	0,073
Neosepta ACS	$0{,}219 \cdot 10^{-3}$	0,002	0,048

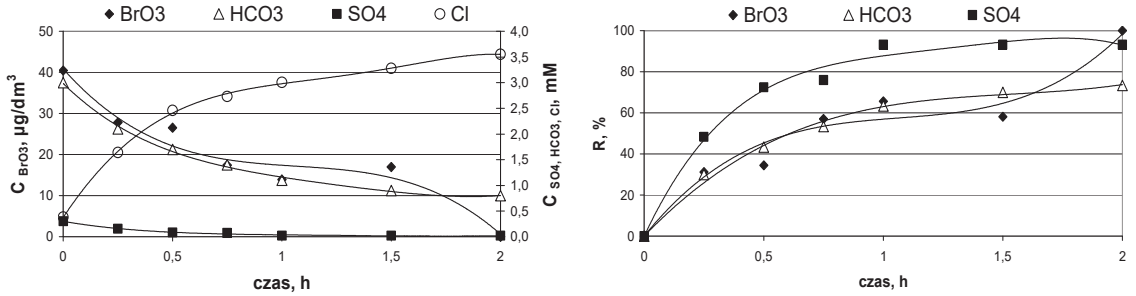
Z przedstawionych danych wynika, że budowa membrany ma istotny wpływ na szybkość usuwania jonów z wody. Zwarta struktura powierzchniowa membrany ACS wyraźnie ogranicza przepływ anionów, szczególnie tych o dużym rozmiarze, tj. siarczanów i wodorowęglanów (promień hydratyzowanego jonu SO_4^{2-} wynosi 0,379 nm, a promień jonu HCO_3^- – to 0,394 nm [14]). W wyniku tego zjawiska, wymiana tych jonów na jony chlorkowe jest znacznie mniej efektywna, niż przy użyciu membrany AMV (rys. 3). Gęsta warstwa powierzchniowa membrany ACS utrudnia także przepływ relatywnie małych jonów bromkowych, toteż skuteczność ich wymiany na jony chlorkowe jest tylko nieznacznie wyższa, niż w procesie z membraną AMV.

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 2 – strumień jonów Br^- przez membranę anionowymienną jest wielokrotnie mniejszy od strumienia jonów HCO_3^-. Nie należy jednak tego wiązać z rozmiarem jonu, ponieważ jon bromkowy jest najmniejszy spośród anionów występujących w badanej wodzie (promień hydratyzowanego jonu wynosi 0,330 nm [14]). Mała szybkość transportu bromków jest skutkiem bardzo niskiego stężenia tych jonów w wodzie (jest ono o trzy rzędy wielkości mniejsze od stężenia wodorowęglanów), toteż udział tych anionów w strumieniu przeciwjonów transportowanych z roztworu zasilającego do odbiornika jest niewielki.

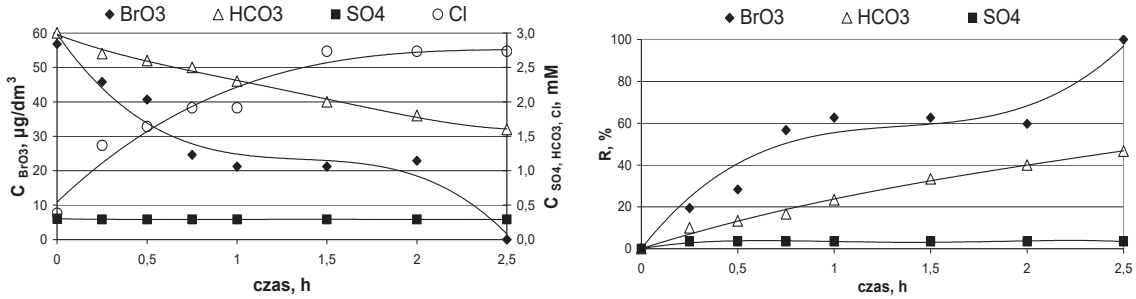
3.2. Usuwanie bromianów z wody

Na rys 5 i 6 przedstawiono przebieg wymiany anionów w wodzie naturalnej zawierającej jony bromianowe przy użyciu badanych membran. Stwierdzono, że bromiany były wymieniane na jony chlorkowe z bardzo wysoką skutecznością już przy stężeniu soli w odbiorniku równym 100 mM. Można zauważyć, że w końcowej fazie procesu zachodzi szybki ubytek tych jonów z oczyszczanej wody, co wynika z ograniczonej wymiany stosunkowo dużych anionów towarzyszących (wodorowęglanów i siarczanów) na jony chlorkowe. W efekcie, intensyfikuje się proces wymiany małych jonów bromianowych na jony Cl^-. W wyniku wymiany anionów, jony BrO_3^- zostały całkowicie usunięte z wody. Zaobserwowano natomiast zróżnicowaną skuteczność usuwania towarzyszących anionów. W procesie dializy Donnana z membraną Selemion AMV, siarczany zostały usunięte w 93%, a wodorowęglany – w 73% (rys. 7). Natomiast zwarta struktura powierzchniowa membrany Neo-

septa ACS spowodowała znaczne obniżenie szybkości i skuteczności usuwania dużych anionów. Jony SO_4^{2-} były niemal całkowicie zatrzymywane przez membranę, toteż ich usunięcie z wody wyniosło tylko 3%. Z kolei wodorowęglany zostały wymienione na jony chlorkowe ze skutecznością 47%.



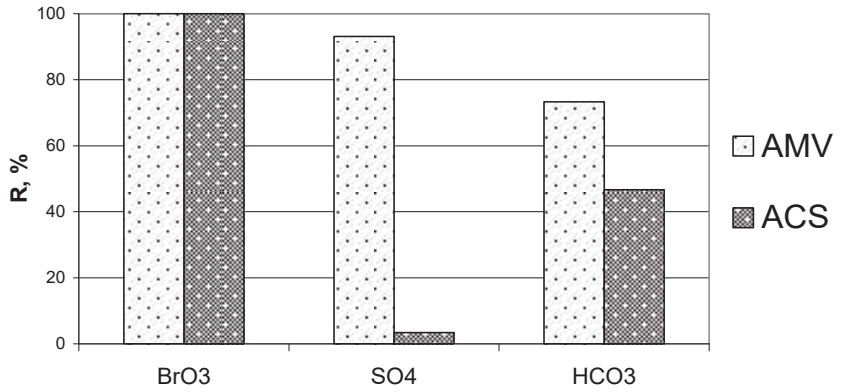
Rys. 5. Przebieg wymiany anionów w wodzie zawierającej bromiany przy użyciu membrany Selemion AMV (C_{NaCl} = 100 mM)
Fig. 5. Anion exchange in water containing bromates when use is made of Selemion AMV membrane (C_{NaCl} = 100 mM)



Rys. 6. Przebieg wymiany anionów w wodzie zawierającej bromiany przy użyciu membrany Neosepta ACS (C_{NaCl} = 100 mM)
Fig. 6. Anion exchange in water containing bromates when use is made of Neosepta ACS membrane (C_{NaCl} = 100 mM)

Zróżnicowana skuteczność wymiany anionów na jony chlorkowe przy użyciu określonej membrany wiąże się z rozmiarem anionów usuwanych z wody oraz ich udziałem molowym w całkowitej ilości anionów. Jon HCO_3^-, największy spośród wymienianych anionów (0,394 nm), ma dominujący udział w całkowitej ilości anionów w wodzie – 81,1%, podczas gdy udział jonów SO_4^{2-} (0,379 nm) wynosi 8,1%. W efekcie, średni strumień wodorowęglanów przez membranę Selemion

AMV (do osiągnięcia minimalnego stężenia jonów bromianowych w oczyszczanej wodzie) wynosi 0,079 mol/m^2·h, a średni strumień siarczanów – 0,020 mol/m^2·h (tabela 3). Jon bromianowy charakteryzuje się najmniejszym rozmiarem spośród usuwanych anionów (0,351 nm) [14], co ułatwia jego transport przez membranę i pozwala na uzyskanie wysokiej skuteczności wymiany na jony chlorkowe. Z kolei, niski udział molowy jonów BrO_3^- (0,01%) powoduje, że strumień tych jonów przez membranę AMV jest najmniejszy spośród analizowanych anionów ($0{,}011 \cdot 10^{-3}$ mol/m^2·h).



Rys. 7. Skuteczność usuwania bromianów i towarzyszących anionów z wody przy użyciu różnych membran anionowymiennych (C_{NaCl} = 100 mM)
Fig. 7. Removal of bromates and associated anions from water during processes involving different anion-exchange membranes (C_{NaCl} = 100 mM)

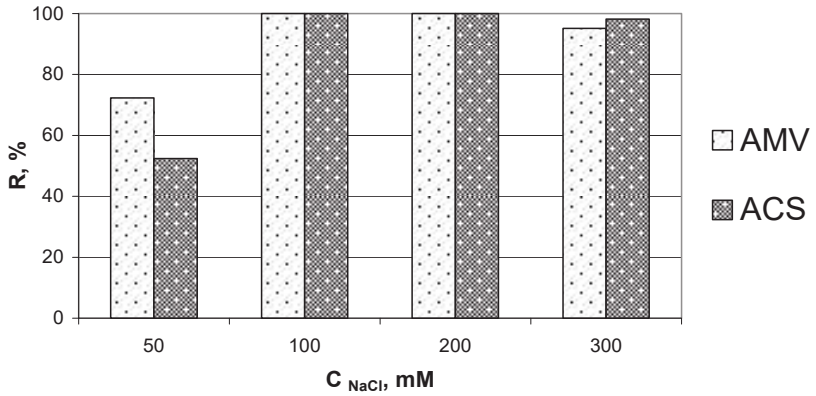
Tabela 3. Średnie strumienie bromianów i towarzyszących anionów przez membrany anionowymienne (C_{NaCl} = 100 mM)
Table 3. Average fluxes of bromates and associated anions across the two membranes tested (C_{NaCl} = 100 mM)

Membrana	J_{BrO3}	J_{SO4}	J_{HCO3}
	mol/m^2·h		
Selemion AMV	$0{,}011 \cdot 10^{-3}$	0,020	0,079
Neosepta ACS	$0{,}013 \cdot 10^{-3}$	0,0005	0,041

Natomiast zwarta struktura powierzchniowa membrany Neosepta ACS powoduje znaczne obniżenie szybkości przenoszenia dużych anionów. Średni strumień jonów HCO_3^- wynosi 0,041 mol/m^2·h, a średni strumień jonów SO_4^{2} – 0,0005 mol/m^2·h (tabela 3). Ograniczenie prze-

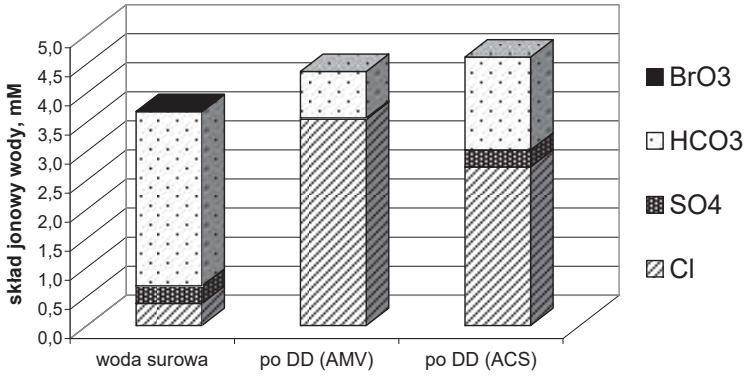
pływu tych jonów (szczególnie siarczanów) przez membranę oznacza zmniejszenie skuteczności ich wymiany na jony chlorkowe (rys. 7).

Na rys. 8 porównano skuteczność wymiany jonów bromianowych na jony chlorkowe przy różnym stężeniu NaCl w roztworze odbierającym. Z przedstawionych danych wynika, że w pełni zadawalające efekty usuwania bromianów z wody można uzyskać przy stężeniu soli w odbiorniku równym 100 mM NaCl – bromiany są wówczas w 100% wymieniane na jony chlorkowe, przy użyciu zarówno membrany Selemion AMV oraz membrany Neosepta ACS.



Rys. 8. Skuteczność usuwania bromianów z wody przy różnych stężeniach soli w odbiorniku
Fig. 8. Removal of bromates from water at different salt concentration in the receiver

Należy zwrócić uwagę na zmianę składu anionowego wody po procesie dializy Donnana. Całkowite stężenie molowe anionów w wodzie oczyszczonej jest większe, niż w wodzie surowej (rys. 9). Jest to skutkiem równoważnikowej wymiany anionów, co w przypadku dwuwartościowego jonu SO_4^{2-} oznacza, że 1 mmol tego jonu wymieniany jest na 2 mmol jonu Cl^-. Ponadto, zachodzi zjawisko przecieku soli z odbiornika do oczyszczanej wody wywołane niepełnym wykluczaniem współjonów Na^+ przez grupy jonowe membrany anionowymiennej. Efektem tego zjawiska jest dodatkowy wzrost stężenia chlorków w oczyszczanej wodzie. Można również zauważyć, że w wyniku wymiany anionów dominującym anionem w oczyszczonej wodzie jest jon Cl^-, natomiast stężenie jonów HCO_3^- i SO_4^{2-} zależy od rodzaju zastosowanej membrany anionowymiennej.



Rys. 9. Skład anionowy wody surowej i po dializie Donnana z membraną Selemion AMV i Neosepta ACS
Fig. 9. Anionic composition of water before and after Donnan dialysis with Selemion AMV and Neosepta ACS

4. Wnioski

1. Wymiana anionów przez membranę anionowymienną jest skuteczną metodą usuwania jonów bromkowych z wody. W procesie ze standardową membraną anionowymienną Selemion AMV, przy stężeniu NaCl w odbiorniku równym 100 mM, uzyskano 86% skuteczność wymiany jonów Br^- na jony Cl^-, przy jednoczesnej wysokiej skuteczności wymiany siarczanów (76%) i wodorowęglanów (70%).
2. Zastosowanie w procesie dializy Donnana membrany monoanionoselektywnej Neosepta ACS pozwala zwiększyć skuteczność wymiany jonów bromkowych na jony chlorkowe do 90%. W procesie tym zachodzi jednocześnie wysoka retencja dużych anionów, toteż skuteczność ich wymiany na jony chlorkowe jest znacznie obniżona i wynosi: 3% dla siarczanów i 43% dla wodorowęglanów.
3. W wyniku wymiany anionów przy użyciu obu badanych membran następuje całkowite usunięcie kancerogennych bromianów z wody. W pełni zadawalające efekty usuwania bromianów z wody można uzyskać przy stężeniu soli w odbiorniku równym 100 mM NaCl.
4. Procesowi wymiany bromianów na jony chlorkowe towarzyszy wymiana pozostałych anionów: siarczanów oraz wodorowęglanów. Skuteczność wymiany tych jonów na jony chlorkowe zależy od rodzaju membrany anionowymiennej: w procesie z membraną Selemion AMV siarczany i wodorowęglany są wymieniane na jony chlorkowe ze skutecznością, odpowiednio, 93 i 73%, natomiast membrana Neosepta ACS pozwala na wymianę tylko 3% siarczanów i 47% wodorowęglanów.

5. Zastosowanie w procesie wymiany anionów membrany Neosepta ACS jest szczególnie uzasadnione w przypadku usuwania bromków lub bromianów z wody o niskim stężeniu wodorowęglanów, ponieważ woda po wymianie anionów nie jest pozbawiona zasadowości.

Literatura

1. **Asahi Glass Company:** *Selemion ion – exchange membranes*. Katalog firmowy.
2. **Asami M., Aizawa T., Morioka T., Nishijima W., Tabata A., Magara Y.:** *Bromate removal during transition from new granular activated carbon (GAC) to biological activated carbon (BAC)*. Wat. Res., 33, 2797–2804 (1999).
3. **Bonacquisti T.:** *A drinking water utility's perspective on bromide, bromate, and ozonation*. Toxicology, 221, 145–148 (2006).
4. **Boyer T., Singer P.:** *Bench-scale testing of a magnetic ion exchange resin for removal of disinfection by-product precursors*. Wat. Res., 39, 1265–1276 (2005).
5. **Chellam S.:** *Effects of nanofiltration on trihalomethane and haloacetic acid precursor removal and speciation in waters containing low concentrations of bromide ion*. Environ. Sci. Technol., 34, 1813–1820 (2000).
6. **De Borba B., Rohrer J., Pohl Ch., Saini Ch.:** *Determination of trace concentrations of bromate in municipal and bottled drinking waters using a hydroxide-selective column with ion chromatography*. J. Chromatogr. A, 1085, 23–32 (2005).
7. **Ge F., Shu H., Dai Y.:** *Removal of bromide by aluminium chloride coagulant in the presence of humic acid*. J. Hazard. Mater., 147, 457–462 (2007).
8. **Huang W., Cheng Y.:** *Effect of characteristics of activated carbon on removal of bromate.* Sep. Purif. Technol., 59, 101–107 (2008).
9. **Kirists M., Snoeyink V., Kruithof J.:** *The reduction of bromate by granular activated carbon*. Wat. Res., 34, 4250–4260 (2000).
10. **Magazinovic R., Nicholson B., Mulcahy D., Davey D.:** *Bromide levels in natural waters: its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment*. Chemosphere, 57, 329–335 (2004).
11. **Marhaba T., Bengraine K.:** *Review of strategies for minimizing bromate formation resulting from drinking water ozonation*. Clean Techn. Environ. Policy, 5, 101–112 (2003).
12. **Merck applications:** *Bromate in water and drinking water. Photometric determination with 3,3'-Dimethylnaftidin and iodine.*

13. **Myllykangas T., Nissinen T., Hirvonen A., Rantakokko P., Vartiainen T.:** *The evaluation of ozonation and chlorination on disinfection by-product formation for a high-bromide water*. Ozone: Sci. Eng., 27, 19–26 (2005).
14. **Nighitingale E.:** *Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions*. J. Phys. Chem., 63, 1381–1387 (1959).
15. **Peldszus S., Andrews S., Souza R., Smith F., Douglas I., Bolton J., Huck P.:** *Effect of medium-pressure UV irradiation on bromate concentrations in drinking water, a pilot-scale study*. Wat. Res., 38, 211–217 (2004).
16. **Selcuk H., Vitosoglu Y., Ozaydin S., Bekbolet M.:** *Optimization of ozone on coagulation processes for bromate control in Istanbul drinking waters.* Desalination, 176, 211–217 (2005).
17. **Strathmann H.:** *Ion-exchange membrane separation processes*. Elsevier, Amsterdam, 2004.
18. **Tokuyama Corporation:** *Neosepta® – grades and properties ion-exchange membrane*. Katalog firmowy.
19. **van der Hoek J., Rijnbende D., Lokin C., Bonne P., Loonen M., Hofman J.:** *Electrodialysis as an alternative for reverse osmosis in an integrated membrane system*. Desalination, 117, 159–172 (1998).
20. **Winid B.:** *Możliwości zastosowania wskaźnika chlorkowo-bromkowego w badaniach genezy zasolenia i jakości wód.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 14, 898–908 (2012).
21. **World Health Organization:** *Draft Guideline for Drinking Water Quality* (third ed.). Geneva, Switzerland, 2003.

Removal of Bromides and Bromates from Water in the Anion-Exchange Process with Ion-Exchange Membrane

Abstract

Bromide ions are present both in surface and ground water and their concentration ranges from several to 800 μg/L. Bromides are not reported to be detrimental to human health but their presence in the water being disinfected is a contributing factor in the formation of harmful disinfection by-products (DBP). During water disinfection with chlorine, bromides are oxidized to hypobromous acid (HOBr), which reacts with natural organic matter (NOM) to form carcinogenic brominated trihalomethanes (BrTHM). When ozone is used in water disinfection, bromides are oxidized to hypobromite ions (OBr^-) and thereafter to bromates (BrO_3^-). Bromates are ions exerting a carcinogenic effect on human organisms. According to the data published by the US Environmental Protection Agency, the lifetime risk of cancer disease amounts to 10^{-4}, for a man consuming daily 2 L of water containing 5 μg BrO_3^-/L.

The above data prove that bromides or bromates should be removed from drinking water. Among the methods used for this purpose, coagulation (for bromide removal) and granular activated carbon adsorption or reverse osmosis (for bromate removal) provide the highest removal efficiency. We proposed Donnan dialysis with anion-exchange membrane for removal of bromides or bromates from water. In this process, an anion-exchange membrane separates two solutions: the feeding solution (with harmful anions) and the receiver (with a simple salt of a relatively high concentration). Transport of the driving anions (*e.g*. chlorides) from the receiver to the feeding solution induces an equivalent, oppositely directed anion flow to the receiver. In this way the harmful anions that occur in the solution being treated (bromides or bromates) are replaced with neutral ions from the receiver (*i.e*. chlorides).

Donnan dialysis was performed in a laboratory dialytic set-up containing 20 cell pairs with anion-exchange membranes, Selemion AMV (Asahi Glass) or Neosepta ACS (Tokuyama Corp.). The working area of the membranes amounted to 0.140 m^2. The feed was natural water enriched with bromide salt (500 μg Br^-/L) or with bromate salt (50 μg BrO_3^-/L). The receiver was NaCl solution with concentration ranging from 50 to 300 mM.

It was found that Donnan dialysis with the anion-exchange membrane Selemion AMV enables high removal efficiency of bromides from natural water containing 500 μg Br^-/L. The efficiency of bromide removal amounts to 86% at a relatively low NaCl concentration in the receiver (100 mM). The exchange of bromide ions for chloride ions is paralleled by the exchange of associated anions: sulphates (with 76% efficiency) and bicarbonates (with 70% efficiency). Compared to the anion-exchange process with Selemion AMV, the process involving Neosepta ACS (an anion-exchange membrane of a compact surface structure) provides a higher efficiency of bromide removal that amounts to 90%. In this process, retention of the associated anions is relatively high: sulphates are exchanged for chlorides with the efficiency of 3% and bicarbonates – with the efficiency of 43%.

The anion-exchange process with the membrane Selemion AMV offers complete removal of bromates from natural water (containing 50 μg BrO_3^-/L), when salt concentration in the receiver is low (100 mM NaCl). There is a concomitant exchange of other anions for chloride ions: sulphates are exchanged for chlorides with the efficiency of 93% and bicarbonates – with the efficiency of 73%. The anion-exchange process also provides complete removal of bromates from natural water, when use is made of the Neosepta ACS membrane. However, the exchange of sulphate ions and bicarbonate ions for chloride ions is poor (3% efficiency and 47% efficiency, respectively). Such treatment approach may be recommended for implementation, when the concentration of anions (especially that of bicarbonates) in the water to be treated is low.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1274–1286

Analiza zmian stanów wód gruntowych po wycięciu drzewostanu w siedlisku lasu mieszanego wilgotnego na przykładzie Leśnictwa Laski

Mariusz Korytowski
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań

1. Wstęp

Ważnym elementem decydującym o prawidłowej ocenie i kształtowaniu zasobów wodnych w zlewniach leśnych jest dynamika zmian stanów wód gruntowych. Zmienność tych stanów w zasadniczy sposób decyduje o zdolnościach retencyjnych danego siedliska, ale także całej zlewni. W badaniach Kosturkiewicza i innych [7] autorzy podkreślali, że amplitudy wahań stanów wód gruntowych są jednym ze wskaźników zdolności retencyjnych gleb siedlisk leśnych. Podobne stanowisko prezentuje Miler [11], który podaje, że najważniejszą formą retencji w środowisku leśnym jest retencja gruntowa, która jest ściśle związana ze zmiennością stanów wód gruntowych. Według tego autora [10] dynamika zmian wód gruntowych w zlewniach leśnych jest jednak odmienna niż na terenach pozaleśnych. W obu przypadkach najwyższe stany wód gruntowych występują jednak na wiosnę. Ogólnie można stwierdzić, że dynamika zmian stanów wód gruntowych wykazuje pewną cykliczność i jest ściśle związana z przebiegiem warunków meteorologicznych, w szczególności z sumami i rozkładem opadów [2, 3, 5, 8, 9, 12]. Należy jednak podkreślić, że istotnym elementem determinowanym przez czynniki antropogeniczne, który w zlewniach leśnych wpływa na położenia zwierciadła wód gruntowych, są prace hodowlane, a w szczególności rębnie. Po wycięciu drzewostanów, na zrębach, zwłaszcza w siedliskach wilgotnych, podnoszą się stany wód gruntowych, które utrudniają odnowienie lasu. W aktualnie obowiązują-

cych Zasadach Hodowli Lasu [14] na takich obszarach zaleca się stosowanie podwyższeń miejsc sadzenia najczęściej w formie wyorywania rabatów, o głębokości do 0,6 m, w odstępach 3–4 m.

Porównanie poziomu wód gruntowych przed i po wykonaniu rębni może wykazać w jakim stopniu zmieniło się uwilgotnienie danego siedliska. Działania takie mogą przyczynić się do podejmowania przez leśników określonych decyzji w aspekcie odnowień, ale również pozwolą na ocenę zmian w zasobach wodnych na danym obszarze.

Celem pracy była analiza zmian stanów wód gruntowych po wycięciu drzewostanu na przykładzie leśnictwa Laski.

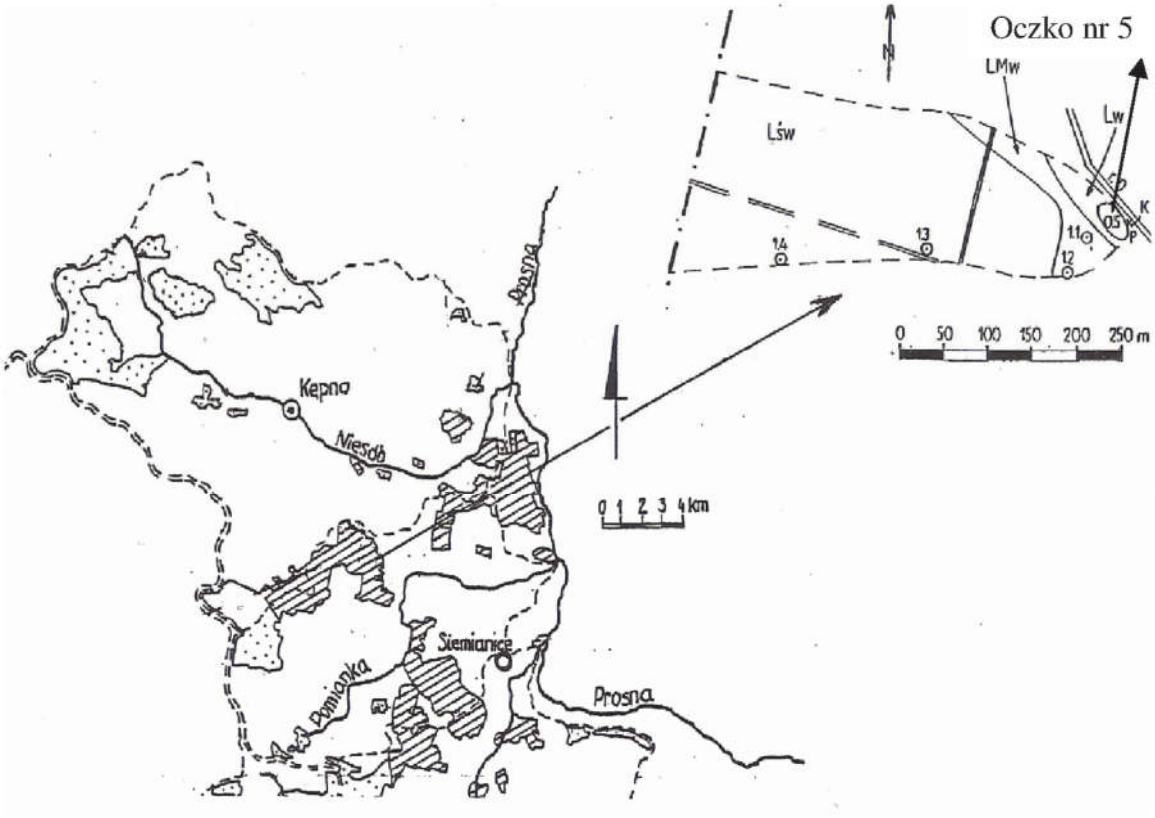
2. Materiał i metody

W pracy przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych w dwóch średnich pod względem opadów latach hydrologicznych 2003/2004 (przed zrębem) i 2006/2007 (po zrębie), w zlewni śródleśnego oczka wodnego nr 5 usytuowanej w leśnictwie Laski. Omawiane leśnictwo zlokalizowane jest na terenie Leśnego Zakładu Doświadczalnego Siemianice Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, 15 km na południowy wschód od Kępna (rys. 1). Lasy tego leśnictwa leżą w zasięgu Niziny Południowo-Wielkopolskiej, na Wysoczyźnie Wieruszowskiej, będącej zdenudowaną równiną morenową przeciętą biegiem górnej Prosny [4]. Omawiane tereny leżą w zlewni Pomianki, która jest lewobrzeżnym dopływem Prosny. Zlewnia oczka nr 5 ma powierzchnie około 20 ha i jest w 100% zlewnią leśną, w której przeważają siedliska świeże. W terenie bezpośrednio przyległym do oczka występuje siedlisko lasu wilgotnego i lasu mieszanego wilgotnego. Dominującym gatunkiem drzewostanu w omawianej zlewni jest sosna w wieku około 100 lat. Największą powierzchnię zlewni (45%) zajmują gleby brunatne kwaśne typowe, o uziarnieniu piasku słabogliniastego. Oczko wodne nr 5, o powierzchni 0,097 ha i średniej głębokości 1,0 m, jest pochodzenia antropogenicznego i jest intensywnie zasilane wodami źródliskowymi z terenów bezpośrednio do niego przyległych.

Stany wód gruntowych w badanych latach hydrologicznych, mierzono w 6 studzienkach, zainstalowanych w jednym przekroju, przechodzącym przez reprezentatywne siedliska od wschodniej strony zlewni

w kierunku południowo-zachodnim. Pomiarów stanów wód gruntowych dokonywano z częstotliwością raz na tydzień.

W okresie od lutego do października 2006 roku przeprowadzono w części badanej zlewni wycinkę drzewostanu, która swoim obszarem objęła siedliska lasu wilgotnego, lasu mieszanego wilgotnego i częściowo lasu świeżego. Do analizy wybrano studzienki numer 1.1 i 1.2 zlokalizowane w lesie mieszanym wilgotnym, które usytuowane były na obszarze zrębu.



Legenda:

- lasy Leśnego Zakładu Doświadczalnego, - lasy pozostałe , == - rów
- studzienka — - droga ~ - granice zlewni - granice typów siedliskowych ,
LMw-las mieszany wilgotny, Lw - las wilgotny, K - kanał hydrometryczny, P - przelew Thomsona

Rys. 1. Lokalizacja zlewni śródleśnego oczka wodnego nr 5 w leśnictwie Laski na terenie Leśnego Zakładu Doświadczalnego Siemianice
Fig. 1. Location catchment of pond No 5 in Laski forestry at Siemianice Forest Experimental Farm

Warunki meteorologiczne w omawianych latach hydrologicznych, na tle danych z wielolecia 1974–2010, scharakteryzowano na podstawie uzyskanych wyników pomiarów z własnego posterunku opadowego i obserwacji prowadzonych w stacji meteorologicznej Leśnego Zakładu Doświadczalnego Siemianice. Charakterystykę wilgotnościową dla analizowanych lat hydrologicznych przeprowadzono według krzywych prawdopodobieństwa metodą decyli Dębskiego [1], z uwzględnieniem następujących kryteriów: poniżej 20% – okres mokry, od 20–39% – okres średnio mokry, od 40–59% – okres normalny, od 60–79% okres średnio suchy, od 80% i powyżej – okres suchy [6].

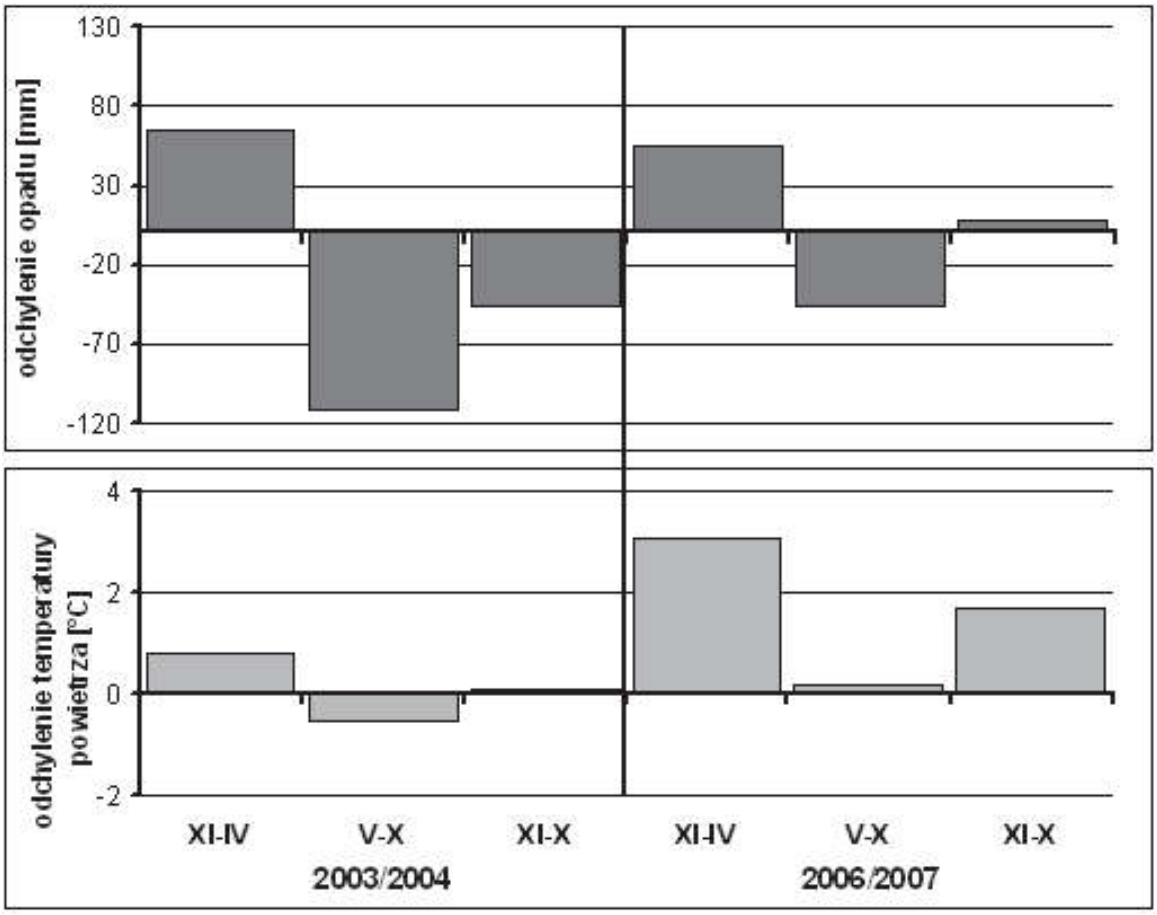
Zasięgi typów siedliskowych lasu w zlewni omawianego oczka oraz występujące typy i gatunki gleb określono na podstawie operatu glebowo-siedliskowego Leśnictwa Laski [13].

3. Wyniki badań i dyskusja

Rok hydrologiczny 2003/2004 był rokiem o opadach zbliżonych do wartości przeciętnych dla wielolecia, w którym suma opadów wyniosła 525 mm i była niższa od średniej z wielolecia o 47 mm, przy zbliżonej do średniej temperaturze powietrza (rys.2). Prawdopodobieństwo wystąpienia takiej sumy opadów, łącznie z niższymi wynosi 40%, czyli raz na około dwa lata. Półrocze zimowe tego roku było mokre i ciepłe, gdyż suma opadów była wyższa od średniej z wielolecia o 65 mm, przy średniej temperaturze powietrza wynoszącej 3,2°C. Największe miesięczne sumy opadów w tym półroczu wystąpiły w lutym (63 mm) i w marcu (60 mm), a najmniejszą, wynosząca 17 mm, stwierdzono w listopadzie. Natomiast półrocze letnie omawianego roku było suche, gdyż suma opadów była niższa od średniej z wielolecia o 112 mm, przy temperaturze powietrza zbliżonej do średniej. Miesiącami o najwyższych sumach opadów (50 mm) były w omawianym półroczu maj i lipiec. Natomiast najniższa miesięczna suma wystąpiła we wrześniu (19 mm).

Rok hydrologiczny 2006/2007 był również rokiem, w którym opady były zbliżone do przeciętnych z wielolecia. Suma opadów wyniosła w tym roku 580 mm i była większa od średniej z wielolecia o 8 mm (rys. 2). Prawdopodobieństwo wystąpienia takiej sumy opadów, łącznie z wyższymi, wynosi 45%, czyli jeden raz na około 2 lata. Natomiast średnia temperatura powietrza wyniosła w omawianym roku 10,7°C

i była wyższa od średniej o 1,7°C. Półrocze zimowe tego roku było średniomokre i ciepłe, gdyż suma opadów wyniosła w tym półroczu 262 mm i była wyższa od średniej z wielolecia o 55 mm, przy średniej temperaturze powietrza wynoszącej 5,5°C.

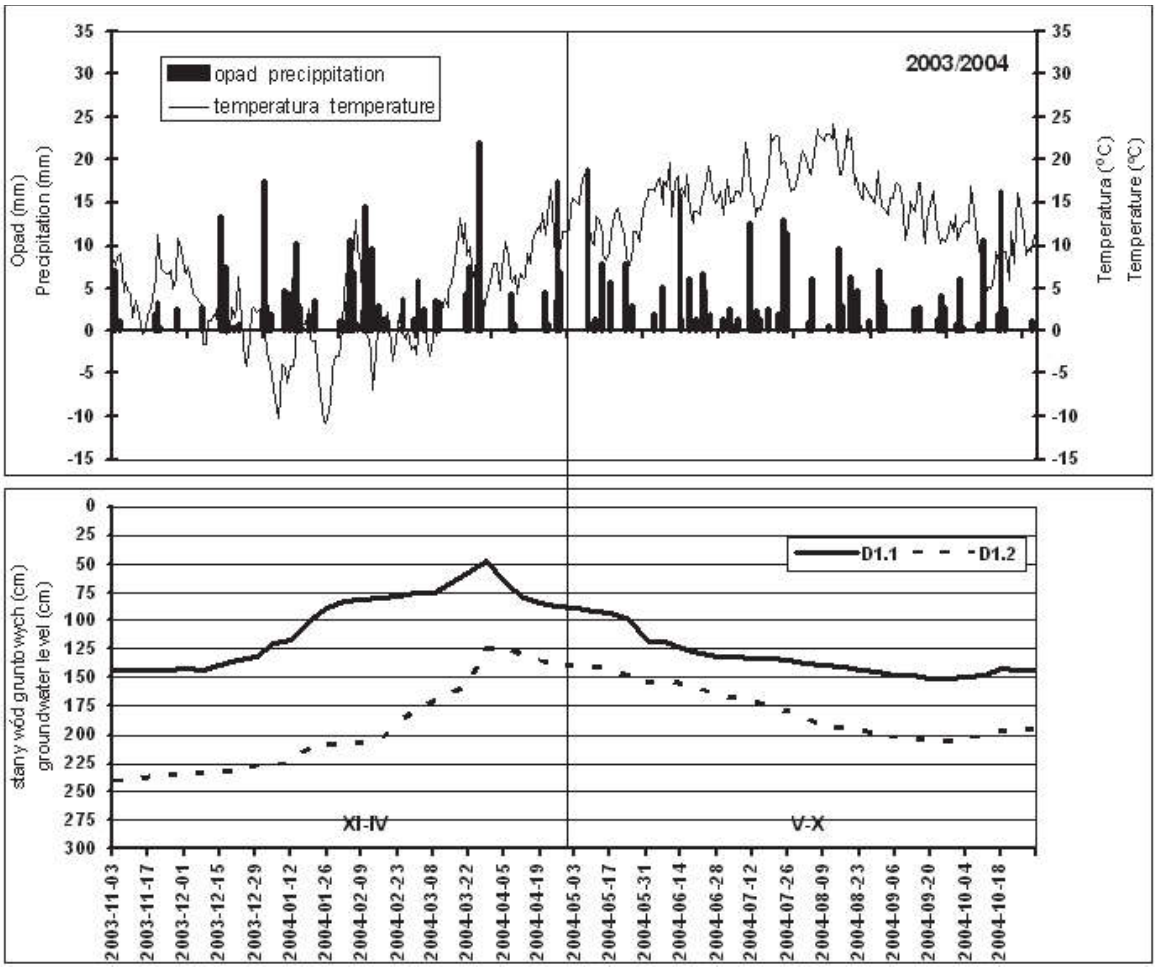


Rys. 2. Odchylenia półrocznych i rocznych sum opadów atmosferycznych i średnich półrocznych i rocznych temperatur powietrza w latach hydrologicznych 2003/2004 i 2006/2007 od średnich z wielolecia 1974–2010
Fig. 2. Deviations half-year and year precipitation sums and average half-year and year air temperatures in hydrological years 2003/2004 and 2006/2007 from average of multiyear 1974–2010

Największa miesięczna suma opadów w tym półroczu, wynosząca 69 mm, wystąpiła w styczniu, a najmniejsza (2 mm) w kwietniu.

Natomiast półrocze letnie omawianego roku było średniosuche. Suma opadów w tym półroczu była niższa od średniej z wielolecia o 47 mm, przy zbliżonej do średniej temperaturze powietrza. Największa

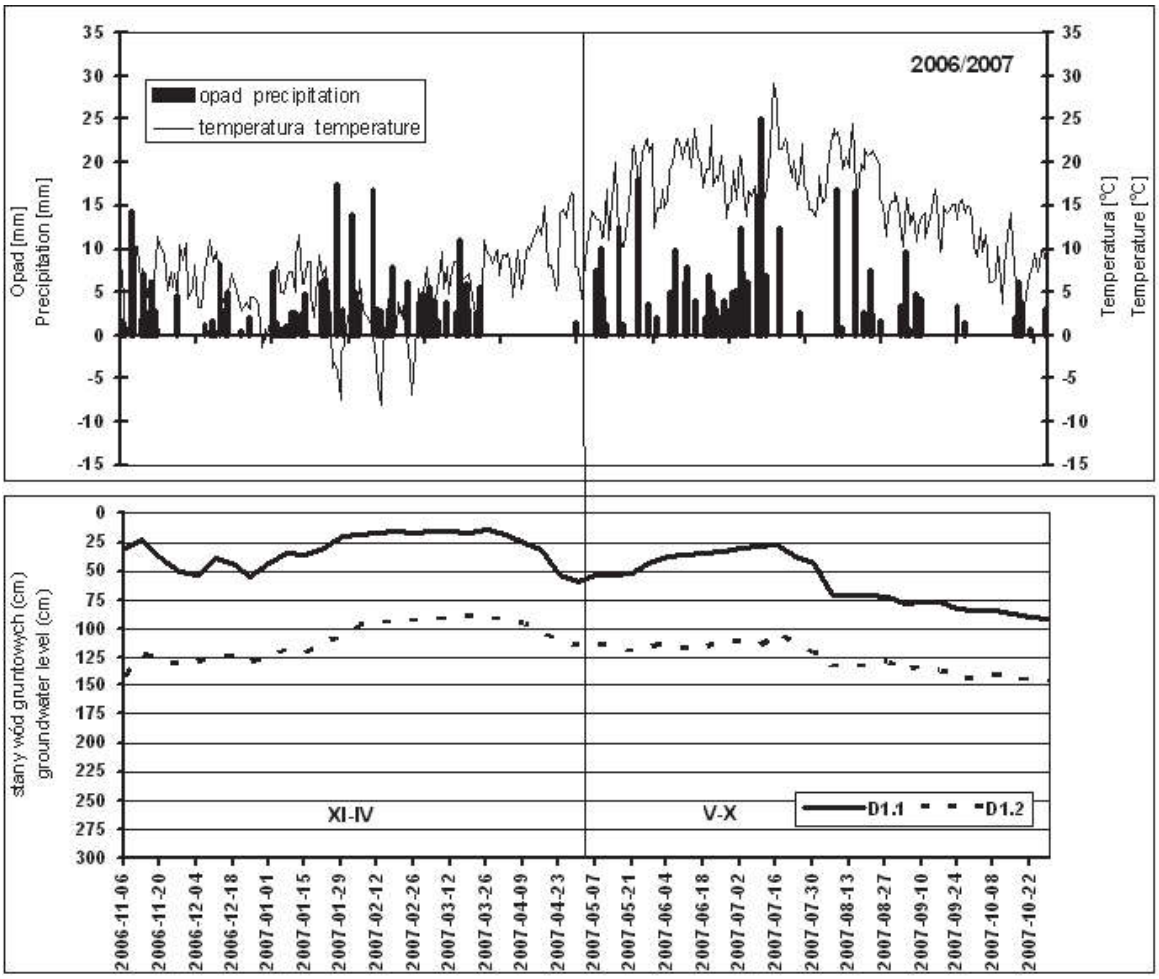
miesięczna suma opadów wystąpiła w tym półroczu w lipcu i wyniosła 95 mm, a najniższa, wynosząca 15 mm w październiku.



Rys. 3. Stany wód gruntowych w studzienkach 1.1 i 1.2 na tle dobowych sum opadów i średnich dobowych temperatur powietrza w zimowym i letnim półroczu hydrologicznym 2003/2004.
Fig. 3. Groundwater levels in wells 1.1 and 1.2 against daily precipitation sums day and daily average temperatures air in hydrological year 2003/2004

Na początku półrocza zimowego 2003/2004 stany wód gruntowych w analizowanym siedlisku lasu mieszanego wilgotnego (LMw) wahały się od 143 cm poniżej powierzchni terenu (p.p.t.) w studzience 1.1 do 241 cm w studzience 1.2 (rys.3). Opady o łącznej sumie 123 mm, które wystąpiły w okresie od początku lutego do 26. marca spowodowały wzrost stanów wód gruntowych w badanym siedlisku. W dniu 29. marca wystąpiły w omawianym półroczu maksymalne stany wód gruntowych,

które osiągały wartości od 48 cm w studzience 1.1 do 124 cm (p.p.t.) w studzience 1.2. Od początku kwietnia, do końca tego półrocza przy wyższych w tym okresie temperaturach powietrza, stany wód gruntowych opadały. Na końcu półrocza stan wody w studzience 1.1 wynosił 87 cm a studzience 1.2 osiągnął wartość 141 cm. W suchym pod względem opadów półroczu letnim 2003/2004, stany wód gruntowych w analizowanym siedlisku opadały. Na końcu tego półrocza stan wody w studzience 1.1 wynosił 144 cm, a w studzience 1.2 osiągnął wartość 196 cm.



Rys. 4. Stany wód gruntowych w studzienkach 1.1 i 1.2 na tle dobowych sum opadów i średnich dobowych temperatur powietrza w zimowym i letnim półroczu hydrologicznym 2006/2007.
Fig. 4. Groundwater levels in wells 1.1 and 1.2 against daily precipitation sums day and daily average temperatures air in hydrological year 2006/2007

W półroczu zimowym 2006/2007 stany wód gruntowych w omawianych studzienkach nie wykazywały większej zmienności. Na początku tego półrocza osiągały one, w omawianym siedlisku lasu mieszanego wilgotnego, wartości od 30 cm w studzience 1.1 do 142 cm w studzience 1.2 (rys.4). Opady o łącznej sumie 35 mm, które wystąpiły od 1. do 21. stycznia spowodowały wzrost stanów wód gruntowych w omawianych studzienkach. W dniu 29. stycznia stan wody w studzience 1.1 wynosił 20 cm, a w studzience 1.2 osiągnął wartość 107 cm. Maksymalne w tym półroczu stany wód gruntowych w omawianym siedlisku (LMw) wystąpiły 26. marca i wynosiły w analizowanych studzienkach odpowiednio 15 cm i 90 cm. Bezopadowy okres, który wystąpił na przełomie marca i kwietnia, przy wyższych temperaturach powietrza, spowodował opadanie stanów wód gruntowych w badanym siedlisku. Na końcu omawianego półrocza zimowego stany wód gruntowych wahały się od 60 cm w studzience 1.1 do 115 cm w studzience 1.2 Od początku półrocza letniego 2006/2007 do połowy drugiej dekady lipca stany wód gruntowych w analizowanych studzienkach wzrastały. Duży wpływ na taką sytuację, pomimo wyższych temperatur powietrza, miały opady o łącznej sumie 244 mm, które wystąpiły w tym okresie. Maksymalne w tym półroczu stany wód gruntowych w analizowanym siedlisku wystąpiły 16. lipca i wahały się od 28 cm w studzience 1.1 do 104 cm w studzience 1.2. Od ostatniej dekady lipca do końca omawianego półrocza letniego stany wód gruntowych w studzienkach 1.1 i 1.2 opadały i na końcu tego półrocza wynosiły odpowiednio 91 cm i 147 cm.

Analizując charakterystyczne stany wód gruntowych w badanym siedlisku lasu mieszanego wilgotnego można stwierdzić, że w półroczu zimowym 2003/2004 stany minimalne wahały się od 143 cm w studzience 1.1 do 241 cm (p.p.t.) w studzience 1.2, a stany średnie wyniosły odpowiednio 102 cm i 197 cm (tab. 1). Natomiast maksymalne położenie zwierciadła wód gruntowych w omawianym półroczu osiągało w analizowanych studzienkach wartości od 48 cm (st.1.1) do 124 cm (st.1.2).

W półroczu letnim 2003/2004 zwierciadło wód gruntowych w omawianym siedlisku występowało głębiej. Minimalne stany wód gruntowych wahały się od 151 cm w studzience 1.1 do 207 cm w studzience 1.2. Średnie położenie tych stanów kształtowało się na poziomie od 132 cm (st.1.1) do 180 cm (st.1.2). Natomiast maksymalne stany wód gruntowych osiągały w tym półroczu wartości od 89 cm w studzience 1.1 do 141 cm w studzience 1.2.

Tabela 1. Charakterystyczne stany wód gruntowych w studzienkach 1.1 i 1.2 w półroczach zimowych i letnich lat hydrologicznych 2003/2004 i 2006/2007
Table 1. Characteristic ground-water levels in wells 1.1 and 1.2 in winter and summer hydrological half-year 2003/2004 and 2006/2007

Rok	Okres	Studzienka 1.1			Studzienka 1.2		
		min.	śr.	maks.	min.	śr.	maks.
2003/2004	XI–IV	143	102	48	241	197	124
	V–X	151	132	89	207	180	141
2006/2007	XI–IV	60	32	15	142	111	90
	V–X	91	60	28	147	127	104

W półroczu zimowym i letnim drugiego sezonu badań, po wycince drzewostanu stwierdzono w analizowanym siedlisku, wzrost stanów wód gruntowych.

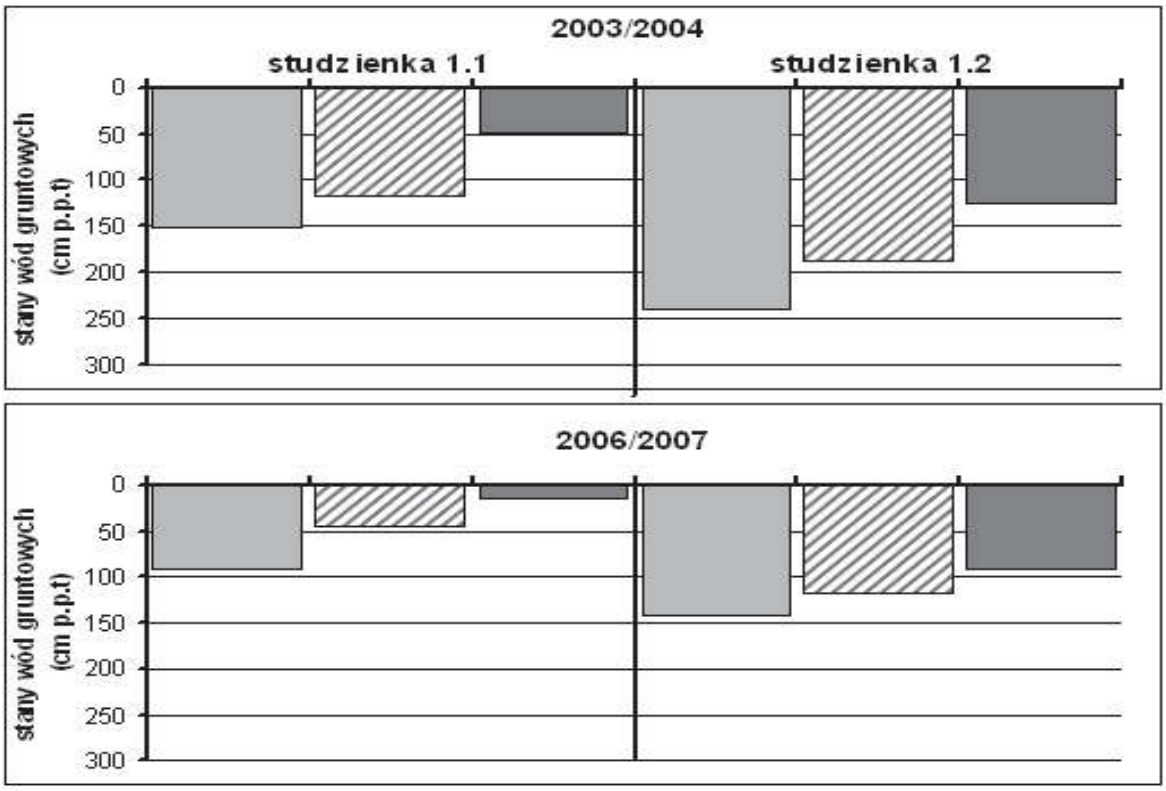
W półroczu zimowym 2006/2007 minimalne stany wód gruntowych w studzienkach 1.1 i 1.2 wyniosły odpowiednio 60 i 142 cm i były wyższe od analogicznych wielkości z półrocza zimowego 2003/2004 o 83 cm i 99 cm. Średnie stany wód gruntowych wahały się w tym półroczu od 32 cm w studzience 1.1 do 111 cm w studzience 1.2. Natomiast stany maksymalne wyniosły od 15 cm (st. 1.1) do 90 cm (st. 1.2) i były wyższe w stosunku do poprzedniego omawianego półrocza zimowego, odpowiednio o 33 cm i 34 cm.

W półroczu letnim 2006/2007 stany minimalne wynosiły w omawianych studzienkach od 91 cm w studzience 1.1 do 147 cm w studzience 1.2 i w odniesieniu do tych stanów z półrocza letniego 2003/2004, występowały wyżej o 60 cm. Średnie położenie zwierciadła wód gruntowych wahało się w tym półroczu od 60 cm (st.1.1) do 127 cm (st.1.2). Natomiast stany maksymalne kształtowały się na poziomie od 28 cm w studzience 1.1 do 104 cm w studzience 1.2 i były wyższe od tych wielkości z półrocza letniego 2003/2004 o 20 cm.

Analizując charakterystyczne stany wód gruntowych w omawianym siedlisku dla badanych lat hydrologicznych można stwierdzić, że w roku 2003/2004, przed wykonaniem zrębu, wody gruntowe w analizowanych studzienkach występowały głębiej (rys.5).

Minimalne stany tych wód w siedlisku lasu mieszanego wilgotnego wahały się w tym roku od 151 cm w studzience 1.1 do 241 cm w studzience 1.2, a stany średnie kształtowały się na poziomie odpowiednio

117 cm i 188 cm. Natomiast stany maksymalne osiągnęły w omawianym roku wartości od 48 cm (st. 1.1) do 124 cm (st. 1.2).



Rys. 5. Minimalne, średnie i maksymalne stany wód gruntowych (cm p.p.t) w studzienkach 1.1 i 1.2 w latach hydrologicznych 2003/2004 i 2006/2007.
Fig. 5. Minimal, average and maximum ground-water levels (cm a.s.l.) in wells 1.1 and 1.2 in 2003/2004 and 2006/2007 hydrological year

W roku hydrologicznym 2006/2007 minimalne stany wód gruntowych na zrębie osiągały wartości od 91 cm w studzience 1.1 do 142 cm w studzience 1.2 i były wyższe od tych wielkości dla roku 2003/2004 (przed zrębem) odpowiednio o 60 cm i 99 cm. Średnie stany wód gruntowych w analizowanych studzienkach kształtowały się w tym roku na poziomie od 46 cm w studzience 1.1 do 119 cm w studzience 1.2. Natomiast stany maksymalne wynosiły od 15 cm (st. 1.1) do 90 cm (st. 1.2) i były wyższe od stanów maksymalnych w roku 2003/2004 o około 30 cm.

Można stwierdzić, że wyniki badań dla omawianych lat były zbieżne z wytycznymi w Zasadach Hodowli Lasu [14], w których pod-

kreślano, że po zrębie, zwłaszcza na siedliskach wilgotnych, stany wód gruntowych mogą występować na znacznie mniejszych głębokościach, do sytuacji stagnowania wody na powierzchni włącznie.

4. Wnioski

1. Przeprowadzone badania potwierdziły, że stany wód gruntowych wykazują pewną cykliczność i w głównej mierze są uzależnione od przebiegu warunków meteorologicznych. Stany maksymalne występowały pod koniec półroczy zimowych badanych lat. Natomiast minimalne położenie wód gruntowych, wywołane wyższymi temperaturami powietrza i związaną z nimi transpiracją drzewostanów, przypadało w analizowanym siedlisku lasu mieszanego wilgotnego na koniec półroczy letnich.
2. Badania wykazały, że oprócz czynników meteorologicznych, duży wpływ na kształtowanie się stanów wód gruntowych w zlewniach leśnych, szczególnie w siedliskach wilgotnych, mają prowadzone rębnie.
3. Przeprowadzone w latach 2003/2004 i 2006/2007 badania wykazały, że wykonanie rębni na obszarze analizowanego siedliska spowodowało podniesienie się stanów wód gruntowych. Zwierciadło wód gruntowych na zrębie w roku 2006/2007 występowało bliżej powierzchni terenu średnio o 61 cm.

Literatura

1. **Byczkowski A**.: *Hydrologia*. Wydawnictwo SGGW Warszawa, t.1, 1996.
2. **Fiedler M., Szafrański Cz., Bykowski J.:** *Zasoby wodne mikrozlewni rolniczej z występującymi oczkami wodnymi*. Rocz. AR Pozn.342, Melior. i Inż. Środ.23, 73–81 (2002).
3. **Janek M.:** *Jakość wód gruntowych i powierzchniowych dwóch wybranych zlewni leśnych*. Czasopismo techniczne Inżynieria Środowiska, Zeszyt 4 – Ś/2002, 59–66 (1999).
4. **Kondracki J.:** *Geografia Fizyczna Polski*. Wyd. III, PWN, Warszawa, 1978.
5. **Korytowski M., Szafrański Cz.:** *Przebieg stanów i zapasów wody w zlewni śródleśnego oczka wodnego w średnim roku hydrologicznym*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 11, 1041–1051 (2009).
6. **Kostrzewa S., Pływaczyk A., Nowacki J.:** *Stosunki wodne użytków rolnych w okresie suszy 1992 na Dolnym Śląsku*. Roczniki Nauk Rolniczych (3/4): 7–18 (1994).

7. **Kosturkiewicz A., Korytowski M., Stasik R., Szafrański Cz.:** *Amplitudy zmian poziomu wody gruntowej w glebach siedlisk leśnych jako wskaźnik ich zdolności retencyjnych.* Rocz. AR Poznań 338, Melior. Inż. Środ. 22, 55–64 (2002).
8. **Liberacki D., Korytowski M.:** *Zmienność stanów wód gruntowych w wybranych siedliskach leśnych na obszarze wielkopolski, w latach o zróżnicowanych opadach atmosferycznych i temperaturach powietrza.* Zeszyty Problemowe Postępu Nauk Rolniczych z.: 548, cz.2, 347–358 (2010).
9. **Liberacki D.:** *Dynamika zmian stanów wód gruntowych i uwilgotnienia gleb siedlisk leśnych w zlewni cieku Hutka*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1927–1942 (2011).
10. **Miler A.:** *Modelowanie obszarowych zmienności różnych miar retencji.* Wyd. AR Poznań, 1998.
11. **Miler A.:** *Zmienność stanów wód gruntowych w głównych siedliskach Puszczy Zielonka*. Inżynieria Ekologiczna nr 12, 51–52 (2005).
12. **Miler A., Przybyła Cz.:** *Dynamika zmian stanów wód gruntowych pierwszego poziomu wodonośnego.* Roczniki AR Poznań, 291, Melior. Inż. Środ. 19, 77–92 (1997).
13. *Operat glebowo-siedliskowy i fitosocjologiczny LZD Siemianice.* Zakład Usług Ekologicznych i Urządzeniowo Leśnych, Poznań, 1999.
14. Zasady Hodowli Lasu wprowadzone zarządzeniem dyrektora generalnego Lasów Państwowych z dnia 24 grudnia 2002 r., 2003.

Analysis of Ground-Water Level Changes after Cutting Down a Forest Stand in Moist Mixed Broadleaved Forest Habitat on the Example of Laski Forestry

Abstract

The paper presents the results of researches carried on averages about precipitation sums, 2003/2004 (before cutting) and 2006/2007 (after cutting) hydrological years in catchment of pond No 5 located in Laski forestry. Discussing forestry is situated at Siemianice Experimental Forest Farm of Poznań University of Life Sciences located about 15 km south-east from Kępno. The forests of this forestry are within range of Nizina Południowo-Wielkopolska, on Wysoczyzna Wieruszowska, which is differential morainic plain, cut with the river Prosna headwaters. Area of the pond's catchement is about 20 ha and it's an afforested catchment, with predominance of fresh habitats, in smallest step in area adjacent to pond No 5 occurrence moist broadleaved forest and moist mixed broadleaved forest. Predominant species of tree stand in analyzing

catchment there is pine about 100 years. In the soil cover the largest area is dear brown soil, and the most common type of soil is loamy sand.

From february to october 2006 carried on analyzed catchment cutting forest stand, which included habitats moist broadleaved forest, moist mixed broadleaved forest and partially fresh broadleaved forest. To analysing choose wells No 1.1 and 1.2 which were situated at cutting area.

The researches carried out confirmed, that ground-water levels shows some cycle and depend of meteorological conditions. Maximal levels occurred at the end of winter researches half-year. Whereas minimal ground-water levels, causes higher air temperature and influence with them transpiration forest stands, were in analyzing habitat at the end of summer half-year.

The researches indicated also, that without meteorological conditions, large influence at form ground-water level (increase) in afforested catchments, particularly in moist habitats, have carried cuttings.

Carried out researches indicated that execute cutting at area analysis habitat moist mixed broadleaved forest causes increase ground-water levels. Ground-water level at cutting area in 2006/2007 hydrological year was closer to land surface, average about 61 cm.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1287–1301

Wykorzystanie opisu taksacyjnego do oceny występowania czeremchy amerykańskiej *Prunus serotina* Ehrh.

Sylwester Grajewski, Antoni T. Miler, Marek Licznierski
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań

1. Wstęp

Od wielu lat w polskich lasach dla stosunkowo niewielkich powierzchni elementarnych (pododdziałów), jednorodnych pod względem cech siedliskowych i drzewostanowych, prowadzi się w cyklu 10-letnim wielokierunkową inwentaryzację, której wynikiem jest opracowanie tzw. *opisu taksacyjnego*, będącego podstawą planowania gospodarki leśnej na następne 10 lat.

Trudność bezpośredniego korzystania z opisu taksacyjnego podszytu występującego w pododdziałach do oceny występowania gatunków roślin w tej warstwie drzewostanu wiąże się ze specyfiką jego sporządzania na etapie prac taksacyjnych [21], tzn.:

1. Do warstwy podszytu zalicza się krzewy i gatunki drzew niewchodzące w skład upraw leśnych, podrostów, nalotów czy podsadzeń produkcyjnych. Innymi słowy podszyt obejmuje jedynie tę część osobników, które nie mają żadnych szans na współtworzenie w przyszłości drzewostanu zarówno głównego jak i podrzędnego;
2. Warstwa podszytu podlega opisowi dopiero wówczas, kiedy zajmuje ≥10% powierzchni wydzielenia z 10% odstopniowaniem;
3. W opisie podszytu każdego pododdziału podaje się procent pokrycia podszytem powierzchni danego pododdziału oraz maksymalnie do 5 gatunków w kolejności malejącego ich udziału w składzie gatunkowym podszytu, a w przypadku równej ich ilości na pierwszym

miejscu podaje się ten, który potencjalnie będzie stwarzał większe trudności w toku prowadzenia czynności gospodarczych;
4. Dodatkową trudność w badaniach nad czeremchą amerykańską *Prunus serotina* Ehrh. sprawia to, iż dotychczas w opisie taksacyjnym nie rozróżniano tego gatunku od rodzimej dla Polski czeremchy zwyczajnej *Prunus padus* L.

Wymienione powody skutkowały dotychczas sceptycyzmem polskich naukowców odnośnie sensu korzystania z danych opisu taksacyjnego drzewostanu do określania zasięgu występowania i dynamiki populacji gatunków podszytowych.

W niniejszej pracy posłużono się przykładem czeremchy amerykańskiej ze względu na to, że:
1. Jest to gatunek obcy polskiej florze i z tego powodu powinien być eliminowany ze składów gatunkowych lasów, zwłaszcza tych o charakterze rezewatowym, mających zachowywać cechy lasów naturalnych;
2. Jako gatunek wybitnie ekspansywny zagraża występowaniu gatunków rodzimych;
3. Utrudnia, a czasami wręcz uniemożliwia, prowadzenie czynności gospodarczych, w tym z zakresu odnowienia lasu.

Czeremcha amerykańska została sprowadzona do Europy na początku XVII wieku [32]. W tym czasie wykorzystywano ją, jako roślinę ozdobną w nasadzeniach parkowych i ogrodowych. 100 lat później w Niemczech rozpoczęto zakładanie z jej udziałem licznych leśnych powierzchni doświadczalnych [37]. Pod koniec XIX wieku próbowano czeremchę wykorzystywać do produkcji drewna. W XX wieku europejscy leśnicy sadzili czeremchę amerykańską tłumacząc to ochroną lasów iglastych przed wiatrem i ogniem oraz odwracaniem niekorzystnego stosunku węgla do azotu poprzez opad czeremchowych liści przyśpieszających procesy glebowe [35].

Do Polski czeremchę amerykańską introdukowano w 1813 roku [19, 35]. Zakładano wówczas, że przyczyni się ona do użyźnienia ubogich siedlisk leśnych dużo skuteczniej niż rodzime gatunki drzew i krzewów, których lista wydawała się wówczas zbyt krótka. Wprowadzana do naszych lasów na szeroką skalę szybko okazała się gatunkiem wysoce ekspansywnym skutecznie opanowującym powierzchnie leśne zlokali-

zowane na siedliskach żyźniejszych od tych, dla których pierwotnie była przeznaczona. Co prawda czeremcha amerykańska ma mniejsze wymagania glebowe i wilgotnościowe w stosunku do naszego rodzimego gatunku czeremchy zwyczajnej i zadowala się glebami bardziej suchymi, jednakże optimum swojego wzrostu i rozwoju wykazuje na glebach żyznych, głębokich i wilgotnych, czyli w siedliskach leśnych, w których jej obecność jest zdecydowanie niepożądana [22].

Aktualnie czeremcha amerykańska jest rozprzestrzeniona na znacznej powierzchni Niemiec, Polski i Danii, miejscowo obficie występuje na terytorium Litwy, Norwegii i Szwecji oraz w kilku rejonach Estonii i Rosji [32]. W Polsce gatunek ten uważany jest za bardzo częsty i występuje praktycznie na terytorium całego kraju (m.in. [3, 4, 38], rys. 1). Początkowo zarówno światowe, jak i polskie kierunki badań, koncentrowały się nad biologią i możliwościami różnorakiego wykorzystania tego gatunku w gospodarce (m.in. [2, 10, 14, 20, 23, 33]). Jednakże w stosunkowo krótkim czasie ewoluowały one w stronę oceny jej rozprzestrzeniania i wpływu na inne gatunki (m.in. [5, 6, 12, 13, 26, 29, 30, 31, 34, 36]), a w konsekwencji poszukiwania metod zwalczania tego gatunku (m.in. [7, 8, 9]). Współcześnie wysiłek badawczy skupia się na określeniu czynników przeciwdziałających i sprzyjających rozprzestrzenianiu się czeremchy amerykańskiej, opracowaniu modelu drzewostanu szczególnie podatnego na jej ekspansję oraz wypracowaniu metod ograniczania jej występowania (np. [11, 15, 16, 17, 18, 24, 25, 28]).

Rys. 1. Rozmieszczenie czeremchy amerykańskiej *Prunus serotina* Ehrh. w Polsce [38]
Fig. 1. Distribution of black cherry *Prunus serotina* Ehrh. in Poland [38]

2. Cel i zakres badań

Celem niniejszej pracy było zweryfikowanie hipotezy o możliwości wykorzystywania opisów taksacyjnych wydzieleń leśnych (w szczególności zamieszczonych tam informacji o gatunkach podszytowych) do prowadzenia analiz występowania i dynamiki populacji czeremchy amerykańskiej *Prunus serotina* Ehrh.

Badania wykonano w drzewostanach Leśnictwa Kowalewo Nadleśnictwa Szubin. Analizami objęto informacje dotyczące podszytu zawarte w obecnie obowiązującym dla tego obiektu opisie taksacyjnym planu urządzenia lasu [27], które porównano z własnymi obserwacjami terenowymi tej warstwy drzewostanu w wybranych wydzieleniach leśnych ze szczególnym uwzględnieniem występowania w nich czeremchy amerykańskiej.

3. Obiekt badań

Całkowita powierzchnia Leśnictwa Kowalewo to 1.408,41 ha. Spośród gatunków głównych drzew występujących na tym terenie największe znaczenie gospodarcze ma sosna zwyczajna *Pinus sylvestris* L., (94% powierzchni), brzoza brodawkowata *Betula pendula* Roth. (3%), olsza czarna *Alnus glutinosa* Gaertn. (4%), dąb szypułkowy *Quercus robur* L. i bezszypułkowy *Quercus petraea* Liebl. (0,4%) [27].

Największy odsetek, wśród typów siedliskowych lasu występujących na terenie leśnictwa, stanowi bór mieszany świeży (84,5%), las mieszany świeży (11,8%), bór świeży (2,3%) oraz ols (0,9%) i las mieszany wilgotny (0,4%).

Dominującymi typami gleb są gleby rdzawe 97% i brunatne 2%, a w ich uziarnieniu przeważa piasek luźny 81% [1]. Ponad 54% powierzchni lasów rośnie na gruntach porolnych [27].

Struktura wiekowa drzewostanów Leśnictwa Kowalewo jest zróżnicowana. Najwięcej jest drzewostanów III (41%), II (22%), I (18%) oraz VI i starszych klas wieku (9%) o zwarciu umiarkowanym (48%), pełnym (28%) lub przerywanym (13%). Zadrzewienie 0,9 określono dla 30% drzewostanów leśnictwa, 1,0 dla 26%, 0,8 dla 17%, 0,7 dla 13%, 1,1 dla 9%, 0,6 dla 3% i 1,2 dla 2%.

Czeremchę amerykańską w 2004 roku zewidencjonowano na powierzchni ponad 884 ha, czyli w ponad 2/3 wydzieleń leśnych [27]. Przyjąć należy, że na tym terenie gatunek ten jest bardzo powszechny.

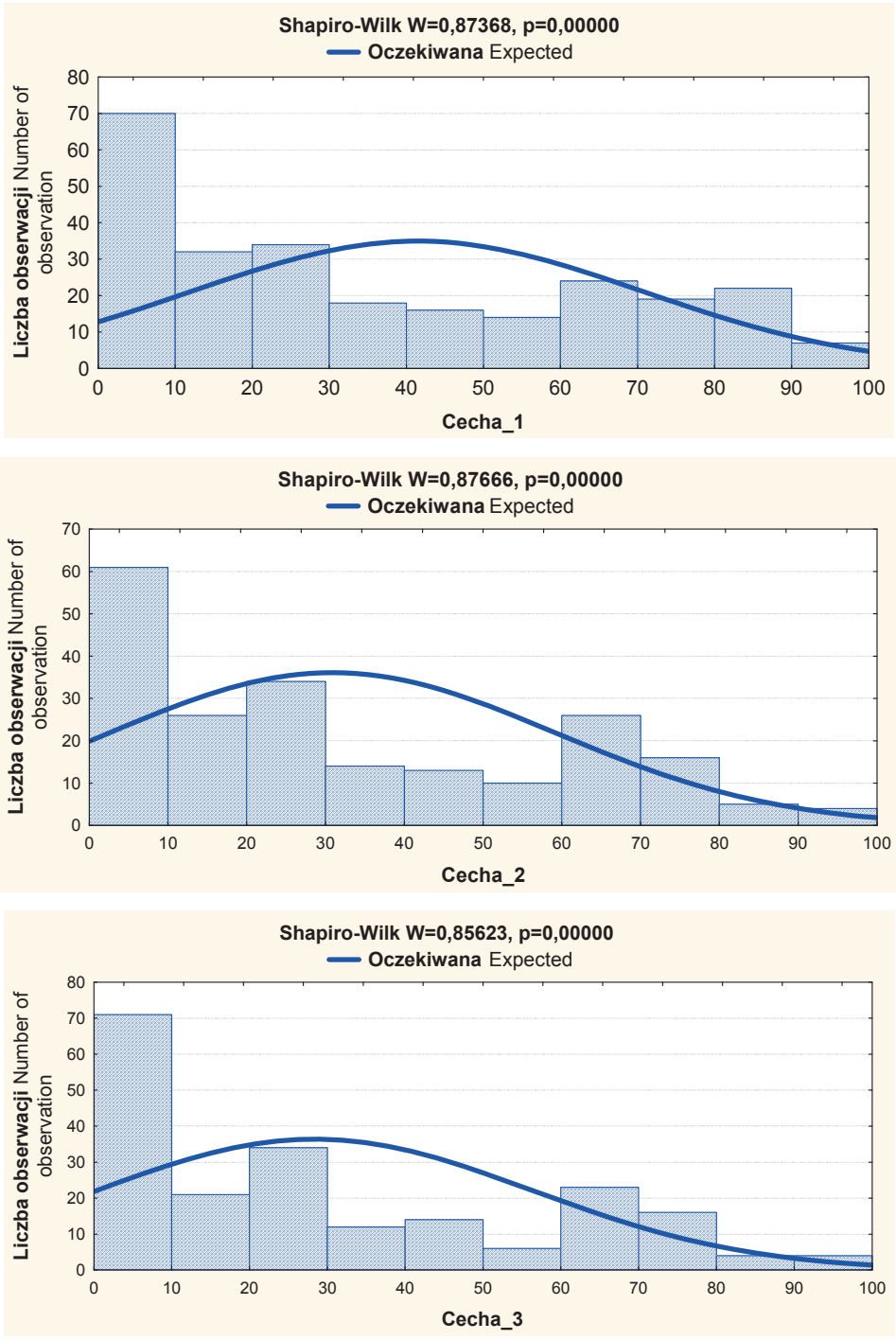
4. Wyniki i dyskusja

Rozkład stopnia pokrycia pododdziału podszytem wg opisu taksacyjnego z 2004 roku (Cecha_1) i wg badań własnych z roku 2009 (Cecha_2) oraz stopnień pokrycia pododdziałów czeremchą amerykańską, także wg badań własnych z 2009 roku (Cecha_3) zamieszczono na rys. 2. Rozkłady tych trzech cech nie są zgodne z rozkładem normalnym ($p<0{,}00001$). Wskazują na to istotne statystycznie wartości statystyki *W* dla testu Shapiro-Wilka. Przyczyn widocznych różnic pomiędzy dwoma pierwszymi cechami upatrywać należy w subiektywizmie oceny osób przeprowadzających badania, naturalnej 5-letniej sukcesji gatunków podszytowych, a przede wszystkim w prowadzonych zabiegach gospodarczych, np. założenie uprawy leśnej zazwyczaj wymaga całkowitego usunięcia podszytu (rys. 4).

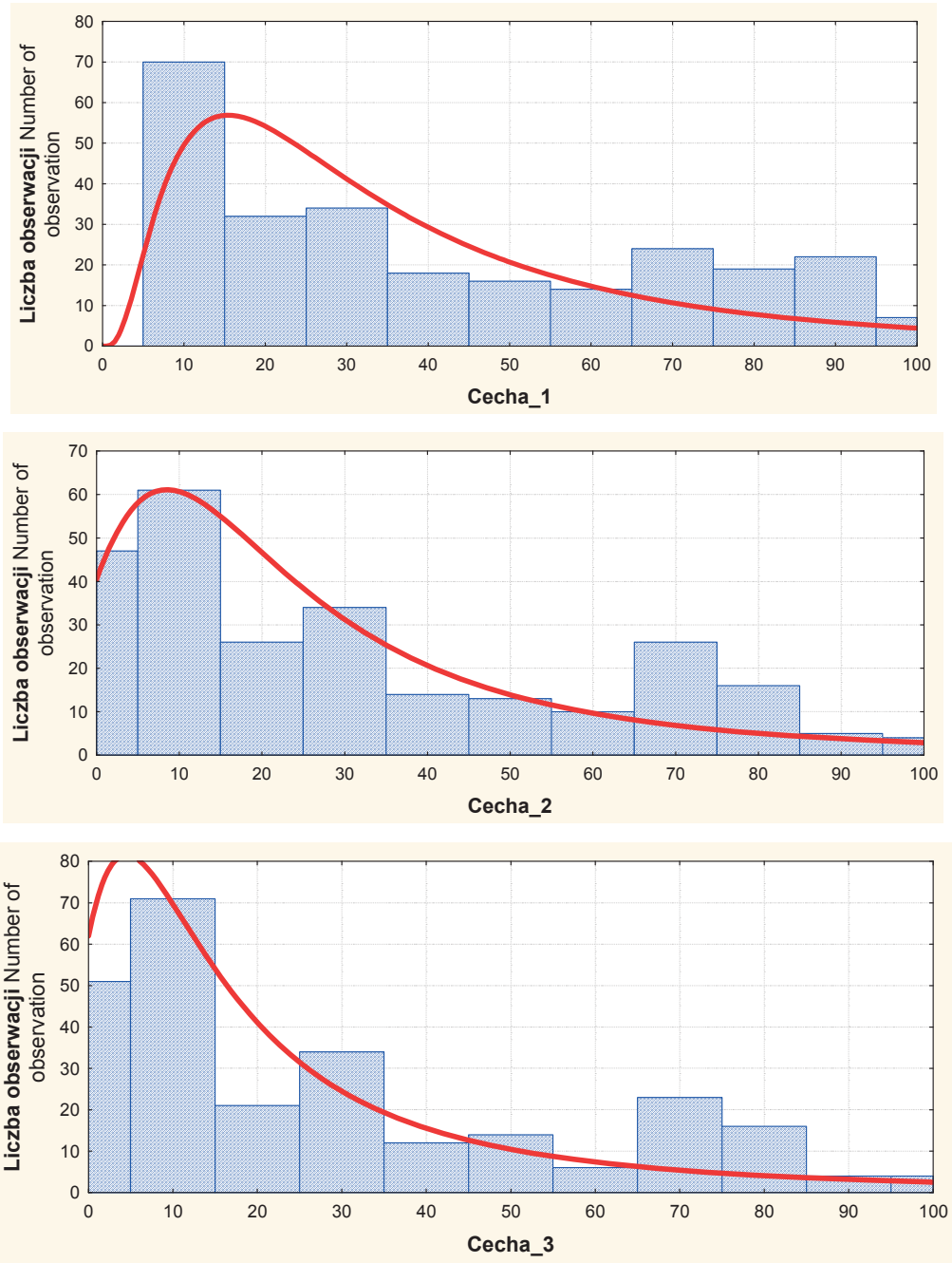
Formalnie w sposób optymalny rozkłady tych cech można opisać następująco: Cecha_1 – rozkład logarytmiczno-normalny, Cecha_2 i Cecha_3 – rozkład Gumbela I typu (rys. 3). Należy dodać, iż są to rozkłady „dość zbliżone" do rozkładu normalnego.

Zatem do oceny skorelowania ww. cech użyto współczynnika korelacji rang Spearmana. Uzyskane wartości wskazują na najsilniejszą korelację pomiędzy stopniem pokrycia pododdziałów podszytem w 2009r. a występowaniem czeremchy amerykańskiej w wydzieleniach leśnych w tymże roku (tab. 1, rys. 5, 8). Na podstawie wartości współczynnika korelacji nieco słabszy związek, ale również wysoce istotny statystycznie, łączy pokrycie pododdziału podszytem w 2004r. z pokryciem pododdziału podszytem w 2009r. (tab. 1, rys. 6, 8) oraz pokrycie pododdziału podszytem w 2004r. z występowaniem czeremchy amerykańskiej w wydzieleniach leśnych w roku 2009 (tab. 1, rys. 7, 8).

Wyniki analizy skupień dla tych trzech cech zaprezentowane zostały na dendrogramie – dla metody Warda (rys. 8). Wynika z niego, że Cecha_2 i Cecha_3 są bardzo zbliżone i tworzą jedno skupienie. Taki sam rezultat uzyskuje się dla innych metod hierarchicznych analizy skupień.

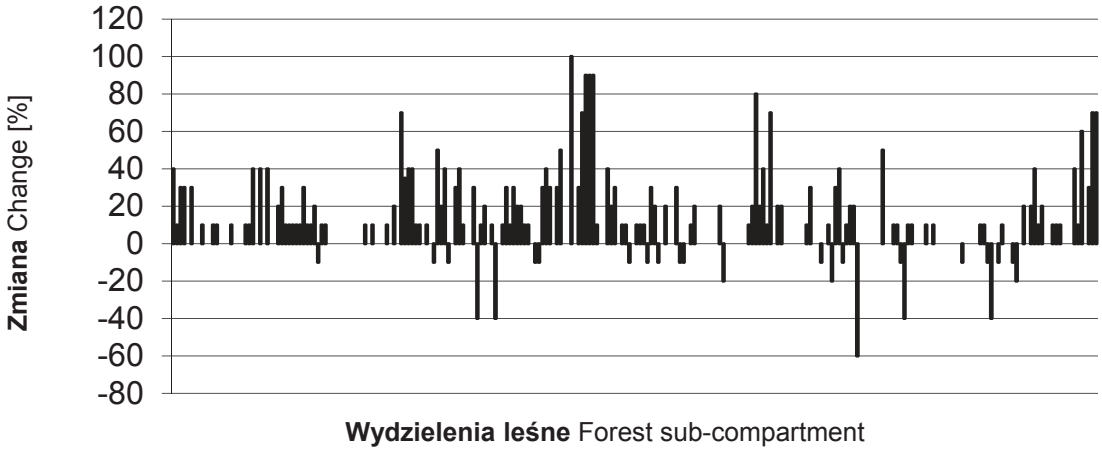


Rys. 2. Rozkłady wartości badanych cech: pokrycie podszytem w 2004 r. (Cecha_1), pokrycie podszytem w 2009 r. (Cecha_2), pokrycie czeremchą amerykańską *Prunus serotina* Ehrh. w 2009 r. (Cecha_3) w pododdziałach
Fig. 2. Distribution of values of studied traits: coverage of undergrowth in 2004 (Cecha_1), coverage of undergrowth in 2009 (Cecha_2), coverage of the black cherry (*Prunus serotina* Ehrh.) in 2009 (Cecha_3) at sub-compartment



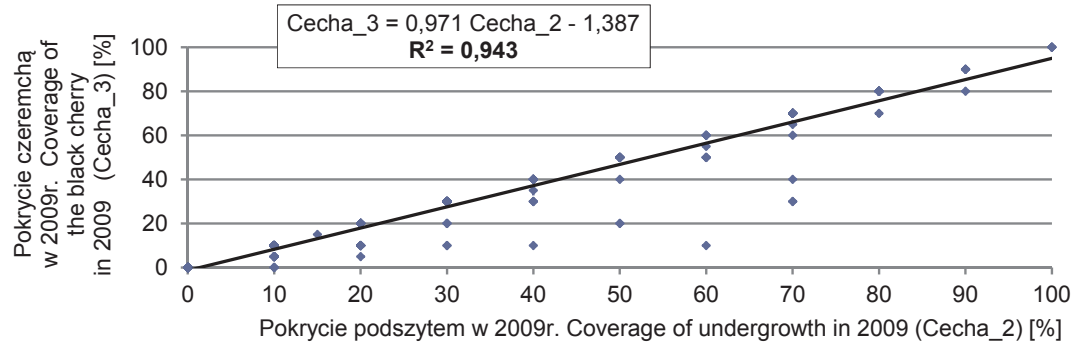
Rys. 3. Optymalne rozkłady wartości badanych cech: Cecha_1 – Logarytmiczno-normalny, Cecha_2, Cecha_3 – Gumbela I typu
Fig. 3. Optimal distribution of values of studied traits: Cecha_1 – Log-normal, Cecha_2, Cecha_3 – Gumbel type I

Tak więc zarówno wartości współczynników korelacji (tab. 1), jak i wyniki analizy skupień (rys. 8), potwierdzają największą zgodność wartości Cecha_2 i Cecha_3.

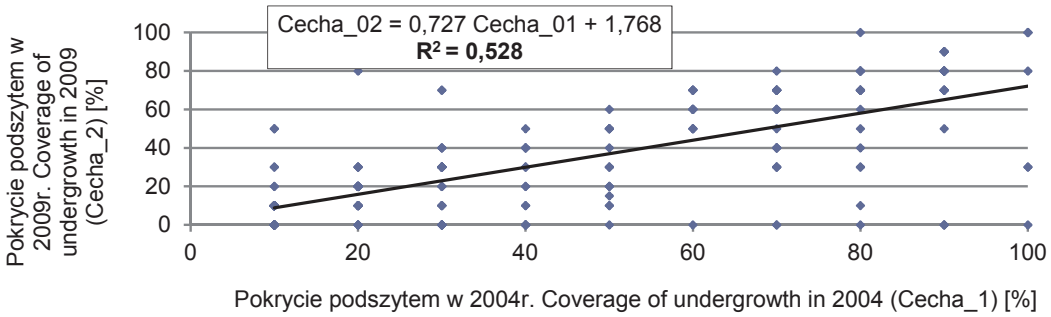


Rys. 4. Procentowe różnice w pokryciu pododdziałów podszytem pomiędzy rokiem 2004 a 2009
Fig. 4. Proportional differences in the coverage of sub-compartment of undergrowth between 2004 and 2009

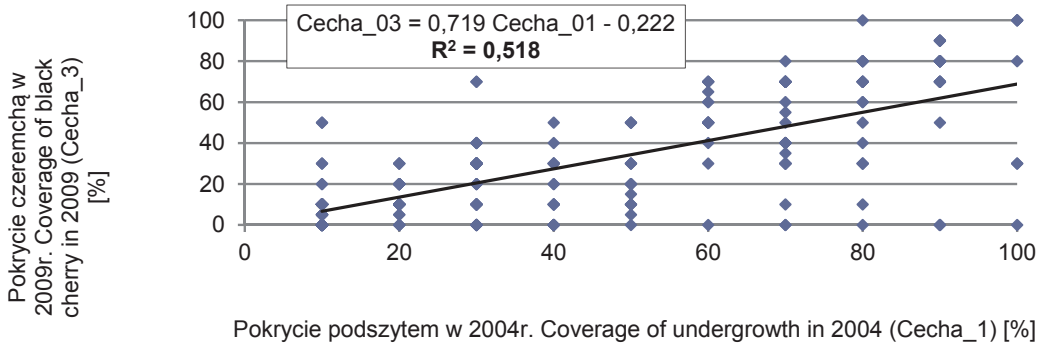
Badania porównawcze występowania podszytu w pododdziałach leśnych w 2004 i 2009 roku wykazały różnice w stopniu pokrycia tą warstwą roślinności, ale wyniki w dużym stopniu są skorelowane ze sobą. Istnieje silny związek korelacyjny pomiędzy pokryciem podszytem a występowaniem w nim czeremchy amerykańskiej. Na tej podstawie należy stwierdzić, iż opis taksacyjny drzewostanów można z powodzeniem wykorzystywać do charakterystyki występowania w podszycie czeremchy amerykańskiej.



Rys. 5. Związek pomiędzy pokryciem podszytem a czeremchą amerykańską *Prunus serotina* Ehrh. wg badań własnych z 2009 r.
Fig. 5. Relationship of coverage of undergrowth and the black cherry (*Prunus serotina* Ehrh.) and according to own research in 2009



Rys. 6. Związek pomiędzy pokryciem podszytem w 2004 r. i 2009 r.
Fig. 6. Relationship of coverage of undergrowth in 2004 and 2009



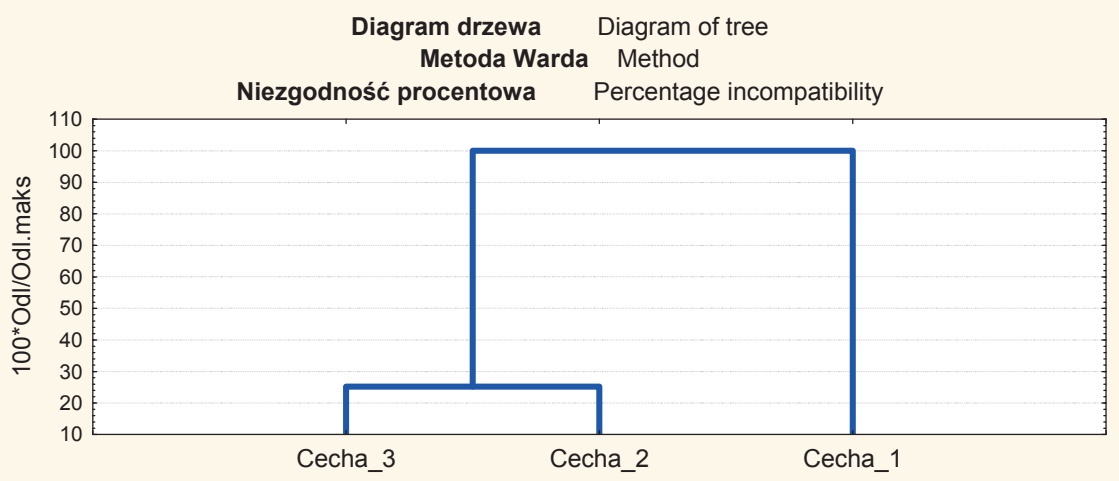
Rys. 7. Związek pomiędzy pokryciem podszytem w 2004 r. a czeremchą amerykańską *Prunus serotina* Ehrh. wg badań własnych z 2009 r.
Fig. 7. Relationship of coverage of undergrowth in 2004 and the black cherry (*Prunus serotina* Ehrh.) and according to own research from 2009

Wskazaną metodą posługiwać się można nie tylko w badaniach występowania, ale również przy tworzeniu modeli drzewostanów podatnych i odpornych na wkroczenie czeremchy amerykańskiej, a tym samym określanie kierunków jej dalszej ekspansji. Pozwoli to w przyszłości na wybranie metod i sposobów ograniczania rozprzestrzeniania i walki z tym obcym gatunkiem.

Dokładność prowadzonych analiz zwiększyć można wykorzystując w nich najświeższe informacje dotyczące podszytu (bardzo wysoką korelację otrzymano dla stopnia pokrycia pododdziału podszytem i występowania tamże czeremchy amerykańskiej w 2009 r.).

Podkreślić jednakże należy, że opisana metoda badań będzie miała zastosowanie w lasach, w których czeremcha amerykańska znajduje sprzyjające warunki do wzrostu i rozwoju. Tylko w takich miejscach

dominuje ona w podszycie i w pewnym przybliżeniu, jak dowodzą wyniki przeprowadzonych badań, informację z opisu taksacyjnego dotyczącą tej warstwy lasu można identyfikować z czeremchą amerykańską.



Rys. 8. Dendrogram badanych cech. Cecha_1: pokrycie pododdziału podszytem w 2004 r.; Cecha_2: pokrycie pododdziału podszytem w 2009 r.; Cecha_3: pokrycie pododdziału czeremchą amerykańską (*Prunus serotina* Ehrh.) w 2009 r.

Fig. 8. Dendrogram of the studied characteristics. Cecha_1: coverage of undergrowth at sub-compartment in 2004: Cecha_2: coverage of undergrowth in 2009 at sub-compartment; Cecha_3: coverage of the black cherry (*Prunus serotina* Ehrh.) in 2009 at sub-compartment

W celu uzyskiwania lepszych rezultatów badań nad składem gatunkowym i zmiennością podszytu wskazuje się na konieczność zmian w metodyce prowadzenia jego opisu, na etapie prac taksacyjnych. Polegać miałyby one na podawaniu składu gatunkowego podszytu niezależnie od stopnia pokrycia tą warstwą wydzielenia leśnego oraz określaniu udziału procentowego dla każdego gatunku podszytowego.

Cennym, z punktu widzenia badań środowiskowych, byłoby opisywanie w podobny sposób również gatunków pozostałych pięter leśnej roślinności.

5. Wnioski

Założona hipoteza o tym, że informacje dotyczące podszytu zawarte w opisach taksacyjnych planów urządzenia lasu polskich gospodarstw leśnych mogą być wykorzystywane w badaniach występowania

czeremchy amerykańskiej *Prunus serotina* Ehrh., została potwierdzona w warunkach środowiskowych sprzyjających obecności tego gatunku.

W związku z powyższym nie ma przeszkód, aby przy tworzeniu np. modeli drzewostanu podatnego na ekspansję czeremchy amerykańskiej, pracochłonne i kosztowne badania inwentaryzacyjne zastąpić analizami prowadzonymi na podstawie elektronicznych baz danych opisów taksacyjnych drzewostanów.

Dokładność wyników badań prowadzonych z wykorzystaniem opisu taksacyjnego drzewostanu zależy oczywiście od aktualności baz danych. Ustalono, iż w tego typu analizach 5-letnia dylatacja czasowa powoduje nieznaczny spadek korelacji uzyskanych wyników.

Literatura

1. **Biały K., Brożek S., Chojnicki J., Czępińska-Kamińska D., Januszek K., Kowalkowski A., Krzyżanowski A., Okołowicz M., Sienkiewicz A., Skiba S., Wójcik J., Zielony R.:** *Klasyfikacja gleb leśnych Polski*. Wyd. 3. CILP Warszawa 2000.
2. **Chappelka A., Skelly J., Somers G., Renfro J., Hildebrand E.:** *Mature black cherry used as a bioindicator of ozone injury*. Water, Air and Soil Pollution, Volume 116, No. 1–2: 261–266 (1999).
3. **Chmura D.:** *Penetration and naturalisation of invasive alien plant species (neophytes) in woodlands of the Silesian Upland (Southern Poland)*. Nature Conservation, 60: 3–11 (2004).
4. **Dajdok Z., Krzysztofiak A., Krzysztofiak L., Romański M., Śliwiński M.:** *Rośliny inwazyjne w Wigierskim Parku Narodowym.* Stowarzyszenie „Człowiek i Przyroda", Krzywe, 2007.
5. **Danielewicz W.:** *Rozsiedlenie czeremchy amerykańskiej (Prunus serotina Ehrh.) na terenie Nadleśnictwa Doświadczalnego Zielonka,* PTPN, Pr. Kom. Nauk Roln. i Leś., t. LXXVIII: 35–42 (1994).
6. **Deckers B., Verheyen K., Hermy M., Muys B.:** *Effects of landscape structure on the invasive spread of black cherry Prunus serotina in an agricultural landscape in Flanders*, Belgium. Ecography 28: 99–109 (2005).
7. **Drogoszewski B.:** *Stosowanie herbicydów z grupy 2,3,5-T do niszczenia czeremchy amerykańskiej (Prunus serotina Ehrh.). Cz. I. Dawki Tormony 80 i Lignopuru Forte do niszczenia drzewek i krzewów.* PTPN, Pr. Kom. Nauk Roln. i Leśn., T. 62: 29–36 (1986).

8. **Drogoszewski B.:** *Stosowanie herbicydów z grupy 2,3,5-T do niszczenia czeremchy amerykańskiej (Prunus serotina Ehrh.). Cz. II. Dobór odpowiednich dawek Tormony 80 i Lignopuru Forte do niszczenia drzewek.* PTPN, Pr. Kom. Nauk Roln. i Leśn., T. 64: 33–38 (1987).
9. **Drogoszewski B.:** *Stosowanie herbicydów z grupy 2,3,5-T do niszczenia czeremchy amerykańskiej (Prunus serotina Ehrh.). Cz. III. Dobór odpowiednich dawek Tormony 80 i Lignopuru Forte do niszczenia krzewów*. PTPN, Pr. Kom. Nauk Roln. i Leśn., T. 66: 9–16 (1986).
10. **Fałtynowicz W.:** *Zmiany we florze roślin naczyniowych w borze suchym wywołane wprowadzaniem podszytu*. Sylwan: 11–18 (1983).
11. **Grajewski S., Jankowski K., Licznierski M.:** *Czeremcha amerykańska Prunus serotina Ehrh. w polskich lasach na przykładzie drzewostanów Nadleśnictwa Doświadczalnego Zielonka oraz Nadleśnictwa Szubin.* Zarzą. Ochr. Przyr. w Lasach. Wyd. WSZŚ w Tucholi, t. IV: 39–55, 2010.
12. **Grigoryevskaya H., Starodubtseva E. A, Hlyzova N.Y., Agafonov V. A.:** *Adventives flora of the Voronezh region: historical, biogeographic, ecological aspects.* VGU publishing house, Voronezh 2004.
13. **Gubareva I. Y.:** *Floristic findings in the Vistula Spit (Kaliningrad region).* Botanical Journal 80 (8): 113–116 (1995).
14. **Gudžinskas Z.:** *Conspectus of alien plant species of Lithuania.* 16. Rosaceae. Botanica Lithuanica, 6 (4): 345–364 (2000).
15. **Halarewicz A., Jackowski J.:** *Leaf damage of the black cherry, Prunus serotina Ehrh., by the leaf beetle, Gonioctena quinquepunctata Fabr.: an accidental foraging on a neophytic host, or an established trophic link?* Pol. J. Ecol. 59, 3: 589–597 (2011).
16. **Halarewicz A.:** *Odnawianie się czeremchy amerykańskiej (Prunus serotina Ehrh.) na siedliskach borowych.* Sylwan, 155 (8): 530–534 (2011).
17. **Halarewicz A.:** *Przyczyny i skutki inwazji czeremchy amerykańskiej Prunus serotina w ekosystemach leśnych*. Leśne Prace Badawcze, 72 (3): 267–272 (2011).
18. **Halarewicz A.:** *Tissue localization of the condensed tannins in the leaves of the black cherry, Prunus serotina Ehrh.* EJPAU, 14(4), #01, 2011.
19. **Hereźniak J.:** *Amerykańskie drzewa i krzewy na nizinach polskich*. W: Ławrynowicz M., Warcholińska A. U.: Rośliny pochodzenia amerykańskiego zadomowione w Polsce. Łódzkie Towarzystwo Naukowe. Szlakami Nauki 19: 97–150 (1992).
20. **Ignatov M. S., Makarov V. V., Chichewa A. V.:** *Synopsis of flora adventive plants of the Moscow region. In: Floristic studies in the Moscow region.*. Nauka, Moscow: 5–105 (1990).

21. *Instrukcja urządzania lasu. Część 1. Instrukcja sporządzania planu urządzenia lasu dla nadleśnictwa.* Załącznik do Zarządzenia nr 43 Dyrektora Generalnego Lasów Państwowych z 18 kwietnia 2003r. CILP Warszawa, 2003.
22. **Kluczyński B.:** *Dziś w naszej kolekcji. Część 1. Czeremchy – pospolita i późna.* Biuletyn RDLP w Toruniu, nr 5(35), Toruń 2005.
23. **Kocjan H.:** *Wzrost i rozwój gatunków domieszkowych na uprawie w warunkach boru suchego Puszczy Noteckiej*. Roczniki AR w Poznaniu 1323: 31–41, Poznań 1981.
24. **Marquis D. A.:** *Prunus serotina Ehrh. black cherry.* In: Burns R. M., Honkala B. H. (eds.): Silvics of North America, vol. 2, Hardwoods. Agricultural Handbook 654. Tech Cords. US Dept. of Agriculture, Forest Service, Washington: 594–604 (1990).
25. **Nowakowska K. , Halarewicz A.:** *Coleoptera found on neophyte Prunus serotina (Ehrh.) within forest community and open habitat.* EJPAU 9(1), #05, 2006.
26. **Olsthoorn A., van Hees A.:** *40 years of black cherry (Prunus serotina) control in the Netherlands: lessons for management of invasive tree species in biological invasions in Germany – A Challenge to Act? Contributions and results of a conference in Berlin, October 4th–7th, 2000.* Starfinger U. and Kowarik I. (eds.), Federal Nature Conservation Agency: Bonn: 43–44, 2001.
27. *Plan urządzenia gospodarstwa leśnego Nadleśnictwa Szubin na okres od 1.01.2004r. do 31.12.2013r.* Maszynopis, Nadleśnictwo Szubin, 2004.
28. **Rutkowski P., Maciejewska-Rutkowska I., Łabędzka M.:** *Właściwy dobór składu gatunkowego drzewostanów jako jeden ze sposobów walki z czeremchą amerykańską (Prunus serotina Ehrh.) na przykładzie Nadleśnictwa Doświadczalnego Zielonka.* Acta Scien. Polon. 1 (2): 59–73, 2002.
29. **Schepker H.:** *Perception, spread and evaluation of neophytes. Analysis of the problematic non-native plants in Lower Saxony.* Ibidem, Stuttgart, 1998.
30. **Spaeth I., Balder H., Kilz E.:** *Problem with the black cherry in the Berlin forests.* Allgemeine Forst- und Jagdzeitung, 11: 234–236 (1994).
31. **Starfinger U.:** *Introduction and naturalization of Prunus serotina in Central Europe.* In: Starfinger, U., Edwards, K., Kowarik, I., Williamson, M. (eds.): Plant Invasions: Ecological mechanisms and human responses. Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands: 161–171 (1997).

32. **Starfinger U.:** *NOBANIS – Invasive Alien Species Fact Sheet – Prunus serotina – From: Online Database of the North European and Baltic Network on Invasive Alien Species – NOBANIS* www.nobanis.org. Date of access 12/06/2010, 2010.
33. **Stypiński P.:** *Odnawianie się czeremchy amerykańskiej (Padus serotina (Ehrh) Borh) w lasach na Pojezierzu Mazurskim*. Sylwan 10: 47–57, 1977.
34. **Tokarska-Guzik B.:** *The expansion of some alien plant species (neophytes) in Poland.* In: Child L.E., Brock J.H., Brundu G., Prach K., Pysek P., Wade P. M., Wiliamson M. (eds.): Plant invasions: Ecological treats and management solutions. Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands: 147–167 (2003).
35. **Tomanek J.:** *Botanika leśna*. PWRiL Warszawa, 1997.
36. **Verheyen K., Vanhellemont M., Stock T., Hermy M.:** *Predicting patterns of invasion by black cherry (Prunus serotina Ehrh.) in Flanders (Belgium) and its impact on the forest under storey community.* Diversity & Distributions, Vol. 13, Number 5: 487–497 (2007).
37. **Wein K.:** *Die Erste Einführung nordamerikanischer Gehölze in Europa.* Mitteilungen der Deutschen Dendrologischen Gesellschaft 42: 137–163 (1930).
38. **Zając A., Zając M.:** *Atlas rozmieszczenia roślin naczyniowych w Polsce*. Pracownia Chorologii Komputerowej Instytutu Botaniki Uniwersytetu Jagiellońskiego, 715, Kraków 2001.

Use of Tree Stand Description to Assess the Prevalence of American Black Cherry *Prunus serotina* Ehrh.

Abstract

American black cherry *Prunus serotina* Ehrh., as in most of Europe, is an invasive species in Poland. Generative and vegetative dynamic propagation makes restoration of native tree species difficult and sometimes even impossible. In dominated communities it can effectively displace the herbaceous species. Hence, there are attempts to combat it, both for economic and protective reasons.

The planned project aims ("The prevalence of American black cherry *Prunus serotina* Ehrh. in the Polish forests – the factors favoring and inhibiting the spread of the species, the models of tree stands susceptible and resistant to its expansion") at identification of characteristics residing in habitat conditions and species stands composition and their storey's structure conducive or inhibiting the expansion of P. serotina in Polish forests. The proposed studies will use

first of all the information contained in the management plans of state forest holdings, and especially in the protection plans of Nature 2000 areas. On the basis of the full database, available with the consent of the General Directorate of State Forests, a statement regarding the occurrence is black cherry in the forest compartment and subcompartment will be developed. Next, the research methodology assumes the use of the characteristics of black cherry occurrence in a different forest plant storeys; stands and site factors identification that conducive and delay the spread of black cherry in the stands; develop models of tree stands susceptible and resistant to black cherry invasion; the necessary field research will be conducted according to the Polish physiographic division – two forest divisions from every natural-forest region – and they will concern: verification of the plant descriptions degree suitability of the degree of plant descriptions for determining the black cherry quality characteristics in the undergrowth; determination of the environmental occurrence conditions of P. serotina and P. padus L. in the case of their absence of a distinction in the stand descriptions. Realization of this project will allow to acquire new knowledge on the exact range of black cherry in Poland, the isolation of specific habitat and tree stand characteristics conducive or inhibiting its development, and thus facilitate the modeling of the stands potentially vulnerable and resistant to expansion. It is assumed that the project will provide detailed and comprehensive data on the black cherry occurrence on Polish territory, along with the diagnosis of the type of factors that contributed to its invasion. This knowledge will allow for remedial action to restrict and eliminate that species from forest ecosystems, which should be particularly important in developing conservation plans and especially in protection plans in the Nature 2000 areas in which conservation of natural habitats in good condition is our European responsibility. Simultaneously the project will gather rich research material, which may be the basis for future monographic study on this species.

This study tested the hypothesis about the possibility of using information on the underbrush, contained in the stand descriptions forest management plans of Polish forest holdings, in studies of American black cherry. Verification was made by comparing the records in the database of tree stand description of 2004 with the results of the inventory of underbrush and black cherry in 256 forest sub-compartments Kowalewo Forest District – Szubin State Forest Division carried out in 2009. Established research hypothesis was confirmed in the environmental conditions conducive to the presence of this species. Therefore, in developing such models stand vulnerable to the expansion of black cherry, laborious and expensive tests can be replaced with an inventory analysis conducted on the basis of electronic databases of stands description.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1302–1317

Ocena stężenia całkowitej rtęci gazowej (TGM) na terenie stacji tła regionalnego Granica-KPN (województwo mazowieckie, Polska) w latach 2010–2011

Grzegorz Majewski
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Warszawa

Piotr Oskar Czechowski
Akademia Morska, Gdynia

Artur Badyda
Politechnika Warszawska

Małgorzata Kleniewska, Andrzej Brandyk
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Warszawa

1. Wstęp

Związki rtęci znajdujące się w powietrzu atmosferycznym stanowią jedną z najistotniejszych przyczyn wielu chorób układu nerwowego zarówno u dzieci jak i u osób dorosłych. Do organizmu przenikają wraz z wdychanym powietrzem, wchłaniają się również przez skórę. Występowanie przez dłuższy okres nawet niskich stężeń związków rtęci w powietrzu atmosferycznym jest powodem niemożliwych do odwrócenia zmian patologicznych komórek nerwowych kory mózgowej, a szczególności ma to wpływ na ośrodek wzroku. W powietrzu atmosferycznym rtęć występuje w trzech formach: TGM (Total Gaseous Mercury – całkowita rtęć gazowa Hg^0), RGM (Reactive Gaseous Mercury – reaktywna dwuwartościowa rtęć gazowa Hg^{2+}) i TPM (Total Particulate Mercury – rtęć zaadsorbowana na cząstkach pyłu) [9, 10]. Naturalne wartości rtęci

w środowisku atmosferycznym mieszczą się w przedziale 1–4 $ng \cdot m^{-3}$, w rejonach południowo-oceanicznych wartości stężeń są niższe (około 1 $ng \cdot m^{-3}$), zaś w rejonie północno-oceanicznym stężenia rtęci gazowej przyjmują wyższe wartości około 2 $ng \cdot m^{-3}$. Znacznie wyższe wartości związków tego pierwiastka rejestrowane są w pobliżu zakładów przemysłowych, elektrowni oraz fabryk. Wartości stężeń w tych miejscach niejednokrotnie przekraczają 1000 $ng \cdot m^{-3}$. W Europie stężenie całkowitej rtęci gazowej (TGM) mieści się w przedziale od 1,6 do 2,4 $ng \cdot m^{-3}$ [8], według innych źródeł wartości te mogą być wyższe i dochodzić nawet do 6,20 $ng \cdot m^{-3}$ [5], a na terenach zanieczyszczonych nawet do 33,9 $ng \cdot m^{-3}$ [6, 10].

Ze względu na znaczną toksyczność, niezwykłą mobilność i zdolność do biokumulacji rtęci istotny jest stały monitoring wartości stężeń tego pierwiastka w środowisku atmosferycznym. Od dłuższego czasu prowadzane są pomiary stężenia rtęci w różnych częściach świata. W Polsce wykonuje się je sporadycznie. Dopiero od 1 stycznia 2010 roku rozpoczęto pierwsze automatyczne pomiary całkowitej rtęci gazowej (TGM) w powietrzu na terenie województwa mazowieckiego, w miejscowości Granica.

W pracy, ciąg pomiarów stężenia rtęci na stacji w Granicy z lat 2010–2011 posłużył do estymacji modelu identyfikującego wpływ wybranych wyników pomiarów, zarówno imisyjnych jak i meteorologicznych na stężenia całkowitej rtęci gazowej (TGM) w powietrzu atmosferycznym. W związku z ograniczoną do dwóch lat liczbą pomiarów, podjęto także wstępną próbę oceny czynników sezonowych.

2. Materiał i metody

Pracę oparto na wynikach pomiarów prowadzonych na stacji monitoringu jakości powietrza atmosferycznego Granica-KPN (λ_E 20°27'20" φ_N 52°17'09.088", wys. n.p.m. 72,0 m), zlokalizowanej w miejscowości Granica (województwo mazowieckie). Stacja znajduje się w południowo-zachodniej części Kampinoskiego Parku Narodowego. Na stacji wykonywane są pomiary następujących zanieczyszczeń powietrza: dwutlenku siarki (SO_2), dwutlenku azotu (NO_2), ozonu (O_3) i pyłu zawieszonego PM_{10}. W styczniu 2010 roku rozpoczęto na stacji za pomocą analizatora Tekran (model 2537A) pomiary stężenia całkowitej rtęci gazowej (TGM).

W analizie uwzględniono oprócz mierzonych na stacji stężeń zanieczyszczeń powietrza również elementy meteorologiczne (temperatura powietrza „T"; natężenie promieniowania słonecznego „Prom"; wilgotność względna powietrza „f", prędkość wiatru „v"; ciśnienie atmosferyczne „C"). W analizie uwzględniono także klasyfikację typów cyrkulacji Lityńskiego (Lit.) z podziałem na 27 typów.

Dane pomiarowe (średnie dobowe) z lat 2010–2011 posłużyły do estymacji modelu identyfikującego wpływ wybranych wyników pomiarów, zarówno imisyjnych jak i meteorologicznych na stężenia całkowitej rtęci gazowej w powietrzu atmosferycznym. Przed budową modelu dane poddano diagnostyce, tak by wyeliminować tzw. błędy grube oraz potencjalne pozostałe nieprawidłowości, takie jak np. błędy w przesyle informacji. Wykonano szczegółową analizę synergii czynników w dziedzinie częstotliwości. Ograniczeniem wszystkich analiz była niewielka długość ciągu wyników pomiarowych (dwa lata), która determinuje dobór metodologii ilościowej do badania. Do analiz zastosowano analizę składowych głównych (Principal Component Analysis, PCA), oraz ścieżkę modelową GRM (Generalised Regression Models). Do analizy wykorzystano program statystyczny STATICTICA.

2.1. Analiza składowych głównych

Idea analizy składowych głównych polega na ortogonalnej transformacji układu badanych zmiennych w zbiór nowych nieobserwowanych zmiennych, które są liniowymi kombinacjami zmiennych obserwowanych, co można zapisać w postaci układu równań:

$$Y_l = w_{1l}X_1 + w_{2l}X_2 + w_{3l}X_3 + w_{pl}X_p = \sum_{j=1}^{p} w_{jl}X_j \text{ , } l=1, \ldots, j$$

gdzie:

Y_l – kolejne składowe główne, będące nieobserwowalnymi czynnikami powstałymi poprzez złożenia liniowe rzeczywistych zmiennych,

w_{jl} – wartości ładunków składowych pomiędzy j-tą zmienną rzeczywistą a l-tą składową główną,

X_1–X_p – rzeczywiste pomiary,

Celem analizy składowych głównych jest dekompozycja zmienności wyznaczonej dla wielowymiarowego zbioru obserwacji zmiennych losowych na nowy zbiór składowych w taki sposób, że pierwsza składowa główna wyjaśnia możliwie największą część pozostałej zmienności. Nowe, przetworzone zmienne Y_l noszą nazwę składowych głównych, współczynniki w_{jl} w równaniu powyżej nazywane są ładunkami składowymi. Zmienne składowe są złożeniem zmiennych rzeczywistych i zawierają pewną część informacji wnoszonej przez poszczególne zmienne. W tym sensie mają one charakter cech syntetycznych lub metacech. Są one nieskorelowane między sobą (ortogonalne), a ponadto unormowane (suma kwadratów współczynników przy danej składowej jest równa jeden). Ważną własnością dla interpretacji jest możliwość wyrażenia współczynników przy składowych w postaci korelacji pomiędzy zmiennymi rzeczywistymi a składowymi, postaci:

$$r_{jl} = w_{jl}\sqrt{\lambda_l}\ ,$$

gdzie:

r_{jl} – korelacja pomiędzy j-tą zmienną rzeczywistą a l-tą składową główną,

w_{jl} – wartość ładunku składowego pomiędzy j-tą zmienną rzeczywistą a l-tą składową główną,

λ_l – wariancja kolejnej składowej głównej.

Suma wariancji składowych jest równa ogólnej wariancji zmiennych. Poszczególne składowe wiążą, poprzez współczynniki w_{jl}, tożsame z systemem wag, zmienne rzeczywiste. Ujęcie to umożliwia związanie rzeczywistych czynników w syntetyczne cechy, zgodnie z wagą jaką mają metacechy w kształtowaniu całego zjawiska. Poszczególne czynniki mają różny udział w składowych, dzięki czemu możliwa jest szczegółowa analiza wewnętrznej struktury kształtującej zjawisko, począwszy od złożeń najsilniej kształtujących zjawisko, aż po złożenia mające mniejszy znaczenie niż pojedyncza zmienna rzeczywista (te złożenia, dla których wartość własna jest mniejsza od jedności). Podejście to można również rozumieć jako pewnego rodzaju model regresji wielu zmiennych, przy czym znaczenie wag w_{jl} jest inne niż parametrów strukturalnych modelu regresyjnego. Ważnym jest, że nowe zmienne którymi są składowe

główne, mogą być stosowane w analizie jako nowy układ pierwotny zmiennych niezależnych, w którym nie występuje zjawisko współliniowości, w dalszym modelowaniu technikami regresyjnymi czy też modelowaniu ekonometrycznym.

3. Wyniki badań

Wyniki pomiarów stężenia całkowitej rtęci gazowej (TGM) na stacji pomiarowej Granica-KPN przedstawiono w tabeli 1. Średnie dobowe stężenie rtęci gazowej zmieniało się w całym okresie pomiarowym od 0,86 ng·m^{-3} do 3,22 ng·m^{-3}. Zaobserwowano sezonową zależność stężenia TGM, w półroczu chłodnym stężenie TGM było wyższe w porównaniu do sezonu letniego. Średnie stężenie TGM w sezonie chłodnym (sezon grzewczy) wyniosło 1,64 ng·m^{-3} (wartość mediany – 1,60 ng·m^{-3}), natomiast w letnim 1,41 ng·m^{-3} (wartość mediany – 1,40 ng·m^{-3}). Średnie stężenie TGM z lat 2010–2011 wyniosło 1,52 ng·m^{-3} (wartość mediany – 1,48 ng·m^{-3}) i jest ono bardzo zbliżone do wartości tłowych uzyskanych w innych europejskich krajach [11]. Na stacjach w innych obszarach Polski rejestrowane są znacznie wyższe wartości stężenia TGM. Na stacjach Hel, Sopot i Gdynia średnie stężenie TGM z lat 1997–2002 wyniosło 2,3 ng·m^{-3} [2]. Znacznie wyższe średnie stężenie TGM uzyskano z pomiarów przeprowadzonych na stacji pomiarowej tła w Katowicach – 3,1 ng·m^{-3} [12], oraz w miastach aglomeracji Górnego Śląska gdzie wyniosło ono od 2,4 ng·m^{-3} na stacji w Tychach (w mieście o najwyższym stopniu ucieplowienia w regionie) do 4,6 ng·m^{-3} na stacji zlokalizowanej w Dąbrowie w strefie przemysłowej [9]. Niskie poziomy stężenia rtęci gazowej na stacji w Granicy zlokalizowanej w południowo-zachodniej części Kampinoskiego Parku Narodowego wskazują, że na obszarze badań nie ma istotnych dużych źródeł emisji tego zanieczyszczenia (np. zakłady przemysłowe, elektrownie). W sezonie grzewczym, w warunkach meteorologicznych niesprzyjających dyspersji zanieczyszczeń, przy wyższej emisji rtęci z procesów spalania, występują wyższe stężenia TGM. Do lokalnych źródeł emisji mogących wpływać na poziom stężenia TGM na stacji można zaliczyć wieś Koszówka (paleniska domowe) położoną ok. 2 km na południowy wschód od stacji oraz budynki administracji KPN (posiadające własną kotłownie). Na stan zanieczyszczenia powietrza w Granicy mają także wpływ emisje z najbliższych dużych miast: Warszawy na wschodzie, Sochaczewa na południowym-zachodzie, Żyrardowa na południu.

Tabela 1. Statystyki opisowe dwuletniej serii pomiarowej stężenia TGM na stacji Granica-KPN (2010–2011)
Table 1. Descriptive statistics of a two-year measurement series of TGM concentration at the Granica-KPN station (2010–2011)

Parametr statystyczny	TGM [ng·m^{-3}]		
	Rok	Półrocze chłodne	Półrocze ciepłe
Średnia arytmetyczna	1,52	1,64	1,41
Minimum	0,86	0,86	0,86
Maksimum	3,22	3,22	2,28
Maksimum 1-h	3,67	3,67	2,30
Mediana	1,48	1,60	1.40
Odchylenie standardowe	0,31	0,37	0,18

3.1. Analiza ilościowa

a) Wstępna analiza danych

Szeregi wyników pomiarowych, w których występowały braki w danych, poddano interpolacji tak, aby możliwe było przeprowadzenie obliczeń modelowych [4]. Rozkłady ciągów braków w danych pozwoliły na interpolacje przy wykorzystaniu metody średniej arytmetycznej uwzględniającej sezonowość miesięczną (tab. 2). Obliczenia zostały wykonane przy wykorzystaniu systemu Statistica oraz Eco Data Miner – dedykowanego inżynierii środowiska systemu analitycznego [3].

Przed przystąpieniem do identyfikacji modelu, niezbędnym jest wykonanie wstępnej analizy współzależności, następnie złożeń czynników tak by w procesie identyfikacji można było precyzyjnie wskazać strukturę przyczynowo-skutkową. Korelacje całkowite wyników pomiarów rtęci z pozostałymi wynikami pomiarów w całym okresie pomiarowym zestawiono w tabeli 3.

Wyniki pomiarów rtęci najsilniej związane są, parami, z pomiarami NO_2 (0,59), PM_{10} (0,53) oraz SO_2 (0,48). Spośród czynników meteorologicznych najsilniejszy związek zaobserwować można z natężeniem promieniowania słonecznego (-0,34) oraz temperaturą powietrza (-0,31). Związki pomiarów rtęci z prędkością wiatru oraz typem cyrkulacji wg. Lityńskiego nie są statystycznie istotne (tab.3). Współzależności te są zmienne w zależności od sezonu w analizowanych latach, co przed-

stawia rysunek 1. Dla stężeń NO_2 współzależność ta zmienia się od +0,09 w sezonie ciepłym 2011 roku do 0,58 w sezonie chłodnym 2010 roku. Silnym wahaniom podlega również korelacja rtęci z O_3 (od -0,01 w sezonie chłodnym 2010 roku do -0,57 w sezonie chłodnym 2011) oraz z temperaturą powietrza (od 0,04 w sezonie chłodnym 2011 do +0,35 w sezonie ciepłym 2011 roku). Tak wysokie amplitudy zmian wskazują na potencjalnie silny wpływ sezonowości w okresach pomiarowych (ciepły i chłodny). Wyniki wskazują na konieczność zwrócenia uwagi na to zjawisko w modelu. Aby potwierdzić ten fakt i móc precyzyjnie zidentyfikować sezonowość niezbędnym jest posiadanie serii pomiarowych, z co najmniej trzech do pięciu cykli, co w przypadku pomiarów rocznych oznacza minimum trzy lata pomiarów. W chwili obecnej, jako że są to pierwsze badania tego rodzaju, długość serii nie przekracza dwudziestu czterech miesięcy. Wydaje się zasadnym rekomendowanie dalszych pomiarów, tak by móc w przyszłości zweryfikować wszystkie tezy postawione w niniejszym opracowaniu, nazwijmy je obrazowo pilotażowym.

Tabela 2. Rozkłady ciągów braków danych
Table 2. Distributions of series of the lack of data

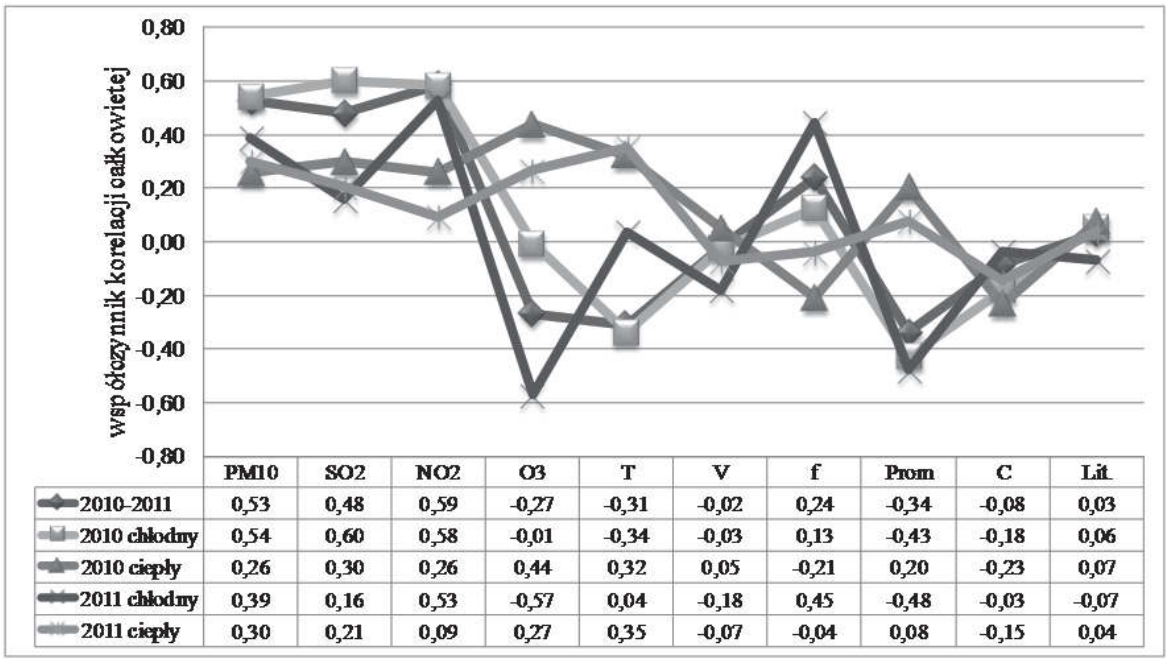
Nb(i)/ni *	TGM	PM_{10}	SO_2	NO_2	O_3	T	V	f	Prom	C	Lit.
1	1	6	3	3	3	2	3	2	2	1	
2	3	3	6	5	5	4	4	4	4	1	
3										1	
4		1	1	1	1						
5	1			1						1	
10	1				1						
14	1										
18					1						
39			1								
Razem braków	36	16	58	22	45	10	11	10	10	11	0
% poprawnych	95,1 %	97,8 %	92,1 %	97,0 %	93,8 %	98,6 %	98,5 %	98,6 %	98,6 %	98,5 %	100,0 %

**długości ciągów braków danych.*

Tabela 3. Korelacje całkowite wyników pomiarów rtęci z pozostałymi wynikami pomiarów w całym okresie pomiarowym, 2010–2011
Table 3. Total correlations of mercury measurement results with the remaining measurement results in the whole measurement period

TGM	PM_{10}	SO_2	NO_2	O_3	T	V	f	Prom	C	Lit.	n
	0,53*	0,48*	0,59*	-0,27*	-0,31*	-0.02	0,24*	-0,34*	-0,08*	0,03	730

**oznaczone współczynniki korelacji są istotne z p < .05000*



	PM10	SO2	NO2	O3	T	V	f	Prom	C	Lit.
2010-2011	0,53	0,48	0,59	-0,27	-0,31	-0,02	0,24	-0,34	-0,08	0,03
2010 chłodny	0,54	0,60	0,58	-0,01	-0,34	-0,03	0,13	-0,43	-0,18	0,06
2010 ciepły	0,26	0,30	0,26	0,44	0,32	0,05	-0,21	0,20	-0,23	0,07
2011 chłodny	0,39	0,16	0,53	-0,57	0,04	-0,18	0,45	-0,48	-0,03	-0,07
2011 ciepły	0,30	0,21	0,09	0,27	0,35	-0,07	-0,04	0,08	-0,15	0,04

Rys. 1. Korelacje całkowite wyników pomiarów rtęci z pozostałymi wynikami pomiarów z podziałem na sezony, 2010–2011
Fig. 1. Total correlations of mercury measurement results with the remaining measurement results broken down by seasons, 2010–2011

b) Analiza składowych głównych – PCA

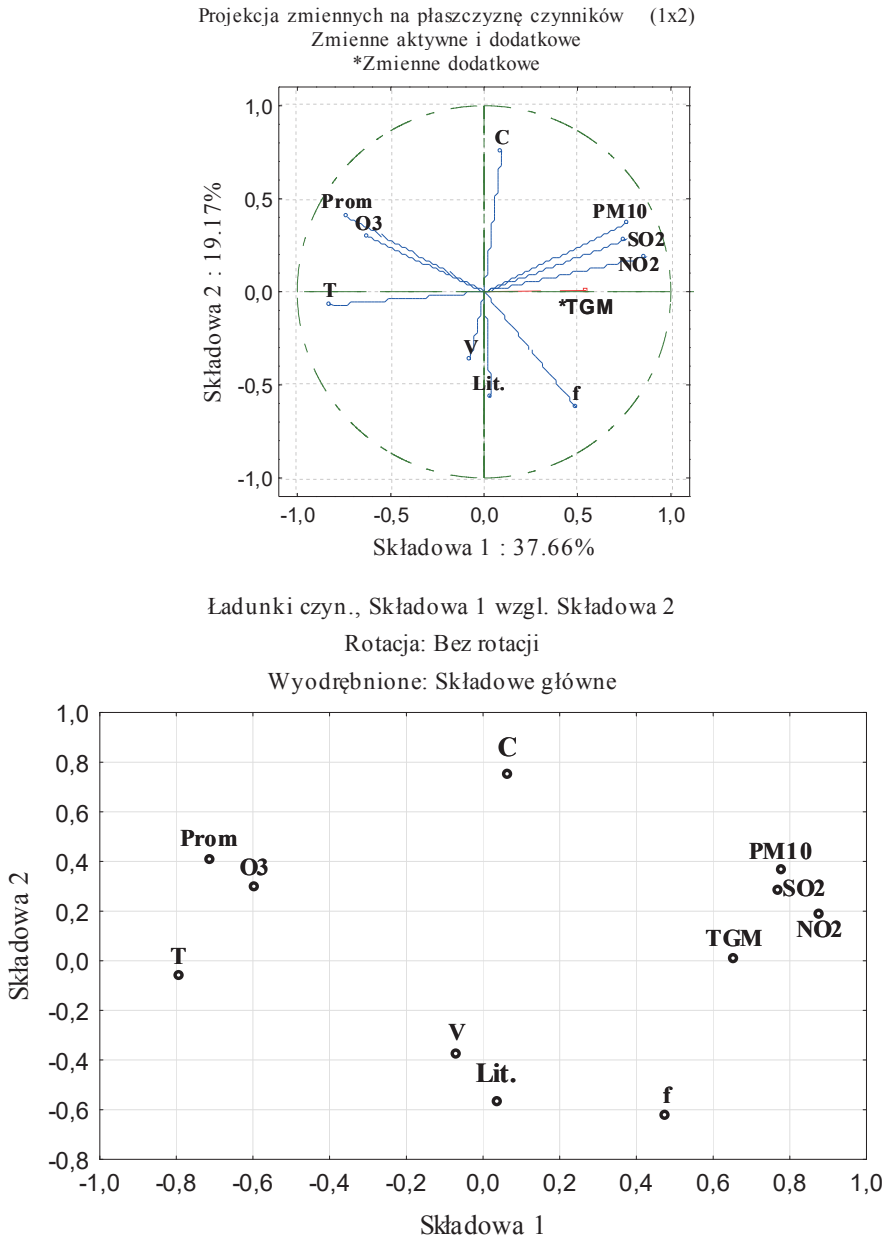
W tabeli 4 zestawiono korelacje pomiarów rzeczywistych ze składowymi głównymi. Wartości i znaki elementów korelacji ładunków czynnikowych mówią o sile i kierunku wpływu poszczególnych zmiennych na główne składowe. Wyniki pomiarów stężeń rtęci są najsilniej, wprost proporcjonalnie, związane z wynikami pomiarów stężeń NO_2, SO_2, PM_{10} oraz odwrotnie proporcjonalnie z temperaturą powietrza i natężeniem promieniowania słonecznego. Wzrostom stężenia rtęci towarzyszy wzrost stężeń PM_{10}, SO_2 oraz NO_2, przy spadku temperatury powietrza i natężenia promieniowania słonecznego. Tworzą złożenie

główne (Składowa 1), które wyjaśnia ponad 37% całkowitej zmienności układu pomiarowego. Drugorzędnym złożeniem jest kontrast pomiędzy wilgotnością powietrza (-0,62) a ciśnieniem atmosferycznym (+0,76), który to wyjaśnia kolejne nieco ponad 17% zmienności. Trzecim ważnym złożeniem, w oparciu zarówno o kryterium Kaisera jak i Cattela, jest składowa trzecia. Tworzy je w głównej mierze kontrast pomiarów prędkości wiatru (-0,70) do ozonu (0,61). Najsilniej zaznaczonym udziałem są pomiary prędkości wiatru. Wreszcie czwartym i ostatnim złożeniem znaczącym jest związek prędkości wiatru (0,49) z pozostałymi pomiarami. Trudno tu wyodrębnić przejrzystą strukturę. Złożenie to jest związane z poszczególnymi pomiarami z odpowiednimi wagami przy zmiennych, proporcjonalnie co do modułu wartości. Pierwsza składowa główna odzwierciedla spalanie jako najważniejsze źródło, druga, trzecia i czwarta warunki meteorologiczne. Łącznie cztery pierwsze składowe wyjaśniają nieco ponad 77% wariancji całego układu, co jest wartością znaczącą i wskazuje na kluczowe ich znaczenie w zjawisku. Ilustracją modelu jest rzut przestrzeni dziesięciowymiarowej na płaszczyznę, gdzie wszystkie złożenia są przejrzyście ukazane (rys. 2).

Tabela 4. Identyfikacja złożeń czynników (model PCA; korelacje r_{jl}),
Table 4. The identification of relationships between factors (PCA model, r_{jl}),

	Składowa 1	Składowa 2	Składowa 3	Składowa 4
TGM	**0,655815**	0,010778	0,146608	-0,349115
PM_{10}	**0,777348**	0,362181	0,126527	-0,238938
SO_2	**0,767506**	0,280942	0,354426	-0,040074
NO_2	**0,879251**	0,185185	0,071724	-0,189518
O_3	-0,594968	0,298647	**0,617565**	-0,012800
T	**-0,792926**	-0,060906	-0,156533	-0,393391
V	-0,068110	-0,368882	**0,703551**	**0,489428**
f	0,477689	**-0,621075**	-0,435224	0,086807
Prom	**-0,714060**	0,414398	0,035559	-0,388458
C	0,065098	**0,755548**	-0,254856	0,345313
Lit,	0,034551	-0,561222	0,333538	-0,447328
War.wyj.*	4,127368	1,916769	1,436022	1,088734
Udział	0,375215	0,174252	0,130547	0.098976

**Wariancja wyjaśniona (wartość własna macierzy korelacji).*



Rys. 2. Rzut na przestrzeń dwuwymiarową wyników budowy modelu PCA złożeń czynników
Fig. 2. Projection of component assumptions of PCA model on two-dimensional space

c) Identyfikacja modelu GRM

Do identyfikacji wpływu czynników imisyjnych i meteorologicznych na stężenie rtęci gazowej wykorzystano ogólny modelu regresji

GRM (Generalised Regression Model). Jest to ścieżka identyfikacji pozwalająca na przeprowadzenie regresji krokowej, z uwzględnieniem metod ogólnego modelu liniowego. Pozwala na budowanie modeli dla układów zawierających efekty o wielu stopniach swobody dla predyktorów jakościowych jak również dla układów zawierających efekty o pojedynczych stopniach swobody, dla predyktorów ciągłych. W modelu GRM zostały zaimplementowane techniki identyfikacji modeli metodą krokową i metodą najlepszego podzbioru regresji dla układów analizy wariancji (ANOVA), analizy regresji i analizy kowariancji (ANCOVA). Model GRM wykorzystuje w ogólnym modelu liniowym metody najmniejszych kwadratów do identyfikacji modeli oraz do estymacji i testowania hipotez dotyczących efektów uwzględnionych w modelu końcowym. W wyniku procesu identyfikacji modelu metodą krokową postępującą otrzymano model końcowy (tab. 5 i 6). Za pomocą modelu GRM zidentyfikowano wszystkie zmienne, które w sposób istotny kształtują poziom stężenia rtęci w powietrzu. Model GRM wskazuje na występowanie sezonowości w okresach miesięcznych oraz łącznie jako interakcji: roku i miesięcy.

Tabela 5. Model końcowy GRM; Podsumowanie regresji wielorakiej dla zmiennej: TGM; estymacja krokowa postępująca
Table 5. Final GRM model; summary of the multiple regression for the variable: TGM; forward step-wise estimation

	SS	df	MS	F	p
Wyraz wolny	3,097	1	3,097	106,926	0,000
PM_{10}	0,411	1	0,411	14,179	0,000
SO_2	0,333	1	0,333	11,491	0,001
NO_2	2,048	1	2,048	70,704	0,000
T	3,886	1	3,886	134,155	0,000
f	0,714	1	0,714	24,641	0,000
Prom	0,140	1	0,140	4,819	0,028
Miesiąc	14,497	11	1,318	45,499	0,000
Rok*Mieciąc	5,989	11	0,544	18,795	0,000
Błąd	20,305	701	0,029		

gdzie: SS – suma kwadratów, df – liczba stopni swobody, MS – wariancja, F – statystyka Fishera Snedecora; p – poziom istotności.

Tabela 6. Ocena dopasowania modelu
Table 6. Assessment of model fit

	Wiel. R	Wiel. R^2	Skor. R^2	F	p
TGM	0,841	0,707	0,696	60,5	0,000

gdzie: Wiel.R – współczynnik korelacji wielorakiej, Wiel.R^2 – współczynnik determinacji; Skor.R^2 – skorygowany współczynnik determinacji.

4. Podsumowanie i wnioski

W pracy przedstawiono wynik dwuletniej serii pomiarowej stężenia całkowitej rtęci gazowej (TGM) w powietrzu atmosferycznym z jedynej stacji pomiarowej prowadzącej tego typu pomiary w województwie mazowieckim – stacji Granica-KPN.

Średnie stężenie TGM z lat 2010–2011 wyniosło 1,52 $ng \cdot m^{-3}$ i jest ono bardzo zbliżone do wartości tłowych uzyskanych w innych europejskich krajach. Zaobserwowano sezonową zależność stężenia TGM, w półroczu chłodnym stężenie TGM było wyższe w porównaniu do sezonu letniego.

Istniejąca od 2010 roku jedyna stacja pomiarowa w województwie mazowieckim rtęci TGM jest niewystarczająca dla dokładnego rozpoznania pola imisji tego zanieczyszczenia i powinna objąć swoim zasięgiem również Miasta w których poziom emisji zanieczyszczeń jest zdecydowanie większy niż w obrębie analizowanej stacji pomiarowej. Dotyczy to przede wszystkim miast powiatowych m.in.: Warszawa, Radom, Siedlce, Żurominin i Ciechanów. W miastach tych rejestrowane poziomy pyłu PM_{10} jak i innych zanieczyszczeń są kilkukrotnie wyższe niż na stacji w Granicy [7], a zatem i poziom imisji rtęci może być znacznie wyższy. Warto przy tym wspomnieć, że w warunkach miejskich wykazuje się również wyższe ryzyko zachorowalności na choroby układu oddechowego w porównaniu z osobami zamieszkującymi na obszarach wiejskich [1]. Wydaje się więc celowym, aby jednocześnie monitorować w tych miejscach również stężenia rtęci, zwłaszcza że jej negatywny wpływ na zdrowie człowieka jest od dawna znany.

Uzyskane wyniki identyfikacji modelu PCA i GRM pozwalają na wyciągniecie następujących, syntetycznych, wniosków końcowych:

1. Zastosowane modele PCA i GRM wskazują, że kluczowymi czynnikami kształtującymi poziomy stężenia rtęci TGM są pył zawieszony PM_{10}, zanieczyszczenia gazowe: SO_2 i NO_2, oraz parametry meteoro-

logiczne: temperatura powietrza, wilgotność względna powietrza i natężenie promieniowania słonczego.
2. Indeks zjawiska, jakim jest pierwsza składowa główna identyfikuje to złożenie jako najsilniejsze i najważniejsze, przy czym zaznacza się odwrotnie proporcjonalny wpływ temperatury powietrza i natężenia promieniowania słonecznego.
3. Model GRM wskazuje na występowanie sezonowości w okresach miesięcznych oraz łącznie jako interakcji: roku i miesięcy, co znajduje potwierdzenie w modelu PCA poprzez „rozłożenie" oddziaływania rzeczywistych czynników w kolejnych składowych głównych np. Ozon związany jest w różnym stopniu z trzema pierwszymi składowymi (-0,6 z Składową 1, 0,3 z Składową 2 oraz 0,62 z Składową 3) a nie tylko z pierwszą / jedną. Model PCA jest złożeniem liniowym w obrębie każdej składowej osobno a te z kolei będąc ortogonalne względem siebie wyjaśniają kolejne części wariancji całkowitej.
4. Zmienne: ozon, prędkość wiatru i ciśnienie atmosferyczne nie są związane z indeksem zjawiska, tj. z pierwszą składową. Związane są z kolejnymi składowymi głównymi, co może wskazywać na silną nieliniowość związku lub też występowanie sezonowości.
5. W chwili obecnej do budowy modelu posłużyły dane z okresu dwóch lat: 2010 i 2011, co jest zbyt małą liczbą obserwacji, aby pozwalała ona na w pełni stabilną identyfikację sezonowości (minimum 5 powtarzalnych okresów) oraz dalszych złożeń czynników, tj. kolejnych składowych głównych, które wskazywać mogą nie tyle na brak związku pomiarów z rtęcią, co na ich nieliniowy charakter lub też silne uzależnienie od różnego rodzaju wpływów sezonowych, takich jak np. wahania roczne, sezonowe czy miesięczne.

Literatura

1. **Badyda A.J., Dąbrowiecki P., Lubiński W., Czechowski P.O., Majewski G**.: *Exposure to Traffic-Related Air Pollutants as a Risk of Airway Obstruction.* Advances in Experimental Medicine and Biology, 755, 35–45 (2013).
2. **Bełdowska M., Falkowska L., Lewandowska A.:** *Poziom stężenia gazowej rtęci we wdychanym powietrzu w strefie brzegowej Zatoki Gdańskiej.* Ochrona powietrza w teorii i praktyce pod red. J. Konieczyńskiego. IPIŚ PAN w Zabrzu, Zabrze, 13–22 (2006).

3. **Czechowski P.O., Kraszewski A., Badyda A., Majewski G**.: *Ocena jakości wyników danych pomiarowych z sieci monitorującej stan atmosfery: studium porównawcze wybranych metod klasycznych i metodologii opartej na estymatorach odpornych.* Ochrona powietrza w teorii i praktyce pod red. J. Konieczyńskiego. IPIŚ PAN w Zabrzu, Zabrze, 2010.
4. **Czechowski P.O.:** *Mechanizmy oceny jakości danych pomiarowych w koncepcji systemu analitycznego Eco Data Miner*. Instytut Transportu Morskiego, Gdańsk, 2009.
5. **Kock H.H., Bieber E., Ebinghaus, Spain T.G., Thees B.:** *Comparison of long-terms and seasonal variations of atmospheric mercury concentrations at the two European costal monitoring stations Mace Head, Ireland, and Zingst, Germany*. Atmospheric Environment 39 (Issue 39), 7549–7556 (2005).
6. **Lynam M.M., G.J. Keeler G.J.:** *Source-receptor relationships for atmospheric mercury in urban Detroit, Michigan*. Atmospheric Environment 40, 17, 3144–3155 (2006).
7. **Majewski G., Przewoźniczuk W.:** *Study of Particulate Matter Pollution in Warsaw Area. Polish Journal of Environmental Studies*, 18, 2 (2009).
8. **Pirrone N.:** *Mercury research in Europe: towards the prepicitation of the new EU air quality directive. W: 11 Annual International Conference on Heavy Metals in Environment.* Eds. Nriagu J.O. University of Michigan, School of Public Health, Ann Arbor, MI, 2000.
9. **Pyta H., Zajusz R., Grzegorczyk M.:** *Rtęć gazowa całkowita i związana z pyłem zawieszonym w powietrzu na Górnym Śląsku.* Ochrona powietrza w teorii i praktyce pod red. J. Konieczyńskiego. IPIŚ PAN w Zabrzu, Zabrze, 257–270 (2010).
10. **Schroder W. H., Munthe J.:** *Atmospheric Mercury – an overview*. Atmospheric Environment, 29, 809–822 (1998).
11. **Wängberg I., Munthe J.:** *Atmospheric mercury in Sweden, Northern Finland and Northern Europe.* Results from National Monitoring and European Research. Report IVL, Göteborg, Sweden, 2001.
12. **Zielonka U., Nowa B.:** *Zamiany zawartości całkowitej gazowej rtęci TGM oraz rtęci zaadsorbowanej na cząstkach pyłu TPM na stacji monitoringu jakości powietrza w Katowicach.* Rtęć w środowisku. Identyfikacja zagrożeń dla zdrowia człowieka. red. L. Falkowska. Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 33–40 (2010).

Estimation of Total Gaseous Mercury (TGM) Concentration at the Regional Background Station in Granica-KPN (Mazovia Province, Poland), 2010–11

Abstract

The study presents measurement results of the concentration of total gaseous mercury (TGM) in the atmospheric air of 2010–2011 coming from the only measurement station in the Mazovia Province, the Granica-KPN station (λ_E 20°27'20" φ_N 52°17'09.088"). A series of measurement results of mercury concentration was used to estimate the model which identifies the influence of chosen measurement results, both imission and meteorological ones, on concentrations of gaseous mercury in the atmospheric air. Due to the number of measurements limited to 2 years, the study made an attempt to perform an initial evaluation of seasonal factors.

The analyses used included: the Principal Component Analysis (PCA) and a path for the Generalised Regression Model (GRM).

Average concentration of TGM in 2010–2011 amounted to 1.52 ng·m^{-3} which is very close to the background values obtained in other European countries. Seasonal dependence of TGM concentration was observed; in the cold half-year the TGM concentration was higher compared to the summer season.

The obtained results of identifying the PCA and GRM models enable presenting the following synthetic, final conclusions:

1. The employed models of PCA and GRM show that key factors which shape mercury concentration are the following: suspended dust PM_{10}, gaseous pollutants: SO_2 and NO_2, and meteorological parameters: air temperature, relative humidity of air and solar radiation intensity.
2. The index of the phenomenon, i.e. the first principal component, identifies this relationship as the strongest and most significant, but it is worth noting that there occurs inversely proportional influence of air temperature and solar radiation intensity.
3. The GRM model shows the occurrence of seasonality in monthly periods and in total as an interaction of the year and the months, which is further confirmed in the PCA model through "distribution" of the effect of specific factors over successive principal components. Ozone, for instance, is connected with the first three components to a different degree (-0.6 with Component 1, 0.3 with Component 2 and 0.62 with Component 3) and not with the first or only one of the components. The PCA model is a linear relationship within each component separately and the relationships, being orthogonal to each other, account for successive parts of the total variance.

4. The variables: ozone, wind velocity and atmospheric pressure are not related to the index of the phenomenon, i.e. to the first component. They are related to next principal components, which may prove a strong irregularity of the relationships or the occurrence of seasonality.
5. To build the model, the study used data from a period of two years: 2010 and 2011. It does not give a sufficient number of observations for stable identification of seasonality (at least 5 repetitive periods) and further correlations of factors, i.e. successive principal components. Those components may indicate not so much the absence of measurement correlations with mercury, but a non-linear character or a strong dependence on various seasonal influences, such as yearly, seasonal or monthly fluctuations.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1318–1335

Analiza porównawcza mobilnych i stacjonarnych układów technologicznych przesiewania i kruszenia

Tomasz Gawenda
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza

1. Wstęp

Porównywanie układów technologicznych produkujących kruszywa mineralne, również z odpadów mineralnych może odbywać się za pomocą oceny efektów końcowych produktów [1], a także wskaźników (technicznych, technologicznych, energetycznych, ekonomicznych) charakteryzujących pracę urządzeń w danym układzie, które mogą być zależne od siebie. Piecuch T. i zespół [11] zrealizowali pracę badawczą, gdzie w wyniku dokonania prób przemysłowych pracy maszyn przeróbczych pod pełnym obciążeniem udowodniono, że nawet w momencie rozruchu zainstalowane moce są i tak 3 do 4 razy większe od koniecznych. To zawyżyło poważne koszty inwestycyjne nowych zakładów przeróbczych i to nie tylko w przeróbce węgla. W ramach tych badań opracowano wytyczne do oszczędnego projektowania dla nowo budowanych zakładów przeróbki mechanicznej, które zostały przyjęte i zaakceptowane przez biura projektów SEPARATOR oraz POL MAG Katowice. Nie obliczono w tej pracy np. w skali Resortu Górnictwa i Energetyki wymiernych korzyści w złotówkach, jako sprawę trudną do ustalenia. Stwierdzono natomiast, że koszt nowych instalacji elektrycznych w nowo budowanych zakładach przeróbki mechanicznej węgla po uwzględnieniu tych wyników badań musiałby obniżyć się o około 50% w stosunku do uprzednich kosztów.

Energochłonność procesu rozdrabniania zależy od wydajności maszyn, która zależna jest od parametrów konstrukcyjno-eksploatacyjnych urządzeń oraz właściwości fizyko-mechanicznych surowca [5, 6,

8, 10, 13, 15], podobnie jak energochłonność i sprawność procesu przesiewania [16]. Przy określaniu wydajności maszyny należy brać pod uwagę stopień rozdrobnienia uzyskany przy danym przerobie, a przy energochłonności ilość zużytej energii pozwalającą doprowadzić określoną jednostkę masy materiału do pożądanego uziarnienia w określonym czasie [11, 13, 15]. Za pomocą takich wskaźników można porównywać ze sobą układy technologiczne rozdrabniania, ale przy wyborze właściwych urządzeń należy kierować się jeszcze kolejnym bardzo ważny wskaźnikiem, jakim jest żywotność elementów roboczych, czyli ogólnie rzecz biorąc, koszty eksploatacyjne [4, 7].

Dokonanie dokładnego porównania układów mobilnych i stacjonarnych w praktyce jest bardzo trudne, gdyż wymaga rzetelnego zbierania przez odpowiedni okres czasu szczegółowych informacji na temat pracy układu technologicznego w danym zakładzie, dotyczących przerobu, zużycia energii elektrycznej czy oleju napędowego oraz innych czynników związanych z kosztami. Kolejnym ważnym wymogiem jest porównywanie układów przerabiających te same surowce mineralne o znanych składach granulometrycznych nadawy jak i produktów, tak aby można było określić podstawowe wskaźniki procesów technologicznych [2, 3]. Zestawienie takich danych nie jest łatwe, ponieważ większość zakładów nie prowadzi ewidencji energetycznej dla poszczególnych maszyn, które w większości nie posiadają liczników pomiarowych albo też niechętnie udziela takich informacji. Przytoczone w opracowaniu oceny pracy efektywnej instalacji układów technologicznych są wynikiem zebranych informacji oraz analiz na podstawie przeprowadzonych wywiadów oraz udostępnionych danych.

Uznano także, że najwłaściwszą formą porównania energochłonności różnie zasilanych mediami instalacji przeróbczych jest przedstawienie wyników zużycia energii w dżulach, uwzględniając znane zależności, że 1 kWh energii elektrycznej to 3,6 MJ, a kaloryczność (wartość opałowa) 1 litra oleju napędowego wynosi ok. 38 MJ. Dla obliczenia kosztów przyjęto kurs 1€ równy 4,16 zł oraz cenę 1 litra ON równą 5,81 zł.

Celem artykułu jest porównanie różnych układów mobilnych i stacjonarnych z zawrotem (zamkniętych) lub bez (otwartych) produkujących różnego rodzaju kruszywa mineralne. Do oceny brano pod uwagę wskaźniki, takie jak koszty zużycia paliwa lub energii elektrycznej, jednostkowe zużycie energii, maksymalne stopnie rozdrobnienia, oraz

wskaźnik będący ilorazem zużycia energii i maksymalnego stopnia rozdrobnienia przy jednokrotnym pomniejszeniu nadawy o masie 1 tony.

2. Przegląd wybranych układów instalacji produkcji kruszyw

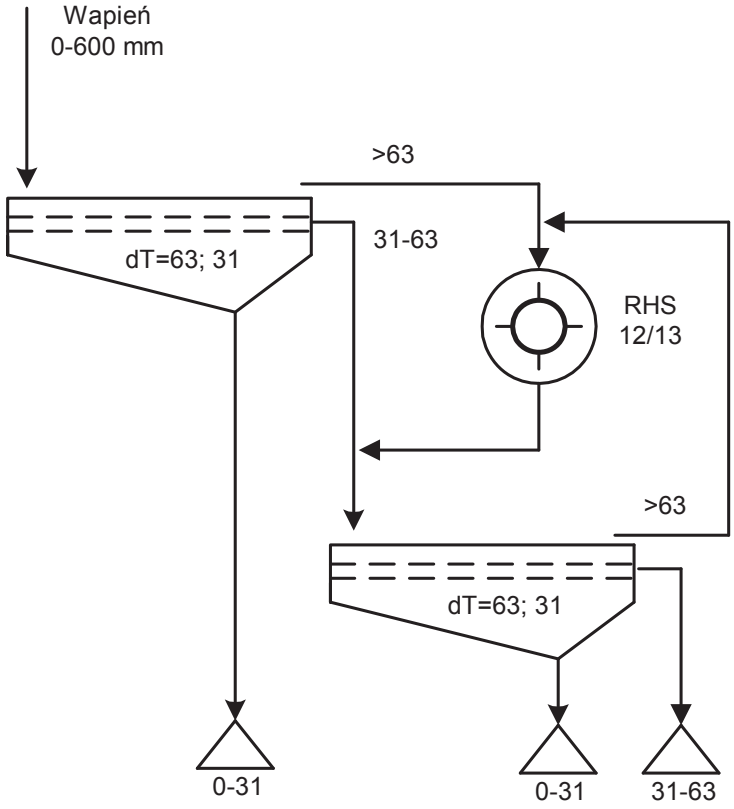
2.1. Produkcja kruszyw wapiennych w układzie mobilnym z kruszarką udarową Remax 1348

Zaprezentowany na rysunku 1 schemat technologiczny układu mobilnego Remax 1348 firmy SBM Mineral Processing został zaprojektowany do produkcji kruszyw wapiennych karbońskich bezpośrednio w wyrobisku. Maksymalne uziarnienie nadawy wynosi 600 mm, a uziarnienie produktu 0–63 mm, który podlega rozklasyfikowaniu na 3 frakcje kruszyw. Wydajność układu wynosi ponad 220 Mg/h, przy czym ilość materiału podlegającego rozdrobnieniu w kruszarce wynosi ok. 200 Mg/h.

Omawiany układ składa się z kruszarki udarowej wirnikowej RHS12/13 o średnicy wirnika 1200 mm, prędkości liniowej elementów udarowych 30 m/s i mocy silnika 160 kW zasilanego agregatem Diesla 300 kVA. Nadawa odsiewana jest wstępnie na wibracyjnym podajniku rusztowym na dwie frakcje, tj. <31 mm zawierającą zanieczyszczenia i 31–63 mm kierowaną na przesiewacz dwupokładowy wibracyjny KQ 14/38-2. Surowiec gruboziarnisty (>63 mm) jest rozdrabniany w kruszarce i następnie przesiewany. W przesiewaczu dwupokładowym produkowane jest kruszywo w dwóch klasach ziarnowych 0–31 i 31–63 mm; produkt nadsitowy kierowany jest w zawrocie do ponownego dokruszenia w kruszarce. Cały układ (tabela 1) zużywa ok. 28 l ON/h, co przy przerobie 200 Mg/h generuje koszty 39,2 €/h (163,07 zł/h), a zużycie paliwa 0,14 l/Mg. Maksymalny stopień rozdrobnienia dla układu wynosi 9,5.

Tabela 1. Wskaźniki pracy układu mobilnego z kruszarką udarową Remax
Table 1. Work indices for the mobile circuit with an impact crusher Remax

Zużycie paliwa na godz, l/h	Przerób, Mg/h	Zużycie paliwa na tonę, l/Mg	Koszt zużycia paliwa zł/Mg	Zużycie energii na tonę, MJ/Mg
28	200	0,14	0,81	5,32

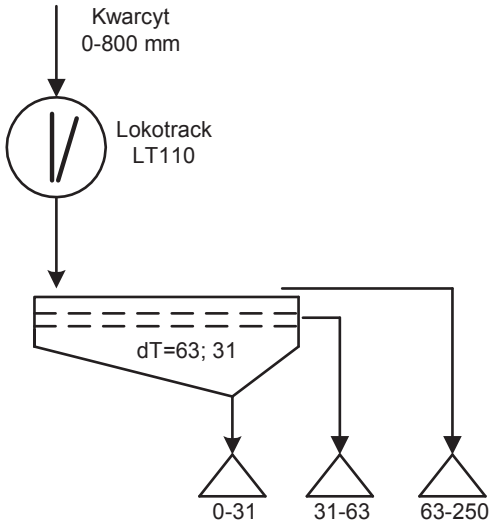


Rys. 1. Schemat mobilnej instalacji produkcji kruszyw wapiennych Remax
Fig. 1. Scheme of a mobile circuit of lime aggregate production Remax

2.2. Produkcja kruszyw kwarcytowych w układzie mobilnym z kruszarką szczękową Lokotrack LT110 współpracującym z układem stacjonarnym trójstadialnym

Układ mobilny produkcji kruszyw kwarcytowych składa się z mobilnej kruszarki szczękowej Lokotrack LT110 Metso Minerals i przesiewacza mobilnego Powerscreen Warrior 1800 (rys. 2). Wydajność układu technologicznego wynosi 300 Mg/h. Maksymalna wielkość uziarnienia nadawy dochodzi do 800 mm a produktu 250 mm. Maksymalny stopień rozdrobnienia wynosi 3,2. Uzyskiwane produkty rozdrabniania są rozsiewane na trzy frakcje: 0–31,5; 31,5–63 i 63–250 mm.

W tabeli 2 zestawiono przeroby i zużycie paliwa w wybranym okresie dla kruszarki oraz przesiewacza. Ilość zużytego paliwa dla obu maszyn w tym okresie wyniosła 22 769 litrów a przerób 113 845 Mg, co daje wskaźnik zużycia paliwa 0,2 l/Mg. Zużycie energii wynosi 7,6 MJ/Mg.



Rys. 2. Schemat mobilnej instalacji produkcji kruszyw kwarcytowych z kruszarką szczękową Lokotrack LT110
Fig. 2. Scheme of mobile circuit for quartz aggregate production with the Lokotrack LT110 jaw crusher

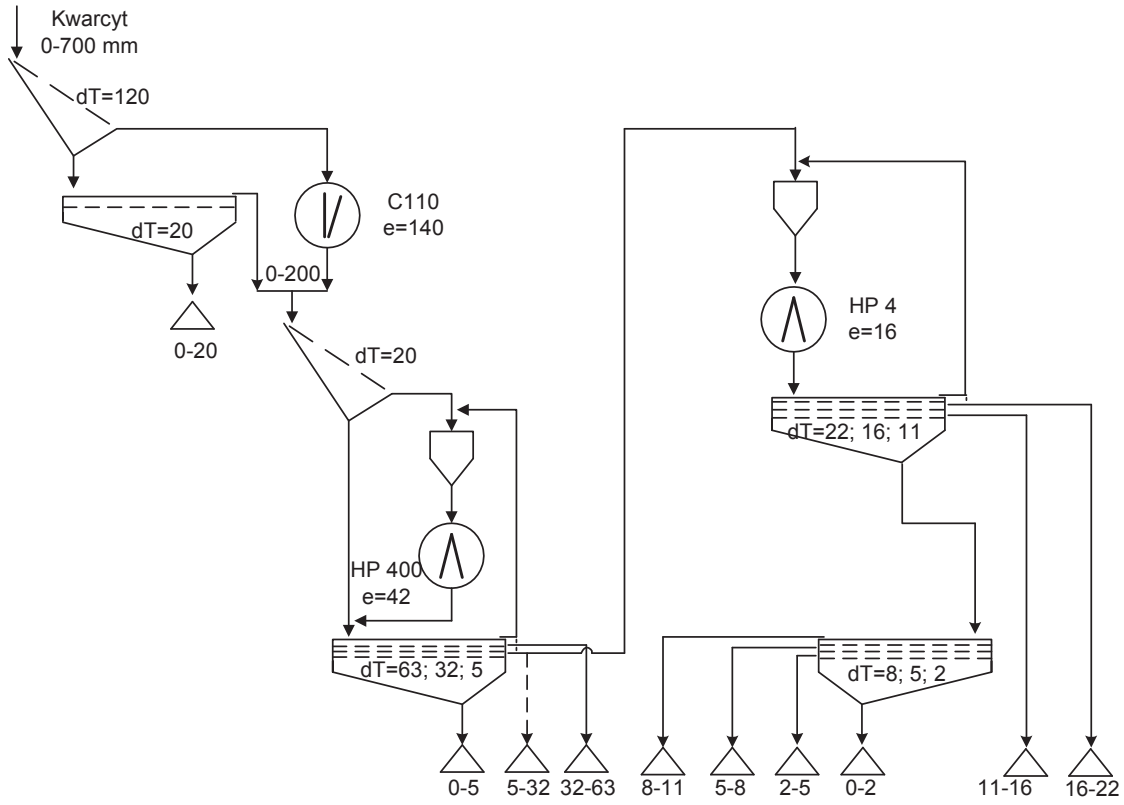
Tabela 2. Wskaźniki pracy układu mobilnego z kruszarką szczękową Lokotrack LT 110
Table 2. Work indices for the mobile circuit with jaw crusher Lokotrack LT110

Ilość zużytego paliwa, l	Przerób, Mg	Zużycie paliwa na tonę, l/Mg	Koszt zużycia paliwa zł/Mg	Zużycie energii na tonę, MJ/Mg
22769	113845	0,20	1,16	7,6

W zależności od warunków złożowych, jeśli materiał nie jest zanieczyszczony, to frakcje 31,5–63 i 63–250 mm są kierowane do zbiornika międzyoperacyjnego i do zakładu stacjonarnego (rys. 3). Z materiału zanieczyszczonego produkuje się mieszankę 0–63 mm, a frakcja 63–250 mm jest kierowana do układu stacjonarnego. W ten sposób układ mobilny współpracujący z układem stacjonarnym stanowi jego uzupełnienie.

Do stacjonarnego zakładu kierowana jest nadawa o uziarnieniu 0–700 mm w ilości ok. 400 Mg/h wraz z materiałem pochodzącym z mobilnego zestawu. Uproszczony schemat układu stacjonarnego przedstawiono na rysunku 3. Surowiec odsiewany jest wstępnie na wibracyjnym podajniku rusztowym i materiał powyżej 120 mm kruszony jest w kruszarce szczękowej C110 Metso Minerals do maksymalnego uziarnienia produktów 200 mm. Produkty przekruszone oraz częściowo wcześniej odsia-

ne (20–120 mm) są wspólnie gromadzone a następnie zasilają zbiornik buforowy przed podajnikiem i kruszarką stożkową HP400 Nordberg pracującą na drugim stadium. W dalszej kolejności rozdrobniony materiał wraz z drobnym odsianym materiałem w podajniku jest przesiewany na przesiewaczu wibracyjnym trójpokładowym TS403 Nordberg. Produkt nadsitowy >63 mm jest zawracany do drugiego stadium kruszenia. Produkty 32–63 i 5–32 mm mogą tworzyć gotowe sortymenty lub opcjonalnie są kierowane do trzeciego stadium rozdrabniania w granulatorze stożkowym HP4 Nordberg. Po rozdrobnieniu produkty są klasyfikowane w dwóch przesiewaczach trójpokładowych TS403 Nordberg. W ten sposób cały układ zapewnia produkcję kruszyw w 9 różnych sortymentach handlowych. Całkowity stopień rozdrobnienia dla układu wynosi 16,1.



Rys. 3. Stacjonarny trójstadialny układ technologiczny produkcji kruszyw kwarcytowych
Fig. 3. Fixed three-stage circuit for quartz aggregate production

Roczne zużycie energii elektrycznej wyniosło 2 604,13 MWh przy przerobie 761 316 Mg. Jednostkowe zużycie energii elektrycznej dla całego układu wyniosło 3,42 kWh/Mg (12,3 MJ/Mg). Koszt energii elektrycznej wynosi 1,22 zł/Mg przy cenie 0,36 zł/kWh (tab. 3).

Tabela 3. Wskaźniki pracy układu stacjonarnego trójstadialnego produkcji kruszyw kwarcytowych
Table 3. Work indices for the fixed three-stage circuit producing quartz aggregates

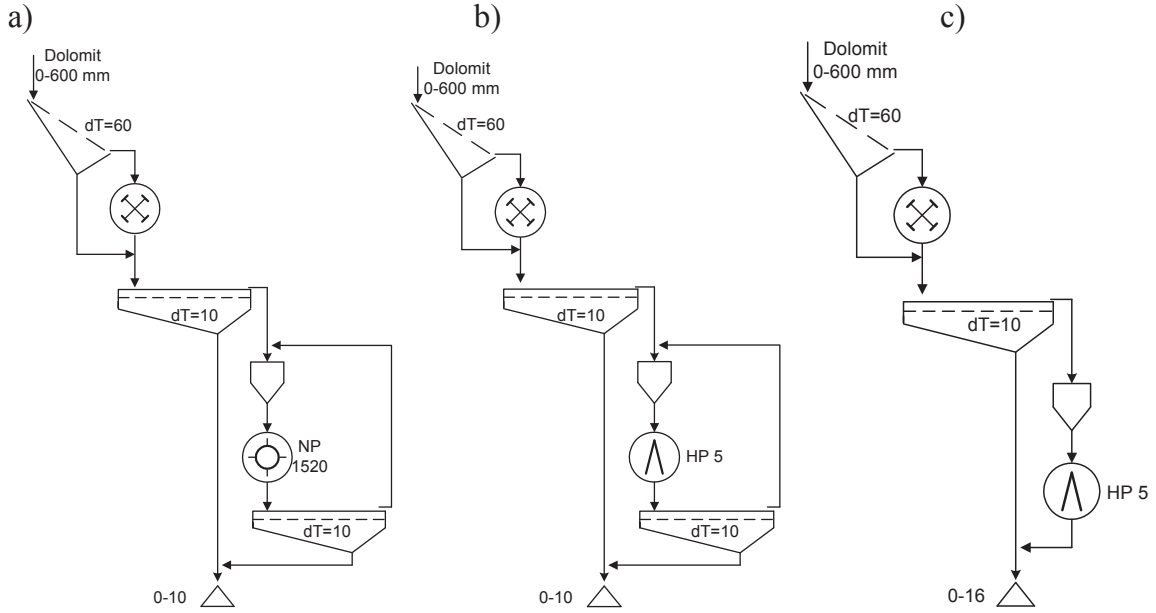
Ilość zużytej energii elektr., MWh	Koszt energii elektr., zł	Przerób, Mg	Zużycie energii elektr., kWh/Mg	Koszt energii zł/kWh,	Koszt zużycia energii elektr., zł/Mg	Zużycie energii na tonę, MJ/Mg
2 604,13	926 433,57	761 316,00	3,42	0,36	1,22	12,3

2.3. Produkcja kruszyw dolomitowych w układzie stacjonarnym dwustadialnym z kruszarkami udarowymi i stożkowymi

Na rysunku 4 zaprezentowano dwustadialne stacjonarne układy rozdrabniające dolomity. Pierwsze stadium układu technologicznego składa się z 4 równolegle pracujących kruszarek udarowych wirnikowych 40.99 firmy Makrum o wydajności każdej po 500 Mg/h i czterech przesiewaczy wibracyjnych typu PZ odsiewających drobny materiał z nadawy. Wskaźnik zużycia energii dla kruszarek wynosi 0,47 kWh/Mg a dla przesiewaczy 0,05 kWh/Mg. Maksymalne uziarnienie nadawy wynosi 600 mm a uziarnienie produktu dochodzi do 50 mm. Maksymalny stopień rozdrobnienia dla pierwszego stadium wynosi 12.

Drugie stadium rozdrabniania surowca, które zostało przedstawione na rysunku 4 w trzech różnych wariantach jest przykładem koncepcyjnego opracowania przez firmę Metso Minerals układów otwartych i zamkniętych produkujących kruszywa mineralne o uziarnieniu 0–10 mm lub 0–16.

Produkt uzyskany po kruszarkach z pierwszego stadium o uziarnieniu 0–50 mm cechuje się wysokim udziałem klasy drobnej (<10 mm; ok. 60%), dlatego układy technologiczne przewidują odsiewanie materiału przed zainstalowanymi kruszarkami drugiego stadium rozdrabniania.



Rys. 4. Dwustadialne układy stacjonarne produkcji kruszyw dolomitowych:
(a) z kruszarkami stożkowymi w zamkniętym układzie – produkt <10 mm,
(b) z kruszarkami stożkowymi w otwartym układzie – produkt <16 mm,
(c) z kruszarkami udarowymi w zamkniętym układzie – produkt <10 mm
Fig. 4. Two-stage fixed circuits producing dolomite aggregates:
(a) with cone crushers in closed circuit (product <10 mm),
(b) with cone crushers in open circuit (product <16 mm),
(c) with impact crushers in closed circuit (product <10 mm)

Instalacja pierwsza składa się z czterech granulatorów stożkowych typu Nordberg H5 z zawrotem, dwóch przesiewaczy typu MF 3,6x8,5 SD zastosowanych przed układem kruszenia oraz dwóch przesiewaczy typu MF 3,0x7,3 SD w zamkniętym układzie kruszenia (rys. 4a). Druga instalacja składa się z dwóch kruszarek tego samego typu bez zawrotu materiału oraz dwóch przesiewaczy typu MF 3,6x8,5 SD zastosowanych przed układem kruszenia (rys. 4b). W skład trzeciego układu zamkniętego wchodzą 3 kruszarki udarowe listowe NP1520, 2 przesiewacze typu MF 3,6x8,5 SD przed układem kruszenia i 2 przesiewacze typu MF 3,0x7,3 SD w zamkniętym układzie kruszenia (rys. 4c). Dodatkowo instalacje wyposażone są w zbiorniki buforowe zapewniające ciągłe podawanie nadawy oraz układy podające i obierające produkty. W układzie z zawrotem materiału uzyskać można produkt do 10 mm ze względu na zastosowane w nich przesiewacze jednopokładowe. W układzie bez zawrotu przewiduje się uziarnienie kruszywa poniżej 16 mm.

W tabeli 4 zestawiono dwa rodzaje kruszarek firmy Metso Minerals zastosowanych w układach zamkniętych i otwartych. Zaprezentowane wartości parametrów, to maksymalna wydajność, maksymalne uziarnienie nadawy i moc. W nawiasach podano prognozowane wydajności maszyn oraz wyliczone na tej podstawie zużycia energii kWh/Mg przy przyjętym wskaźniku mocy rzeczywiście pobieranej do mocy znamionowej silnika wynoszącej 0,6. Na podstawie krzywych składu ziarnowego nadawy i produktów obliczono stopnie rozdrobnienia.

Tabela 4. Parametry techniczno-technologiczne kruszarek firmy Metso Minerals uwzględnionych w stacjonarnych układach technologicznych drugiego stadium kruszenia
Table 4. Technical and technological parameters of Metso Minerals crushers applied in fixed circuits on the second crushing stage

Nazwa i typ kruszarki	Parametry techniczno-technologiczne						
	Wydajność max (prog), Mg/h	Max nadawa, mm	Moc, kW	Produkt, mm	Stopień rozdr., S_{max}	Liczba maszyn	Zużycie energii, kWh/Mg
stożkowa Nordberg HP5 układ zamknięty	- (214)	330	450	0-10	5,0	4	1,26
stożkowa Nordberg HP5 układ otwarty	- (307)	330	450	0-16	3,3	2	0,88
udarowa listwowa NP 1520 układ zamknięty	350 (285)	200	400	0-10	5,0	3	0,84

Analizując wskaźniki pracy kruszarek stożkowych i udarowych listowych w drugim stadium układu zamkniętego należy podkreślić, że proces rozdrabniania jest mniej energochłonny w kruszarkach udarowych (0,84 kWh/Mg) w stosunku do stożkowych (1,26 kWh/Mg) (tab. 4). Kruszarki udarowe mają zainstalowaną mniejszą moc o 50 kW od kruszarek stożkowych, oraz produkt uzyskany w kruszarkach udarowych jest znacznie grubszy niż po granulatorach stożkowych, co odznacza się niższym stopniem rozdrobnienia. W takiej sytuacji układ zamknięty z kruszarkami udarowymi wymaga większej krotności obiegu materiału, aby rozdrobnić i rozklasyfikować kruszywo do uziarnienia poniżej 10 mm.

W tabeli 5 przedstawiono bilans wskaźników energetycznych stacjonarnych dwustadialnych układów produkcji kruszyw dolomitowych. Całkowity maksymalny stopień rozdrobnienia dla układów zamkniętych wynosi 60 a dla układu otwartego 40. Przyjęty i oszacowany koszt zużycia energii elektrycznej przez zakład wyniósł 0,36 zł/kWh. Proces dwustadialnego rozdrabniania w układzie zamkniętym z kruszarką udarową jest najmniej energochłonny w stosunku do pozostałych układów, gdyż przy maksymalnym stopniu rozdrobnienia surowca równym 60 zużywa się energię 5,3 MJ/Mg.

Tabela 5. Bilans energetyczny stacjonarnych dwustadialnych układów produkcji kruszyw dolomitowych zaprezentowanych na rys. 4
Table 5. Energy balance for fixed two-stage circuits presented in Fig. 4

Rodzaj urządzenia	Układ A, kWh/Mg	Układ B, kWh/Mg	Układ C, kWh/Mg
Kr. udarowa młotkowa 40.99 Makrum	0,47	0,47	0,47
Przesiewacz PZ	0,05	0,05	0,05
Przesiewacz MF 3,6 x8,5 SD	0,055	-	0,055
Przesiewacz MF 3,0 x7,3 SD	-	0,073	-
Kr. stożkowa HP5	1,26	0,88	-
Kr. udarowa listowa NP1520	-	-	0,84
Przesiewacz MF 3,6 x8,5 SD	0,055	-	0,055
Wskaźniki			
Zużycie energii elektrycznej, kWh/Mg	1,89	1,47	1,47
Koszt zużycia energii elektrycznej, zł/Mg	0,68	0,52	0,52
Zużycie energii, MJ/Mg	6,8	5,3	5,3
Stopień rozdrobnienia, S_{max}	60	40	60

3. Analiza pracy wybranych układów mobilnych i stacjonarnych

W ocenie poprawności funkcjonowania instalacji przeróbczej oraz porównywania jej z innymi służą wskaźniki techniczno-technologiczne i ekonomiczne. Należy tu zaznaczyć, że uzyskane wyniki wpływające na interpretację analityczną omawianych układów są w głównej mierze uzależnione od rzetelności odczytywania czy zbierania danych w zakładach przeróbczych i mogą być obarczone pewnymi błędami.

W tabeli 6 zestawiono porównanie wskaźników z dziewięciu wybranych układów mobilnych i stacjonarnych produkujących różne kruszy-

wa. Dla układów mobilnych obliczono wskaźniki zużycia oleju napędowego, a dla stacjonarnych zużycie energii elektrycznej na tonę rozdrabnianego surowca. Zużycie paliwa w układach mobilnych wynosi od 0,14–0,25 l/Mg rozdrabnianego surowca, natomiast zużycie energii elektrycznej w stacjonarnych układach wynosi od 1,47–3,42 kWh/Mg w zależności od rodzaju rozdrabnianego surowca oraz kruszarki. Ponieważ układy rozdrabniają surowce o różnych zakresach wielkości uziarnienia oraz również produkują zróżnicowane produkty, dlatego do oceny efektywności takich układów zestawiono maksymalne stopnie rozdrobnienia. Instalacje mobilne to układy jednostadialne, a więc stopnie rozdrobnienia nie są wysokie i wahają się od 3,2 do 9,5. W przeciwieństwie do układów stacjonarnych dwu- i trójstadialnych stopnie rozdrobnienia mają większe wartości i wynoszą od 11,1 do 60. Stopień rozdrobnienia jest uzależniony od wielkości uziarnienia nadawy i uzyskiwanych produktów, właściwości fizykomechanicznych surowca i parametrów konstrukcyjno-eksploatacyjnych maszyny. W przypadku tych branych pod uwagę urządzeń determinującymi parametrami są szczelina wylotowa i prędkość obrotowa wirnika. Również rodzaj układu decyduje o wielkości stopnia rozdrobnienia, a więc w układach zamkniętych (z zawrotem materiału) uzyskano większe stopnie rozdrobnienia niż w układach otwartych [4, 5, 12].

Dla celów porównawczych omawianych układów technologicznych zużycie paliwa oraz energii elektrycznej wyrażono za pomocą wskaźnika energetycznego w dżulach na tonę rozdrobnionego surowca. Na podstawie uzyskanych wyników, Autor wprowadza kolejny wskaźnik dla każdego układu jako iloraz zużycia energii i maksymalnego stopnia rozdrobnienia. Jest to wskaźnik mówiący o tym, jakie jest zapotrzebowanie energetyczne (MJ) na rozdrobnienie 1 tony surowca przy jednokrotnym pomniejszeniu tej nadawy. Im wartość wskaźnika jest mniejsza tym układ jest bardziej energooszczędny. Dla instalacji wielostadialnej wskaźnik ten jest sumą poszczególnych wskaźników liczonych osobno dla każdego układu kruszarka-przesiewacz.

Tabela 6. Zestawienie wskaźników technologiczne układów mobilnych i stacjonarnych produkcji kruszyw
Table 6. Technological indices of mobile and fixed circuits of aggregate production

Układ	Zużycie paliwa na tonę, l/Mg	Koszt zużycia paliwa, zł/Mg	Zużycie energii elektrycznej, kWh/Mg	Koszt zużycia energii elektrycznej, zł/Mg	Stopień rozdrobnienia, S_{max}	Zużycie energii (E) na tonę, MJ/Mg	Wskaźnik*) E/S_{max}, MJ/Mg
Mobilny Remax, zamknięty	kruszywa wapienne, kr. udarowa listwowa RHS12/13 oraz przesiewacz (rys. 1)						
	0,14	0,81	(1,48)	-	9,5	5,32	0,56
Mobilny otwarty	kruszywa wapienne, kr. szczękowa MC 120 Kleemann oraz przesiewacz						
	0,14	0,81	(1,48)	-	7	5,32	0,76
Mobilny otwarty	kruszywa dolomitowe, kr. szczękowa Terex Pegson Premiertrak 1100x650 oraz przesiewacz						
	0,25	1,47	(2,64)	-	5,8	9,50	1,64
Mobilny otwarty	kruszywa krzemionkowe, kr. szczękowa Extec C12 oraz przesiewacz						
	0,22	1,28	(2,32)	-	5,4	8,36	1,55
Mobilny otwarty	kruszywa kwarcytowe, kr. szczękowa LT110 oraz przesiewacz (rys. 2)						
	0,20	1,16	(2,11)	-	3,2	7,60	2,38
Stacjonarny 3-stad. zamknięty	kruszywa kwarcytowe, kr. szczękowa C110, stożkowe HP400 i HP4 oraz przesiewacze (rys. 3)						
	-	-	3,42	1,22	16,1	12,3	0,76
Stacjonarny 2-stad. zamknięty	kruszywa dolomitowe, kr. udarowe młotkowe, stożkowe HP5 oraz przesiewacze (rys. 4a)						
	-	-	1,89	0,68	60,0	6,8	0,31
Stacjonarny 2-stad. otwarty	kruszywa dolomitowe, kr. udarowe młotkowe, stożkowe HP5 oraz przesiewacze (rys. 4b)						
	-	-	1,47	0,52	40,0	5,3	0,32
Stacjonarny 2-stad. zamknięty	kruszywa dolomitowe, kr. udarowe młotkowe, udarowe listwowe NP oraz przesiewacze (rys. 4c)						
	-	-	1,47	0,52	60,0	5,3	0,23

Uwagi do tabeli 6:
Wartości podane w nawiasach dotyczą teoretycznego zużycia energii urządzeń zasilanych olejem napędowym po przeliczeniu kaloryczności paliwa (3,6 MJ = 1 kWh). Przyjęty i oszacowany koszt zużycia energii elektrycznej wynosi 0,36 zł/Mg.
*) - Wskaźnik jednostkowego zużycia energii (MJ) potrzebnej na rozdrobnienie 1 tony surowca przy jednokrotnym pomniejszeniu nadawy

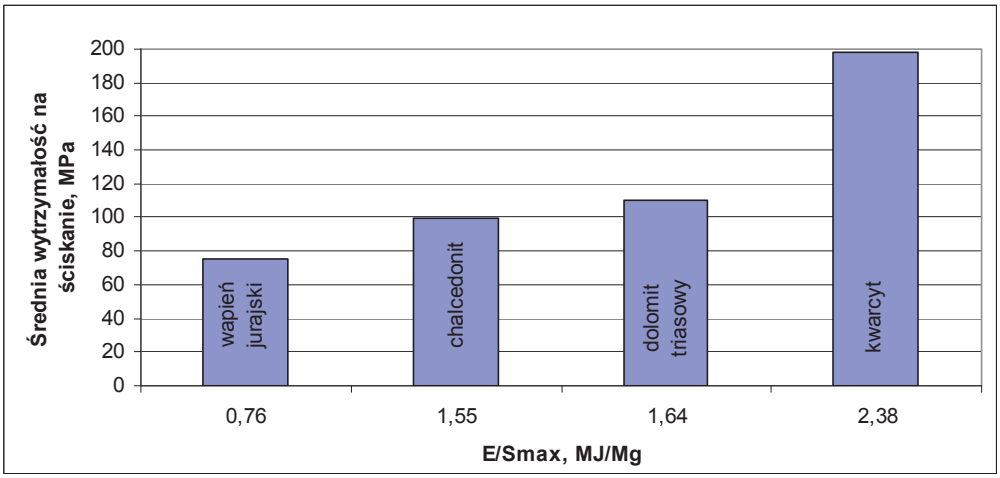
Analizując omawiane układy pod kątem energochłonności można łatwo zauważyć, że korzystniej jest stosować wielostadialne układy rozdrabniania i klasyfikacji. Wskaźnik jednostkowego zużycia energii potrzebnej na jednokrotne pomniejszenie nadawy o wartości 0,23 MJ/Mg odnotowano dla układu stacjonarnego dwustadialnego składającego się z dwóch kruszarek udarowych produkującego kruszywa dolomitowe. Instalacja tych maszyn tworzy układ zamknięty (z zawrotem materiału).

Warto zauważyć, że spośród rozpatrywanych układów najkorzystniejsze okazały się układy z zawrotami zarówno stacjonarne jak i mobilne. Ciekawostką jest porównanie dwóch układów mobilnych produkujących kruszywa wapienne. Oba układy mają ten sam wskaźnik zużycia paliwa 0,14 l/Mg. Układ zamknięty z kruszarką udarową listwową SBM (rys. 1, tab. 6) rozdrabnia wapień karboński (wytrzymałość na ściskanie dochodzi do 150 MPa) a więc twardszy niż w przypadku wapienia jurajskiego (wytrzymałość na ściskanie poniżej 90 MPa) rozdrabnianego w układzie otwartym z kruszarką szczękową Kleemann. Pomimo, że układ z zawrotem rozdrabnia twardszy surowiec, to stopień rozdrobnienia jest większy, a więc uzyskuje się mniejszy wskaźnik zapotrzebowania energetycznego o 0,20 MJ/Mg. Podobne zależności występują dla układów otwartego i zamkniętego produkujących te same kruszywa dolomitowe (rys. 4a i 4b, tab. 6) składających się z tych samych maszyn. Wskaźnik zużycia energetycznego dla układu zamkniętego wyniósł 0,31 MJ/Mg a dla otwartego 0,32 MJ/Mg, poza tym zastosowanie zamkniętych układów kruszenia daje możliwości lepszego jakościowo uzyskania produktu w sposób kontrolowany, co stwierdzono w pracach [4, 9].

Również układy rozdrabniające bardzo twarde kwarcyty w tym samym zakładzie przeróbczym (rys. 2 i 3), wskazują jako korzystniejszy układ stacjonarny pod względem zapotrzebowania energetycznego, gdyż wskaźnik ten wynosi 0,76 MJ/Mg i jest mniejszy w porównaniu z układem mobilnym, który wyniósł 2,38 MJ/Mg.

Porównując trzy rodzaje stosowanych kruszarek, takich jak udarowe, szczękowe i stożkowe należy podkreślić, że najmniejszym jednostkowym zużyciem energii charakteryzują się kruszarki udarowe.

Na przykładzie zestawionych wskaźników dla układów mobilnych z kruszarkami szczękowymi można wyznaczyć także zależności dotyczące zapotrzebowania jednostkowego energii i stopnia rozdrobnienia w odniesieniu do właściwości fizyko-mechanicznych surowca (rys. 5). Do opisu właściwości rozdrabnianych surowców przyjęto średnie wytrzymałości na ściskanie (MPa). Z zależności wynika, że im twardszy materiał tym większe zużycie energii w celu uzyskania produktu o podobnym uziarnieniu.



Rys. 5. Wpływ wytrzymałości surowców na wskaźnik zużycia energii w układach mobilnych z kruszarkami szczękowymi
Fig. 5. An influence of minerals durability on the energy consumption in mobile circuits with jaw crusher application

4. Podsumowanie

Analizując procesy produkcji kruszyw mineralnych w wybranych układach mobilnych i stacjonarnych należy podkreślić, że najkorzystniej jest stosować wielostadialne układy rozdrabniania i klasyfikacji zwłaszcza z zawrotami materiału ze względu na niższą energochłonność. Również wykorzystywanie układów z zawrotem pozwala kontrolować przebieg procesu rozdrabniania poprzez dokruszanie produktu nadsitowego, a to w efekcie prowadzi do uzyskania lepszej jakości kruszyw (pożądane uziarnienie, mniejsza zawartość ziaren nieforemnych, mniejsza podat-

ność na rozdrabnianie). Najmniejszym jednostkowym zużyciem energii charakteryzują się kruszarki udarowe w stosunku do kruszarek szczękowych i stożkowych.

Jednostki mobilne zazwyczaj zabudowywane są pojedynczymi kruszarkami tworzące układy jednostadialne otwarte. Są najczęściej stosowane w zakładach o małych przerobach lub współpracują z większymi zakładami stacjonarnymi. Ich zwiększone zapotrzebowanie energetyczne rekompensowane jest ich uniwersalnością, łatwym dopasowaniem się do zmiennych warunków eksploatacyjno-produkcyjnych, co znacznie usprawnia organizację produkcji [14].

Układy wielostadialne zabudowywane są w instalacjach stacjonarnych, w których jednostkowe zużycie energetyczne jest najmniejsze. Jeśli stosowane są w zakładach o dużych wydajnościach, to wymagają one jednak zabudowy stosunkowo większej liczby urządzeń, czasami równolegle instalowanych, a więc także większych kosztów inwestycyjnych. Zaletą takich układów jest brak przestojów produkcyjnych w przypadku awarii jednego urządzenia.

Zagadnienia analizy w szerszym aspekcie ekonomicznym ujmujące porównanie kosztów eksploatacyjnych i żywotności elementów roboczych kruszarek oraz przesiewaczy w omawianych układach będą tematem kolejnych rozważań.

Artykuł jest wynikiem realizacji
projektu badawczego MNiSW nr N N524 466139

Literatura

1. **Eloranta J.:** *Sposoby wpływania na jakość kruszyw*. Prezentacja badań firmy Metso Minerals na nośniku CD, VI Konferencja „Kruszywa Mineralne – surowce – rynek – technologie – jakość", OWPW Wrocław-Szklarska Poręba 2006.
2. **Gawenda T., Saramak D., Tumidajski T.:** *Modele regresyjne rozdrabniania surowców skalnych w kruszarce szczękowej*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 7. 659–670 (2005).
3. **Gawenda T.:** *Wpływ rozdrabniania surowców skalnych w różnych kruszarkach i stadiach kruszenia na jakość kruszyw mineralnych*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi Polska Akademia Nauk. Komitet Gospodarki Surowcami Mineralnymi; Kraków 2013 (przyjęty do druku).

4. **Gawenda T.:** *Problematyka doboru maszyn kruszących w instalacjach produkcji kruszyw mineralnych*, Górnictwo i Geoinżynieria, Polski Kongres Górniczy 2010, IX krajowy zjazd górnictwa odkrywkowego: 34 z. 4 195–209. Kraków 2010.
5. **Gawenda T.:** *Kruszarki wirnikowe udarowe w produkcji kruszyw mineralnych.* Surowce i Maszyny Budowlane; Wyd. Branżowy Magazyn Przemysłowy, nr 4. 66–71. Racibórz 2010.
6. **Gawenda T.:** *Identyfikacja modelowych układów technologicznych i ich wskaźników przeróbki mechanicznej kruszyw*. Strategie i scenariusze technologiczne zagospodarowania i wykorzystania złóż surowców skalnych (nr POIG.01.03.01-00-001/09), praca realizowana w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, niepublikowane, 2011.
7. **Gawenda T.:** *Analiza zależności energochłonności od wydajności dla wybranych układów przeróbczych*. Strategie i scenariusze technologiczne zagospodarowania i wykorzystania złóż surowców skalnych (nr POIG.01.03.01-00-001/09), praca realizowana w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, niepublikowane, 2011.
8. **Naziemiec Z., Gawenda T.:** *Ocena efektów rozdrabniania surowców mineralnych w różnych urządzeniach kruszących*. VI Konferencja „Kruszywa Mineralne – surowce – rynek – technologie –jakość", 83–94. OWPW Wrocław-Szklarska Poręba 2006.
9. **Naziemiec Z., Gawenda T.:** *Badanie procesu kruszenia z zamkniętym obiegiem*. Kruszywa mineralne: surowce – rynek – technologie – jakość, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej; nr 119. 107–116, Wrocław-Szklarska Poręba 2007.
10. **Pahl M. H.:** *Praxiswissen Verfahrenstechnik – Zerkleinerungstechnik*. Fachbuchverlag Lepzig/Verlag TÜV Rheinland, Köln 1993.
11. **Piecuch T. i zespół.:** *Określenie energochłonności maszyn i procesów technologicznych celem obniżenia zużycia energii na przykładzie KWK Manifest Lipcowy*. NB-510/404/RG-1/5/5RG-5/10/10/1975. Instytut Przeróbki Mechanicznej Kopalin. Politechnika Śląska.
12. **Saramak D., Tumidajski T., Brożek B., Gawenda T., Naziemiec Z.:** *Aspekty projektowania układów rozdrabniania w przeróbce surowców mineralnych.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi. Wydawnictwo IGSMiE PAN; t. 26 z. 4. 59–69. Kraków 2010.
13. **Saramak D., Tumidajski T., Gawenda T., Naziemiec Z., Brozek M.:** *Aspects of comminution flowsheets design in processing of mineral raw materials*, Gospodarka Surowcami Mineralnymi - Mineral Resources Management. Vol. 26 Issue: 4 59–69. Kraków 2010.

14. **Stefanicka M.:** *Mobilne i stacjonarne układy przeróbcze na przykładzie kopalni „Piława Górna”* Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, Górnictwo i Geologia XV. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Nr 132. Studia i Materiały nr 39. Wrocław 2011.
15. **Tumidajski T., Kasińska-Pilut E, Gawenda T., Naziemiec Z., Pilut R.:** *Badania energochłonności procesu mielenia oraz podatności na rozdrabnianie składników litologicznych polskich rud miedzi*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Polska Akademia Nauk. Komitet Zrównoważonej Gospodarki Surowcami Mineralnymi; Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią; t. 26 z. 1. 61–72, Kraków 2010.
16. **Wodziński P., Modrzewski R.:** *Dobór parametrów konstrukcyjnych przesiewacza dwuczęstościowego do klasyfikacji odpadów mineralnych*. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection),* 12. 697–722 (2010).

Comparative Analysis of Mobile and Stationary Technological Sets for Screening and Grinding

Abstract

The main aim of the paper was a comparison of various mobile and fixed (stationary) circuits with the material recycle stream (closed) and without it (open circuits) applied in production of mineral aggregates from different rock raw materials.

In the second chapter there was presented a detailed analysis of following chosen circuits: mobile circuit with an impact crusher producing lime aggregates (Fig. 1), mobile circuit with a jaw crusher cooperating with a fixed three-stage circuit applied in quartz aggregate production (Fig. 2 and 3) and fixed two-stage circuits with impact and cone crusher, producing dolomit aggregates (Fig. 4a, b and c). The circuits mentioned the above were characterized with using of simplified schemes.

In Chapter three a work analysis of nine circuits was made on the basis of collected data and calculated indices (Table 6). Following indices were taken into consideration: fuel and energy consumption costs, unit energy consumption, maximum size reduction ratios, and the index which is the product of energy consumption and maximum size reduction ratio at single comminution of 1 tonne of feed. It was concluded that the most appropriate method of comparison of different devices is presentation of energy consumption values in joule units.

When analyzing the mineral aggregates production processes in the above circuits it was concluded (Chapter three and four) that the application of

multi-stage comminution and classification circuits, especially with material recirculation streams, is the most favourable in terms of the energy consumption. The most favourable installation appeared the two-stages closed circuit with shaft impactors and hammer mills with screens (Fig. 4c). It was emphasized that application of circuits with the material recirculation enables the control of comminution process run through re-crushing of the screening oversize product which leads to better quality aggregates. The article also highlighted the advantages and disadvantages of mobile and fixed comminution circuits.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1336–1351

Skuteczność rekultywacji jeziora Jelonek na podstawie wybranych fizycznych i chemicznych parametrów wody

Krzysztof Berleć, Adam Traczykowski, Katarzyna Budzińska, Bożena Szejniuk, Magdalena Michalska, Anita Jurek, Magdalena Tarczykowska, Iwona Klimczak
Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

1. Wstęp

Nasilające się procesy przekształcające oraz degradujące środowisko wodne, związane z działalnością gospodarczą człowieka powodują, że problemy jego ochrony i właściwego użytkowania stają się istotne dla dalszego rozwoju ekonomicznego i społecznego [5]. Urbanizacja, uprzemysłowienie, intensywna produkcja rolna na obszarze zlewni, a także znaczny rozwój turystyki, przy niedostatku skutecznych metod ochrony wód, wpływają na nadmierne obciążenia wód fosforem i azotem, stąd wyjątkowo istotnym problemem jest ich nadmierne użyźnienie [16]. Duże ilości składników pokarmowych sprzyjają masowemu rozwojowi bakterii i grzybów, a substancje trujące znajdujące się w wodzie mogą wpłynąć na rozwój mikroflory, której wzrost może ulec częściowemu lub całkowitemu zahamowaniu [29]. Zanieczyszczenie antropogeniczne wód związkami biogennymi prowadzi do nadmierrnej eutrofizacji, czego jednym z głównych objawów są zakwity glonów oraz intensywny wzrost i rozwój różnych bakterii heterotroficznych – saprofitycznych i patogennych, stwarzających poważny problem ekologiczny i epidemiologiczny [13]. Proces eutrofizacji w sposób naturalny przebiega bardzo wolno, natomiast w minionym stuleciu został w wyniku działalności człowieka gwałtownie przyspieszony [32].

Ochrona jezior przed postępującą eutrofizacją bądź spowolnienie jej skutków może odbywać się głównie przez ograniczenie lub eliminację spływu biogenów i substancji organicznych ze zlewni [20, 28].

Podjęcie właściwych działań ochronnych, a także ewentualna likwidacja skutków nadmiernej eutrofizacji wymaga wieloletnich badań [18]. Podstawowym i najbardziej skutecznym sposobem ochrony jezior jest ograniczenie lub likwidacja źródeł zasilania w biogeny, stąd w ochronie jezior wyróżnia się metody wewnętrzne (rekultywacyjne), stosowane w obrębie misy jeziora oraz zewnętrzne (ochronne), dotyczące ich zlewni [21].

Celem pracy było podjęcie próby wstępnej oceny skuteczności rekultywacji jeziora Jelonek na podstawie analizy wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników jakości wody.

2. Materiał i metodyka badań

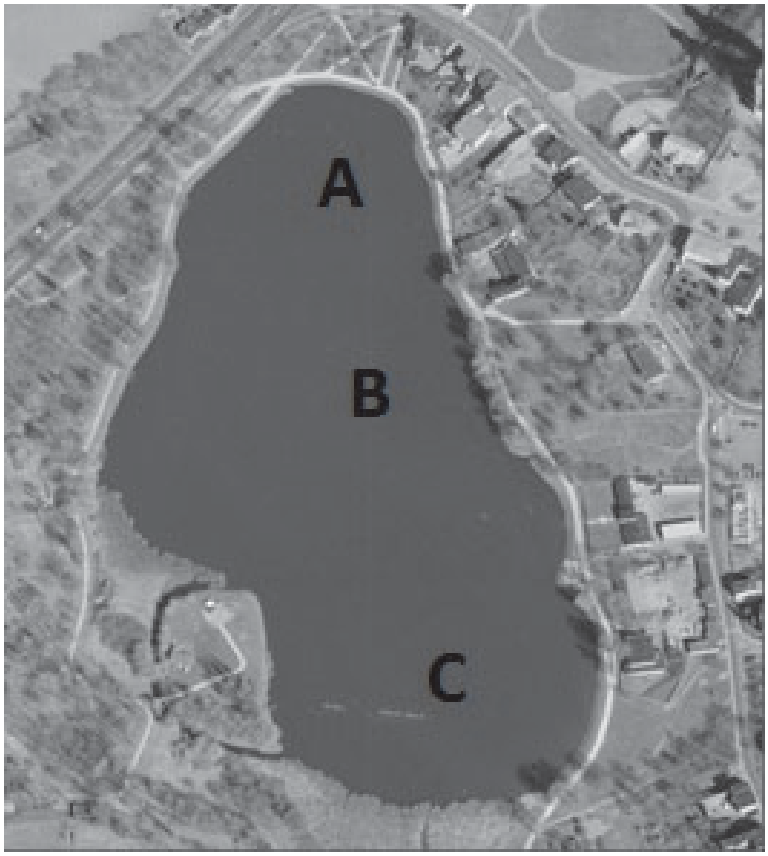
Przedmiotem badań była woda z jeziora Jelonek położonego w Gnieźnie w województwie wielkopolskim. Badania prowadzone były w okresie od października 2010 roku do maja 2011 roku i dotyczyły pomiaru podstawowych wskaźników fizycznych i chemicznych wody takich jak: temperatura i pH oraz stężenie fosforu ogólnego, fosforanów, azotu ogólnego, azotanów, azotynów i azotu amonowego.

2.1. Pobór próbek wody do badań

Woda pobierana była w odstępach miesięcznych, w trzech punktach z głębokości 20 cm (fot. 1) do sterylnych butelek o pojemności 0,5 dm^3. Pojemniki napełniano całkowicie pobieraną wodą, a następnie szczelnie zamknięte, zabezpieczone przed wpływem światła i nadmiernym ogrzaniem transportowano do laboratorium, w którym zostały przeprowadzone badania.

Badanie zawartości fosforu ogólnego, fosforanów, azotanów, azotynów i azotu amonowego przeprowadzono metodą spektrofotometryczną przy użyciu spektrofotometru NOVA 400, natomiast azotu ogólnego w zmineralizowanych próbach metodą Kjeldahla zgodnie z normą PN 73/C-04576.12.

Pomiaru temperatury i pH dokonano *in situ,* w dniu pobierania próbek.



Fot. 1. Jezioro Jelonek – miejsca poboru próbek wody [33]
Photo. 1. Lake Jelonek – places of water sampling

2.2. Charakterystyka jeziora Jelonek

Jezioro Jelonek położone jest w centrum Gniezna, w bezpośrednim sąsiedztwie usytuowanego na wysokim wzgórzu Parku Piastowskiego. Akwen połączony jest wąską strugą z dorzeczem rzeki Wdy i uznawany jest za jezioro przepływowe. Lokalizacja ta powoduje, że zbiornik, który jest niewielki, płytki – jego powierzchnia wynosi około 14 ha, pojemność około 170000 m^3, głębokość maksymalna 2,4 m, średnia 1,2 m, polimiktyczny i cechujący się nieregularnym kształtem, ma szczególne predyspozycje do nadmiernej eutrofizacji. W efekcie przyjmowania spływów powierzchniowych oraz ścieków z niezidentyfikowanych źródeł, przejawiał wszystkie symptomy znacznego przeżyźnienia, co skutkowało intensywnymi zakwitami sinicowymi i zanikiem makrofitów [14].

Teren zlewni całkowitej jeziora Jelonek to teren rolniczy, zmeliorowany i odwadniany przez rowy śródpolne [27].

3. Omówienie wyników i dyskusja

Azot będąc pierwiastkiem biofilnym podlega cyklicznemu krążeniu w przyrodzie, podczas którego zachodzi w wodach szereg procesów biochemicznych [7]. Stężenie azotu ogólnego w jeziorze Jelonek wynosiło od 10,54 mg/dm^3 do 18,1 mg/dm^3, przy średniej zawartość 14,78 mg/dm^3 (tab. 1). Warto zwrócić uwagę na fakt, że próby pobierane od kwietnia wyraźnie odbiegały wynikami od prób pobranych zimą. Można tu więc zauważyć sezonową zmienność, która wiąże się z zimową stagnacją oraz rozpoczęciem wegetacji przez rośliny znajdujące się w zbiorniku wodnym.

Gawrońska i wsp. [2005], badając jezioro Długie w Olsztynie otrzymali również wysokie stężenie azotu ogólnego. Przed podjęciem działań rekultywacyjnych w 1972 roku w warstwach powierzchniowych azot ogólny występował w ilościach od 3,5 do 12,5 mg/dm^3. Po odcięciu ścieków, wody poddano kolejnym analizom w latach 1974–1976. Wartości stężeń azotu ogólnego wynosiły wtedy odpowiednio: 2,6–21,5 mg/dm^3 w 1974 r., 1,9–12,6 mg/dm^3 w 1975 r., 2,1–18,2 mg/dm^3 w 1976 r. Po kolejnych zabiegach rekultywacyjnych stężenie azotu ogólnego nie przekroczyło 2,0 mg/dm^3. Należy tu zauważyć, że ilość azotu ogólnego po rekultywacji znacznie zmalała. Niestety, jak wynika z analizy wody jeziora Jelonek, odnowa zbiornika nie obniżyła ilości azotu ogólnego i nadal znajduje się on na bardzo wysokim poziomie w porównaniu do innych zbiorników wodnych. Najprawdopodobniej spowodowane jest to niewłaściwie prowadzoną gospodarką ściekową, jak również dostawą substancji biogennych pochodzących z produkcji rolniczej. Z technicznego punktu widzenia należałoby również zwrócić uwagę na sposób zabezpieczenia badanego jeziora przed dostawaniem się tego rodzaju substancji do wody. Dla porównania w wodach jeziora Durowskiego, analizowanego przez Gołdyna i wsp. [2010], stężenie azotu ogólnego wahało się od 2,18 mg/dm^3 do 5,25 mg/dm^3. Wartości najwyższe odnotowano w okresie letnim, kiedy to wg Chełmickiego [1995] oraz Dojlido [1995] powinny być najniższe. W wodach Strugi Gołanieckiej dopływającej do jeziora stężenie azotu ogólnego wahało się od 2,87 mg/dm^3 w październiku do 4,06 mg/dm^3 we wrześniu, co tłumaczy niskie wartości azotu ogólnego w samym jeziorze w porównaniu z jeziorem Jelonek. Wartości stężeń azotu ogólnego w jeziorze Jelonek i w jeziorze Durowskim odbie-

gają od siebie i świadczą o znacznym zanieczyszczeniu analizowanego jeziora. Warto zwrócić uwagę na jakość wód rzecznych dopływających do jezior. W wodach rzeki Słupi Moczulska i wsp. [2006] otrzymali wartości azotu ogólnego w granicach 0,86–1,92 mg/dm^3, które to nie przekraczały wartości dopuszczalnej dla wód I klasy czystości, tj. 5 mg/dm^3 [34] Można więc jednoznacznie stwierdzić, że Jezioro Jelonek należy do jezior o bardzo złej jakości i wysokiej podatności na degradację, biorąc pod uwagę wartości wskaźnika jakim jest w tym przypadku azot ogólny.

W ocenie jakości wód uwzględnia się również azotyny. Ze względu jednak na to, że są one produktem nietrwałym, łatwo przekształcającym się w azotany lub amoniak, analizuje się je rzadko.

Azotyny są niestabilną formą azotu, uznawaną za wskaźnik świeżego zanieczyszczenia antropogenicznego wód. Stężenia jonów azotynowych są znacznie niższe od stężeń jonów azotanowych [7]. Stężenie azotynów w wodach jeziora Jelonek kształtowało się na poziomie od 0,14 mg/dm^3 do 0,65 mg/dm^3. Średnia zawartość tych związków wyniosła 0,25 mg/dm^3. Termin pobrania próby oraz związana z tym temperatura nie wpłynęły na wartość stężeń azotynów w jeziorze.

Interpretując otrzymane wyniki i zestawiając je z poglądami Chełmickiego [1995] oraz Dojlido [1995] należy stwierdzić, iż nie pozwalają one wyciągnąć jednoznacznych wniosków, co do wpływu pory roku na ilość zanieczyszczeń w wodach. Należy zwrócić uwagę, że w miesiącach zimniejszych (od listopada do marca) zawartość azotynów jest wyższa aniżeli od kwietnia do maja. W związku z powyższym ciężko jednoznacznie stwierdzić zależność pomiędzy porą roku a stężeniem analizowanego parametru. Warto jednak zwrócić uwagę na wyniki otrzymane w miesiącu maju – są one najniższe w badanym okresie, co może sugerować jego dalszy spadek w późniejszym czasie.

Tabela 1. Charakterystyka wybranych wskaźników wód powierzchniowych w okresie prowadzonych badań
Table 1. Characteristic of selected indicators of surface water during the experimental period

Numer próby	Miejsce poboru	Temperatura [^oC]	pH	P_{og} [mg/dm^3]	$P\text{-}PO_4$ [mg/dm^3]	N_{og} [mg/dm^3]	$N\text{-}NO_3$ [mg/dm^3]	$N\text{-}NO_2$ [mg/dm^3]	$N\text{-}NH_4$ [mg/dm^3]
1	A	3,9	7,39	0,185	0,34	18,1	8,4	0,18	0,11
	B	4,3	7,00	0,142	0,13	17,5	9,3	0,16	0,09
	C	4,6	7,60	0,161	0,15	17,7	8,7	0,21	0,12
2	A	0,5	7,29	0,214	0,23	16,7	8,6	0,21	0,11
	B	0,1	7,12	0,161	0,19	16,9	9,6	0,19	0,08
	C	1,2	7,40	0,193	0,17	16,8	9,1	0,23	0,10
3	A	6,8	7,92	0,040	0,20	15,4	8,0	0,17	0,07
	B	6,0	7,93	0,033	0,08	15,3	9,2	0,14	0,09
	C	4,8	7,85	0,045	0,16	15,8	8,8	0,20	0,11
4	A	8,7	7,75	0,056	0,22	16,2	8,6	0,26	0,14
	B	8,0	7,69	0,059	0,06	16,2	9,2	0,27	0,14
	C	6,9	7,67	0,053	0,22	16,3	9,1	0,65	0,21
5	A	9,1	7,75	0,061	0,27	13,4	8,2	0,23	0,19
	B	11,5	7,69	0,052	0,09	13,7	9,7	0,22	0,12
	C	11,7	7,67	0,073	0,26	13,9	11,1	0,51	0,22
6	A	10,2	7,93	0,754	0,26	12,9	9,5	0,22	0,09
	B	14,3	8,02	0,695	0,17	13,0	12,4	0,19	0,06
	C	14,2	7,87	0,801	0,28	12,9	9,0	0,52	0,18
7	A	13,5	7,40	0,705	0,35	10,6	7,8	0,15	0,05
	B	12,0	7,83	0,691	0,16	10,6	9,1	0,15	0,08
	C	10,5	7,99	0,698	0,22	10,5	8,9	0,20	0,07
średnia		7,75	7,66	0,280	0,20	14,78	9,16	0,25	0,12
min-max		0,1–14,3	7,00–8,02	0,033–0,801	0,06–0,35	10,5–18,1	7,8–12,4	0,14–0,65	0,05–0,22
Sx		4,39	0,29	0,29	0,08	2,39	1,02	0,14	0,05

Stężenie azotynów w próbach wody badanych przez Kulikowską-Karpińską i Kłusewicza [2009] w okresie od kwietnia 2007 r. do kwietnia 2008 r. mieściło się w granicach od 0,013 do 0,035 mg/dm^3. Największe stężenie azotynów odnotowano w kwietniu 2007 r. i styczniu 2008 r. (odpowiednio 0,033 oraz 0,035 mg/dm^3), najmniejsze natomiast w listopadzie 2007 r. (0,013 mg/dm^3) i w lutym 2008 r. (0,015 mg/dm^3). Przytoczone wyżej wyniki świadczą o przynależności tych wód do I klasy jakości wód powierzchniowych. Tylko w 25% badanych prób od kwietnia 2007 r. do stycznia 2008 r. stężenie azotynów odpowiadało II klasie jakości wód powierzchniowych [34]. Różnica pomiędzy przedstawionym powyżej zbiornikiem w Siemianówce a jeziorem Jelonek jest diametralna i mieści się w zakresie od 0,115 mg/dm^3 do 0,637 mg/dm^3. Można przypuszczać, że azotyny, będąc związkami nietrwałymi, przejściowymi w reakcjach biochemicznych utleniania amoniaku, w warunkach tlenowych i w obecności mikroorganizmów są przekształcane w azotany [11], stąd tak małe stężenie azotynów w badanych próbach. Gołdyn i wsp. [2010] badając wodę w jeziorze Durowskim w roku 2010 stwierdzili niewielkie ich ilości, które zdecydowanie odbiegają od stężenia tych związków w jeziorze Jelonek. Wahały się one od 0,001 mg/dm^3 w lutym i grudniu do 0,049 mg/dm^3 w maju. Rozpatrując zmienność sezonową stwierdzono, iż wartości niskie wystąpiły w okresie zimowym, co jest niezgodne z teorią Chełmickiego [1995] oraz Dojlido [1995], kiedy to zimą stężenie powinno być najwyższe.

Warto zwrócić uwagę na jakość wód rzecznych, która bez wątpienia ma istotny wpływ na stopień zanieczyszczenia jezior. Dąbrowska [2008] badając wody zlewni rzeki Trzemny stwierdza, że ilość azotynów wynosiła w latach 2004–2006 odpowiednio 0,07 mg/dm^3, 0,06 mg/dm^3 oraz 0,13 mg/dm^3. Są to wartości niewielkie, a w latach 2004–2005 mniejsze o połowę od uzyskanych w czasie badań wód Jeziora Jelonek. Warto zauważyć, że zlewnia rzeki Trzemna jest wykorzystywana rolniczo – grunty orne stanowią tu ok. 80% powierzchni. Analizie stężeń związków azotu zostały poddane również wody rzeki Ślina. Kiryluk i Rauba [2009] stwierdzili, iż stężenie azotynów wynosiło tam od 0,001 do 0,239 mg/dm^3, co jest związane ze zmiennością sezonową, która wykazała, że najwięcej azotynów występuje w maju i czerwcu, co tłumaczone jest przez nich intensywnym wypasem bydła w tym okresie na pastwiskach położonych w pobliżu rzeki.

Azotyny, jak wspomniano wcześniej, stosunkowo łatwo przekształcają się w azotany, które są najpowszechniejszą formą azotu występującą w wodach. Badane próby wody charakteryzowały się stosunkowo wysoką zawartością azotanów. Stężenia azotu azotanowego w zbiorniku zmieniały się od 7,8 mg/dm^3 do 12,4 mg/dm^3 (tab. 1). Nie można zaobserwować w badanych próbach tendencji do zmienności sezonowej, warto natomiast zauważyć, że wartości stężeń w punkcie poboru numer 2 były zawsze wyższe niż w okolicach dopływu i odpływu. Średnia zawartość NO_3 w wodach jeziora Jelonek od października 2010 do maja 2011 r. wyniosła 9,16 mg/dm^3.

Odmienne wyniki otrzymał Chmura [2008] badając wody Zalewu Kryspinów w latach 2005–2006. Zwraca on uwagę na ekstremalnie niskie wartości mierzonych stężeń, szczególnie w okresie jesienno-zimowym. Maksimum stężenia azotanów zaobserwował w miesiącach letnich (lipiec–sierpień) – z wartościami dochodzącymi do 1,7 mg/dm^3. Warto tutaj zauważyć, że wyniki otrzymane przez tego autora nie mają odzwierciedlenia w teorii Chełmickiego [1995] oraz Dojlido [1995], według których wody powinny być bardziej zanieczyszczone w czasie zimowej stagnacji, a czyste w okresie wiosenno–letnim. Średnia za cały okres obserwacji wynosiła 0,7 mg/dm^3, gdzie w przypadku jeziora Jelonek jest to 9,16 mg/dm^3. Otrzymane wyniki analizy wody Zalewu Kryspinów wskazują na sezonową zmienność – minimalne stężenie otrzymano w listopadzie i grudniu (0,1 mg/dm^3) natomiast maksymalne w sierpniu (1,7 mg/dm^3).

Zbliżone wyniki otrzymali Szpakowska i wsp. [2005], którzy badając wody zbiorników śródmiejskich w Poznaniu w latach (2003–2004) odnotowali średnie stężenie azotu azotanowego na poziomie 0,923 mg/dm^3. Wyniki te diametralnie różnią się od stężeń otrzymanych w jeziorze Jelonek. Sześciokrotnie wyższe stężenie od średniej rocznej (0,92 mg/dm^3) odnotowano w jeziorze Rusałka w miesiącu wrześniu. Stwierdzony wzrost stężenia azotanów do wartości 5,73 mg/dm^3, wynikać może z dopływu ładunku biogenów z terenu zlewni, jako że do jeziora Rusałka wpływają wody z wielu małych cieków. Nie można wykluczyć także masowego użytkowania rekreacyjnego i wędkarskiego zbiornika. Szpakowska i wsp., [2005] analizując sezonowy przebieg stężeń azotanów w wodach badanych zbiorników stwierdzili, że najwyższe stężenia tego związku występują w okresie zimy i wczesnej wiosny. Obni-

żenie stężenia następowało natomiast w okresie wegetacyjnym i związane było z pochłanianiem biologicznym przez rozwijającą się florę i faunę. Można by przypuszczać, ze dalsza analiza wód jeziora Jelonek mogłaby wykazać, że stężenie azotanów zmaleje w okresie letnim.

Uwagę zwraca również niezbyt duże stężenia azotanów w wodzie jeziora Maltańskiego (0,4–1,2 mg/dm^3), pomimo ich wysokiej koncentracji w zasilającej je rzece Cybinie. Te niższe stężenia mogą być związane z obecnością małych, płytkich zbiorników wstępnych, utworzonych w celu ochrony wód leżącego niżej jeziora Maltańskiego [31]. Tą samą funkcję powinien spełniać staw retencyjny, znajdujący się przy jeziorze Jelonek. W trakcie zabiegów rekultywacyjnych w miejscu dopływu Strugi Gnieźnieńskiej pogłębiono część stawu, przez co zwiększono strefę sedymentacji osadów potencjalnie niesionych przez ciek. Z danych dotyczących jeziora Jelonek, a przedstawionych przez Jańczaka [2004] wynika, że zawartość związków azotu mieści się w granicach od 0,5 do 5,75 mg/dm^3. Można więc zauważyć, że związki biogenne dopływające Strugą Gnieźnieńską nie są przechwytywane przez staw, a ich stężenie wręcz wzrosło od 2004 roku. Bardzo duże wartości azotanów zaobserwowali Kulikowska-Karpińska i Kłusewicz [2009] badając wody zbiornika Siemianówka. Ich stężenie w próbach wody pochodzących ze zbiornika Siemianówka w latach 2007–2008 mieściło się w granicach 46,3–100,9 mg/dm^3. Najmniejsze stężenie azotanów, tj. aż 55,0 i 46,3 mg/dm^3, stwierdzono w kwietniu 2007 r. i w kwietniu 2008 r., największe w styczniu 2008 r. (100,9 mg/dm^3). Uwzględniając pogląd Chełmickiego [1995] i Dojlido [1995] o czystości wód w miesiącach zimowych i wiosenno-letnich wyniki badań przeprowadzone przez Kulikowską-Karpińską i Kłusewicz [2009] są adekwatne i jak najbardziej zgodne z tą teorią.

O zanieczyszczeniu wody ściekami bytowo gospodarczymi lub przemysłowymi może świadczyć obecność azotu amonowego, który dodatkowo w obecności tlenu stymuluje rozwój bakterii nitryfikacyjnych. W badaniach własnych zawartość tego związku mieściła się w granicach od 0,05 mg/dm^3 do 0,22 mg/dm^3 (średnio 0,12 mg/dm^3). Znacznie większe stężenie azotu amonowego stwierdził w rekultywowanym jeziorze Rudnickim Mientki [2000], który zawartość od 1,1 mg/dm^3 do 12,3 mg/dm^3 tłumaczył dopływem ścieków z cukrowni oraz zanieczyszczeń niewiadomego pochodzenia. Fakt ten był o tyle niepokojący, że zanieczyszczenie to nastąpiło w II etapie rekultywacji, czyli po uporząd-

kowaniu gospodarki wodno-ściekowej w zlewni. Przed tym zdarzeniem ilość azoty amonowego kształtowała się na poziomie od 2,1 do 4,2 mg/dm^3.

Wyniki zbliżone do tych, które otrzymano w badaniach własnych odnotowali Gołdyn i Messyasz [2008], którzy badając wody przygotowywanego do rekultywacji jeziora Durowskiego stwierdzili obecność tej formy związków azotu na poziomie od 0,23 mg/dm^3 w październiku 2005 r. przez 0,57 mg/dm^3 w listopadzie do 1,2 mg/dm^3 w styczniu 2006. Wzrost ten nastąpił na skutek zasilenia wód powierzchniowych wodami hipolimnionu (miksje) o dużej koncentracji azotu amonowego, oraz pojawieniem się pokrywy lodowej uniemożliwiającej falowanie i jednoczesne natlenianie wody. Od marca zawartość azotu amonowego zaczęła stopniowo spadać.

W badaniach Jarosiewicz i Hetmańskiego [2006], dotyczących jeziora Dobra w powiecie słupskim, azot amonowy obecny był przez cały okres badawczy. W warstwie powierzchniowej wyróżnić można było dwa okresy w ciągu cyklu badań: od przełomu września i października do kwietnia i od maja do sierpnia. W pierwszym stężenie azotu amonowego było 10-krotnie wyższe (około 0,3 mg/dm^3) niż w pozostałym, a otrzymane wyniki mieściły się w granicach od 0,015 do 0,441 mg/dm^3 przy średniej 0,134 mg/dm^3.

Pierwiastkiem limitującym w stosunku do azotu jest fosfor. Jego zawartość w wodzie jeziora Jelonek kształtowała się w granicach od 0,033 (próba 3) do 0,801 mg/dm^3 (próba 6), przy średniej wartości 0,280 mg/dm^3. Na podstawie przeprowadzonych badań możemy stwierdzić spadek fosforu ogólnego późną jesienią oraz zimą i jego wzrost w okresie wiosennym. Wielu badaczy podkreśla wyjątkowo skomplikowany obieg tego pierwiastka w jeziorach. Fosfor w niektórych okresach może być przetrzymywany w różnych elementach ekosystemu, bądź uwalniany do wody.

Związki fosforu w wodach jeziora Jelonek w latach 1996–2002 wykazywały bardzo duże zróżnicowanie. Jego zawartość w okresie 7 lat wahała się od 0,03 do 1,8 mg/dm^3. Pewną poprawę jakości wody pod względem zawartości omawianego pierwiastka można było zauważyć w latach 1997–2000, jednak najczęściej obserwowany wzrost powyżej 1 mg/dm^3 świadczył już o zaawansowanej jego degradacji [14].

Na jeziorze Jelonek w Gnieźnie w latach 2009–2010 wykonano prace rekultywacyjne związane z aplikowaniem koagulantu bezpośrednio do osadów dennych. Ich zadaniem było zablokowanie możliwości wy-

dzielania fosforu z tych osadów i możliwie maksymalna redukcja jego ilości w wodzie. Pierwszy etap prac został wykonany w 2009 r., drugi w II kwartale 2010 r. W trakcie prowadzonej w tym okresie rekultywacji ilość fosforu sukcesywnie malała, by po przeprowadzonym zabiegu kształtować się w zakresie od 0,1 do 0,8 mg/dm^3.

W badaniach własnych prowadzonych od grudnia 2010 do maja 2011 r. na jeziorze Jelonek stwierdzono obecność fosforu ogólnego na poziomie średnio 0,280 mg/dm^3. Jest to wartość niższa w porównaniu do zawartości fosforu w jeziorze w okresie rekultywacji, co może sugerować pożądaną efektywność wybranej metody rekultywacji jak również innych zabiegów prowadzonych w obrębie zlewni.

Maehl [2000] stwierdził, że aby utrzymać odpowiednią przejrzystość wody w płytkich jeziorach, zawartość fosforu praktycznie powinna wynosić od 0,05 do 0,15 mg/dm^3. Fosforu w stosunku do innych pierwiastków jest w wodach powierzchniowych niewiele, choć pierwiastek ten jest jednym z najbardziej niezbędnych do życia [1]. Szatten [2007] w swych badaniach stwierdził, że zawartość fosforu ogólnego od 0,07 mg/dm^3 (wiosną) do 0,08 mg/dm^3 (latem) w powierzchniowej warstwie wód jeziora Głęboczek jest zadowalająca. Obciążenie wód jeziora Głęboczek fosforem ogólnym osiągnęło maksymalną wartość (1,01 mg/dm^3) w badaniach przeprowadzonych późną wiosną. Średnie stężenie fosforu wynosiło wówczas 0,32 mg/dm^3, klasyfikując wody jeziora poniżej stanu dobrego [30].

Stężenie fosforanów w jeziorze Jelonek zawierało się w granicach 0,06–0,35 mg/dm^3 przy średniej 0,20 mg/dm^3. Najczęściej najniższe stężenie fosforanów obserwowano w punkcie B, znajdującym się pośrodku jeziora, a najwyższe odpowiednio w punkcie A (przy dopływie) i punkcie C (przy odpływie). Na wszystkich stanowiskach możemy zaobserwować niewielki wzrost zawartości tego pierwiastka w wodzie jesienią i wiosną oraz spadek w okresie zimowym.

Ortofosforany oznaczane przez Goszczyńskiego [2000] w jeziorze Głęboczek w trakcie miksji wiosennej zawierały się w granicach od 0,042 do 0,111 mg/dm^3 i przekraczały normatywy określone dla najniższej III klasy czystości. Wartości te zmniejszyły się dwukrotnie w okresie letnim, co prawdopodobnie zostało spowodowane szczytem wegetacyjnym. Podobne wyniki otrzymał Szatten [2007], który w badaniach tego samego jeziora określił fosforany na poziomie 0,045 mg/dm^3.

Podczas rekultywacji metodą inaktywacji fosforu, przeprowadzoną przez zespół prof. Lossowa, również prowadzone były obserwacje dotyczące zmian zawartości m.in. fosforanów w jeziorze Głęboczek. W trakcie wiosennych badań w 2002 i 2003 roku ortofosforany nie zostały wykryte w warstwie powierzchniowej zbiornika wodnego, co może świadczyć o skutecznej rekultywacji jeziora Głęboczek [22]

Najwyższe pH (8,02) oznaczono na stanowisku III, a najniższe (7,0) na stanowisku II. Różnice w wartościach pH w poszczególnych próbach charakteryzowały się małą zmiennością, w pewnym stopniu związaną ze zmianami temperatury i nie miały wpływu na zmiany stężenia związków biogennych.

W jeziorze Jelonek temperatura była niższa w miesiącach jesiennych i wzrastała w miesiącach wiosennych. Na wszystkich stanowiskach kształtowała się na zbliżonym poziomie z odchyleniami rzędu 0,5–1,0ºC. W przypadku miesięcy wiosennych zmiany temperatury na poszczególnych stanowiskach są bardziej widoczne i można zaobserwować, że wody wpływające do jeziora mają znacznie wyższą temperaturę niż wody pobierane z okolic odpływu.

Według Maciaka [2003] ilość zanieczyszczeń w wodach jest zmienna i zależy przede wszystkim od stanu wegetacji roślin i pory roku. Najwięcej zanieczyszczeń występuje jesienią i późną wiosną, czystą wodę obserwuje się natomiast zimą i w końcu lata. Odmienne zdanie ma na ten temat Dojlido [1995], który stwierdza, że najwyższe stężenie biogenów występuje w okresie zimowym. Sądzi on, że zwiększone stężenia spowodowane są zimową stagnacją, która charakteryzuje się obniżoną wegetacją organizmów. Ponadto, zarówno Chełmicki [1995] jak i Dojlido [1995] uważają, że niższe stężenia biogenów są oczywiste w okresie wiosenno-letnim, kiedy to związki te są pobierane i zużywane przez organizmy zasiedlające zbiornik.

4. Wnioski

1. Temperatura i pH wody kształtowały się na poziomie charakterystycznym dla badanych pór roku i nie miały znaczącego wpływu na zawartość związków biogennych.
2. Efektem przeprowadzenia rekultywacji jeziora oraz zabiegów ograniczających dopływ zanieczyszczeń było zmniejszenie ilości azotynów, azotu amonowego i fosforu ogólnego.

3. Zabiegi prowadzone na jeziorze Jelonek nie przyniosły spodziewanej poprawy wody pod względem zawartości azotu ogólnego, azotanów i fosforanów.
4. Ponadnormatywna zawartość powyższych substancji może mieć związek z niewłaściwym zabezpieczeniem zbiornika przed dopływem substancji pożywkowych, w związku z czym należałoby ponownie zrewidować potencjalne źródła zanieczyszczeń.

Literatura

1. **Balcerzak W.:** *Eutrofizacja wód śródlądowych – prognozowanie i wpływ na technologię uzdatniania wody*. Monografia 373. Wyd. PK. Kraków 2009.
2. **Chełmicki W.:** *Woda zasoby, degradacja, ochrona*, PWN, Warszawa 2002.
3. **Chmura W.:** *Badania składu izotopowego azotanów w wodach podziemnych i powierzchniowych – aspekty metodyczne i zastosowania*, Wyd. AGH, Kraków 2008.
4. **Dąbrowska J.:** *Ocena zawartości związków azotu i fosforu w wodach rzeki Trzemny*, Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich Nr 7, 57–68. Polska Akademia Nauk, Kraków 2008.
5. **Dąbrowska-Prot E., Hillbricht-Ilkowska A.:** *Struktura i funkcjonowanie krajobrazu pojeziernego – próba ekologicznego spojrzenia, kierunki ochrony*, Człow. Śr., T. 15, Nr 3/4, 237–250 (1992).
6. **Dojlido J.R.:** *Chemia wód powierzchniowych*, Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
7. **Dowgiałło J., Kleczkowski A.S., Maciaszczyk T., Różkowski A.:** *Słownik hydrogeologiczny*, Wyd. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa 2002.
8. **Gawrońska H., Lossow K., Grochowska J.:** *Rekultywacja jeziora Długiego w Olsztynie*, Wyd. Edycja, Olsztyn 2005.
9. **Gołdyn F, Messyasz B.:** *Stan jakości wód i możliwości rekultywacji jeziora Durowskiego*. Maszynopis. 1–48. UAM Poznań 2008.
10. **Gołdyn F, Messyasz B., Kowalczewska-Madura K., Cerbie S.:** *Stan jakości wód jeziora Durowskiego w roku 2010*, Wyd. UAM, Poznań 2010.
11. **Gorlach E., Mazur T.:** *Chemia rolna*, PWN, Warszawa 2002.
12. **Goszczyński J.:** *Zmiany jakości wód jeziora Głęboczek*. Mat. Konf. Nauk-Tech., nt. „Ochrona i rekultywacja jezior", Przysiek 2000.
13. **Guz K., Doroszkiewicz W.:** *Kontrola i ocena jakości wody w ochronie środowiska i zdrowia publicznego*. Ekol. i Tech., Nr 11, 22–31 (2003).
14. **Jańczak J.:** *Rezultaty stosowania ograniczonej rekultywacji jeziora Jelonek w Gnieźnie*, Mat. Konf. Nauk-Tech., nt. „Ochrona i rekultywacja jezior", Toruń 2004.

15. **Jarosiewicz A.**, **Hetmański T.:** *Sezonowa zmienność substancji biogenicznych w wodach jeziora Dobra (Pojezierze Pomorskie); Poziom trofii jeziora.* Słupskie Prace Biologiczne Nr 6, 71–79 (2009).
16. **Kajak Z.:** *Eutrofizacja jezior*, PWN, Warszawa 1979.
17. **Kiryluk A., Rauba M.:** *Zmienność stężenia związków azotu w różnie użytkowanej zlewni rolniczej rzeki Ślina,* Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, T.9, Z.4, 71–86 (2009).
18. **Kudelska D., Cydzik D., Soszka H.:** *Wytyczne monitoringu podstawowego jezior*, Wyd. PIOS, Warszawa 1994.
19. **Kulikowska-Karpińska E., Kłusewicz K.:** *Ocena chemicznych zanieczyszczeń wód sztucznego zbiornika w Siemianówce w latach 2007–2008*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, Nr 40, 497–504. Warszawa (2009).
20. **Lossow K.:** *Odnowa jezior* Ekoprofit, Nr 5, 11–15 (1995).
21. **Lossow K.:** *Ochrona i rekultywacja jezior – teoria i praktyka*. Idee Ekolog. Ser. Szkice 13, Nr 7, 55–71 Poznań 1998.
22. **Lossow K., Gawrońska H., Łopata M., Jaworska B.:** *Efektywność rekultywacji polimiktycznego jeziora Głęboczek w Tucholi metoda inaktywacji fosforu.* Mat. Konf. Nauk-Tech., nt. „Ochrona i rekultywacja jezior", Grudziądz 2004.
23. **Maciak F.:** *Ochrona i rekultywacja środowiska*, Wyd. SGGW, Warszawa 2003.
24. **Maehl P.:** *Rekultywacja jezior – praktyczne metody oszacowania i redukcji ładunku fosforu z obszaru zlewni jeziora.* Mat. Konf. Nauk-Tech., nt. „Ochrona i rekultywacja jezior", Przysiek 2000.
25. **Mientki Cz.:** *Korzystne efekty prowadzonej metodą kortowską rekultywacji jeziora Rudnickiego Wielkiego w Grudziądzu.* Mat. Konf. Nauk-Tech., nt. „Ochrona i rekultywacja jezior", Przysiek 2000.
26. **Moczulska A., Antonowicz J., Krzyk K.:** *Wpływ aglomeracji Słupsk na stan jakościowy wód rzeki Słupi*, Słupskie Prace Biologiczne, 3, 45–56, Słupsk 2006.
27. **Niedzielski P., Olejniczak M., Siepak J.:** *Badania zmienności zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie jeziora Jelonek w Gnieźnie*, Mat. Konf. nt. „Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska", Darłówko 2007.
28. **Niewiadomski Ł.:** *Wpływ antropopresji na parametry fizyczne wody staroRzeczy w obrębie gminy wiejskiej Oświęcim*, Uniwersytet Śląski, Sosnowiec [w:] Machowski R., Rzętała M.A., Z badań nad wpływem antropopresji na środowisko, T. 11, 48–58 (2010).
29. **Rheinheimer G.:** *Mikrobiologia wód*, PWRiL, Warszawa 1987.

30. **Szatten D.:** *Stan czystości jeziora Głęboczek na podstawie badań monitoringowych w 2006*, Wyd. WIOŚ, Bydgoszcz 2007.
31. **Szpakowska B., Szczęsna M., Urbański P.:** *Dynamika stężeń rozpuszczonych azotanów (V) i ortofosforanów (V) w wodach zbiorników aglomeracji wielkomiejskiej*, Mat. Konf. nt. „Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska, Ustronie Morskie, 2005.
32. **Wiśniewski G.:** *Skutki odcięcia wód rzeki Maruszy od jeziora Skąpe z wykorzystaniem istniejącego kolektora opaskowego*. Naturalne i antropogeniczne przemiany jezior, Wyd. UWM, Olsztyn 2000.
33. www.geoportal.gov.pl
34. Dz. U. 2011 Nr 257 poz. 1545.

Effectiveness of the Reclamation of Jelonek Lake Based on Selected Physical and Chemical Parameters of Water

Abstract

Taking a decision about a modification of elements making up the ecosystem requires thorough knowledge about the manipulated system and predicting all possible results of such interference. Turning back the effects of anthropopression demands taking immediate action not only within the lake basin in the form of technological remediation measures. Primarily, these should be protective action, involving the organization of water supply and sewage disposal in the basin and (which is much more difficult) reduction of biogenic substance flow to the lake. Remediation ventures have been applied throughout the world, not always with success. They are thought to be risky, long-term and demanding considerable financial outlays. For this reason, they must be carefully planned by a team of experts and conducted under permanent supervision.

The article presents effects of restoration of lake Jelonek based on the analysis of water quality parameters. The lake has been completely degraded and reached the saprotrophic state due to discharge of domestic wastewater from the neighbouring living estate, and of agricultural. The lakes restoration was initiated by dosing of coagulants for sediment.

The aim of the study carried out was the analysis of selected physical and chemical indicators in the waters of the lake Jelonek in Gniezno. In water samples taken from three points following parameters were determined: temperature, pH, nitrogen, nitrates, nitrites, ammonium nitrogen, phosphorus and phosphates.

Measurements were conducted since October 2010 till may 2011, regularly once a month. The water was taken in the current on depth of 20 cm.

The temperature and pH of the water were characteristic for the studied seasons and had no significant impact on the content of nutrients. The result of carrying out restoration lakes and tributary pollution mitigation procedures was to reduce the amount of nitrite and total phosphorus. Treatments conducted on lake Jelonek not bring the expected improvement in terms of total nitrogen content, nitrate and phosphate

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1352–1366

Usuwanie azotu amonowego z wód podziemnych w procesie dwustopniowej biofiltracji na złożach chalcedonitowych

Dorota Papciak, Jadwiga Kaleta, Alicja Puszkarewicz
Politechnika Rzeszowska

1. Wstęp

Chalcedonit jest kopaliną wielosurowcową o szerokim spektrum możliwych zastosowań [3, 5, 6, 8]. Na szczególne podkreślenie zasługuje jego wykorzystanie jako złoża filtracyjnego w technologii oczyszczania wody. Skuteczność działania tego surowca została potwierdzona w przypadku usuwania związków żelaza, manganu, planktonu, barwy, mętności i utlenialności [3, 5, 6, 8, 9, 14]. Dodatkową zaletą chalcedonów jest krótszy okres wpracowania złóż w procesie usuwania żelaza i manganu w porównaniu z tradycyjnymi złożami kwarcowymi [3]. W Teofilowie zalegają dwie główne odmiany chalcedonitów: niebieska – zwięzła i szara – porowata. Obydwie te odmiany zbudowane są z mikrokrystalicznych i włóknistych odmian chalcedonitu [6]. Ponadto można też spotkać chalcedonity o barwie czerwono – brunatno-żółtej z nalotami tlenków manganu. Odmiany te występują w złożu w sposób nieregularny. Zawartość krzemionki SiO_2 w skale to około 94%. Pozostałą część stanowią pewne ilości tlenków wapnia, magnezu, glinu, żelaza i manganu [14]. Chalcedonit posiada strukturę mezoporowatą o stosunkowo dużej jednorodności porów, których całkowita objętość wynosi 0,03–0,04 cm^3/g [8].

Ze względu na to, że bardzo częstym zanieczyszczeniem wód podziemnych obok żelaza i manganu jest azot amonowy, podjęto próbę zastosowania złoża chalcedonitowego jako wypełnienia filtru nitryfikacyjnego oraz oceny efektywności procesu nitryfikacji z równoczesnym odżelazianiem i odmanganianiem wody.

2. Metodyka badań

Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej. Do badań wykorzystano modele filtrów pracujących w układzie szeregowym. Kolumny filtracyjne wypełnione były piaskiem chalcedonitowym o granulacji 1,0–2,0 mm. Do badań wykorzystano odmianę czerwono-brunatno-żółtą, którą po przesianiu, odrzuceniu frakcji mniejszej od 1,0 mm, dokładnym wypłukaniu, wysuszono i wyprażono w temperaturze 550°C. Skład chemiczny chalcedonitu i właściwości fizyczne przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny i właściwości chalcedonitu
Table 1. Chemical composition of chalcedony

Parametr	Jednostka	Wartość
Powierzchnia właściwa	m^2/g	20
granulacja	mm	1,2–2,0
ciężar właściwy	g/cm^3	1,0–1,2
porowatość	%	20–30
SiO_2	%	94–99
Al_2O_3	%	0,4–3,6
Fe_2O_3	%	0,1–0,8
CaO	%	0,1–1,2
MgO	%	0,0–0,3
Na_2O	%	0,0–0,04
K_2O	%	0,1–0,5
TiO_2	%	0,01–0,2

Parametry złóż były następujące:

- średnica d = 55 mm,
- wysokość h = 1,0 m,
- prędkość filtracji – ok. 2 m/h,
- kierunek przepływu wody: I° – od dołu do góry, II° – grawitacyjny.

Wypełnienie biofiltru I° było jednokrotnie uaktywnione 0,3% roztworem $KMnO_4$. Do zasilania układu stosowano roztwór modelowy sporządzony na bazie wody wodociągowej o parametrach przedstawionych w tabeli 2.

Tabela.2. Parametry wody poddawanej procesowi biofiltracji
Table 2. Characteristic of water treated in the biofiltration process

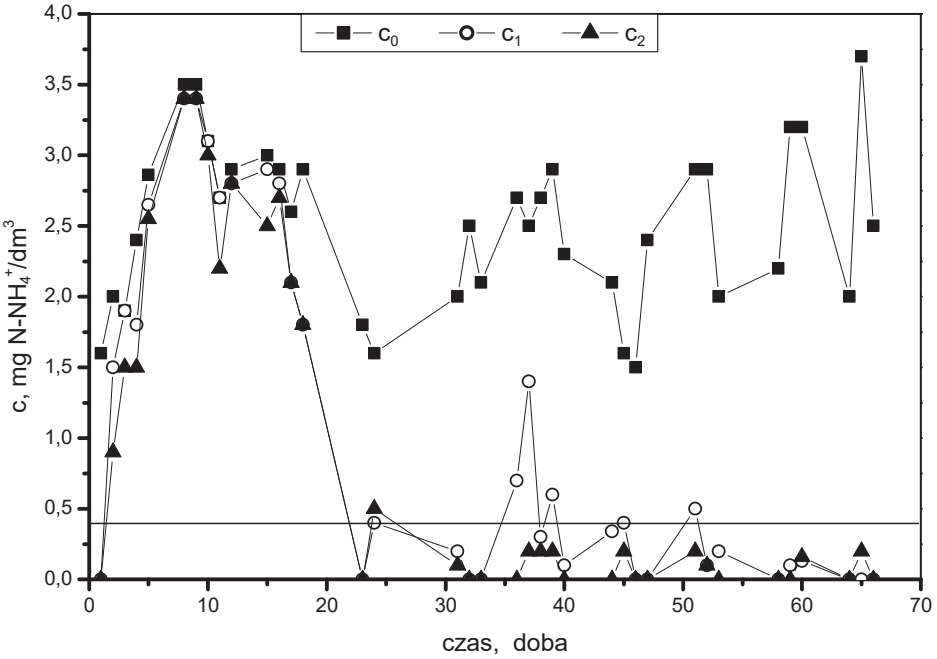
Parametr	Jednostka	Min	Max.
Azot amonowy	g N/m^3	1,15	3,6
Azot azotanowy(III)	g N/m^3	0,0015	009
Azot azotanowy(V)	g N/m^3	0,6	2,76
Mangan(II)	g Mn/m^3	0,92	1,16
Żelazo(II)	g Fe/m^3	0,8	1,15
Tlen rozpuszczony	g O_2/m^3	7,2	10,5
pH	–	7,05	8,10
Temperatura	°C	16	18

3. Analiza wyników

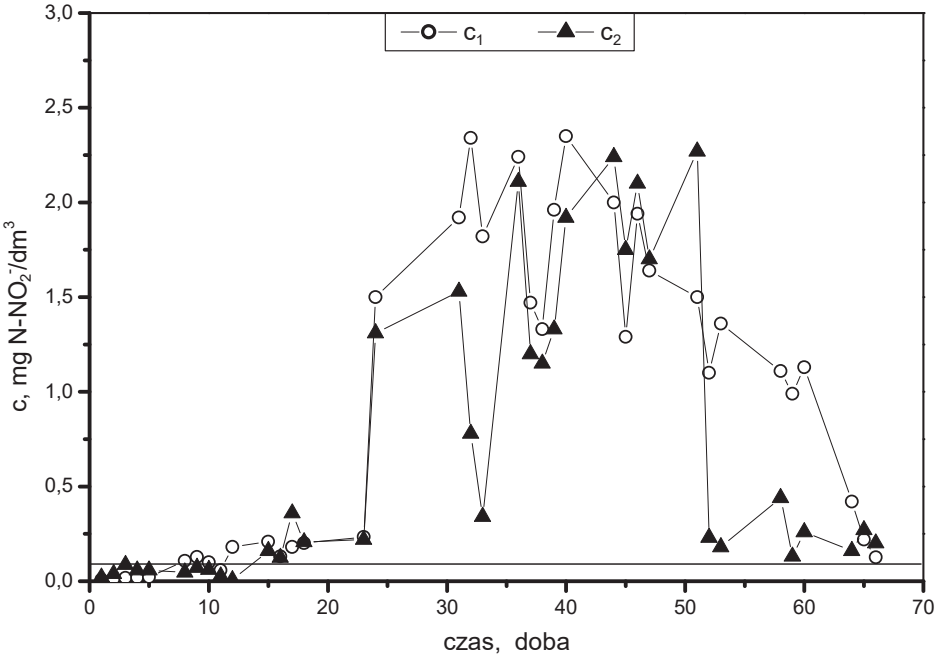
Analizując zmiany stężeń jonów amonowych w wodzie po procesie biofiltracji zauważono, że proces usuwania azotu amonowego rozpoczął się po 20 dobach pracy złóż (rys. 1). W przypadku pierwszego stopnia biofiltracji wartości normatywne udało się uzyskać po 53 dobach eksperymentu, natomiast zastosowanie drugiego stopnia biofiltracji pozwoliło na to już po 25 dobach.

W obu analizowanych przypadkach, w filtracie odnotowano wzrost jonów azotanowych(III), co świadczyło o rozpoczynającym się procesie nitryfikacji (rys. 2). Zdecydowany wzrost azotu azotanowego(III) nastąpił po 20 dobie co korelowało z ilością usuwanego azotu amonowego. W obydwu omawianych przypadkach dopiero od 65 doby trwania pracy złóż stężenie azotu azotanowego(III) obniżyło się do wartości normatywnej 0,5 mg NO_2^-/dm^3 (0,15 mg $N\text{-}NO_2^-/dm^3$). Wraz z obniżeniem zawartości azotanów(III) zanotowano wzrost azotanów(V) co wskazywało na rozpoczynający się drugi etap procesu nitryfikacji.

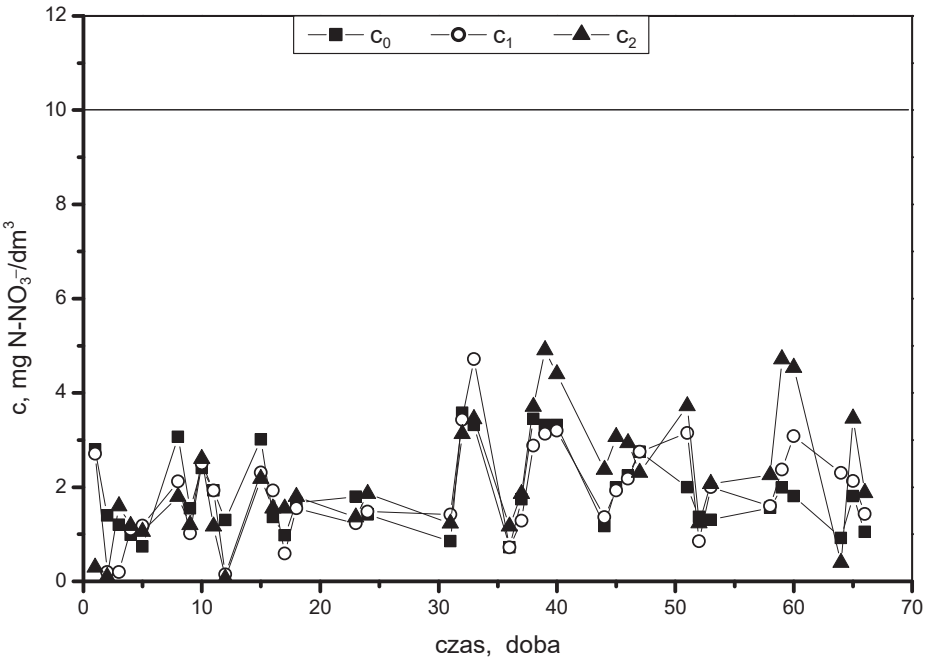
Zmiany zawartości azotu azotanowego(V) w filtracie były porównywalne dla obu złóż (rys. 3). Największą tendencję wzrostową na I° biofiltracji azotany(V) wykazały w 33 dobie. W przypadku II° biofiltracji wzrost tej formy azotu widoczny był nieco później bo w 39 dobie. Zarówno po pierwszym jak i drugim stopniu biofiltracji nie odnotowano przekroczenia normy zawartości azotanów w wodzie uzdatnionej, wynoszącej 50 mg NO_3^-/dm^3 (11 mg $N\text{-}NO_3^-/dm^3$).



Rys. 1. Zmiany stężenia azotu amonowego po pierwszym (c_1) i drugim (c_2) stopniu biofiltracji
Fig. 1. Changes of ammonia nitrogen after first and second biofiltration stage



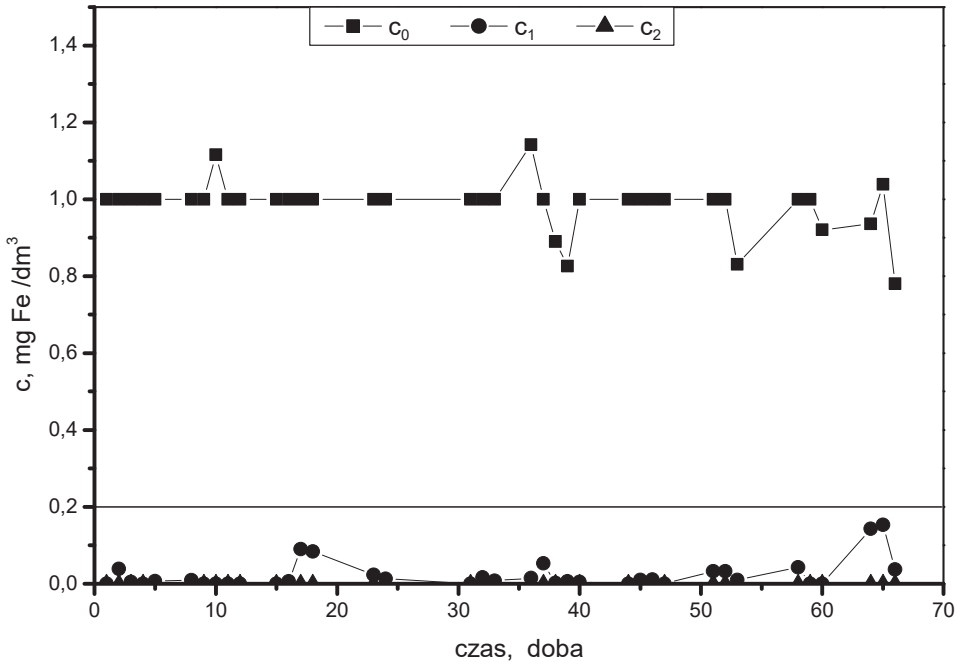
Rys. 2. Zmiany stężenia azotu azotanowego(III) po pierwszym (c_1) i drugim (c_2) stopniu biofiltracji
Fig. 2. Changes of nitrite nitrogen after first and second biofiltration stage



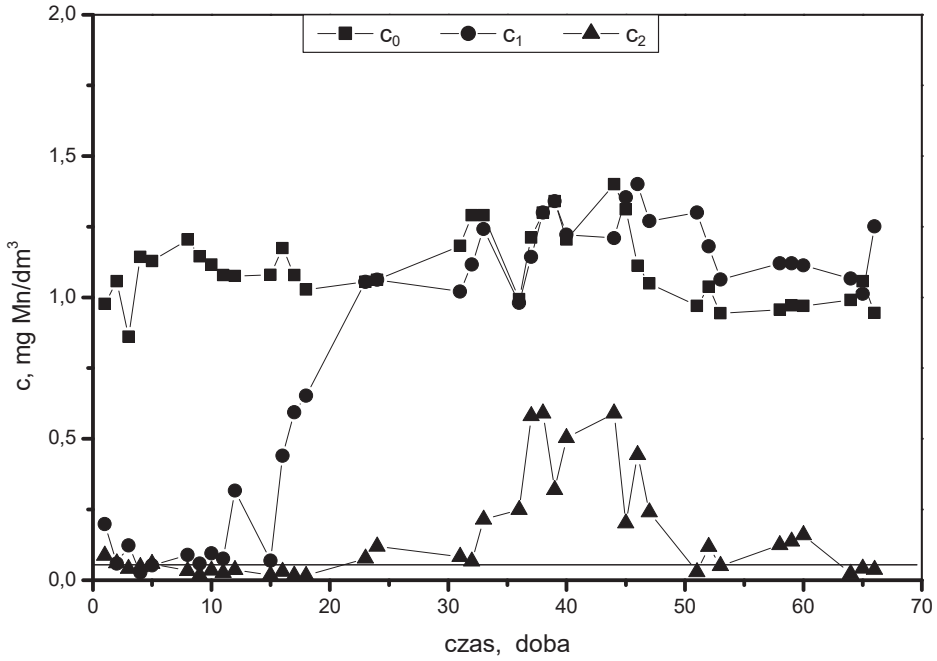
Rys. 3. Zmiany stężenia azotu azotanowego(V) po pierwszym (c_1) i drugim (c_2) stopniu biofiltracji
Fig. 3. Changes of nitrate nitrogen after first and second biofiltration stage

Wyniki badań wskazują na bardzo dużą skuteczność chalcedonitu w usuwaniu związków żelaza. Już po pierwszym stopniu filtracji uzyskano wodę spełniającą wymagania normatywne pod względem zawartości tego zanieczyszczenia w wodzie przeznaczonej do spożycia 0,2 mg Fe/dm^3 (rys. 4).

Efektywność usuwania manganu różniła się dla obu stopni biofiltracji. W przypadku biofiltracji jednostopniowej stężenia manganu w wodzie uzdatnionej spełniały wymagania normatywne, ale efektywność jego usuwania od 10 doby ulegała obniżeniu i do końca prowadzenia eksperymentu jego stężenie niewiele różniło się od stężenia w wodzie dopływającej do biofiltru. Mangan był usuwany skuteczniej na II° biofiltracji (rys. 5). Po procesie dwustopniowej biofiltracji efektywność usuwania manganu do 23 doby wynosiła prawie 100%, następnie odnotowano wzrost jego stężenia w oczyszczanej wodzie do wartości 0,7 mg Mn/dm^3, a po 45 dobie następował sukcesywny wzrost efektywności usuwania manganu. Po 64 dobie trwania eksperymentu woda oczyszczona osiągnęła wymagania stawiane wodzie przeznaczonej do spożycia pod względem zawartości manganu.

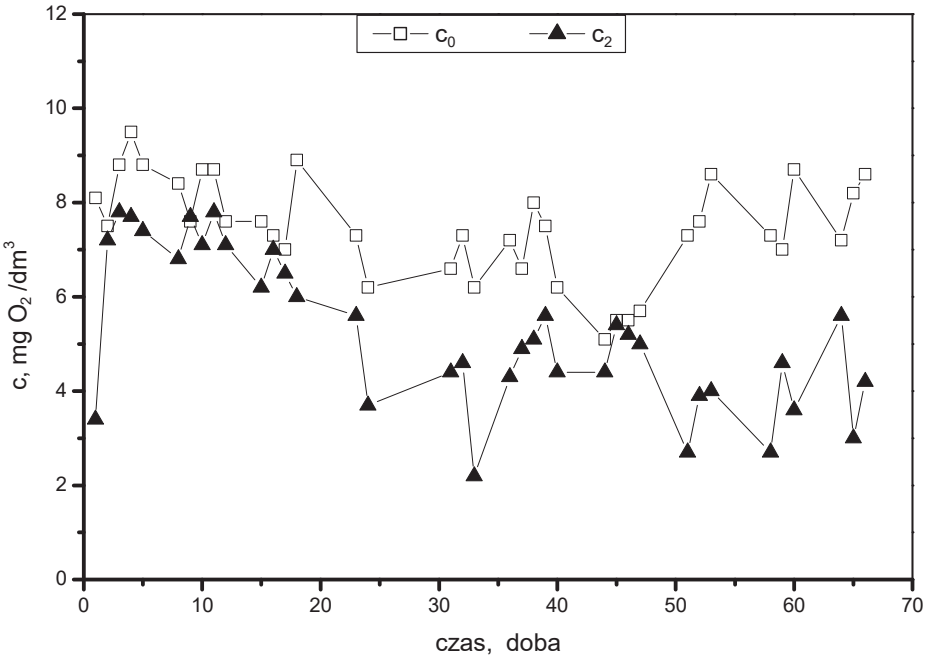


Rys. 4. Zmiany stężenia żelaza po pierwszym (c_1) i drugim (c_2) stopniu biofiltracji
Fig. 4. Changes of iron after first and second biofiltration stage



Rys. 5. Zmiany stężenia manganu po pierwszym (c_1) i drugim (c_2) stopniu biofiltracji
Fig. 5. Changes of manganese after first and second biofiltration stage

Zawartość tlenu w wodzie dopływającej do biofiltru wahała się od 5,1 do 9,5 mg O_2/dm^3, po biofiltracji oscylowała w granicach 2,70–7,80 mg O_2/dm^3 (rys.6). Całkowite, rzeczywiste zużycie tlenu zawierało się w zakresie 0,10–4,70 mg O_2/dm^3.

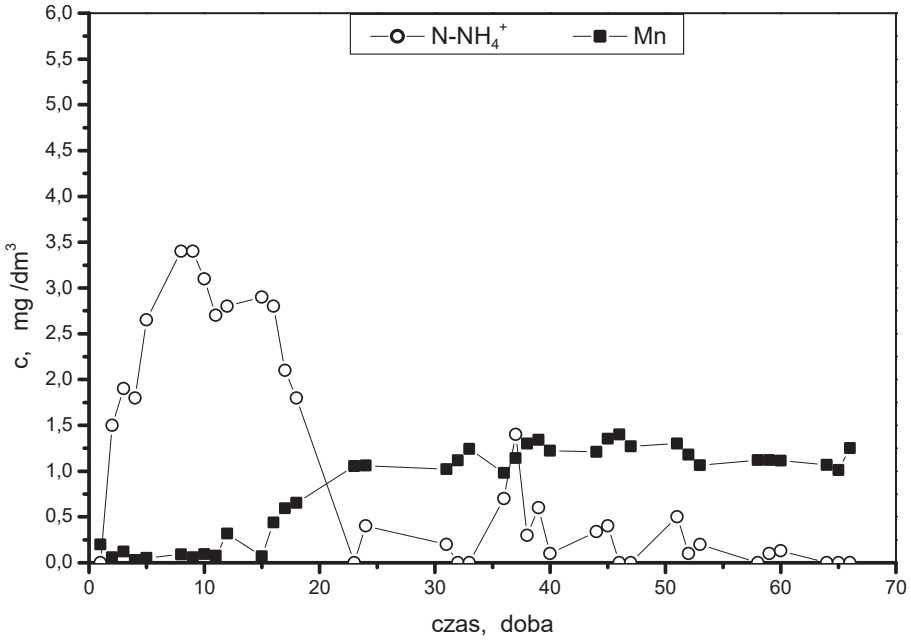


Rys. 6. Zmiany stężenia tlenu w procesie biofiltracji wody
Fig. 6. Changes of oxygen after biofiltration process

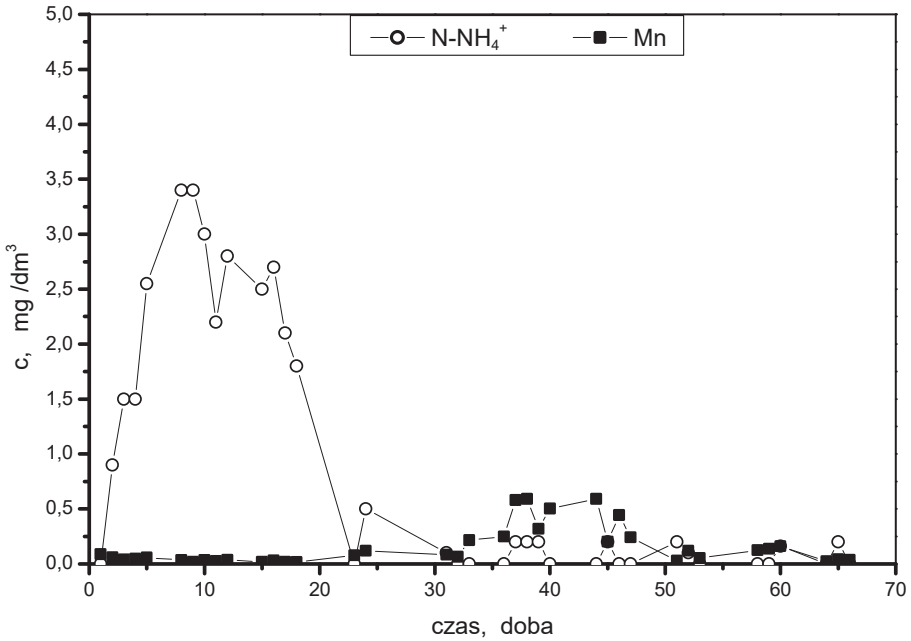
4. Dyskusja wyników

Badania dowiodły, że chalcedonit dobrze spełnia rolę złoża usuwającego żelazo, mangan i azot amonowy. Dodatkową zaletą chalcedonitu jest skrócenie czasu wpracowania się złoża do usuwaniu manganu w porównaniu z innymi złożami (piasek antracytowo-kwarcowy) [3].

Wyniki badań wskazują, że wzrost efektywności usuwania azotu amonowego powodowała obniżenie skuteczności usuwania manganu (rys. 7–8; 16 doba pracy złoża). Pomimo zróżnicowania mechanizmów usuwania obu tych zanieczyszczeń wyniki badań wskazują, że usuwanie azotu amonowego i manganu z wód to procesy konkurencyjne. Z wcześniejszych badań autorów wynika, że obecność manganu ma wpływ na przebieg procesu nitryfikacji i skuteczność usuwania azotu amonowego, a proces nitryfikacji może zakłócać skuteczność odmanganiania wód w okresie wpracowywania złóż nitryfikacyjnych [11].

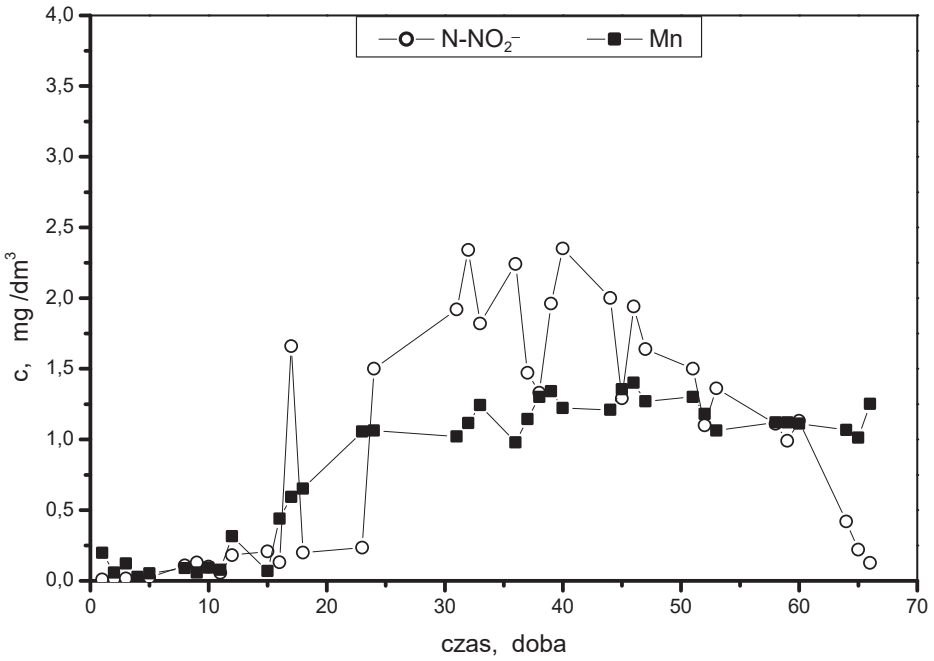


Rys. 7. Zależność usuwania manganu od zmian zawartości azotu amonowego na I° biofiltracji
Fig. 7. Effect of ammonia nitrogen removal process for manganese removal efficiency on first stage of biofiltration



Rys. 8. Zależność usuwania manganu od zmian zawartości azotu amonowego na II° biofiltracji
Fig. 8. Effect of ammonia nitrogen removal process for manganese removal efficiency on second stage of biofiltration

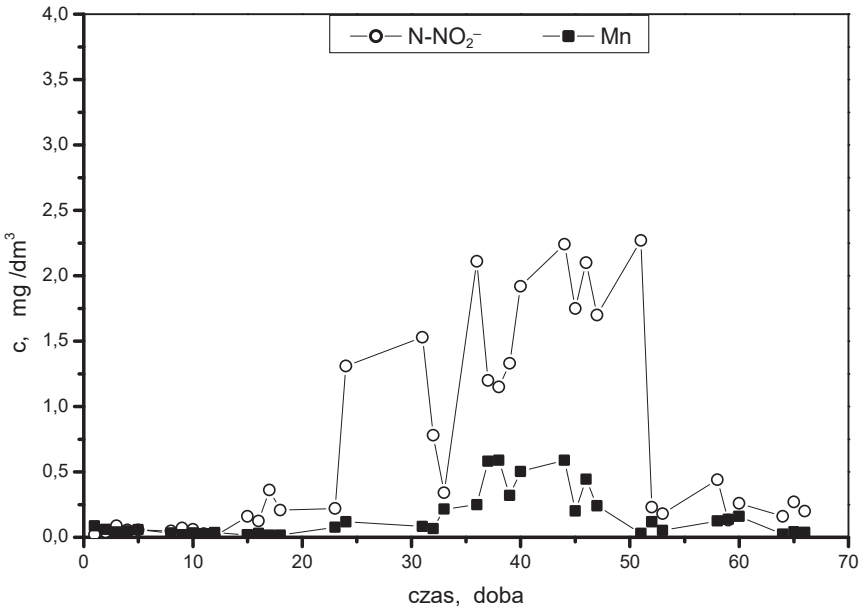
Istnieje hipoteza, że azotany(III) powstałe w pierwszym etapie procesu nitryfikacji powodują redukcję ditlenku manganu, same zaś ulegają chemicznemu utlenieniu do azotanów(V) [7]. Warstwa tlenków manganu wchodzących w skład materiału wypełniającego biofiltr posiada właściwości sorpcyjne i autokatalityczne w stosunku do jonów manganu(II). Ich redukcja mogła spowodować wzrost stężenia manganu w wodzie uzdatnionej (rys. 9, 10).



Rys. 9. Zmiany manganu i azotanów(III) na I^{o} biofiltracji
Fig. 9. Changes of manganese and nitrite concentrations on first stage of biofiltration

Dotychczas przeprowadzone badania świadczą o tym, że czas formowania biofilmu (dojrzewanie złoża) zależy od składu chemicznego wody kierowanej na biofiltry. Stwierdzono, że obecność zarówno żelaza jak i manganu ma wpływ na skuteczność usuwania azotu amonowego i czas wykształcenia biofilmu [12]. Wstępna aktywacja chemiczna biofiltru I° miała wpływ na efektywność usuwania jonów amonowych i manganu. Analiza zmian zawartości tych zanieczyszczeń pozwala twierdzić, że do 10 doby pracy złoża dominowały procesy chemicznego utleniania. Trudno jednak wyjaśnić fakt, że na II^{o} biofiltracji mangan był usuwany z wysoką efektywnością od pierwszych dni eksperymentu pomimo braku chemicz-

nej aktywacji (rys. 5). Dotychczasowe badania wykazały małą skuteczność usuwania manganu na tej odmianie chalcedonitu [9, 11]. Nowak i Anielak twierdzą, że usuwanie manganu z wody jest wynikiem nie tylko zachodzenia procesów fizyko-chemicznych, ale również udziału bakterii utleniających mangan [10], które mogą odgrywać znaczącą rolę w procesie formowania katalitycznej warstwy tlenków manganu. Inne źródła podają, że po zakończeniu kształtowania tej warstwy, bakterie utleniające mangan nie wpływają na skuteczność usuwania manganu z wody [2]. Do wody poddawanej procesowi biofiltracji dodawano biopreparat zawierający bakterie nitryfikacyjne wyizolowane z gleby i nie można wykluczyć, że mógł zawierać również mikroorganizmy manganowe, poza tym tlenki manganu powstałe na I° biofiltracji mogły być wynoszone i osadzane na wypełnieniu drugiego biofiltru tworząc warstwę aktywną.



Rys. 10. Zmiany manganu i azotanów(III) na II^{o} stopniu biofiltracji
Fig. 10. Changes of manganese and nitrite concentrations on second stage of biofiltration

Dotychczasowe badania autorów dowodzą, że obecność żelaza skraca czas wpracowania złoża i ma pozytywny wpływ na czas rozpoczęcia II fazy procesu nitryfikacji, oraz na większą aktywność bakterii nitryfikacyjnych [12]. Natomiast obecność manganu nie wpływa korzystnie na aktywność bakterii nitryfikacyjnych, wydłuża czas kształtowania biofilmu i opóźnia rozpoczęcie drugiej fazy procesu nitryfikacji.

[11]. Fakty te pozwalają zrozumieć lepszą skuteczność usuwania azotu amonowego na I stopniu biofiltracji.

Sporządzony bilans związków azotowych i bilans zużycia tlenu świadczy o złożoności procesu biofiltracji. Rzeczywiste zużycie tlenu było znacznie niższe niż wynikało to z obliczeń stechiometrycznych co może sugerować, że usuwanie azotu amonowego na złożach może zachodzić nie tylko w procesie nitryfikacji.

Literatura podaje, że nitryfikacja jest procesem bezwzględnie tlenowym, a zużycie tlenu wskazuje, że na filtrach zachodzą procesy biologiczne. Teoretycznie na utlenienie 1 mg azotu amonowego do azotanowego(III) zużywane jest 3,43 mg tlenu rozpuszczonego. Utlenienie natomiast 1 mg azotu azotanowego (III) wymaga 1,14 mg tlenu. Sumaryczne stechiometryczne zużycie tlenu w reakcjach nitryfikacji wynosi zatem 4,57 mg O_2 na 1 mg azotu amonowego [4].

W każdym z badanych przypadków, rzeczywiste zużycie tlenu było ok. dwa razy mniejsze od teoretycznego i sporadycznie przekraczało 2 mg O_2 na każdy usunięty w procesie biofiltracji mg N. Dla porównania w procesie biofiltracji w złożu piaskowym o przepływie grawitacyjnym zużycie tlenu na każdy 1 g usuwanego azotu amonowego wynosiło od 50 do150% teoretycznego zapotrzebowania na tlen [13]. Tak duże zużycie tlenu tłumaczono biodegradacją martwej substancji organicznej nagromadzonej w złożu. W omawianym przypadku na I° biofiltracji zastosowano przepływ odwrotny do grawitacyjnego, co sprzyjało naturalnej regulacji grubości biofilmu i powodowało sukcesywne usuwanie z biofiltru martwej materii organicznej, a w konsekwencji ograniczenie konsumpcji tlenu. Zjawisko niestechiometrycznego zużycia tlenu mogło być spowodowane usuwaniem azotu amonowego na drodze innej niż nitryfikacja. Jedną z nich jest proces asymilacji azotu przez komórki mikroorganizmów tworzących biofilm, które wbudowują część azotu amonowego w swoją biomasę wykorzystując obecny w wodzie dwutlenek węgla. Błażejewski i Prus twierdzą, że udziały procesu asymilacji zależą od prędkości filtracji (im mniejsza prędkość tym większy udział procesu asymilacji) [1].

Rozważając przemiany azotu amonowego w procesie biofiltracji, obok procesu asymilacji należy wziąć pod uwagę następujące reakcje:

- całkowita nitryfikacja *AOB / NOB*

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+ \qquad (1)$$

(**A**mmonia **O**xidizing **B**acteria **AOB**, **N**itrite **O**xidizing **B**acteria **NOB**)

- skrócona nitryfikacja *AOB*:

$$NH_4^+ + 1{,}5O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2H^+ \quad (2)$$

- utlenianie *NOB*:

$$NO_2^- + 0{,}5\ O_2 \rightarrow NO_3^- \quad (3)$$

- Anammox (**An**aerobic **amm**onia **ox**idation)

$$NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow 0{,}5N_2 + 2H_2O \quad (4)$$

- tlenowa deamonifikacja:

$$NH_4^+ + 0{,}7O_2 \rightarrow 0{,}5N_2 + 1{,}5H_2O \quad (5)$$

Analizując rzeczywiste zużycie tlenu można wywnioskować że azot amonowy mógł być niecałkowicie nitryfikowany do NO_2, który brał udział w reakcji Anammox (4) jako akceptor elektronów. Pozostały azot amonowy mógł być beztlenowo utleniany do azotu działając jako donor elektronów dla NO_2^-. W tym mechanizmie, polegającym na połączeniu skróconej nitryfikacji i Anammoxu, *Nitrosomonas i Nitrobacter* w zewnętrznej warstwie biofilmu utleniają azot amonowy do azotanu(III) po czym te dwa reagenty wchodzą do wewnętrznej warstwy biofilmu na drodze dyfuzji. W wewnętrznej warstwie biofilmu, w tzw. niszach o ograniczonym dostępie tlenu są równocześnie usuwane przez *AOB, Brocardia Anammooxidans i Kuenenia stuttgartiensis* [11].

Z reakcji 4 wynika, że ścieżka ta jest niezależna od zmian zużycia tlenu, co tłumaczy paradoks tlenowy w procesie biofiltracji. Dodatkowo za tą hipotezą przemawia fakt, że w procesie biofiltracji występują straty azotu, co dodatkowo może wskazywać na duże prawdopodobieństwo występowania reakcji (4). Hipoteza ta wymaga jednak wykonania dodatkowych badań.

5. Wnioski

1. Wyniki badań uzyskane podczas realizacji pracy potwierdzają, że biologiczne procesy oczyszczania wody z zastosowaniem dwustopniowej biofiltracji przez złoże chalcedonitowe to procesy efektywne pod względem usuwania azotu amonowego z wód podziemnych z ponadnormatywną zawartością żelaza i manganu.

2. Usuwanie żelaza odbywało się już na I° biofiltracji w prawie 100% przez cały okres badań.
3. Mangan natomiast był skutecznie usuwany zaledwie do 5 doby pracy złoża na I° biofiltracji i do 23 doby na II° biofiltracji. Dopiero w 64 dobie ponownie odnotowano osiągnięcie wymagań normatywnych pod względem zwartości manganu po II° biofiltracji.
4. Zastosowana w badaniach biofiltracja jednostopniowa przy prędkości filtracji 2 [m/h] i czasie kontaktu 21 min. była niewystarczająca do przeprowadzenia procesu nitryfikacji i uzyskaniu wody zdatnej do spożycia przez ludzi. Woda po I° biofiltracji nie spełniała wymagań pod względem zawartości azotanów(III) i manganu.
5. Wydłużenie czasu kontaktu do 42 minut poprzez zastosowanie II° biofiltracji pozwoliło uzyskać wodę spełniającą wszystkie wymagania zawarte w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. dotyczące kontrolowanych parametrów.
6. Czas dojrzewania nitryfikacyjnych złóż chalcedonitowych wynosił 64 doby.
7. Obserwowane zużycie tlenu znacznie różniło się od teoretycznego zapotrzebowania na tlen wynikającego z obliczeń stechiometrycznych i oscylowało ok. 2 mg O_2/dm^3 na każdy usunięty mg azotu.
8. Analiza zmian nieorganicznych form azotu i zużycia tlenu świadczyła o tym, że usuwanie azotu amonowego z wody jest procesem złożonym, któremu oprócz procesu nitryfikacji towarzyszy chemiczne utlenianie, asymilacja i proces Anammox.

Literatura

1. **Błażejewski M, Pruss A.:** *Ocena udziału procesu asymilacji w usuwaniu azotu amonowego z wody.* Ochrona Środowiska, 4(75), 17–20 (1999).
2. **Bray R.:** *Rola mikroorganizmów przy wpracowywaniu kwarcowych złóż odmanganiających*. Materiały II Kongresu Inżynierii Środowiska t.1, 155–162, Lublin, 2005.
3. **Jeż-Walkowiak J., Weber Ł.:** *Możliwości wykorzystania złóż chalcedonitowych w uzdatnianiu wód podziemnych*. Przegląd Komunalny nr 5, 78–81 (2005).
4. **Klimiuk E., Łebkowska M.:** *Biotechnologia w ochronie środowiska*. PWN, Warszawa, 2003.
5. **Kosk I., Nieć M., Pabis J., Tchórzewska D.:** *Propozycje wykorzystania chalcedonitu w oczyszczaniu wód*. Aura, 3, 10–11 (2000).

6. **Kosk I.:** *Niekonwencjonalne technologie przetwarzania i nowe zastosowania niektórych surowców mineralnych.* Gospodarka surowcami mineralnymi, t. 18, z. 1, 13–17 (2002).
7. **Łomotowski J., Haliniak J.:** *Usuwanie azotu amonowego z wody na filtrach biologicznie aktywnych.* Ochrona Środowiska 3(66), 15–17 (1997).
8. **Michel M.M.:** *Charakterystyka chalcedonitu ze złoża Teofilów pod kątem wykorzystania w technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi, t.27, z.1, 49–67 (2011).
9. **Michel M.M., Kiedryńska L., Tyszko E.:** *Badania skuteczności odmanganiania wody na modyfikowanym chalcedonicie i masie katalitycznej MZ-10*. Ochrona Środowiska, vol. 30, nr 3, 15–20 (2008).
10. **Nowak R., Anielak A.M.:** *Filtracyjne złoża stosowane do odmanganiania wody*. Szkoła Jakości Wody, Ustronie Morskie, 311–325 (1998).
11. **Papciak D, Zamorska J., Kaleta J., Puszkarewicz A.:** *Effect of manganese(II) on the time of biofilm formation and on the effectiveness of ammonium nitrogen removal from water in biofiltration process.* Polish Journal Of Environmental Studies vol.2: series of monographs, 43–50 (2009).
12. **Papciak D, Zamorska J., Piech A.:** *Effect of iron(III) on effectiveness of ammonium nitrogen removal in process of nitrification on chalcedonite beds.* VIII Międzynarodowa Konferencja: Water Supply and Water Quality, t. 1, Poznań-Gniezno, 579–590 (2008).
13. **Pruss A.:** *Badania wpływu zmian grubości błony biologicznej na ziarnach złoża filtracyjnego na zużycie tlenu podczas usuwania azotu amonowego z wody.* Ochrona Środowiska 1(29), 35–39 (2007).
14. **Tchórzewska D., Pabis J., Kosk I., Nieć M.:** *Nowe zastosowania chalcedonitu jako sorbentu w procesie oczyszczania wód.* Przegląd Geologiczny, vol. 49, nr 4, 303–306 (2001).
15. **Yu X., Qi Z., Zhang X., YuP., Liu B., Zhang L., Fu L.:** *Nitrogen loss and oxygen paradox in full-scale biofiltration for drinking water treatment*. Water Research vol. 41, 1455–1464 (2007).

Removal of Ammonia Nitrogen from Groundwater on Chalcedony Deposits in Two-stage Biofiltration Process

Abstract

This paper presents an evaluation of the effectiveness of the removal of ammonia nitrogen from the water with oversize content of iron and manganese. The study was conducted using a two-stage biofiltration process on chalcedony beds. Biofilters operated in series, with counter-gravity flow at the first stage

and the second stage gravity biofiltration. The chalcedony bed working at first stage was pre-activated with 0,3% $KMnO_4$ in order to increase the efficiency of manganese removal. The test system was supplied with model solution made on the basis of a tap water with the addition of iron(II) 1g Fe/m^3, manganese(II) 1 g Mn/m^3, and ammonium 1,15-3,6 g N/m^3

The results obtained during the study confirm that the biological processes of water treatment using a two-stage biofiltration through the chalcedony bed are effective in the removal of ammonia nitrogen from groundwater. Despite the diversification of mechanisms to remove these pollutants, the results indicate that the removal of ammonia nitrogen and manganese from water are competitive processes. The presence of manganese affects on the process of nitrification and ammonia nitrogen removal efficiency, and nitrification process may interfere with the effectiveness of manganese removal from water during formation of nitrification deposits.

It was found that the presence of both iron and manganese affects the efficiency of the removal of ammonium and formation time of biofilm. Chemical activation biofilter of first stage had an impact on the efficiency of removal of ammonium and manganese ions, and the analysis of content of these pollutants shows that up to 10 day the chemical oxidation processes were dominated in working bed. It is difficult, however, explain the fact that in the second step of biofiltration manganese was removed with high efficiency from the outset of experiment, despite the lack of chemical activation. Previous studies have shown little effectiveness in removing manganese on the type chalcedony. A single-stage of biofiltration used in study was insufficient to carry out the nitrification process and obtain potable water for human consumption. After the first stage biofiltration water did not satisfy the requirements in terms of nitrite, and manganese. The increase in contact time through the use of second-stage of biofiltration allowed to obtain water that meets all the requirements for drinking water. Time for nitrifying chalcedony biofilter to reach full capacity was 64 days.

The balance of nitrogen compounds and oxygen consumption shows the complexity of biofiltration. The real oxygen consumption was significantly lower than suggested by stoichiometric calculations and amounted to about 2 mg O_2/dm^3 per each mg of nitrogen removed, which can suggest that the removal of ammonia nitrogen on researched bed can occur not only in the process of nitrification. The Anammox process as well as the assimilation may have the contribute in the removal of ammonia nitrogen in the biofiltration process.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1367–1377

Układ ORC jako system poprawy efektywności energetycznej w instalacji turbiny gazowej zasilanej z układu beztlenowej stabilizacji osadów ściekowych

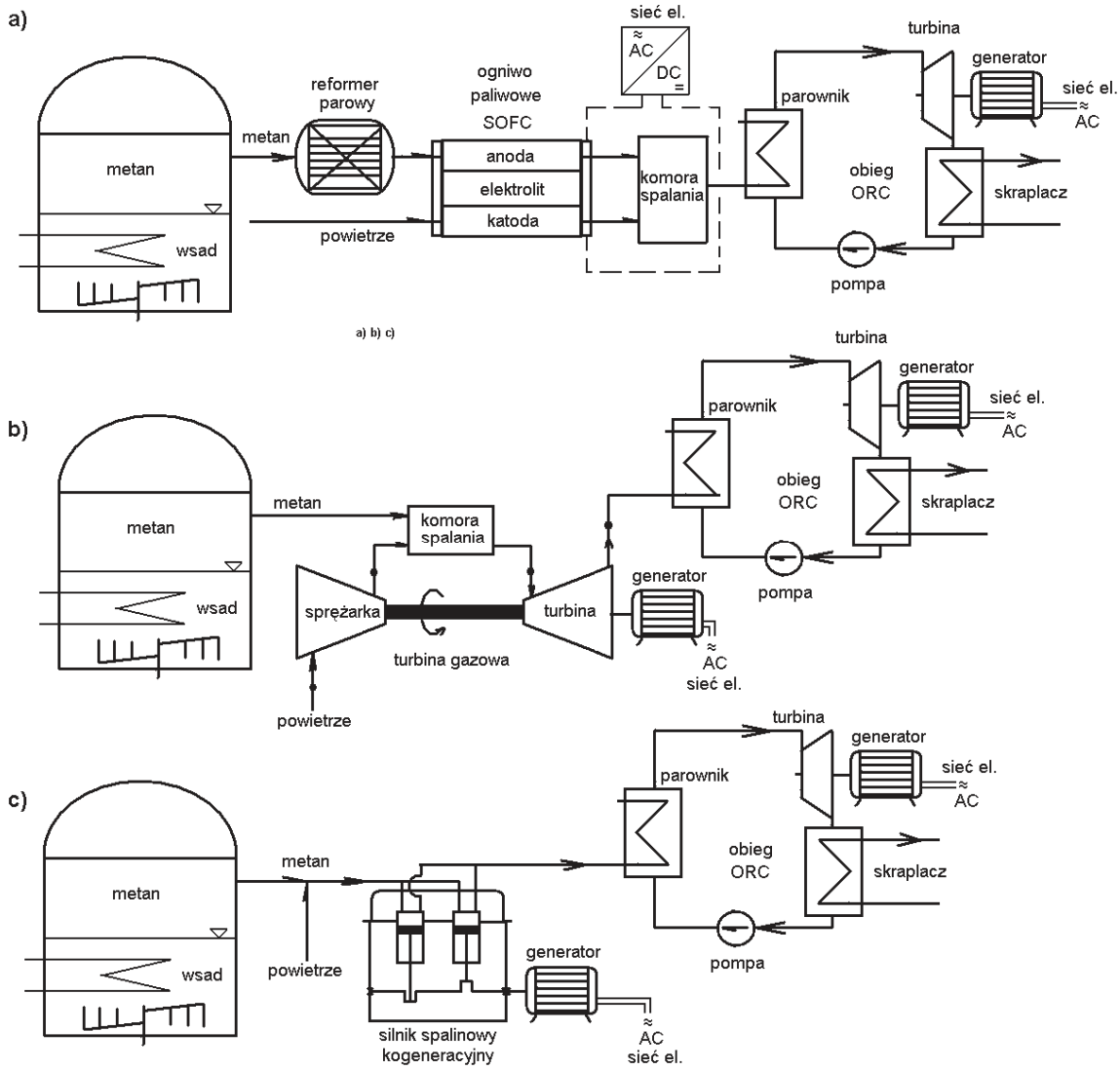
Jarosław Mikielewicz, Robert Matysko
Instytut Maszyn Przepływowych PAN, Gdańsk

1. Wstęp

Systemy oczyszczalni ścieków odpowiadają za utylizację odpadów organicznych i nieorganicznych produkowanych przez człowieka. Odpady organiczne mogą być przetworzone w taki sposób, że można z ich pomocą podnieść efektywność energetyczną oczyszczalni ścieków.

W procesach stabilizacji osadów pościekowych wykorzystuje się fermentację beztlenową w wyniku której pozyskuje się metan. Metan jest paliwem, który może być spalany w kotłach w celu pozyskiwania ciepła, lub wykorzystany do generacji prądu elektrycznego i ciepła w instalacjach ogniw paliwowych, turbin gazowych czy silników kogeneracyjnych. Na rysunku 1 przedstawiono możliwości przyłączenia powyżej wymienionych systemów z komorą fermentacyjną oraz z obiegiem ORC (Organic Rankine Cycle). Obieg ORC jest układem Rankine'a siłowni parowej w której czynnikiem roboczym jest płyn niskowrzący.

W pracy przedstawiono model cieplny instalacji współpracującej z obiegiem ORC zastosowanego do celu poprawy efektywności energetycznej układu turbiny gazowej zasilanej z systemu beztlenowej stabilizacji osadów.



Rys. 1. Możliwości przyłączenia różnych systemów produkcji energii elektrycznej w układzie beztlenowej stabilizacji osadów. a) obieg z ogniwem paliwowym; b) obieg z turbiną gazową; c) obieg z silnikiem kogeneracyjnym
Fig. 1. The possibility of connecting the various systems of electricity production in anaerobic sludge stabilization system. a) fuel cell cycle; b) gas turbine cycle; c) cogeneration engine cycle

2. Propozycja obiegu cieplnego

Systemy ogniw paliwowych, turbin gazowych czy silników kogeneracyjnych z reguły posiadają wysoką temperaturę produktów reakcji chemicznych utleniania. Produkty reakcji chemicznych charakteryzujące się wysoka temperaturą mogą być wykorzystane do produkcji prądu elek-

trycznego w obiegach ORC, oraz do wspomagania ciepłem odpadowym innych systemów oczyszczalni ścieków.

W pracy zaproponowano instalację, która pozwala osiągnąć wyższą sprawność (około 38%) podczas produkcji energii elektrycznej, niż w przypadku zastosowania tradycyjnych tłokowych silników kogeneracyjnych stosowanych do spalania biogazu (około 32%).

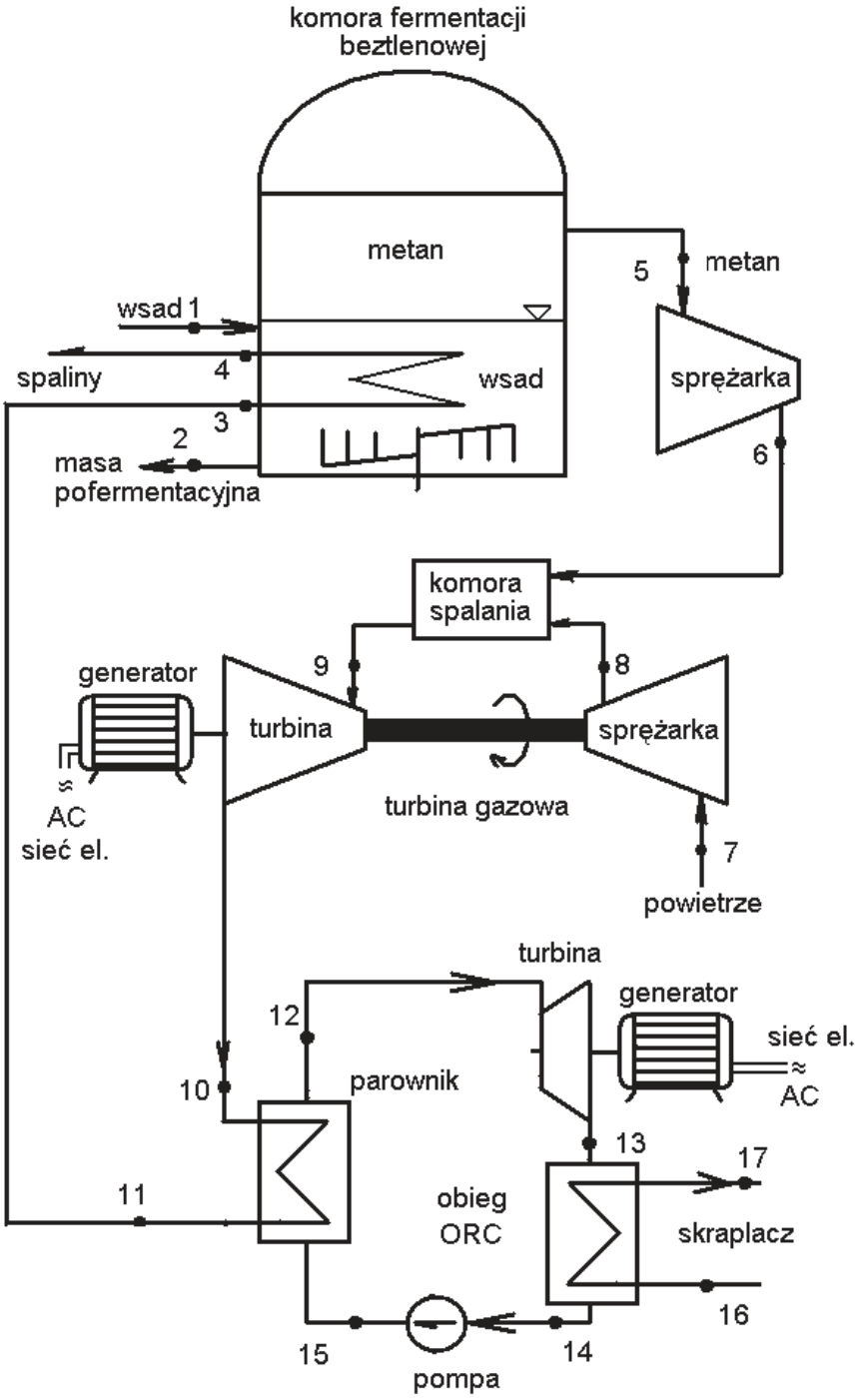
Modelowana instalacja zbudowana jest z głównych elementów takich jak:

a) Komora fermentacyjna w której realizowany jest proces beztlenowej stabilizacji osadów pościekowych. Komora ta zbudowana jest z reguły z systemu zasilania, systemu grzewczego, systemu mieszania, systemu odprowadzania masy pofermentacyjnej i systemu odprowadzania biogazu.
b) Turbina gazowa w której zainstalowana jest sprężarka powietrza komora spalania oraz turbina z generatorem w której następuje rozprężanie produktów spalania. Dodatkowym systemem w tym wypadku jest układ sprężający biogaz do ciśnienia panującego w komorze spalania
c) Obieg ORC w którym zainstalowane są systemy parownika, skraplacza, turbiny parowej z generatorem i pompy obiegowej.

W komorze fermentacyjnej zakłada się produkcję biogazu o niskiej zawartości metanu 40% i 55% CO_2. Produkowany biogaz przez komorę fermentacyjną to około 60% całego wsadu wprowadzanego do niej. Biogaz jest produkowany przez bakterie termofilne. Wartość opałowa biogazu została przyjęta na poziomie B = 14350 KJ/nm^3 [1, 2]. W obiegu ORC jako czynnik roboczy zaproponowano toluen (P_{kr} = 4126 kPa, T_{cr} = 318,6°C), który pozwala na wykorzystanie efektywnych procesów wymiany ciepła jakie są realizowane podczas przemiany fazowej wrzenia [3, 4, 5].

3. Model matematyczny oraz założenia dla proponowanego układu

Model matematyczny sformułowano dla obiegu przedstawionego na rysunku 2.



Rys. 2. Propozycja układu poprawiającego efektywność energetyczną oczyszczalni ścieków
Fig. 2. Proposal for improving the energy efficiency of wastewater treatment plants

Lista założeń i uproszczeń:

1. Model matematyczny opisuje zjawiska ustalone w czasie
2. Sprężarki oraz turbiny parowe modelowane są ze stratami wewnętrznymi na założonym stałym poziomie (tablica 1)
3. Procesy wymiany ciepła modelowane są jako idealne.
4. Pominięto opory przepływu w rurociągach
5. Zakładamy warunki robocze nominalne dla układu turbiny gazowej i komory fermentacyjnej
6. Zakładamy zmienne warunki robocze dla układu ORC

Bilans masy dla turbiny gazowej wyraża się w postaci równania:

$$\dot{m}_6 + \dot{m}_8 = \dot{m}_9$$

Pozostałe równania bilansu masy w poszczególnych punktach wiążących równania modelu wynikają z rysunku 2.

Poniżej przedstawiono równania opisujące proponowany obieg cieplny.

- Bilans energetyczny komory fermentacyjnej

$$\dot{m}_1 \cdot T_1 \cdot c_{p,1} - \dot{m}_5 \cdot T_5 \cdot c_{p,5} - \dot{m}_2 \cdot T_2 \cdot c_{p,2} + \dot{m}_3 \cdot T_3 \cdot c_{p,3} - \dot{m}_4 \cdot T_4 \cdot c_{p,4} = 0 \tag{1}$$

- Strumień ciepła dostarczany do komory fermentacyjnej

$$Q_b = \dot{m}_3 \cdot T_3 \cdot c_{p,3} - \dot{m}_4 \cdot T_4 \cdot c_{p,4} \tag{2}$$

- Moc dostarczana na wał sprężarki biogazu

$$W_{c,m} = \xi_{cm}\left(h_6 - h_5\right) \cdot \dot{m}_6 \tag{3}$$

- Moc dostarczana na wał sprężarki powietrza

$$W_{c,a} = \xi_{ca}\left(h_8 - h_7\right) \cdot \dot{m}_8 \tag{4}$$

- Moc pozyskiwana z układu turbiny gazowej

$$W_{t,n} = \xi_{tg}\left(h_9 - h_{10}\right) \cdot \dot{m}_9 \tag{5}$$

- Bilans cieplny komory spalania w turbinie gazowej

$$\dot{m}_5 \cdot B - h_9 \cdot \dot{m}_9 + h_8 \cdot \dot{m}_8 = 0 \tag{6}$$

- Strumień ciepła dostarczany do komory spalania w turbinie gazowej

$$Q_{ks} = \dot{m}_5 \cdot B \tag{7}$$

- Bilans cieplny parownika

$$\left(h_{10}-h_{11}\right)\cdot \dot{m}_9-\left(h_{12}-h_{14}\right)\cdot \dot{m}_{13}=0 \tag{8}$$

- Strumień ciepła dostarczany do parownika

$$Q_{parow}=\left(h_{10}-h_{11}\right)\cdot \dot{m}_9 \tag{9}$$

- Moc turbiny parowej w obiegu ORC

$$W_{thturb}=\xi_{tp}\left(h_{12}-h_{13}\right)\cdot \dot{m}_{13} \tag{10}$$

- Moc cieplna odbierana w skraplaczu obiegu ORC

$$Q_{orc,skr}=\left(h_{13}-h_{14}\right)\cdot \dot{m}_{13} \tag{11}$$

- Całkowita energia elektryczna produkowana przez układ

$$En_{el}=W_{t,n}-W_{c,n}+W_{th,turb}-W_{c,a} \tag{12}$$

- Sprawność elektryczna turbiny gazowej

$$\eta_t=\frac{W_{t,n}-W_{c,n}-W_{c,a}}{Q_{ks}} \tag{13}$$

- Sprawność elektryczna turbiny gazowej oraz obiegu ORC

$$\eta_c=\frac{W_{t,n}-W_{c,n}+W_{th,turb}-W_{c,a}}{Q_{ks}} \tag{14}$$

- Sprawność kogeneracyjna

$$\eta_k=\frac{En_{el}+Q_b+Q_{orc}}{Q_{ks}} \tag{15}$$

W równaniach przedstawionych powyżej przyjęto dodatkowo oznaczenia:

$\dot{m}$ – masowe natężenie przepływu

T – temperatura

c_p – ciepło właściwe

ξ – współczynnik poprawkowy dla maszyn przepływowych związany z ich sprawnością wewnętrzną

Powyżej przedstawione równania pozwalają na określenie bilansu energetycznego proponowanego obiegu cieplnego.

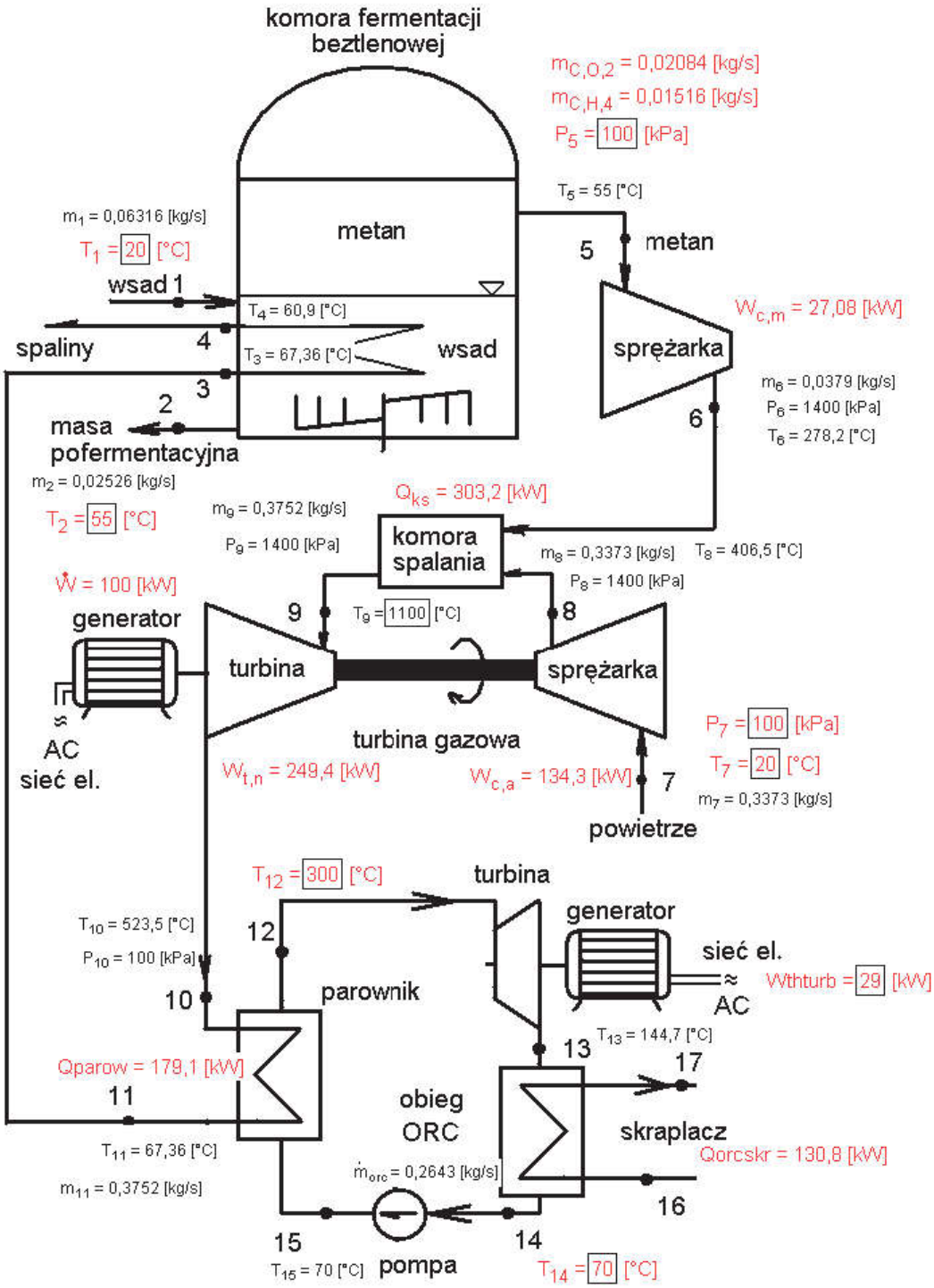
4. Wyniki obliczeń

Wyniki obliczeń wg równań zaprezentowanych w rozdziale 4 przedstawiono w tabeli 1. W tablicy przedstawiono również dodatkowe informacje związane z modelowanymi podsystemami proponowanego

układu cieplnego. Na rysunku 3 przedstawiono zrzut ekranowy stworzonego oprogramowania pozwalającego określić parametry cieplne proponowanego obiegu termodynamicznego. Jako parametry wejściowe do obliczeń przyjęto temperatury, wartości ciśnień oraz moc elektryczną generowaną w układzie ORC. Parametrami wyjściowymi z obliczeń były wartości strumieni ciepła, masy oraz efektywność obiegu. Wartości współczynników ξ_{cm}, ξ_{ca}, ξ_{tg}, przyjęto w oparciu o pozycję literatury [6], natomiast współczynnik ξ_{tp} efektywności turbiny obiegu ORC przyjęto opierając się na obliczeniach wykonanych w pracy własnej niepublikowanej [7].

Tabela 1. Wyniki obliczeń wg zaproponowanego modelu obiegu cieplnego (rys. 2)
Table 1. The results of the thermal cycle calculations by the proposed model, (Fig. 2)

W_{thturb}	Q_{parow}	$Q_{orc,skr}$	En_{el}	η_c	η_k
kW	kW	kW	kW	–	–
30	185,3	135,3	118	38,92	84,35
29	179,1	130,8	117	38,59	82,53
28	172,9	126,3	116	38,26	80,72
27	166,8	121,8	115	37,93	78,9
26	160,6	117,2	114	37,6	77,08
25	154,4	112,7	113	37,27	75,27
24	148,2	108,2	112	36,94	73,45
23	142,1	103,7	111	36,61	71,63
22	135,9	99,21	110	36,29	69,81
21	129,7	94,7	109	35,96	68,00
20	123,5	90,19	108	35,36	66,18
Dodatkowe informacje					
$W_{t,n}$		kW	249,4		
$W_{c,a}$		kW	134,3		
$W_{c,m}$		kW	27,8		
Q_{ks}		kW	303,2		
ξ_{cm}		–	1,2		
ξ_{ca}		–	1,205		
ξ_{tg}		–	0,87		
ξ_{tp}		–	0,6		



Rys. 3. Zrzut ekranowy oprogramowania z parametrami termodynamicznymi obiegu cieplnego

Fig. 3. Thermodynamic parameters of the proposed thermal cycle from software screenshot

Z przeprowadzonych obliczeń wyraźnie widać wzrost całkowitej sprawności układu w przypadku zwiększenia mocy elektrycznej produkowanej przez obieg ORC. W podobny sposób zachowuje się również efektywności kogeneracyjna dla całego układu.

W modelu zastosowano układ turbiny gazowej jako jeden z możliwych systemów generujących ciepło odpadowe. Turbiny gazowe pozwalają osiągać wysoką temperaturę spalin wylotowych. W turbinach gazowych dużej mocy temperatura spalin osiąga więcej niż 500°C, co pozwala pracować z obiegiem opartym na wodzie jako czynniku roboczym. W przypadku małych turbin gazowych temperatura spalin osiąga 275°C (np. Capstone C30) i przy zastosowaniu dodatkowego mikroobiegu ORC istnieje możliwość zwiększenia efektywności produkcji prądu elektrycznego.

Wyniki obliczeń przedstawione na rysunku 3 odpowiadają mocy turbiny W_{thturb} = 29kW przedstawionej w tabeli 1.

5. Podsumowanie

Biorąc pod uwagę rosnącą ilość inwestycji w systemy ochrony środowiska (między innymi oczyszczalnie ścieków) warto zadbać by inwestycje te były efektywne energetycznie.

Biogaz jest produktem bardzo często niezagospodarowanym w polskich oczyszczalniach ścieków. Metan, który jest podstawowym składnikiem biogazu, może być wykorzystywany do generacji prądu elektrycznego i ciepła w instalacjach ogniw paliwowych, turbin gazowych czy silników kogeneracyjnych.

W pracy przedstawiono taką konfigurację systemu turbiny gazowej oraz obiegu ORC która poprawia efektywność energetyczną oczyszczalni ścieków poprzez dodatkową produkcję prądu elektrycznego przy współpracy z systemem beztlenowej stabilizacji osadów pościekowych.

Prąd elektryczny wyprodukowany w takiej instalacji można wykorzystać na potrzeby własne bądź wprowadzić do sieci energetycznej.

The research work was supported by scientific project no POIG.01.01.02-00-016/08 "Model agroenergy complexes as an example of distributed cogeneration based on local renewable energy sources".

Literatura

1. **Wilk J., Wolańczyk F.:** *Właściwości energetyczne produktów ubocznych oczyszczalni ścieków*. I Konferencja Naukowo-Techniczna, Częstochowa/Podlesice, 26–28 września, 2005
2. **Trinczek K., Ulbrich R.:** *Biogaz jako jedno z możliwych do wykorzystania odnawialnych źródeł energii*. Zeszyty Naukowe Politechniki Opolskiej, Mechanika, 71, 49–62 (2001)
3. **Matysko R., Mikielewicz J., Ihnatowicz E.:** *The theoretical model of the transient behavior for the micro CHP ORC cycle.* VII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna Energetyka 2012, Wrocław 7–9 listopad 2012.
4. **Matysko R., Mikielewicz J., Ihnatowicz E.:** *Change of thermodynamic parameters of the micro-CHP cycle in failure condition.* 14th International Symposium HEAT TRANSFER AND RENEWABLE SOURCES OF ENERGY Międzyzdroje, 6–9.09.2012, Poland.
5. **Matysko R., Mikielewicz J.:** *Trigeneration system for producing electricity, heat and cold based on the ORC cycle and absorption compressing*; 3rd International Conference on Contemporary Problems of Thermal Engineering September 18–20, 2012, Gliwice, Poland.
6. **Bathie W.W.:** *Fundamentals of Gas Turbines.* John Wiley & Sons, Inc 1996, New York, USA.
7. **Matysko R., Rybiński W., Mikielewicz J.:** *Analiza pracy w stanach przejściowych różnych rozwiązań konstrukcyjnych elementów mikrosiłowni (turbiny, pompy).* Opracowanie wewnętrzne, IMP-PAN, Nr arch. 516/2010.

ORC as a Improvement System of Energy Efficiency of a Gas Turbine Installation Fed by the Anaerobic Sewage Sludge Stabilization

Abstract

Anaerobic fermentation obtaining methane is applied in sludge stabilization processes. Methane is used to generate heat as well as the electric current in the fuel cells systems, gas turbines or cogenerative engines characterized by the high temperature oxidation. High temperature oxidation products (H_2O, CO, CO_2 and other flue gas) can be used in ORC cycles to generate the electric power.

The following thesis presents the project of more efficient electric power generation system than the one used in the currently and based on cogenerative aggregates (piston engines).

Models mentioned in the thesis:
- ORC cycle (Organic Ranking Cycle),
- gas turbine
- an anaerobic sludge stabilization system

The presented installation is more efficient in the electricity production (about 38%) than the traditional piston cogenerative engines used for biogas combustion (about 32%).

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1378–1392

Recykling mineralnych materiałów odpadowych

Piotr Wodziński
Politechnika Łódzka

1. Wstęp

Recykling materiałów mineralnych, w tym materiałów budowlanych, jest zagadnieniem mającym swoje istotne znaczenie w szeroko rozumianej inżynierii środowiska. Odzyskiwanie materiałów mineralnych (np. odpadów pogórniczych), w tym materiałów pobudowlanych, jest ważne zarówno z punktu widzenia zagospodarowania odpadów pobudowlanych, jak i wykorzystania produktów odpadowych, powstałych w wyniku przeróbki kopalin

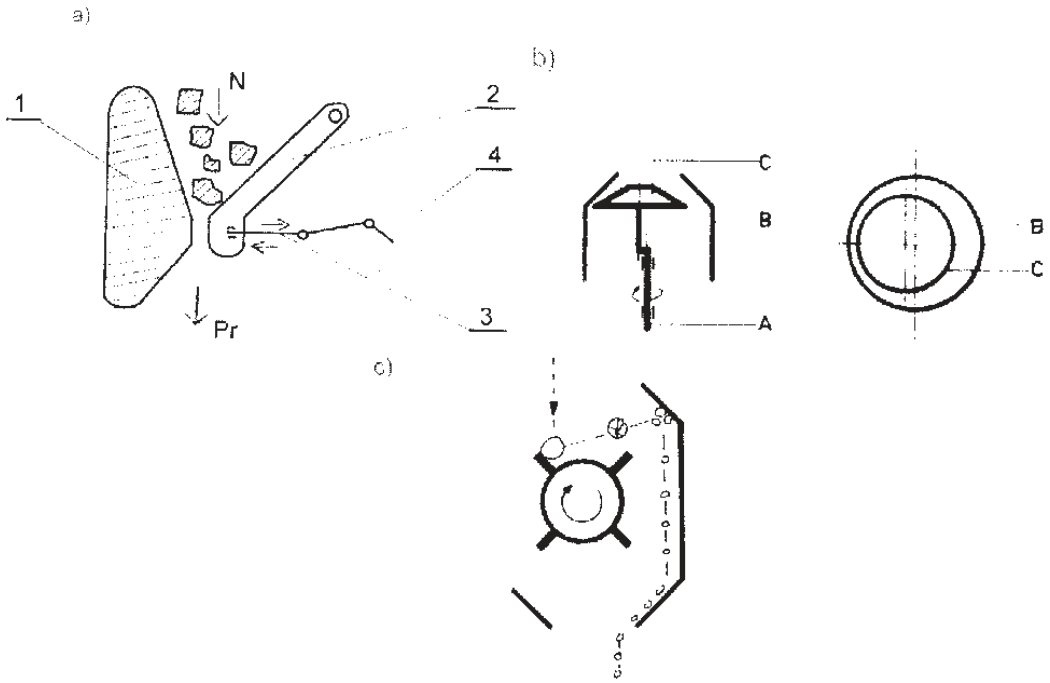
Spotykamy tutaj dwie główne operacje technologiczne: przesiewanie i rozdrabnianie. Dlatego w niniejszym opracowaniu omówione zostaną zestawy (zarówno przejezdne jak i stacjonarne), w których znajduje się maszyny przesiewające i kruszarki. Jeżeli chodzi kruszarki to stosowane są najczęściej trzy typy tych maszyn (rys. 1):

- kruszarki szczękowe (rys. 1a),
- kruszarki stożkowe (rys. 1b),
- kruszarki udarowe (rys. 1c).

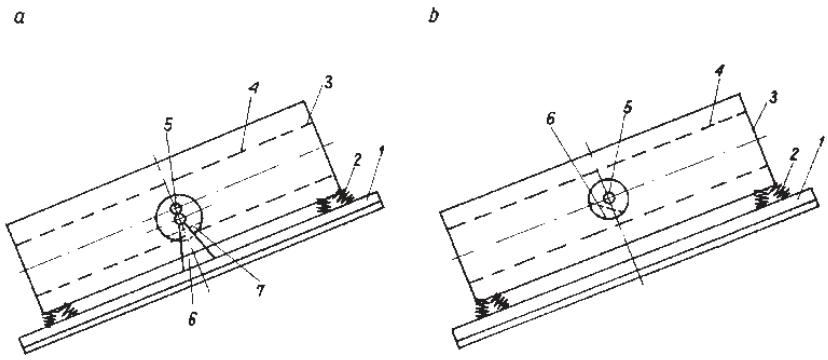
Jeżeli chodzi o przesiewacze to najczęściej stosowane są maszyny z jednym wałem napędowym (wibratorem rotacyjnym) – rys. 2 lub dwoma wibratorami rotacyjnymi (rys. 3). Na rys. 3a i 3b pokazano maszyny nachylone do poziomu (α = 15–20°), a na rys. 3c – przesiewacz poziomy. Natomiast na rys. 4 pokazano uniwersalny przesiewacz wibracyjny wraz z podajnikiem zasilającym. Układ taki gwarantuje najwłaściwszy przebieg procesu przesiewania surowców wtórnych, ponieważ nadawa jest podawana na sito ze stałym natężeniem dopływu i zostaje

rozłożona na całej szerokości sita na jego początku (wykorzystanie całej powierzchni sita) i jednocześnie spada na sito z możliwie najmniejszej wysokości (obciążenia dynamiczne sita zminimalizowane).

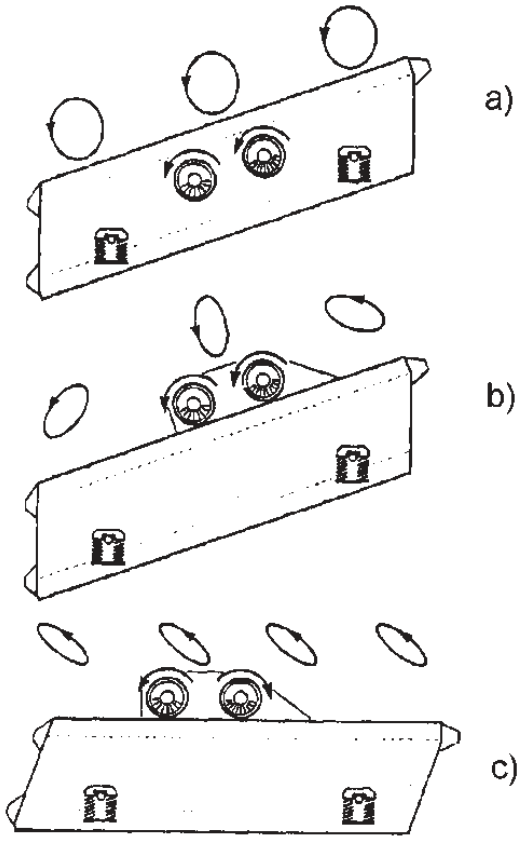
Wyżej wymienione maszyny powinny być stosowane do przerobu surowców odpadowych, które po przeróbce stanowić będą pełnowartościowe materiały np. kruszywa.



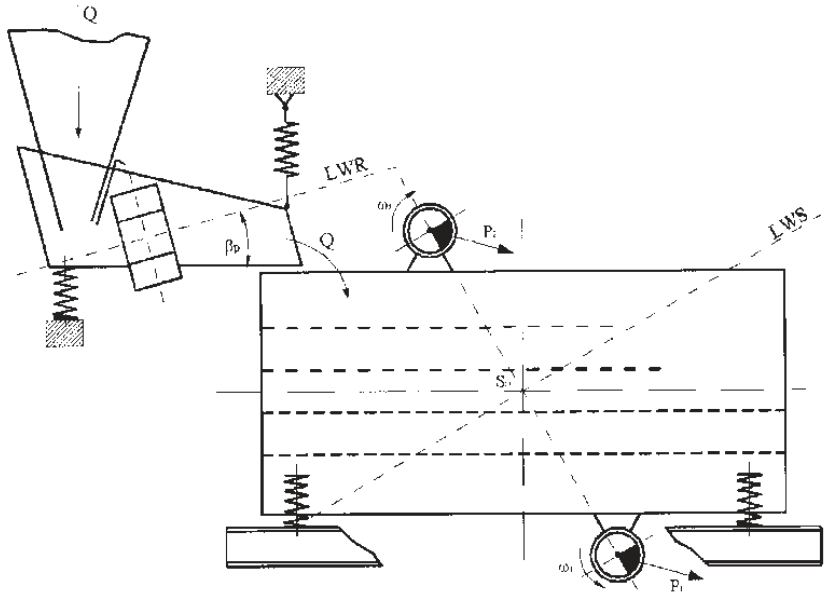
Rys. 1. Schematy kruszarek do przerobu kruszyw mineralnych [2]
Fig. 1. Diagrams of grinders for processing mineral aggregates [2]



Rys. 2. Przesiewacz wibracyjny o ruchu krążącym
Fig. 2. Vibrating screen with circulating motion



Rys. 3. Przesiewacze z dwoma wibratorami rotacyjnymi
Fig. 3. Screens with two rotary vibrators



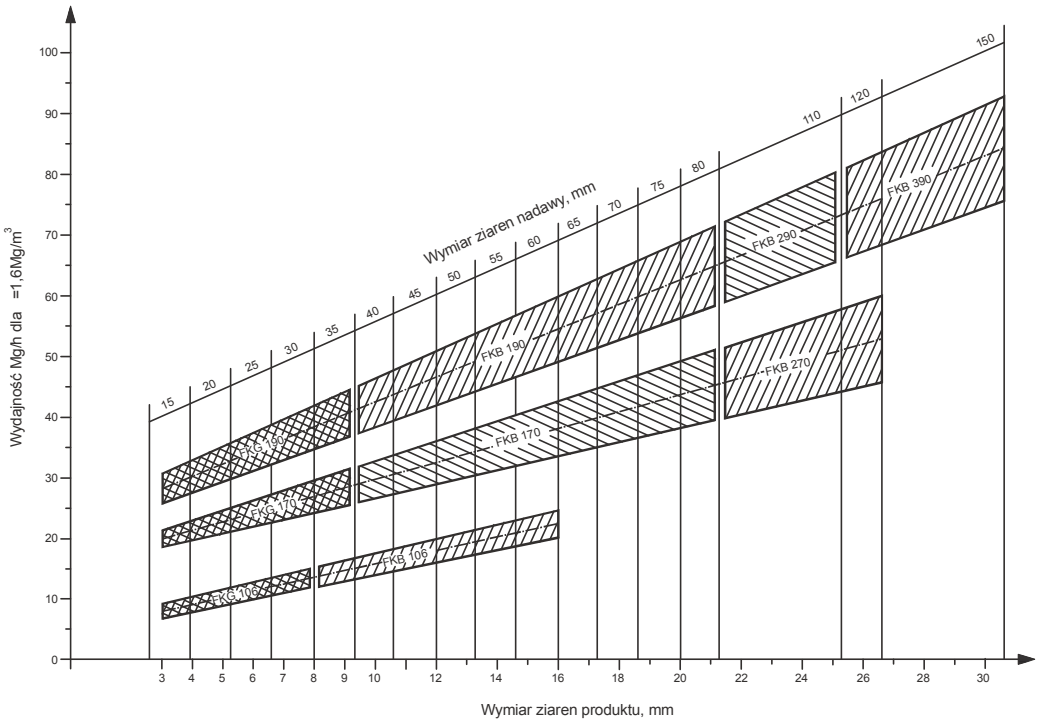
Rys. 4. Przesiewacze z podajnikiem zasilającym [1]
Fig. 4. Screens with feed supply [1]

2. Parametry procesowe maszyn przeróbczych – kruszarek i przesiewaczy

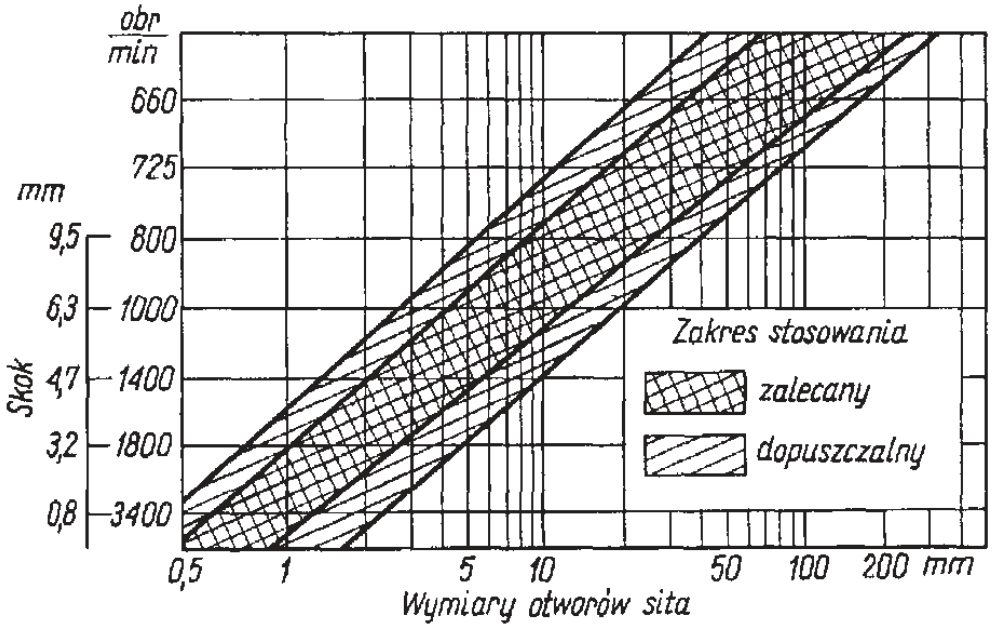
Najważniejsze parametry procesowe kruszarek i przesiewaczy zostały pokazane na rys. 5, 6, i 7. Na rys. 5 przedstawiono tabelę wydajności kruszarek szczękowych, w przypadku rozdrobnienia odpadów mineralnych i pobudowanych o średniej masie właściwej nadawy ≈1,5 Mg/m^3. Natomiast podobne charakterystyki kruszarek stożkowych pokazano na wykresie rys. 6 (oznaczenia dotyczące różnych typów kruszarek). Rys. 7 przedstawia zakresy stosowania podstawowych parametrów przesiewaczy, w zestawieniu z wielkością kwadratowych otworów sit, użytych do klasyfikacji rozdrobnionych odpadów. Zamieszczone dane traktować należy jako wielkości orientacyjne, albowiem zależą one od wielu czynników procesowych, a od samej konstrukcji maszyny. Niezwykle ważnym elementem całego zestawu przeróbczego jest sposób dozowania (dostarczenia) nadawy zarówno do kruszarki jak i do przesiewacza. W przypadku kruszarek chodzi tutaj o utrzymanie na stałym, optymalnym poziomie stopnia wypełnienia materiałem rozdrobnionym, komory roboczej kruszarki. W przypadku przesiewacza chodzi o podawanie materiału na sito maszyny, od razu na całą szerokość sita i przy możliwie najmniejszym „oddziaływaniu" dynamicznym na samo sito. W tym właśnie celu stosuje się podajniki zasilające (rys. 4).

Dane kruszarek					Wydajność m^3/h dla wymiarów ziaren produktu													
Wymiary szczęk roboczych	Wymiary max. ziaren nadawy	Liczba cykli pracy, min.	Moc silnika, kW	Ciężar maszyny, kg	15	20	25	35	50	65	85	110	135	160	190	220	260	300	350
500/350	450×320	280	22	6000					18	24	30								
600/425	550×400	270	30	9600					24	28	36	45							
800/570	750×550	250	55	18500							45	50	70						
1000/200	180×180	290	30	8600	8	10	12	16	22										
1000/350	320×320	260	45	13300				25	37	47	60								
1000/800	950×750	240	75	34000								80	90	105					
1250/450	420×420	265	75	26500					50	65	80	100							
1250/900	1150×800	210	132	55000								105	130	150	175				
1250/1000	1150×900	210	132	66000									140	165	190	220			
1500/1200	1400×1100	180	160	110000										190	215	245	270	300	
1800/140	1700×1300	160	200	156000											260	300	340	400	460

Rys. 5. Wydajność kruszarek szczękowych [3]
Fig. 5. Efficiency of jaw grinders [3]



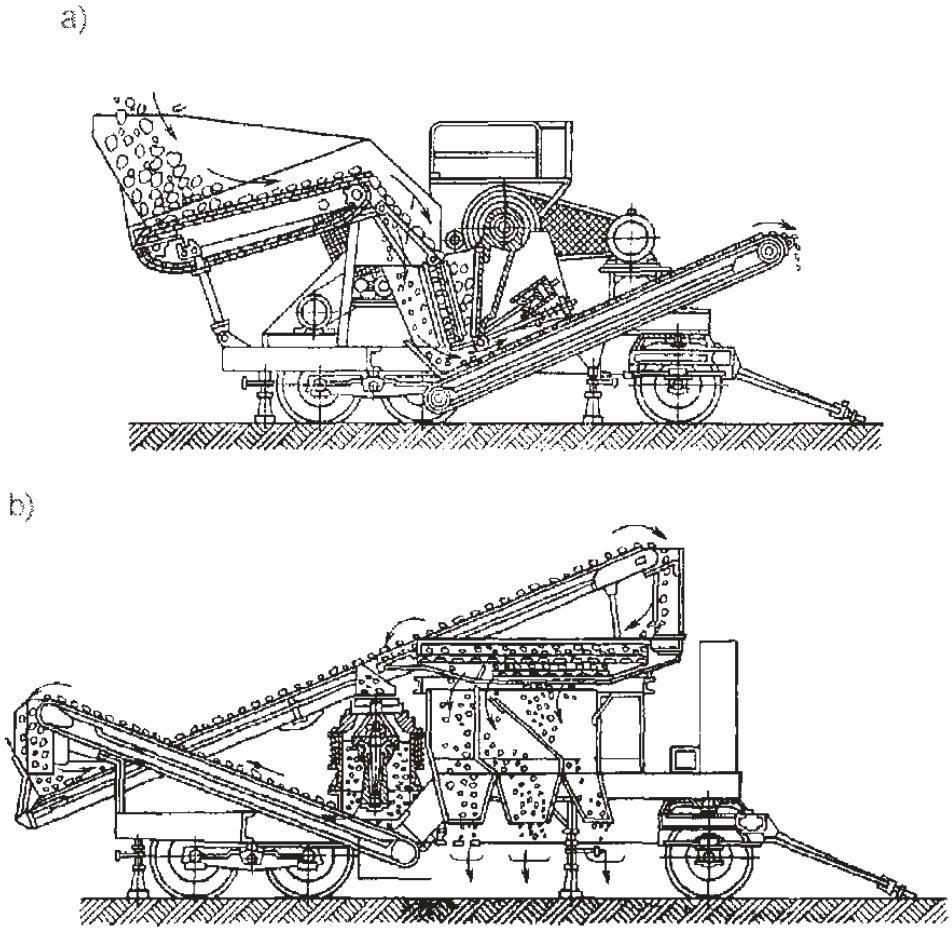
Rys. 6. Wydajność kruszarek stożkowych
Fig. 6. Efficiency of cone grinders



Rys. 7. Zakres stosowania skoku i drgań rzeszota w zależności od otworów sita
Fig. 7. Range of jump and oscillation of sieve depending on sieve holes

3. Maszyny i zestawy do recyklingu odpadów

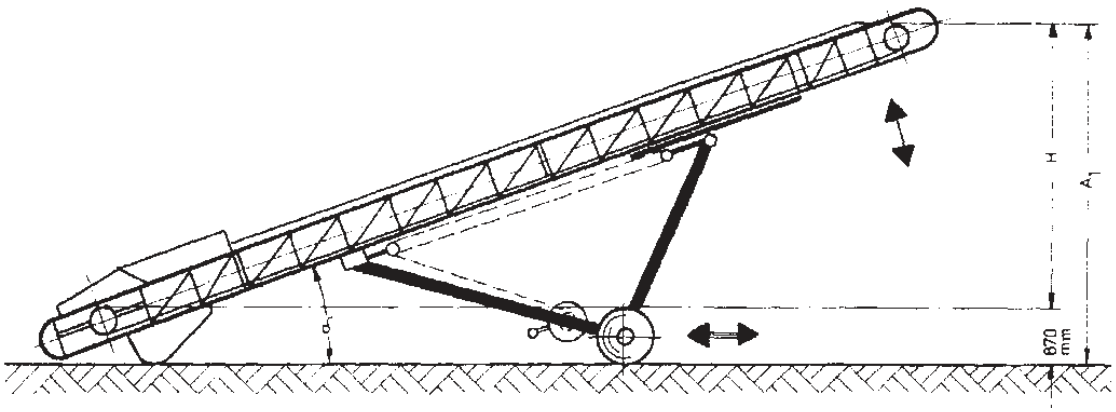
W chwili obecnej stosuje się przejezdne (mobilne) zestawy do przerobu odpadów, pochodzących z różnych gałęzi gospodarki narodowej. Na rynku krajowym oferowanych jest szereg takich zestawów różnych producentów krajowych i zagranicznych. Na rys. 8 pokazano dwa przykładowe zestawy mobilne: rys. 8a przedstawia zestaw z kruszarką stożkową i przesiewaczem. Zestawy mobilne zaopatrzone są w dwa rodzaje napędu: napęd elektryczny z sieci energetycznej oraz napęd autonomiczny: spalinowo-elektryczny. Coraz częściej do napędu poszczególnych maszyn wchodzących w skład zestawu używa się siłowników hydraulicznych oraz układu pompowego, napędzanego najczęściej silnikiem spalinowym.



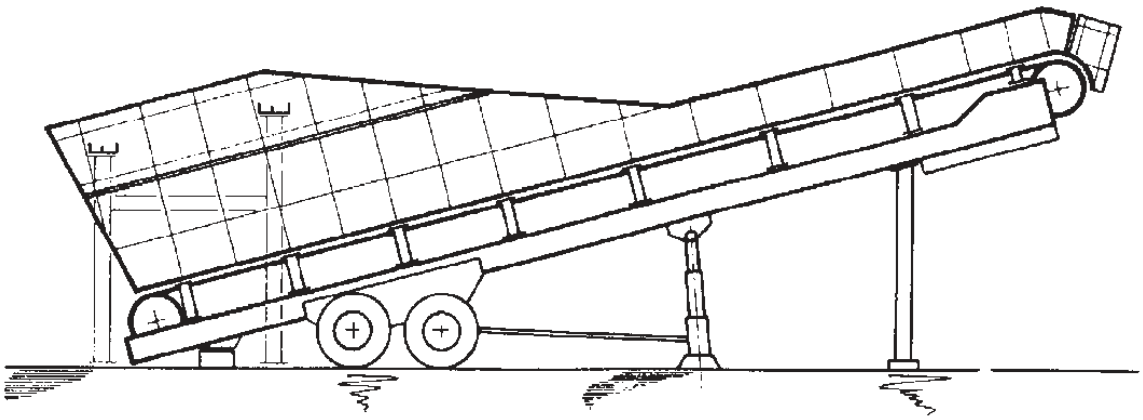
Rys. 8. Zestawy mobilne do przerobu – recyklingu surowców wtórnych
Fig. 8. Mobile sets for processing – recycling of secondary raw materials

Pierwszymi elementami zestawu przeróbczego są na ogół transportery załadowcze i komunikacyjne. Mogą to być mobilne przenośniki taśmowe (rys. 9 i 10) oraz ślimakowe (dla materiałów średnio o drobno uziarnionych) (rys. 11).

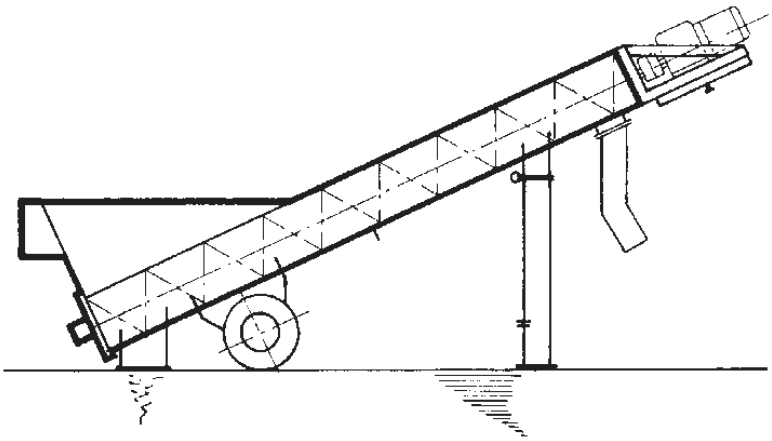
Najprostsze zestawy mobilne pokazano na rys. 12. Są one zaopatrzone w kruszarki stożkowe. Na rys. 12a pokazano właściwe zasilanie nadawą kruszarki stożkowej, z wykorzystaniem podajnika zasilającego. Na rys. 12b pokazano podobny układ maszynowy, w którym dodatkowo kruszarkę zasila przesiewacz jednopokładowy.



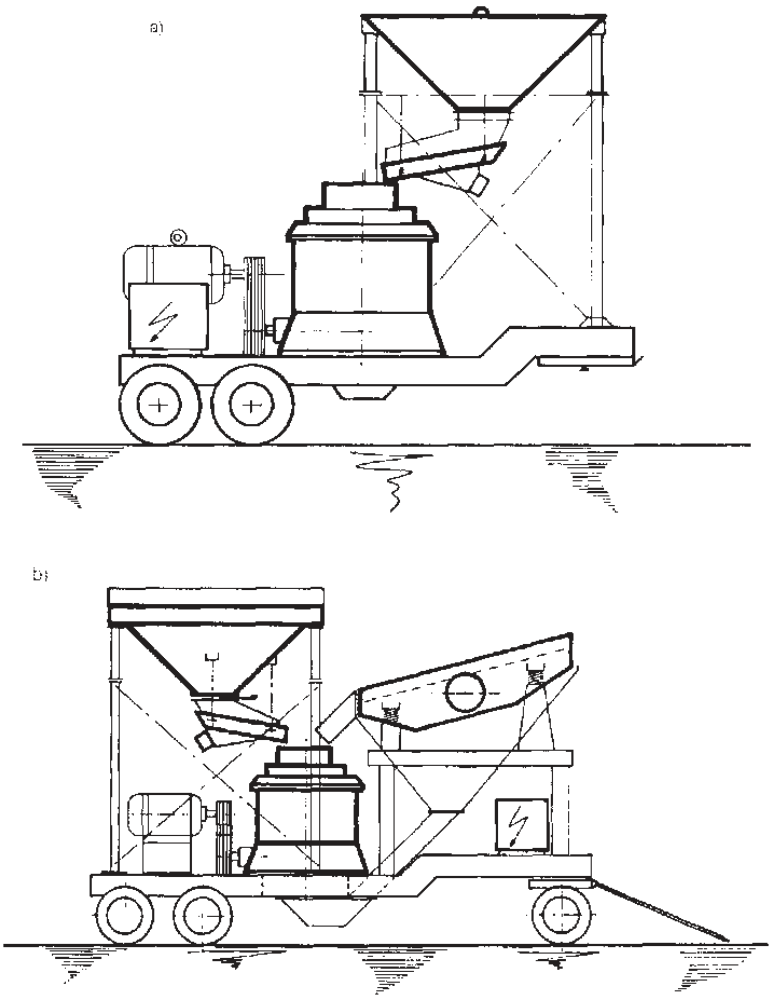
Rys. 9. Podajnik taśmowy
Fig. 9. Belt conveyor



Rys. 10. Podajnik taśmowy z koszem załadowczym
Fig. 10. Belt conveyor with feed supply

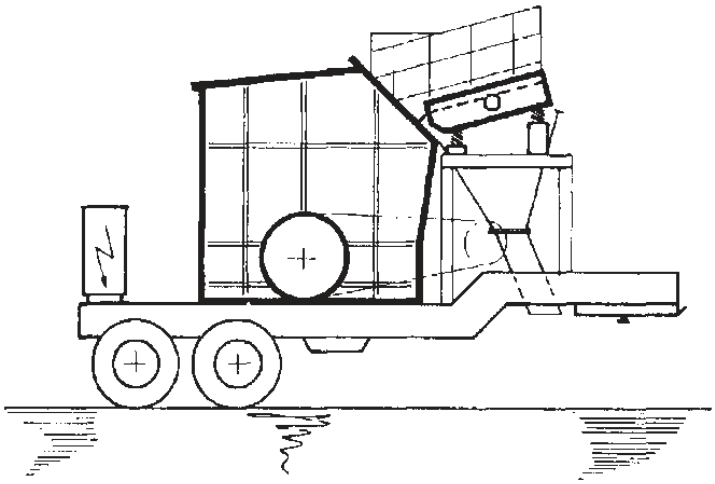


Rys. 11. Podajnik ślimakowy
Fig. 11. Screw conveyor

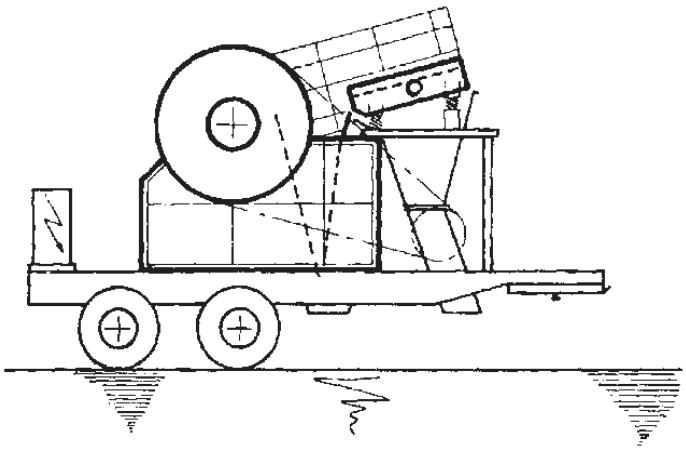


Rys. 12. Kruszarki stożkowe
Fig. 12. Cone grinders

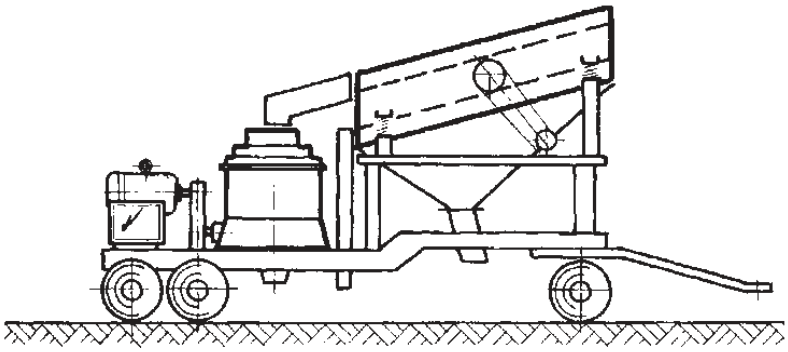
Na rys. 13 pokazano kruszarkę udarową zasilaną z przesiewacza, a na rys. 14 podobny układ z kruszarka szczękową. Bardziej skomplikowany układ pokazano na rys. 15, gdzie obok kruszarki stożkowej wykorzystano przesiewacz dwupokładowy, dający trzy produkty przesiewania, przy czym frakcja najgrubsza kierowana jest do kruszenia. Jeszcze bardziej rozbudowany układ pokazano na rys. 16, gdzie wykorzystano kruszarkę szczękową, przesiewacz dwupokładowy i transporter załadowczy. Zdecydowanie bardziej powiększony zestaw mobilny przedstawiono na rys. 17. W nim znajdujemy kruszarkę udarowa i dwa przesiewacze wibracyjne: jeden dwupokładowy (trójproduktowy) i jeden trójpokładowy (czteroproduktowy).



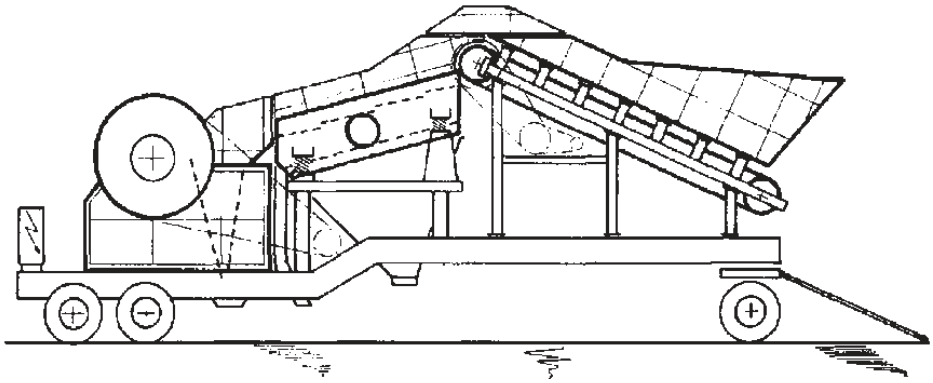
Rys. 13. Kruszarka udarowa
Fig. 13. Impact grinder



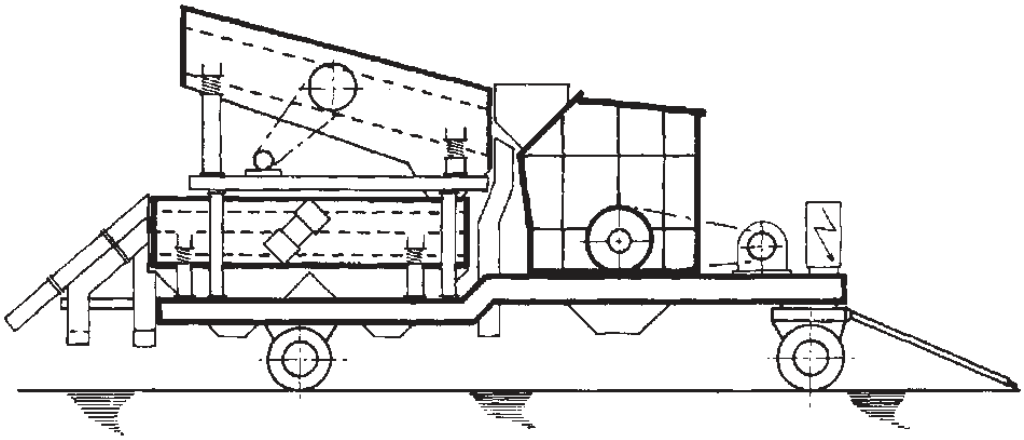
Rys. 14. Kruszarka szczękowa
Fig. 14. Jaw grinder



Rys. 15. Kruszarka stożkowa z przesiewaczem
Fig. 15. Cone grinder with screen

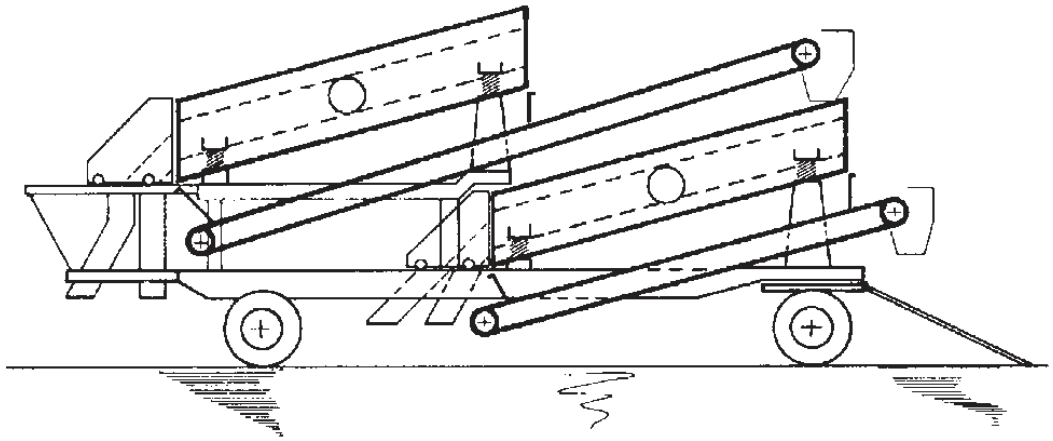


Rys. 16. Kruszarka szczękowa z przesiewaczem
Fig. 16. Jaw grinder with screen

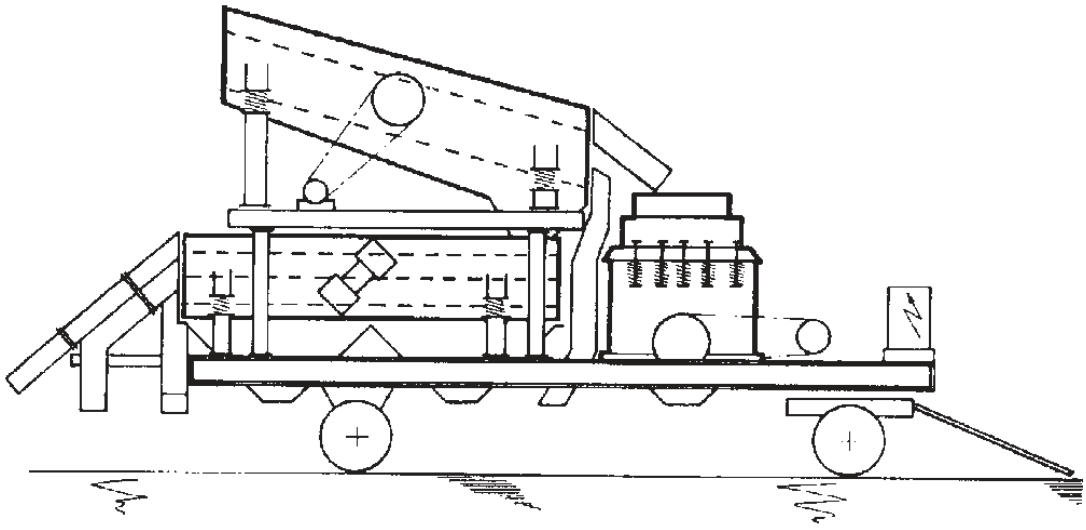


Rys. 17. Kruszarka udarowa z dwoma przesiewaczami
Fig. 17. Impact grinder with two screens

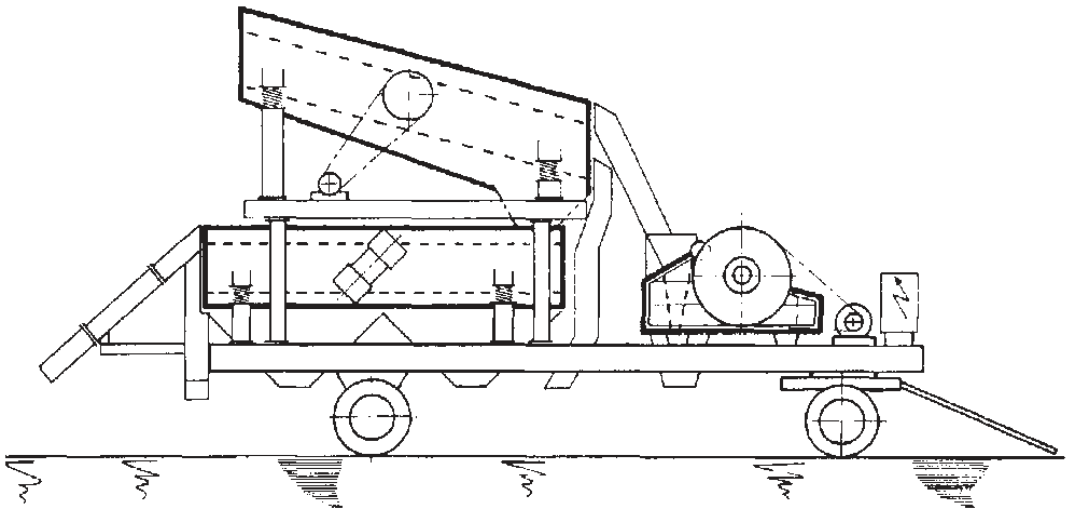
Na rys. 18 został przedstawiony zestaw przeróbczy, złożony z dwóch przesiewaczy i towarzyszącym im przenośników i rynien przesypowych. Układ taki jest stosowany do złożonej klasyfikacji mechanicznej odpadów. Również dwie maszyny przesiewające znajdują się w układzie pokazanym na rys. 19, ale oprócz nich znajduje się tam kruszarka stożkowa, zasilana najgrubsza klasą ziarnową. Podobny układ pokazano na rys. 20 z tym, że zastosowano kruszarkę szczękową, a dalszy przesiewacz jest napędzany doczepnymi wibratorami rotacyjnymi (jest poziomy).



Rys. 18. Zestaw przesiewaczy
Fig. 18. Screens set

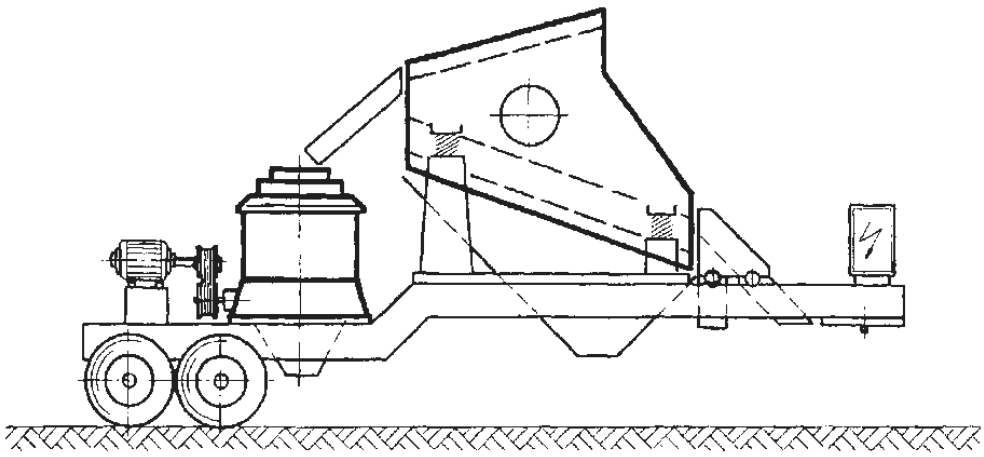


Rys. 19. Zestaw przesiewaczy i kruszarki stożkowej
Fig. 19. Screens set with cone grinder



Rys. 20. Zestaw z kruszarką szczękową i przesiewaczami
Fig. 20. Set with jaw grinder and screens

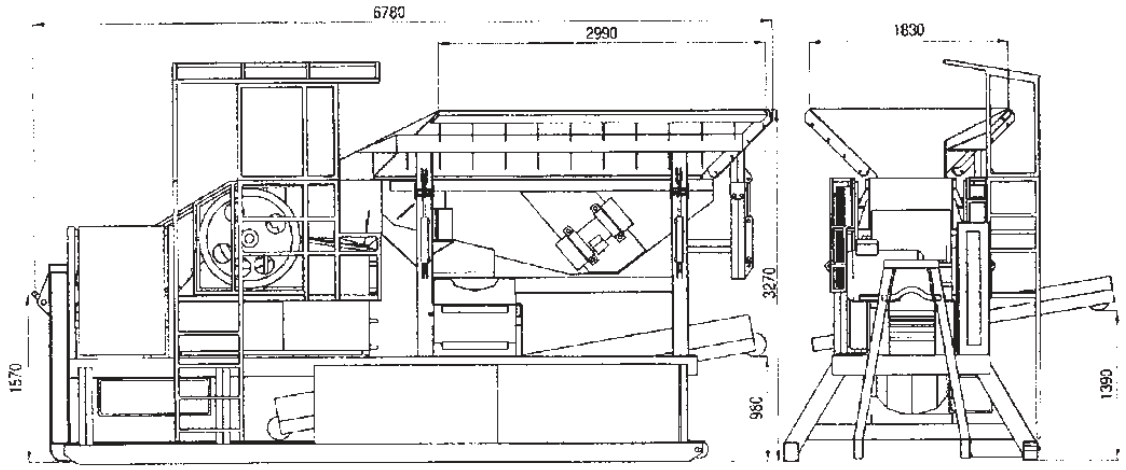
Natomiast na rys. 21 pokazano oryginalny przesiewacz 3 pokładowy, sprzęgnięty z kruszarką stożkową. Wszystkie omówione zestawy mobilne posiadają napęd elektryczny, co oznacza, że musi być do nich doprowadzona energia elektryczna, za pomocą przekładowej instalacji zasilającej.



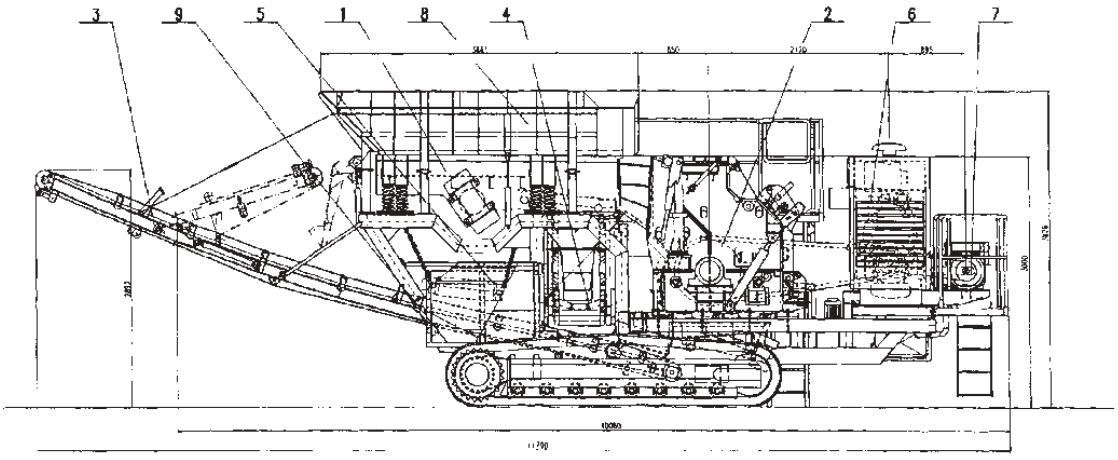
Rys. 21. Przesiewacz złożony z kruszarką stożkowa
Fig. 21. Folded screen with cone grinder

Na rys. 22 przedstawiono stacjonarny zestaw przeróbczy złożony z przesiewacza poziomego wydzielającego z nadawy frakcję najgrubszą, która następnie kierowana jest do kruszarki. Zestaw taki ustawia się na

betonowym (utwardzonym) podłożu i zasila z sieci energetycznej. Natomiast na rys. 23 przedstawiono najbardziej rozpowszechniony dzisiaj zestaw mobilny z napędem autonomicznym spalinowo-elektrycznym. Zestaw taki działa podobnie jak omówiony poprzednio. Zawiera on w sobie przesiewacz wstępnego odsiewu nadgabarytów i kruszarkę. Ponadto zestaw taki jest zaopatrzony transportery taśmowe do odprowadzenia produktów i mechanizm jezdny (gąsiennicowy).



Rys. 22. Stacjonarny zestaw przeróbczy
Fig. 22. Stationary processing set

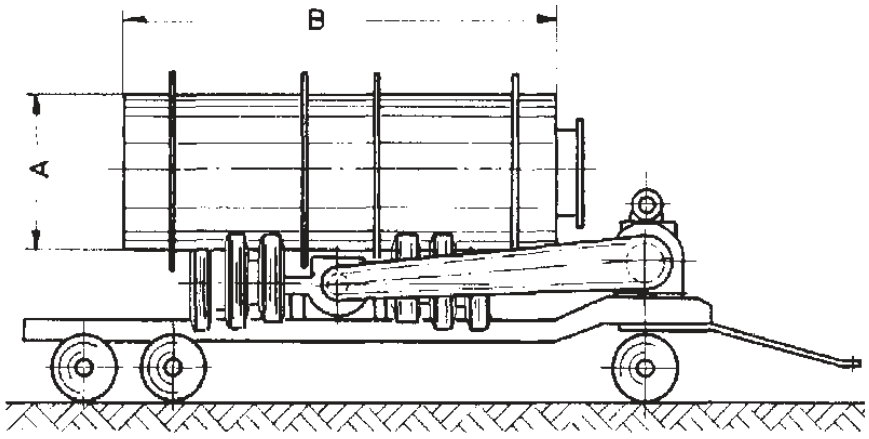


Rys. 23. Przejezdny zestaw przeróbczy
Fig. 23. Mobile processing set

4. Podsumowanie

Omówione w niniejszym artykule maszyny i całe zestawy służą do recyklingu wszelkich odpadów mineralnych. Praca zawiera jedynie omówienie podstawowych tendencji w budowie maszyn, przeznaczonych do recyklingu mineralnych materiałów uziarnionych. Praca nie jest reklamą producentów tych maszyn, aktualnie obecnych na rynku europejskim.

Oddzielnym zagadnieniem jest zastosowanie do recyklingu materiałów mineralnych aparatów bębnowych (przesiewaczy, mieszalników, młynów, granulatorów i wreszcie maszyn płuczących). Na rys. 24 pokazano przykładowy taki aparat, umieszczony na podwoziu, zapewniającym jego mobilność.



Rys. 24. Przesiewacz bębnowy
Fig. 24. Drum screen

Wprawdzie aparaty bębnowe (przesiewacze bębnowe) są maszynami znanymi od bardzo dawna, a są one uznawane za najstarsze przesiewacze mechaniczne, to ostatnio przeżywają one „drugą młodość". Powstało szereg nowych propozycji konstrukcyjnych tych maszyn (np. sita kaskadowe, sita stożkowe etc.). Siata bębnowe są ponadto powszechnie stosowane przy przerobie (segregacji)odpadów bytowych.

Literatura

1. **Wodziński P.:** *Przesiewanie i przesiewacze.* Łódź, 1997.
2. **Piecuch T.:** *Utylizacja odpadów przemysłowych.* Koszalin, 1996.
3. Projekty firm: IBAG; Mogensem; Allgaier; IFE Aufbereitungstechnik; PSP Prerov; DSP Prerov; Metso.

Recycling of Waste Mineral Materials

Abstract

This paper deals with the issues of recycling of granular materials in terms of the implementation of two basic technological processes that are used there: grinding and screening of those materials. Primarily mobile sets, used for this form of recycling are discussed. Granular materials discussed in this paper are mineral substances that are found as e.g. tailings, resulting from extraction of minerals. Furthermore, the paper deals with the (performance) characteristics of the mobile units and achievable capacity.

Machines and whole sets of equipment discussed in this paper are used to recycle all the waste minerals. The paper contains only description of the basic trends in mechanical engineering destined for recycling mineral granular materials. Work is not an advertisement of such machines manufacturers, currently on the European market.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1393–1410

Analiza współczynnika filtracji w aspekcie możliwości stosowania alternatywnych materiałów do budowy barier izolacyjnych na składowiskach odpadów

Jolanta Sobik-Szołtysek, January B. Bień, Marcin Milczarek
Politechnika Częstochowska

1. Wstęp

Dla większości rodzajów powstających odpadów podstawowym sposobem ich zagospodarowania pozostaje nadal składowanie w środowisku. Odpady zdeponowane w miejscu składowania, w zależności od ich składu chemicznego i mineralnego, podlegają w wyniku reakcji z elementami środowiska różnym przeobrażeniom, co powoduje powstanie kolejnych, wtórnych zanieczyszczeń. Substancje te, migrując poza składowisko, stanowią potencjalne i realne zagrożenie dla gleb oraz wód gruntowych i podziemnych w otoczeniu miejsca depozycji.

Akty prawne obowiązujące w zakresie ochrony środowiska, a w szczególności dotyczące budowy i eksploatacji składowisk odpadów [20, 16] narzucają obowiązek stosowania odpowiednich zabezpieczeń w postaci uszczelnień, uniemożliwiających przedostanie się zanieczyszczeń do środowiska gruntowo-wodnego. Ma to szczególne znaczenie w świetle malejących zasobów wodnych kraju i wysokiego stopnia narażenia wód podziemnych na zanieczyszczenia. W przypadku braku wystarczająco szczelnej, naturalnej bariery geologicznej, teren składowiska należy zabezpieczyć poprzez wykonanie uszczelnień w postaci przesłon (barier izolacyjnych). Przesłony te mogą posiadać charakter mineralny lub mineralno-syntetyczny. Najodpowiedniejszym surowcem do ich budowy są kopaliny ilaste, charakteryzujące się niskim współczynnikiem

filtracji oraz dużą pojemnością sorpcyjną, pozwalającą na „przechwycenie" jak największej ilości zanieczyszczeń migrujących z wodami odciekowymi.

Wykorzystanie do budowy barier izolacyjnych naturalnych surowców mineralnych (kopalin ilastych o charakterze glin lub iłów) wymaga ich pozyskiwania z lokalnych złóż, co nieuchronnie powoduje generowanie odpadów pochodzących z procesów wydobycia i uzdatniania kopaliny, zmianę stosunków wodnych i jakości gleb w otoczeniu wyrobisk, degradację krajobrazu oraz dodatkowe koszty, w tym energii i badań przydatności surowca. Celowym zatem wydaje się poszukiwanie materiałów zastępczych, mogących konkurować z surowcami naturalnym zarówno pod względem technologicznym, jak i ekonomicznym. Najwłaściwszą alternatywę dla kopalin ilastych mogą stanowić drobnoziarniste odpady przemysłowe o charakterze mineralnym. Zastosowanie takich materiałów redukuje ich ilość deponowaną na składowiskach, a powstającą w bieżących procesach przemysłowych oraz pozwala na wykorzystanie odpadów zdeponowanych wcześniej, co zmniejsza ich uciążliwość dla środowiska. W ten sposób zapewniona jest również ochrona złóż kopalin naturalnych. Badania w tym zakresie prowadzone są w wielu ośrodkach naukowych na świecie, a od początku lat dziewięćdziesiątych ub. wieku także w Polsce, między innymi w Instytucie Inżynierii Środowiska Politechniki Częstochowskiej. Potwierdziły one przydatność do budowy barier izolacyjnych popiołów pochodzących ze spalania paliw stałych [11, 13–15, 23], mułów węglowych z procesów wzbogacania węgli kamiennych [8, 1, 2] oraz odpadów poflotacyjnych z procesów wzbogacania rud Zn-Pb [6, 18]. Wszystkie te grupy materiałów w Polsce generowane były lub są w masowych ilościach przez przemysł wydobywczy i energetyczny [7, 9, 19]. Dotychczasowy kierunek badań skupiał się na indywidualnym wykorzystaniu każdego z analizowanych materiałów w aspekcie wykorzystania ich właściwości izolacyjnych lub zastosowania go jedynie jako domieszki do naturalnych materiałów mineralnych [4, 5, 21, 24]. Nowe spojrzenie na problem znalezienia alternatywnych w stosunku do kopalin ilastych materiałów do budowy barier izolacyjnych na składowiskach polega na próbie uzyskania optymalnej mieszanki mineralnych materiałów odpadowych lub będących ubocznym produktem działalności przemysłowej o synergicznych parametrach, szczególnie filtracyjnych i sorpcyjnych. Nie do pominięcia jest również

fakt wejścia w życie przepisów umożliwiających zamykanie z urzędu składowisk nie spełniających wymagań prawnych i technologicznych, w tym w zakresie braku zabezpieczeń środowiska gruntowo-wodnego. Wygeneruje to z pewnością konieczność budowy nowych, w pełni zabezpieczonych obiektów, a co za tym idzie intensyfikację działań mających na celu pozyskiwanie materiału do budowy barier izolacyjnych.

Podstawowym parametrem bariery izolacyjnej, zapewniającym jej skuteczność w zakresie blokady migracji zanieczyszczeń poza składowisko, jest odpowiednia wartość współczynnika filtracji, która zgodnie z wymogami prawa [16] nie może być większa od 10^{-9} m/s. Celem prezentowanych badań była analiza współczynnika filtracji uzyskiwanego przez zaproponowane mieszanki sporządzone z drobnoziarnistych odpadów mineralnych i ubocznych produktów działalności przemysłowej w warunkach ich maksymalnego zagęszczenia, dla wytypowania najskuteczniejszego pod względem szczelności materiału do budowy barier izolacyjnych na składowiskach odpadów.

2. Metodyka badań

2.1. Substraty do badań

Na podstawie prowadzonych wcześniej badań w zakresie możliwości wykorzystania drobnoziarnistych odpadów mineralnych do budowy uszczelnień do sporządzenia mieszanin wytypowano następujące ich rodzaje:

- muł węglowy oznaczony jako **M**, pobrany z pras filtracyjnych Zakładu Górniczego „Sobieski" w Jaworznie, wchodzącego w skład Południowego Koncernu Węglowego S.A.;
- popioły, tj. uboczne produkty spalania (UPS), powstające w energetyce zawodowej podczas spalania węgla kamiennego i brunatnego w kotłach konwencjonalnych i fluidalnych, oznaczone jako: **PB** – popiół lotny ze spalania węgla brunatnego z Elektrowni „Bełchatów", **PK** – popiół lotny ze spalania węgla kamiennego w kotłach konwencjonalnych, pobrany z Elektrowni „Łagisza" w Będzinie, **PL** – popiół lotny ze spalania węgla kamiennego w kotłach fluidalnych, pobrany z Elektrowni „Łagisza" w Będzinie, **PD** – popiół denny ze spalania węgla kamiennego w kotłach fluidalnych, pobrany z Elektrowni „Łagisza" w Będzinie;

- odpady poflotacyjne z przerobu rud Zn-Pb z nieczynnego osadnika w rejonie Bytomia, oznaczone jako **OF**;
- iły nadkładowe ze złoża węgla brunatnego „Bełchatów", oznaczone jako **I**.

Po pobraniu materiały wysuszono do stanu powietrzno-suchego, a następnie sporządzono z nich 8 mieszanek ze zmiennym udziałem poszczególnych komponentów, w których głównym składnikiem matrycy w udziale 50% wag. były muły węglowe. Do badań przygotowano próbki reprezentatywne metodą kwartowania. Zastosowane proporcje w mieszankach oraz ich oznaczenia przedstawiono w tabeli 1 wg opisu jak wyżej.

Tabela 1. Skład badanych mieszanek
Table 1. Composition of the mixtures studied

Oznaczenie mieszanki	Udział składnika mieszanki [% wag.]						
	M	PB	PK	PL	PD	OF	I
MPB	50	50	–	–	–	–	–
MPK	50	–	50	–	–	–	–
MPL	50	–	–	50	–	–	–
MPD	50	–	–	–	50	–	–
MPBOF	50	40	–	–	–	10	–
MPBI	50	40	–	–	–	–	10
MPLOF	50	–	–	40	–	10	–
MPLI	50	–	–	40	–	–	10

2.2. Przebieg badań

Maksymalne zagęszczenie materiału mineralnego w technologiach ich wbudowywania w bariery izolacyjne uzyskuje się w warunkach tzw. *wilgotności optymalnej* ($w_{opt.}$). Powoduje ona wzrost odporności wykładziny gruntowej na działanie sił ścinających oraz stabilizuje ją. Maksymalne zagęszczenie zapewnia spadek porowatości efektywnej, a tym samym spadek przepuszczalności hydraulicznej materiału, co jest efektem oczekiwanym. Dla wyznaczenia wilgotności optymalnej mieszanek w pierwszym etapie wykonano badania zmian stopnia zagęszczenia przy zmiennej zawartości wody zgodnie z normą [10] metodą za-

gęszczania w aparacie Proctora. Zastosowano metodę [12], której parametry przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Parametry metody wyznaczania wilgotności optymalnej
Table 2. Parameters of the method of determination of optimum humidity

Cylinder	Rodzaj ubijaka	Liczba wkładanych warstw	Liczba uderzeń	Wysokość opuszczania ubijaka [cm]	Jednostkowa energia zagęszczania [J/cm^3]
mały	lekki	3	25	32,0	0,6

Na podstawie uzyskanej w trakcie zagęszczania wartości gęstości objętościowej gruntu ρ, obliczono gęstość objętościową szkieletu gruntowego ρ_{ds}.

$$\rho_{ds} = \frac{\rho \cdot 100}{100+w} \tag{1}$$

gdzie:

ρ_{ds} – gęstość objętościowa szkieletu gruntowego, Mg/m^3
ρ – gęstość objętościowa gruntu, Mg/m^3
w – wilgotność, %

Wartość wilgotności optymalnej określono na podstawie sporządzonych wykresów zależności gęstości objętościowej szkieletu gruntowego od wilgotności.

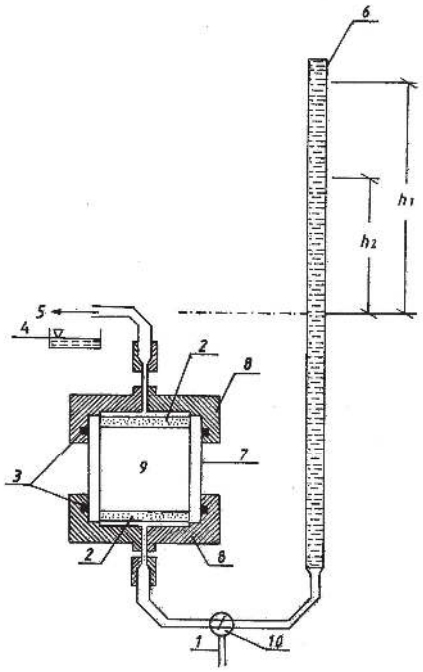
Kolejnym etapem badań było oznaczenie dla każdej mieszanki w warunkach określonej dla niej wilgotności optymalnej współczynnika filtracji metodą zalecaną przez Instytut Techniki Budowlanej dla gruntów drobnoziarnistych [22]. Na rysunku 1 przedstawiono schemat stanowiska do badania filtracji w warunkach przepływu cieczy od dołu do góry próbki, przy zmiennym spadku hydraulicznym z zachowaniem jego wartości minimalnej I>30. Do badań przepływu użyto wody dejonizowanej. Zmiany wysokości słupa wody w rurce piezometrycznej odczytywano co 24 godziny w ciągu 30 kolejnych dni, dokonując jednocześnie pomiaru temperatury filtratu.

Na podstawie dobowych odczytów obliczono współczynnik filtracji k.

$$K = \frac{a \cdot l}{A \cdot t} \cdot \ln \frac{h_1}{h_2} \tag{2}$$

gdzie:

k – współczynnik filtracji, m/s
a – pole przekroju rurki piezometrycznej, m^2
l – wysokość próbki, m
A – pole przekroju próbki, m^2
t – czas badania, s
h_1 – wysokość słupa wody na początku badania, m
h_2 – wysokość słupa wody na końcu badania, m



Rys. 1. Schemat stanowiska do badania filtracji wg [22]; 1 – dopływ wody, 2 – podkładka porowata, 3 – uszczelka, 4 – pomiar odpływu, 5 – odpływ, 6 – rurka piezometryczna z podziałką w cm^3, 7 – obudowa cylindra, 8 – głowica, 9 – próbka mieszanki, 10 – zawór przelotowy
Fig. 1. Diagram of the stand for filtration with water feed from the bottom according to [22]; 1 – water inlet, 2 – porous washer, 3 – sealing, 4 – outlet measurement, 5 – outlet, 6 – piezometric level, 7 – cylinder casing, 8 – head, 9 – mixture sample, 10 – straight through valve

Wyliczone wartości współczynnika filtracji przeliczono zgodnie z poprawką temperaturową w odniesieniu do temperatury wody 10°C.

$$k_{10} = \frac{1{,}359 \cdot k}{1+0{,}0337 \cdot T+0{,}00022 \cdot T^2} \quad (3)$$

gdzie:

k_{10} – współczynnik filtracji dla temperatury 10°C, m/s

T – średnia temperatura w trakcie badania, °C

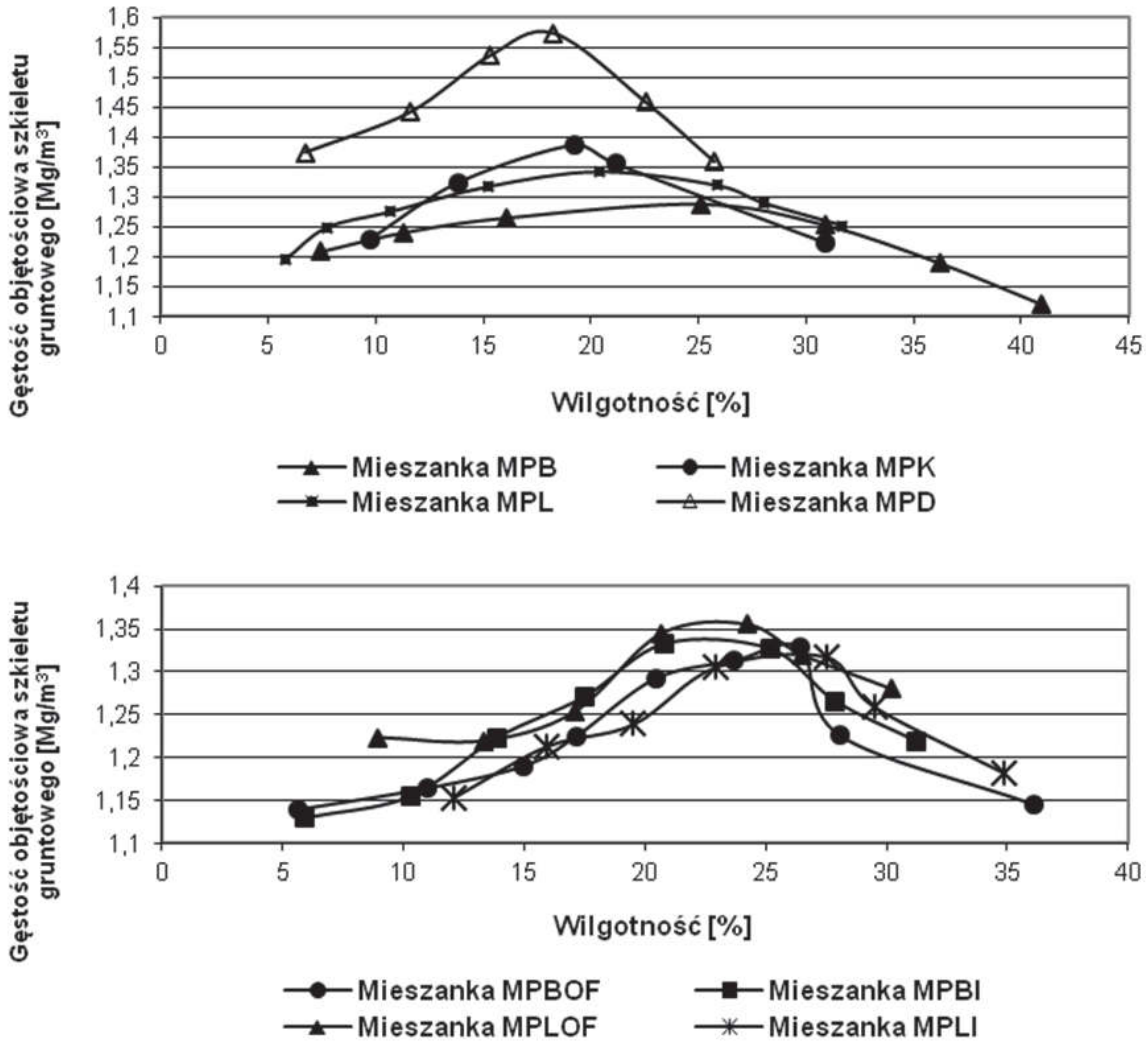
W trakcie przeprowadzania badań dokonywano również w cyklach tygodniowych poboru prób przesączonego przez próbkę filtratu. Dla próbek oznaczano wartość pH oraz przewodność dla określenia stopnia mineralizacji. Pomiarów dokonywano za pomocą wielofunkcyjnego miernika firmy HANNA INSTRUMENTS model HI9828.

3. Wyniki badań i ich omówienie

Na podstawie wykresów ilustrujących zależność gęstości objętościowej szkieletu gruntowego od wilgotności (rys. 2) wyznaczono wartość wilgotności optymalnej $w_{opt.}$ oraz maksymalną gęstość objętościową szkieletu gruntowego dla każdej mieszanki. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Uzyskane dla mieszanek wartości wilgotności optymalnej oraz zależnych od niej parametrów
Table 3. Values of optimum humidity and the related parameters obtained for the mixtures

Rodzaj mieszanki	Wyznaczony parametr		
	Wilgotność optymalna $w_{opt.}$, [%]	Maksymalna gęstość objętościowa szkieletu gruntowego $\rho_{dsmax.}$, [Mg/m^3]	Wskaźnik zagęszczenia I_s
MPB	25,09	1,288	1,251
MPK	19,24	1,387	1,193
MPL	20,43	1,343	1,204
MPD	18,26	1,574	1,182
MPBOF	26,43	1,328	1,264
MPBI	20,83	1,333	1,209
MPLOF	24,21	1,356	1,242
MPLI	27,50	1,318	1,275



Rys. 2. Zależność gęstości objętościowej szkieletu gruntowego od wilgotności
Fig. 2. Relationship between bulk density of soil matrix and humidity

Dla większości mieszanek wilgotność optymalna zawierała się w przedziale 20–27,5%, natomiast w przypadku mieszanek z udziałem popiołu dennego z kotłów fluidalnych oraz popiołu lotnego z kotła konwencjonalnego była <20%. Największą wartość wilgotności optymalnej uzyskano dla mieszanek trójskładnikowych MPBOF i MPLI. Jest to prawdopodobnie związane z większą wodochłonnością tych mieszanek spowodowaną obecnością w ich składzie CaO. Cechą charakterystyczną popiołów ze spalania węgla brunatnego jest bowiem podwyższona zawartość związków wapnia w stosunku do popiołów ze spalania węgli kamiennych. W przypadku mieszanki MPLI jej większe „zapotrzebowanie" na wodę dla uzyskania maksymalnego zagęszczenia spowodowane

jest tym, że popioły lotne ze spalania w kotłach fluidalnych wzbogacone są w wolny tlenek wapnia, pochodzący z sorbentów stosowanych w tych technologiach do odsiarczania spalin.

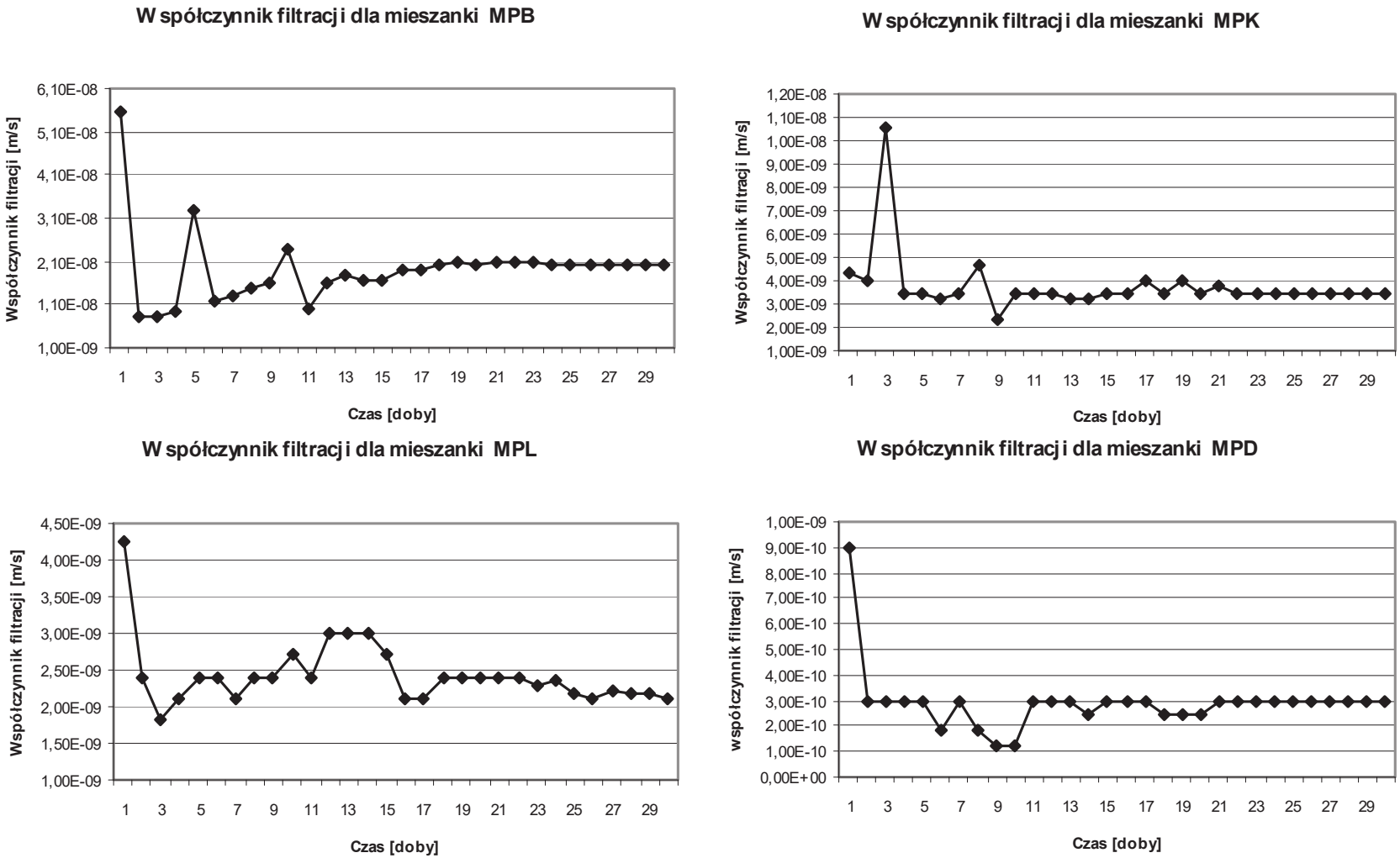
Uzyskany w warunkach laboratoryjnych dla wszystkich mieszanek bardzo wysoki wskaźnik zagęszczenia, przekraczający $I_s = 1$ o ok. 20%, pozwala wnioskować, że możliwe jest uzyskanie podłoża zaliczonego do gruntów bardzo zagęszczonych z zachowaniem wysokiego marginesu bezpieczeństwa w sytuacji formowania takiego podłoża w warunkach polowych.

Rysunek 3 przedstawia zmienność współczynnika filtracji k_{10} w trakcie 30-dniowego cyklu badawczego dla poszczególnych mieszanek.

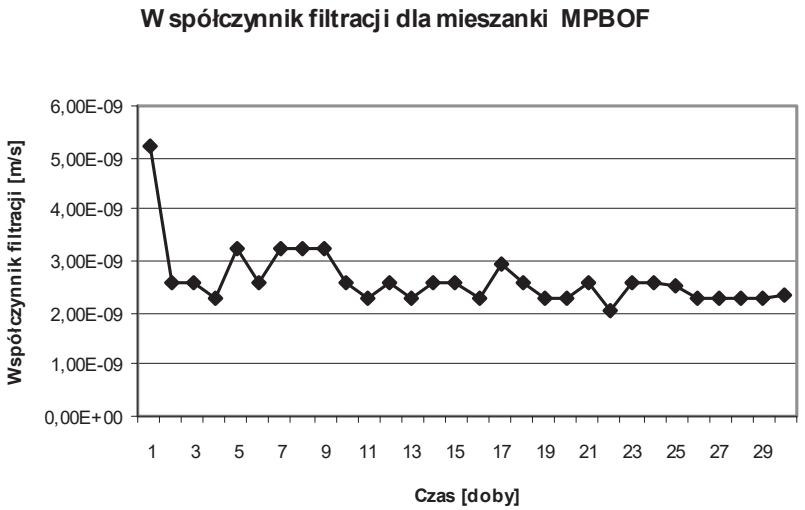
Zaobserwowano stabilizację wartości współczynnika filtracji k_{10} większości mieszanek po około 10–11 dobach od rozpoczęcia doświadczenia, na poziomie charakterystycznym dla danej mieszanki. Tabela 3 przedstawia średnie, ustabilizowane po 30 dniach współczynniki filtracji badanych mieszanek.

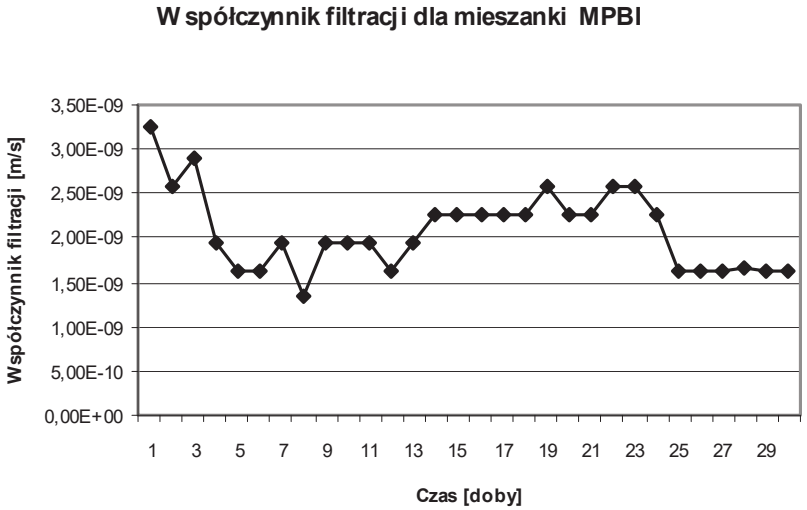
Tabela 3. Średni ustabilizowany współczynnik filtracji
Table 3. Mean stabilized filtration coefficients

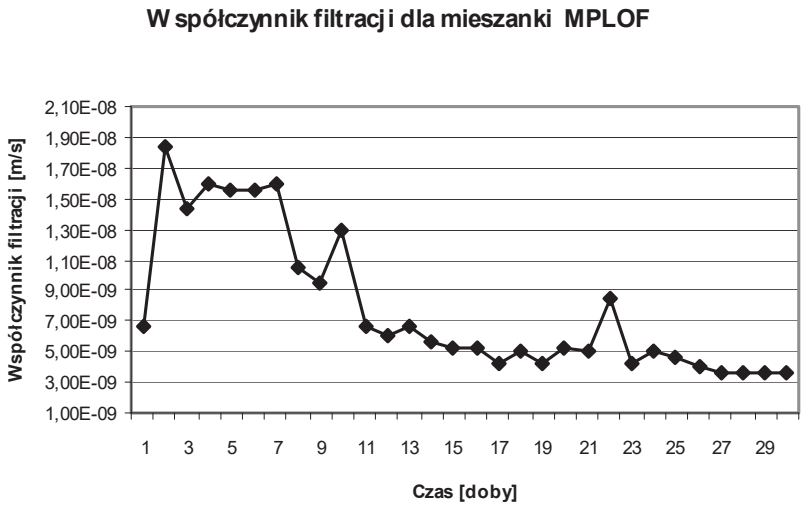
Rodzaj mieszanki	Ustabilizowany współczynnik filtracji k_{10} [m/s]
MPB	$2{,}03 \cdot 10^{-8}$
MPK	$3{,}46 \cdot 10^{-9}$
MPL	$2{,}16 \cdot 10^{-9}$
MPD	$3{,}0 \cdot 10^{-10}$
MPBOF	$2{,}27 \cdot 10^{-9}$
MPBI	$1{,}62 \cdot 10^{-9}$
MPLOF	$3{,}73 \cdot 10^{-9}$
MPLI	$6{,}32 \cdot 10^{-10}$

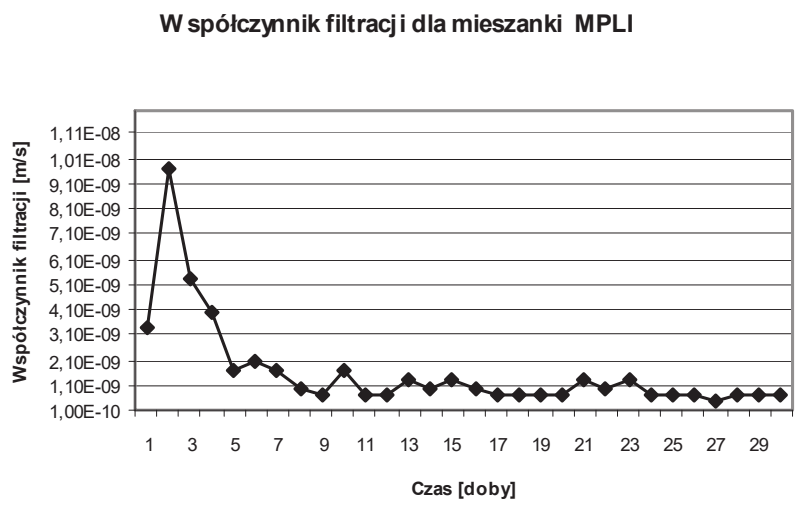


Rys. 3. Zmienność współczynnika filtracji w funkcji czasu
Fig. 3. Variability of filtration coefficient as a function of time





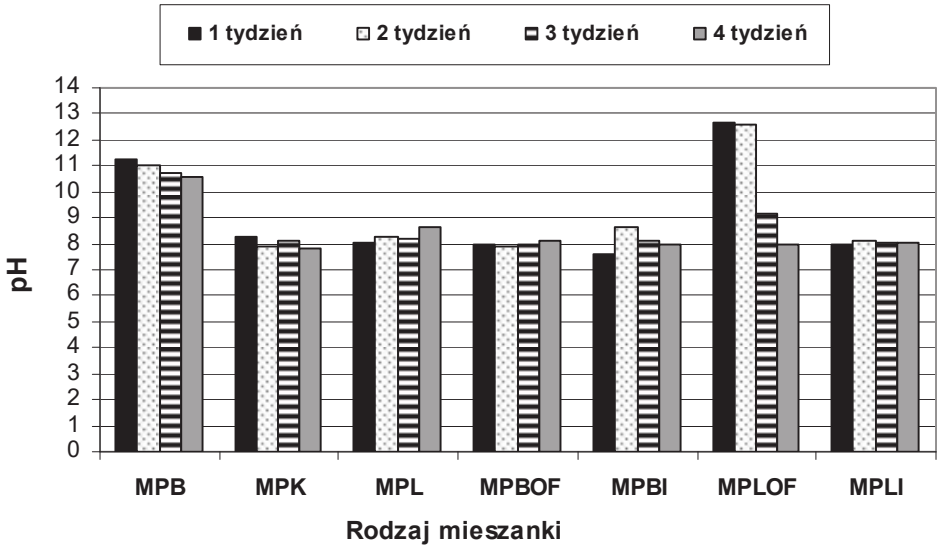




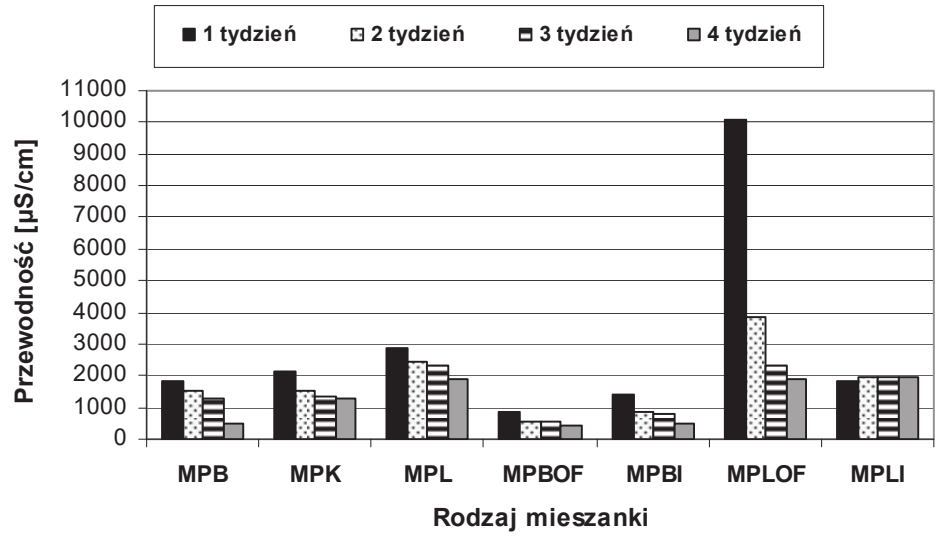
Rys. 3. cd
Fig. 3. cont.

Najwyższy, ustabilizowany współczynnik filtracji rzędu $2 \cdot 10^{-8}$ m/s posiada mieszanka mułów węglowych z popiołami ze spalania węgla brunatnego MPB, co dyskwalifikuje ją do zaproponowanego wykorzystania. Niemniej zastosowanie kolejnego dodatku do tej mieszanki (odpadów flotacyjnych lub iłów) zdecydowanie poprawia współczynnik filtracji, który osiąga wartość odpowiednio $2{,}27 \cdot 10^{-9}$ m/s dla MPBOF i $1{,}62 \cdot 10^{-9}$ m/s dla MPBI. Najkorzystniejszy współczynnik osiągnęły mieszanki mułu węglowego z popiołami ze spalania węgla kamiennego w kotłach fluidalnych, w tym modyfikowane dodatkiem iłów. Wartość współczynnika filtracji mieściła się w zakresie $3–6{,}5 \cdot 10^{-10}$ m/s. Dodatek 10% iłów do mieszanki MPL spowodował poprawę współczynnika filtracji do wartości oczekiwanej. W pozostałych mieszankach osiągnięto współczynniki filtracji rzędu 10^{-9}, lecz na poziomie większym od wymaganego przepisami [16] tj. minimum $k < 1 \cdot 10^{-9}$m/s. Zastosowanie w prowadzonych badaniach, z uwagi na ewentualne przyszłe wykorzystanie rozwiązania w praktyce, udziału masowego, a nie jak w badaniach dotychczas prowadzonych objętościowego, poszczególnych składników mieszanek, spowodowało uzyskanie nieco odmiennych (gorszych) parametrów filtracyjnych materiału. Związane to jest ze zróżnicowanym, zmiennym ciężarem poszczególnych składników mieszanek. Jednakże wyniki wcześniej prowadzonych w tym zakresie badań [1–3] wykazały, że zwiększanie udziału mułów w mieszankach poprawia ich właściwości uszczelniające, głównie z uwagi na obecność w mule węglowym minerałów ilastych.

W celu przeanalizowania zmian zachodzących w roztworach filtrujących przez poszczególne mieszanki, w cyklach tygodniowych oznaczono w przesączu jego pH oraz przewodność, która określa stopień mineralizacji, a tym samym zanieczyszczenie wód. Wyjątek stanowi mieszanka MPD, dla której nie uzyskano filtratu w ilości wystarczającej do przeprowadzenia analizy z uwagi na zwiększone parowanie w trakcie prowadzenia badań – badania prowadzono w miesiącu sierpniu. Uzyskane rezultaty analizy pH i przewodności przedstawiono na rys.4 i 5. Zaobserwowano, że we wszystkich filtratach, za wyjątkiem filtratu z MPB, po 4 tygodniach pH ustabilizowało się na poziomie nie przekraczającym dopuszczalnego zgodnie z [17]. Wysokim pH na poziomie 10,5–11,2 cechował się filtrat z mieszanki MPB, co związane jest z dużą zawartością CaO w węglu brunatnym ze złoża Bełchatów, zwiększającą zdecydowanie alkaliczność roztworu. Największy spadek pH z 12,6 do ok. 8 odnotowano w filtracie z mieszanki MPLOF.



Rys. 4. Zmiana pH filtratów odbieranych w cyklach tygodniowych
Fig. 4. Changes in pH filtrates collected on weekly basis



Rys. 5. Zmiana przewodności filtratów odbieranych w cyklach tygodniowych
Fig. 5. Changes in conductivity of the filtrates collected on weekly basis

Za wyjątkiem mieszanki MPLI we wszystkich filtratach odnotowano spadek przewodności w czasie. Tylko filtraty z mieszanek sporządzonych z udziałem popiołów ze spalania węgla brunatnego spełniają oczekiwania rozporządzenia w tym zakresie [17]. Większa mineralizacja filtratów z pozostałych mieszanek jest spowodowana podwyższoną zawartością w nich substancji rozpuszczalnych, których ilość z czasem będzie malała. Należy zatem oczekiwać utrzymania się tendencji spad-

kowej dla tego parametru. Spadek mineralizacji spowodowany może być procesami wytrącania się substancji mineralnych w przestrzeni porów, szczególnie w przypadku obecności w mieszankach drobnoziarnistego materiału, w którym powierzchnia kontaktu ziaren i roztworu jest duża. Stopniowa krystalizacja w obrębie przestrzeni porów powoduje ich częściowe lub całkowite zamykanie, co polepsza właściwości uszczelniające materiału. Znajduje to potwierdzenie w pokazanym na rys. 3 spadku prędkości filtracji w czasie.

4. Wnioski

Oczekiwaną wartość współczynnika filtracji osiągnięto tylko dla dwóch mieszanek, tj. MPD i MPLI. W trakcie badań stwierdzono, że tworzenie trójskładnikowych mieszanek w każdym przypadku obniżyło współczynnik filtracji. Szczególnie uwidoczniło się to przy stosowaniu popiołów ze spalania węgla brunatnego, przy czym dodatek odpadów flotacyjnych poprawił ten parametr w stopniu mniejszym niż dodatek iłów nadkładowych. W przypadku mieszaniny MPL dodatek iłów spowodował najistotniejszą poprawę współczynnika filtracji. Biorąc pod uwagę wyniki wcześniejszych badań zastosowania do budowy barier izolacyjnych mułów węglowych oraz UPS, zwiększenie udziału mułów w mieszankach pozwoli na osiągnięcie oczekiwanej wielkości parametru k, zwłaszcza dla mieszanek, gdzie jego wartość kształtuje się blisko granicznych wartości dopuszczalnych.

W badaniach przeanalizowano współczynnik filtracji jako jedyny parametr, którego wielkość jest określona przepisami. Jednak materiały proponowane do budowy barier izolacyjnych powinny posiadać również odpowiednie właściwości technologiczne, takie jak łatwość formowania, podatność na odkształcenia, odpowiednią spójność i wytrzymałość na ścinanie. Ważnym z punktu widzenia ochrony środowiska gruntowo-wodnego są zdolności sorpcyjne tych materiałów. Należy zatem zaproponowane mieszanki przeanalizować w tym aspekcie, a otrzymane wyniki skorelować z uzyskanymi w trakcie dotychczasowych badań.

Zastosowanie do konstrukcji barier izolacyjnych materiałów odpadowych oraz ubocznych produktów działalności przemysłowej jest uzasadnione zarówno z punktu widzenia ekonomii, jak i ekologii. Niemniej z uwagi na częsty brak stabilnego składu tych materiałów, każdorazowo przed próbą ich zastosowania należy dokonać oceny przydatności uwzględniając aktualne ich właściwości.

Badania realizowano w ramach projektu badawczego własnego Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr N N506 157940

Literatura

1. **Doniecki T., Girczys J., Sobik-Szołtysek J.:** *Ocena zastosowania drobnoziarnistych odpadów górnictwa w budowie barier izolacyjnych*. Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, monografia nr 149, seria Inżynieria Środowiska, , Koszalin, 167–179 (2008).
2. **Doniecki T., Siedlecka E.:** *Zmienność współczynnika filtracji w mule węglowym proponowanym do budowy barier izolacyjnych*. Inżynieria i Ochrona Środowiska, t.12, nr 3, 219–230 (2009).
3. **Doniecki T.:** *Ocena przydatności popiołów lotnych i dennych z kotła fluidalnego do budowy barier izolacyjnych*. Zrównoważona Produkcja i Konsumpcja Surowców Mineralnych, Wydawnictwa Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków, 155–166 (2011).
4. **Filipowicz P., Borys M.:** *Wykorzystanie odpadów przemysłowych do budowy i wzmacniania wałów przeciwpowodziowych*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 10, 633–644 (2008).
5. **Folek S., Rokita J., Miśkiewicz J.:** *Sposób wykonywania uszczelnienia podłoża składowiska odkrytego, zwłaszcza dla odpadów komunalnych lub przemysłowych*. Patent nr 200216, 2004.
6. **Girczys J., Sobik-Szołtysek J., Skrzypczyk H., Dąbrowicz W.:** *Sposób budowy składowisk dla odpadów zawierających metale ciężkie*. Patent nr 186766, 2007.
7. **Girczys J.,Sobik-Szołtysek J.:** *Odpady przemysłu cynkowo-ołowiowego*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, seria monografie nr 87, Częstochowa, 2002.
8. **Girczys J.:** *Odpadowe muły węglowe*. Prace naukowe GIG, monografia nr 815, Katowice, 1996.
9. Główny Urząd Statystyczny, *Ochrona Środowiska 2012*, Zakład Wydawnictw Statystycznych, Warszawa, 2012.
10. *Grunty budowlane. Badania próbek gruntu,* PN-B-04481:1988.
11. **Hermann J., Palicki J.:** *Zastosowanie popiołów lotnych do ochrony wód gruntowych przed odciekami z wysypisk odpadów komunalnych*. Ekologia i Technika, 2,2, 17–21 (1993).
12. **Myślińska E.:** *Laboratoryjne badania gruntów*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1998.
13. **Nhan C.T, Graudon J.W., Kirk D.W.:** *Utilizing coal fly ash as a landfill barrier material*. Waste Management, vol.16, no.7, 587–595 (1996).

14. **Okoli R.E., Balafontas G.:** *Landfill sealing potentials of bottom ashes of sludge akces*. Soil & Tillage Research, 46, 307–314 (1998).
15. **Rosik-Dulewska Cz., Karwaczyńska U.:** *Metody ługowania zanieczyszczeń z odpadów mineralnych w aspekcie możliwości ich stosowania w budownictwie hydrotechnicznym*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 10, 205–219 (2008).
16. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 marca 2003 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących lokalizacji, budowy, eksploatacji i zamknięcia, jakim powinny odpowiadać poszczególne typy składowisk odpadów*, Dz.U.2003, nr 61, poz.549.
17. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego*, Dz.U.2006, nr 137, poz.984.
18. **Sobik-Szołtysek J.:** *Metoda składowania odpadów na aktywnym podłożu szlamów flotacji blendy cynkowej*. Praca doktorska, niepublikowana, GIG, Katowice, 2002.
19. **Sobko W., Baic J., Blaschke W.:** *Depozyty mułów węglowych-inwentaryzacja i identyfikacja ilościowa*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1405–1416 (2011).
20. *Ustawa o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 r.*, tekst jednolity, Dz.U.2010, nr 185, poz.1243.
21. **Wodziński P.:** *Wykorzystanie odpadów mineralnych w budowie składowisk odpadów komunalnych*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 11, 485–496 (2009).
22. **Wysokiński L., Łukasik St., Majer E.:** *Badania gruntów do budowy przesłon izolacyjnych na składowiskach odpadów*. Instrukcja nr 339/2003, Instytut Techniki Budowlanej, Warszawa, 2003.
23. **Zabielska-Adamska K.:** *Popiół lotny jako materiał do budowy warstw uszczelniających*. Rozprawa Naukowa 136, Politechnika Białostocka, Białystok, 2006.
24. **Zawisza E.:** *Analiza przydatności drobnoziarnistych odpadów przemysłowych do uszczelniania obwałowań przeciwpowodziowych*. Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, 4/2, 223–230 (2007).

Analysis of Filtration Coefficient in the Aspect of Possibilities for Application of Alternative Materials in Building Separation Screens in Landfills

Abstract

In the case of insufficiently tight natural geological barrier, the area of landfills should be protected by special artificial barriers (separation screens). The use of natural mineral materials for building the separation screens (loamy minerals, such as a variety of clays) requires their extraction from local deposits, which inevitably generates waste from extraction and treatment of the minerals, causes changes in hydrographic conditions and soil quality in the neighbourhood of the excavations, degraded landscape and additional costs, including the energy and examination of mineral usefulness. Therefore, it seems purposeful to search for replacement materials which are technologically and economically competitive, such as fine grain waste minerals and/or by-products from industrial activity. A fundamental parameter of the separation screen which ensures its efficiency in terms of stopping migration of pollutants outside the landfill is the adequate level of filtration coefficient, which according to legal regulation cannot be greater than $1 \cdot 10^{-9}$ m/s.

The aim of the present study was to analyse the filtration coefficient obtained as a result of the mixtures prepared from fine grain mineral waste and by-products from industrial activities under conditions of their maximum densification in order to find the material which shows the best tightness to match the requirements of separation screens for landfill applications. The following minerals were used in the study: coal dust from water and dust circulation system in the Sobieski mine in Jaworzno, Poland, fly ash from combustion of brown coal from Bełchatów power plant, fly ashes from combustion of black coal in conventional and fluidized bed furnaces in Łagisza power plant in Będzin, Poland, post-flotation from Zn-Pb ore dressing from inactive settler in the area of the city of Bytom and barren rock clays from brown coal deposits in the Bełchatów mine. These materials were used for preparation of 8 mixtures with various share of individual components with coal dust as the main component of the matrix, with participation of 50 wt%. Before the determination of filtration coefficient for each of the mixture began, the optimum humidity and maximum bulk density of the soil matrix was measured. In the most of the mixtures, the optimum humidity ranged from 25 to 27.5%, whereas in the case of the mixtures with bottom ash from fluidized bed and fly ash from the conventional furnace it was lower than 20%. Determination of the filtration coefficient was carried out on the specially designed stand under condition of fluid flow from

the bottom to the upper part of the sample, with variable hydraulic gradient and i>30. Stabilization of the filtration coefficient was observed for the most of the mixtures after ca. 10–11 days from the beginning of the experiment, at the level typical of the particular mixture. The highest, unstable filtration coefficient of $1.6–2 \cdot 10^{-8}$ m/s was observed for the mixture of coal dust with the ashes from brown coal, which makes it impossible to be used as proposed. Nevertheless, application of another addition to this mixture (floatation waste and clays) considerably improved the coefficient of filtration, which reached the value of ca. $2–2{,}5 \cdot 10^{-9}$ m/s. The most favourable coefficient was obtained for the mixtures of coal dust with ashes from combustion of hard coal in fluidized bed furnaces, modified with an addition of clays. The value of filtration coefficient ranged from 3 to $6.5 \cdot 10^{-10}$ m/s. The results of the investigations confirmed the ability of achieving the alternative material for building the separation screen which is the mixture of waste and by-products from industrial activities with over-additive properties. It is necessary to continue the research in the area of modification of the mixtures, particularly in the aspect of increased fraction of coal dust in order to optimize filtration coefficient and obtain the screen with satisfactory degree of tightness.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1411–1425

Wpływ procesu filtracji na relację między ilością substancji organicznych i związków biogennych w ściekach mleczarskich

Kamila Ostrowska, Wojciech Janczukowicz,
Joanna Rodziewicz, Artur Mielcarek
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

1. Wstęp

Produkcja mleka w Polsce jest jedną z ważniejszych gałęzi produkcji rolniczej. W naszym kraju produkuje się rocznie prawie 12 mld litrów mleka [26], co sprawia, że w typowej polskiej mleczarni w ciągu doby powstaje od 450 do 600 m^3 ścieków [8]. Skład ścieków z zakładów przetwórstwa mleczarskiego uwarunkowany jest profilem produkcji, stosowanymi surowcami, poziomem technologicznym, procesami mycia i dezynfekcji oraz ilością zużywanej wody [5]. Ścieki mleczarskie zawierają głównie resztki mleka i serwatki, czyli białka, tłuszcze oraz węglowodany [25]. Ponadto, podczas mycia urządzeń, zbiorników oraz taboru, służącego do transportu mleka, do ścieków przedostają się znaczne ilości substancji myjących, wśród których dominują NaOH i HNO_3 [20], przez co wartość pH ścieków mleczarskich waha się od 4,0 do 12,0 [26].

Obecnie do oczyszczania ścieków mleczarskich najczęściej stosowane są wysokoefektywne metody usuwania węgla, azotu i fosforu oparte o osad czynny [5]. W układach takich, skuteczna eliminacja związków biogennych ze ścieków uwarunkowana jest w dużym stopniu obecnością łatwo rozkładalnych związków organicznych, które są łatwo przyswajane przez mikroorganizmy odpowiedzialne za procesy oczyszczania ścieków [28]. Związki organiczne wykorzystywane w procesach denitryfikacji oraz zwiększonego biologicznego usuwania fosforu

(EBPR) najczęściej pochodzą bezpośrednio z oczyszczanych ścieków, czyli tzw. wewnętrznego źródła węgla. Jednak, bardzo często w oczyszczanych ściekach, w tym także mleczarskich, stosunek ilości węgla do azotanów (V) i fosforanów nie jest wystarczający dla efektywnego przebiegu procesów oczyszczania [22]. Gdy usunięcie na drodze biologicznej związków azotu lub fosforu ograniczone jest dostępnością łatwo rozkładalnego substratu organicznego, konieczne jest jego doprowadzanie z zewnątrz, czyli zastosowanie tzw. zewnętrznego źródła węgla [23]. Jako zewnętrze źródło węgla można zastosować m.in. metanol [10], etanol [3], octan sodowy [6], glukozę [11] oraz lotne kwasy tłuszczowe (LKT) [21], w tym kwas mrówkowy, propionowy, masłowy, walerianowy. Ponieważ stosowanie substancji chemicznych w postaci produktów technicznych (np. kwas octowy, cytrynowy) jest nieuzasadnione ekonomicznie, poszukuje się rozwiązań alternatywnych. Dane literaturowe coraz częściej wskazują, że ścieki charakteryzujące się korzystną relacją między ilością łatwo rozkładalnych substancji organicznych a ilością związków biogennych, po wcześniejszym poddaniu ich procesowi fermentacji, mogą stanowić źródło LKT w procesach oczyszczania ścieków ubogich w związki organiczne [17, 18].

Istnieje zatem uzasadniona potrzeba poszukiwania i wdrażania nowych metod pozwalających na zapewnienie korzystnej relacji między ilością łatwo rozkładalnych substancji organicznych i związków biogennych w ściekach, które mogłyby być wykorzystane jako zewnętrzne źródło węgla. Stało się to podstawą do rozpoczęcia badań, których celem było określenie wpływu filtracji na zmianę wartości stosunku stężenia substancji organicznych wyrażonych w ChZT do substancji biogennych w ściekach mleczarskich.

2. Cel badań

Celem badań było określenie wpływu procesu filtracji na zmianę wartości stosunku ilości substancji organicznych wyrażonych ChZT do sumarycznej ilości związków azotu i fosforu ogólnego w ściekach z poszczególnych procesów produkcyjnych realizowanych na terenie mleczarni, pod kątem możliwości efektywnego wytwarzania LKT z produktów procesu filtracji.

3. Metodyka badań

Ścieki do badań pobierano z kratek ściekowych z wybranych działów przetwórczych w Zakładzie Spółdzielni Mleczarskiej w Lidzbarku Welskim. Próby pobierano czterokrotnie w ciągu roku (2012).

Ścieki pochodziły z:

- punktu odbioru mleka (z mycia cystern, przewodów, posadzek i podjazdów ścieki pochodzące z mycia pojazdów i cystern oraz podłóg),
- aparatowni (z mycia wirówek, urządzeń i instalacji do obróbki cieplnej mleka, homogenizacji, zagęszczania i odgazowywania),
- masłowni (z mycia pomieszczeń, urządzeń i instalacji do produkcji masła),
- serowni (z mycia pomieszczeń, instalacji i urządzeń do produkcji serów twardych),
- pompowni ścieków (mieszanina ścieków produkcyjnych z całego zakładu oraz ścieków socjalno-bytowych).

Bezpośrednio z wanien serowarskich pobierano także serwatkę z produkcji sera żółtego (serwatka słodka). Serwatkę rozpatrywano oddzielnie, ponieważ zazwyczaj jest ona wykorzystywana gospodarczo i dopiero w wyjątkowych sytuacjach stanowi ścieki, które muszą zostać poddane procesom oczyszczania. Charakterystykę ścieków wykorzystywanych w doświadczeniu (średnie wartości z czterech poborów) przedstawia tabela 1.

Ścieki surowe poddawano procesowi filtracji grawitacyjnej przez przegrodę wykonaną z nitrocelulozy charakteryzującą się następującymi parametrami:

- wielkość porów 0,45μm,
- gramatura 65 g/m^2,
- odczyn 6,0–7,5 pH.

Analizy fizykochemiczne wykonywano w ściekach surowych, permeacie i ściekach zagęszczonych. Przy omawianiu wyników oraz na rysunkach przedstawiono średnie wartości z czterech poborów ścieków.

Tabela 1. Średnie wartości wskaźników zanieczyszczeń ścieków mleczarskich wykorzystanych w badaniach
Table 1. Chemical characteristic of dairy wastewater

Dział produkcji	ChZT [mg O_2/dm^3]	Nog. [mg N/dm^3]	Pog. [mg P/dm^3]	Zawiesiny ogólne [mg/dm^3]	pH	ChZT/$N_{og.}$ + $P_{og.}$ [mg O_2/mg P + mg N]
Punkt odbioru mleka	1556,72	31,96	12,05	264,00	8,58	61,33
Aparatownia	2507,27	33,66	15,88	575,50	10,06	169,75
Masłownia	806,24	5,52	9,60	370,50	8,32	77,53
Serownia	19713,73	434,68	175,00	2349,00	6,79	30,94
Pompownia	4278,48	95,46	32,50	453,00	8,95	34,22
Serwatka słodka	76674,20	1291,23	212,00	8468,00	6,38	51,24

Zakres analiz fizykochemicznych ścieków wykonanych zgodnie z obowiązującymi Polskimi Normami obejmował:

- chemiczne zapotrzebowanie na tlen (metodą dwuchromianową wg PN 74/C-04578/03);
- azot ogólny – N_{og} (metodą Kjeldahla, wg PN 73/C-04576/12);
- fosfor ogólny – P_{og} (wg PN 91/C-04537/09);
- zawiesiny ogólne (metodą wagową wg PN 73/C-04559/02);
- lotne kwasy tłuszczowe – LKT (wg PN 75/C-4616/04);
- odczyn (metodą elektrometryczną).

4. Wyniki badań i dyskusja

Oczyszczanie ścieków mleczarskich wiąże się z koniecznością zapewnienia wysokiego stopnia usuwania związków węgla, azotu i fosforu, co wynika zarówno z ich charakterystyki jakościowej [1], jak i wymagań stawianych ściekom oczyszczonym [24].

W komorach osadu czynnego, w których realizowane są jednocześnie procesy usuwania związków węgla, azotu oraz zwiększonego biologicznego usuwania fosforu (EBPR), skuteczna eliminacja związków biogennych zależy od dostępności łatwo rozkładalnych związków orga-

nicznych, które są wykorzystywane zarówno przez bakterie kumulujące polifosforany, jak i bakterie denitryfikacyjne [28]. Miarą możliwości zrealizowania pełnego biologicznego usunięcia azotu oraz fosforu poniżej 1 mg P/dm^3 w oczyszczanych ściekach jest stosunek doprowadzanego substratu wyrażonego ChZT do stężenia azotu i fosforu wynoszący 100:5:1 [27]. Zwiększając w oczyszczanych ściekach mleczarskich koncentrację łatwo rozkładalnego substratu organicznego np. LKT, w stosunku do obecnych w nich związków biogennych, uzyskuje się wyższą sprawność usuwania azotu i fosforu w czasie ich biologicznego oczyszczania. Dlatego też, część materii organicznej znajdującej się w ściekach, która nie nadaje się do bezpośredniego wykorzystania w procesach biologicznego usuwania substancji biogennych może być wykorzystana do produkcji LKT w procesie fermentacji w celu zwiększenia ich zawartości w oczyszczanych ściekach [9].

Przy ustalaniu, które z analizowanych ścieków poddawanych procesowi filtracji mogłyby być potencjalnie dobrym surowcem do produkcji LKT wzięto pod uwagę średnie ilości substancji organicznych wyrażonych wartością ChZT oraz substancji biogennych znajdujących się w ściekach oraz przeanalizowano proporcje między ww. wskaźnikami.

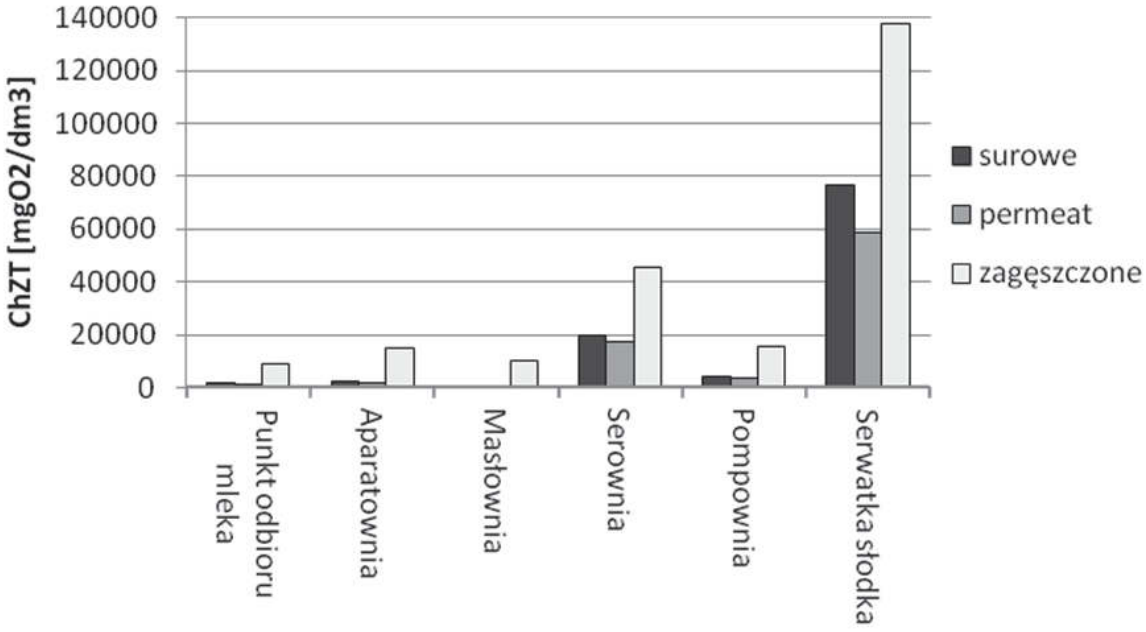
Biorąc pod uwagę ilość substancji organicznych, które mogłyby być źródłem LKT, najbardziej przydatna byłaby zagęszczona serwatka z produkcji sera, której ChZT, po procesie zagęszczenia na przegrodzie filtracyjnej, wyniosło 137 901,94 mg O_2/dm^3 (rys. 1). W przypadku pozostałych działów produkcyjnych proces zagęszczenia na przegrodzie filtracyjnej również wpłynął na wzrost zawartości substancji organicznych, jednak wartości wskaźnika ChZT nie były już tak znaczne i nie przekroczyły 45 305,50 mg O_2/dm^3.

W permeatach po procesie filtracji ścieków ze wszystkich działów produkcyjnych zaobserwowano spadek wartości wskaźnika ChZT w porównaniu z jego wartością w ściekach surowych. W ściekach po procesie filtracji zanotowane wartości wskaźnika ChZT mieściły się w zakresie od 421,52 mg O_2/dm^3 dla masłowni do 58 706,10 mg O_2/dm^3 dla serwatki słodkiej.

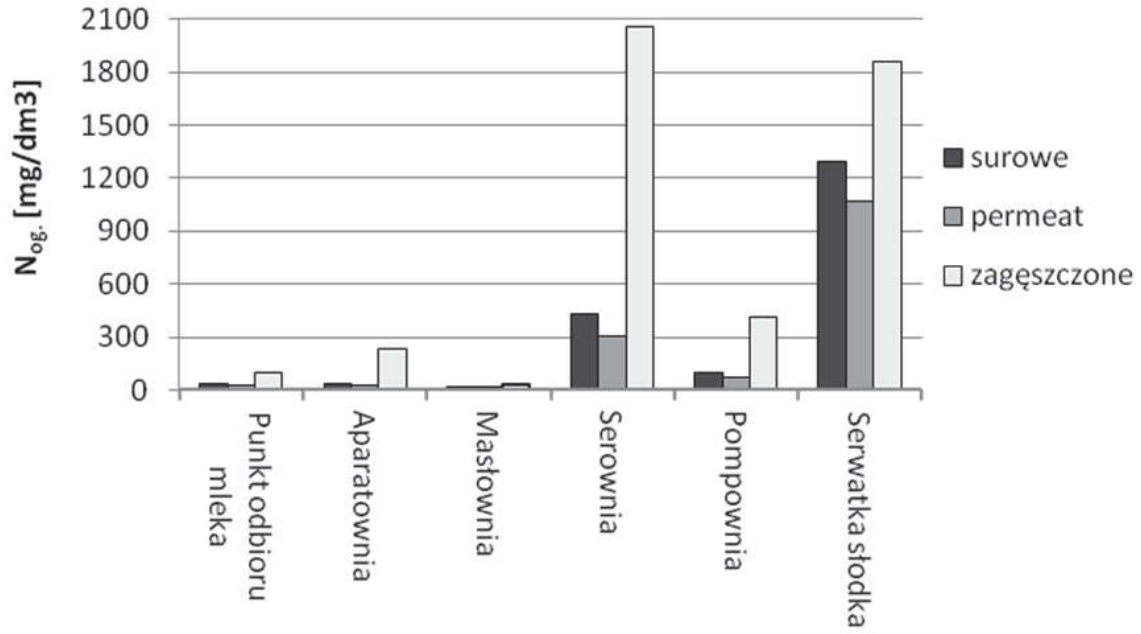
Produkcja LKT ze ścieków wiąże się z przekształcaniem tłuszczów, białek i węglowodanów w kwasy tłuszczowe, w tym głównie kwas octowy. W czasie fermentacji zawartość związków biogennych znajdujących się w ściekach tylko w niewielkim stopniu ulega zmianom ilościo-

wym. Dlatego też, analizując przydatność poszczególnych ścieków do produkcji LKT, należy uwzględnić ładunek związków biogennych wprowadzanych do fermentora, ponieważ znajdzie się on także w ściekach go opuszczających [16]. Wówczas w przefermentowanych ściekach, oprócz pożądanych kwasów z grupy LKT pojawią się również znaczne ilości azotu i fosforu, co sprawi, że ich wykorzystanie jako zewnętrznego źródła węgla w procesie oczyszczania ścieków będzie mało efektywne.

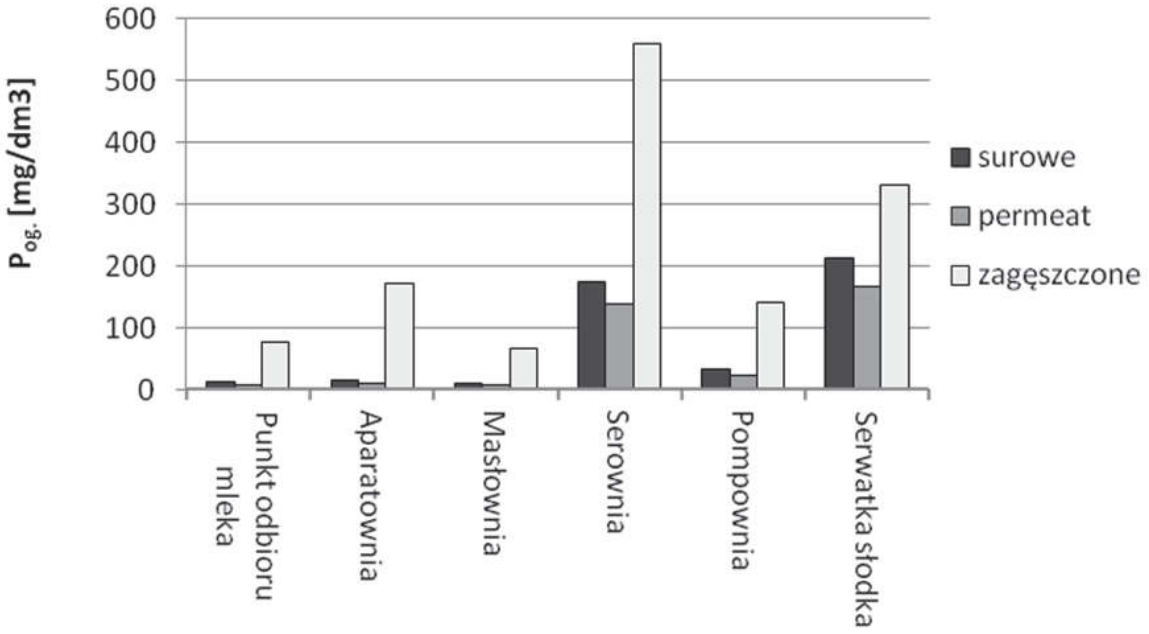
Zaobserwowane zmiany koncentracji substancji biogennych po procesie filtracji ścieków z poszczególnych działów produkcji były takie same dla azotu i fosforu ogólnego. We wszystkich ściekach zagęszczonych na przegrodzie filtracyjnej zawartość azotu ogólnego i fosforu ogólnego wzrosła w porównaniu z ich koncentracją w ściekach surowych (rys. 2, 3). Najwyższą koncentrację azotu i fosforu zanotowano w zagęszczonych ściekach z serowni (2 059,46 mg $N_{og.}/dm^3$ i 558,48 mg $P_{og.}/dm^3$) oraz zagęszczonej serwatce z produkcji sera (1 855,91 mg $N_{og.}/dm^3$ i 331,80 mg $P_{og.}/dm^3$).



Rys. 1. Zmiany wartości ChZT w filtrowanych ściekach mleczarskich
Fig. 1. Changes of the chemical oxygen demand (COD) in dairy wastewater

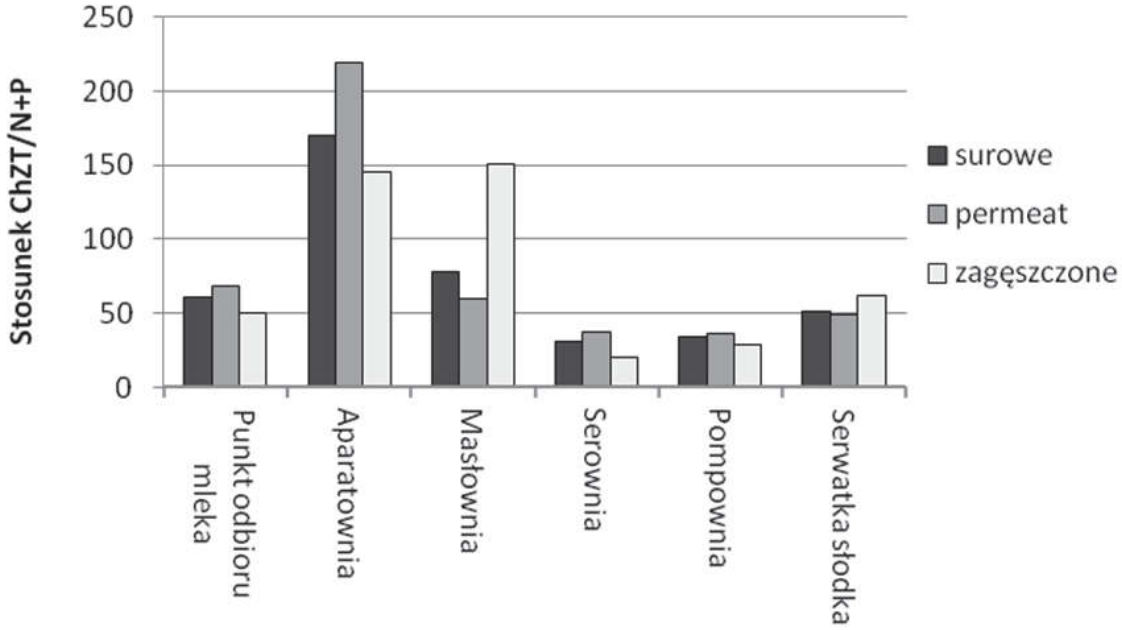


Rys. 2. Zmiany zawartości azotu ogólnego w filtrowanych ściekach mleczarskich
Fig. 2. Changes of the total Kjeldahl nitrogen (TKN) concentrations in dairy wastewater



Rys. 3. Zmiany zawartości fosforu ogólnego w filtrowanych ściekach mleczarskich
Fig. 3. Changes of the total phosphorus (TP) concentrations in dairy wastewater

Z kolei ilości azotu i fosforu odnotowane w permeatach były niższe niż w ściekach surowych. Najniższą koncentrację azotu i fosforu stwierdzono w filtracie z masłowni (3,97 mg $N_{og.}/dm^3$ i 6,45 mg $P_{og.}/dm^3$), natomiast najwyższą w przefiltrowanej serwatce słodkiej (1 067,85 mg $N_{og.}/dm^3$ i 167,00 mg $P_{og.}/dm^3$). W przypadku filtratów ścieków z pozostałych działów produkcyjnych zawartości azotu i fosforu wynosiły: 25,45 mg $N_{og.}/dm^3$ i 8,88 mg $P_{og.}/dm^3$ dla aparatowni, 28,84 mg $N_{og.}/dm^3$ i 6,88 mg $P_{og.}/dm^3$ dla punktu odbioru mleka, 72,88 mg $N_{og.}/dm^3$ i 22,73 mg $P_{og.}/dm^3$ dla mieszaniny ścieków z całego zakładu (pompownia) oraz 308,90 mg $N_{og.}/dm^3$ i 137,25 mg $P_{og.}/dm^3$ dla serowni.



Rys. 4. Zmiany stosunku ChZT/N + P w filtrowanych ściekach mleczarskich
Fig. 4. Changes of COD/(TKN + TP) ratio in dairy wastewater

Wyniki analiz fizykochemicznych ścieków pokazały, że proces filtracji nie tylko nie wpłynął znacząco na wzrost stosunku $ChZT/N_{og.} + P_{og.}$ w permeacie z większości działów przetwórczych zakładu mleczarskiego, ale spowodował również w kilku przypadkach jego spadek (rys.4). Sytuacja taka miała miejsce w odniesieniu do serwatki słodkiej oraz ścieków z masłowni, w których nastąpił odpowiednio 24 i 5% spadek stosunku $ChZT/N_{og.} + P_{og.}$. W przypadku pozostałych działów produkcyjnych proces filtracji ścieków spowodował niewielki wzrost stosunku $ChZT/N_{og.} + P_{og.}$ wynoszący od 8 do 29%. Najwyższą wartość

stosunku stężenia $ChZT/N_{og.} + P_{og.}$, równą 219,18 mg O_2/(mg N + mg P), zaobserwowano w permeacie po filtracji ścieków pochodzących z aparatowni. Wartość ta była istotnie wyższa od uzyskanych w filtracie z pozostałych działów zakładu, co prawdopodobnie spowodowane było również wysoką wartością tego wskaźnika w ściekach surowych. Z kolei najniższe wartości stosunku stężenia $ChZT/P_{og.} + N_{og}$, wynoszące niespełna 37 mg O_2/(mg N + mg P), zanotowano w przefiltrowanych ściekach z pompowni i serowni.

Niewielki spadek wartości stosunku $ChZT/N_{og.} + P_{og.}$ zaobserwowano również w ściekach zagęszczonych na przegrodzie filtracyjnej pochodzących z aparatowni – 14%, pompowni – 15%, punktu odbioru mleka – 18% oraz serowni – 34%. W ściekach zagęszczonych odnotowano kolejno dla wymienionych powyżej działów: 145,48 mg O_2/(mg N + mg P), 29,24 mg O_2/(mg N + mg P), 50,31 mg O_2/(mg N + mg P) i 20,55 mg O_2/(mg N + mg P). Z kolei istotny wzrost stosunku $ChZT/N_{og.} + P_{og.}$, wynoszący 95%, zaobserwowano w ściekach zagęszczonych z masłowni, w których stosunek $ChZT/N_{og.} + P_{og.}$ wyniósł 150,83 mg O_2/(mg N + mg P). W zagęszczonej serwatce słodkiej stosunek $ChZT/N_{og.} + P_{og.}$ również był wyższy niż w serwatce surowej, jednak wartość ta nie była wysoka i wyniosła 61,93 mg O_2/(mg N + mg P).

W badaniach jakości ścieków z zakładu mleczarskiego poddawanym procesowi filtracji wykazano, że potencjalnie najlepszym źródłem LKT mogą być przefiltrowane ścieki z aparatowni oraz zagęszczone ścieki z masłowni. O przydatności tych ścieków do produkcji LKT w procesie fermentacji decydują najkorzystniejsze proporcje między ilością substancji organicznych wyrażoną ChZT a ilością pierwiastków biogennych (wyrażoną sumą azotu ogólnego oraz fosforu ogólnego). W przypadku ścieków z aparatowni wartość ta wynosiła 219,18 mg O_2/(mg N + mg P), a ścieków z masłowni 150,83 mg O_2/(mg N + mg P).

Liczni autorzy podkreślają, że ścieki z przemysłu spożywczego poddawane procesom biotechnologicznym są doskonałym źródłem LKT [19]. Również badania przeprowadzone przez Danalewich [4] wyraźnie wskazują na możliwości łatwego wytwarzania dużych ilości LKT ze ścieków mleczarskich w procesie fermentacji. W wyniku fermentacji, obecne w ściekach związki organiczne, które nie nadają się do bezpośredniego wykorzystania w procesach biologicznego usuwania substancji biogennych, mogą zostać przekształcone w związki łatwo przyswajalne

dla mikroorganizmów [9], czyli wstępna fermentacja umożliwia produkcję LKT nie tylko z białek i węglowodanów zawartych w ściekach, ale także ze znajdujących się w nich dużych ilości tłuszczów [15]. Dane literaturowe wskazują, że proces fermentacji kwaśniej pozwala na przekształcenie w LKT od 60 do 83% wszystkich substancji organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT zawartych w ściekach mleczarskich [2, 14] oraz niemal 100% substancji rozpuszczonych wyrażonych wskaźnikiem ChZT [2]. Wyniki te wskazują na możliwości łatwiejszego wytwarzania dużych ilości LKT z permeatu po procesie filtracji ścieków z aparatowni, niż z zagęszczonych ścieków z masłowni, ponieważ pozwalają wnioskować, że praktycznie wszystkie substancje organiczne zawarte w filtracie zostaną przekształcone w związki łatwo przyswajalne przez mikroorganizmy odpowiedzialne za procesy oczyszczania ścieków. Można zatem przyjąć, że proces fermentacji permeatu po procesie filtracji ścieków z aparatowni pozwoli na uzyskanie wartości stosunku mgCH_3COOH/(mg $N_{og.}$ + mg $P_{og.}$) zbliżonych do wartości ChZT/$N_{og.}$ + $P_{og.}$, wynoszącej 219,18 mg O_2/(mg N + mg P), czyli na poziomie umożliwiającym pełne biologiczne usunięcie biogenów ze ścieków oraz stworzy potencjalną możliwość wykorzystania ich jako zewnętrznego źródła węgla dla ścieków ubogich w proste związki organiczne.

Procentowy udział poszczególnych kwasów w sumie LKT, powstających w procesie fermentacji ścieków mleczarskich, przedstawia się następująco: kwas octowy – 72,5%, propionowy – 11,2%, masłowy – 15,2% [15]. Powstający w największej ilości kwas octowy jest jednym z najpopularniejszych źródeł węgla organicznego, który według doniesień literaturowych jest jedną z najlepiej przyswajanych, przez bakterie denitryfikacyjne i kumulujące polifosforany, form węgla [6, 7, 11].

O składzie ilościowym LKT produkowanych ze ścieków mleczarskich, oprócz zawartych w nich substancji organicznych, decydować może także ich odczyn [13]. W niniejszych badaniach, proces filtracji nie spowodował zmian notowanych wartości pH, w porównaniu do ścieków surowych. Badania przeprowadzone przez Bengtsson i in. [2] wykazały, że pH ścieków poddawanych fermentacji może mieć wpływ na procentowy udział poszczególnych kwasów w sumie powstających LKT. Nie ustalono jednak ogólnej zależności składu powstających LKT od pH fermentowanych ścieków, która zmieniała się wraz z ich rodzajem, dlatego nie można jednoznacznie stwierdzić, jak odczyn ścieków z apara-

towni i masłowni, wynoszący odpowiednio 10,06 pH i 8,32 pH, wpłynie na skład ilościowy powstających LKT. Można jedynie, na podstawie wyników osiągniętych dla serwatki z produkcji sera [2], założyć, że wysokie pH ścieków z aparatowni i masłowni, w których, w niniejszych badaniach, osiągnięto wysoki stosunek $ChZT/N_{og.} + P_{og.}$, spowoduje wzrost udziału kwasu propionowego w sumie powstających LKT. Wówczas obecność znacznej ilości kwasu propionowego, którego efektywność, jako źródła węgla, jest znacznie niższa niż kwasu octowego [12] mogłaby negatywnie wpłynąć na sprawność usuwania azotu i fosforu w czasie biologicznego oczyszczania ścieków.

Podsumowując można stwierdzić, że najkorzystniejsze proporcje między ilością substancji organicznych (wyrażoną wartością ChZT) i pierwiastkami biogennymi (wyrażonymi jako $N_{og.}$i $P_{og.}$) proces filtracji zapewnił w permeacie po filtracji ścieków z aparatowni oraz zagęszczonych ściekach z masłowni. Proces filtracji ścieków z aparatowni zapewnił zarówno, wzrost wartości stosunku $ChZT/N_{og.} + P_{og.}$, jak i zmniejszenie koncentracji azotu i fosforu ogólnego. Z kolei w przypadku ścieków z masłowni zagęszczenie na przegrodzie filtracyjnej zapewniło jedynie wzrost wartości stosunku $ChZT/N_{og.} + P_{og.}$ nie powodując przy tym znacznego zwiększenia zawartości substancji biogennych. Korzystna relacja między ilością łatwo rozkładalnych substancji organicznych a ilością związków biogennych w ściekach z aparatowni i masłowni pozwala sądzić, że poddanie ich procesowi fermentacji umożliwi uzyskanie wysokich koncentracji LKT, które zapewnią skuteczne usuwanie związków biogennych oraz mogą zostać wykorzystane jako zewnętrzne źródło węgla dla ścieków ubogich w łatwo przyswajalne dla mikroorganizmów związki organiczne.

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań nad zmianą wartości stosunku stężenia substancji organicznych wyrażonych w ChZT do stężenia sumy azotu i fosforu ogólnego w ściekach z poszczególnych procesów produkcyjnych realizowanych na terenie mleczarni w wyniku filtracji wnioskować można, że proces filtracji zapewnia poprawę wartości stosunku $ChZT/N_{og.} + P_{og.}$ tylko w odniesieniu do ścieków z wybranych działów produkcyjnych.

Najlepszy efekt, biorąc pod uwagę procentowy wzrost stosunku $ChZT/N_{og.} + P_{og.}$, uzyskano w przypadku ścieków z masłowni. Zagęszczenie ścieków z masłowni na przegrodzie filtracyjnej skutkowało 95% wzrostem zawartości ChZT w stosunku do koncentracji substancji biogennych nie powodując przy tym znacznego zwiększenia zawartości substancji biogennych. Z kolei najwyższą wartość stosunku $ChZT/N_{og.} + P_{og.}$ oraz zmniejszenie koncentracji azotu i fosforu ogólnego, proces filtracji zapewnił w przypadku przefiltrowanych ścieków z aparatowni. Korzystna relacja między ilością łatwo rozkładalnych substancji organicznych a ilością związków biogennych w ściekach z aparatowni i masłowni pozwala sądzić, że poddanie ich procesowi fermentacji umożliwi uzyskanie wysokich koncentracji LKT, które zapewnią skuteczne usuwanie związków biogennych oraz mogą zostać wykorzystane jako zewnętrzne źródło węgla dla ścieków ubogich w łatwo przyswajalne dla mikroorganizmów związki organiczne.

Literatura

1. **Bartkiewicz B.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych.* PWN, Warszawa, 2002.
2. **Bengtsson S., Hallquist J., Werker A., Welander T.:** *Acidogenic fermentation of industrial wastewaters: Effects of chemostat retention time and pH on volatile fatty acids production.* Biochemical Engineering Journal, 3, 40, 492–499 (2008).
3. **Christensson M., Lie E., Welander T.:** *A comparison between ethanol and methanol as carbon sources for denitrification*. Water Science Technology, 6, 30, 83–90 (1994).
4. **Danalewich J.R., Papagiannis T.G., Belyea R.L., Tumbleson M.E., Raskin L.:** *Characterization of dairy waste streams, current treatment practices, and potential for biological nutrient removal.* Water Research, 12, 32, 3555–3568 (1998).
5. **Demirel B., Yenigun O., Onay T.T.:** *Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review.* Process Biochemistry, 8, 40, 2583–2595 (2005).
6. **Elefsiniotis P., Li D.:** *The effect of temperature and carbon source on denitrification using volatile fatty acids.* Biochemical Engineering Journal, 2, 28, 148–155 (2006).
7. **Elefsiniotis P., Wareham D.G., Smith M.O.:** *Use of volatile fatty acids from an acid-phase digester for denitrification.* Journal of Biotechnology, 3, 114, 289–297 (2004).

8. **Heaven M.W., Wild K., Verheyen V., Cruickshank A., Watkins M., Nash D.:** *Seasonal and wastewater stream variation of trace organic compounds in a dairy processing plant aerobic bioreactor.* Bioresource Technology, 102, 7727–7736 (2011).
9. **Henze M., Harremoes P.:** *Characterization of wastewater. Chemical water and wastewater treatment II.* 5th Gothenburg Symp., Nice, 313–328 (1992).
10. **Her J.J., Huang J.S.:** *Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough.* Bioresource Technology, 1, 54, 45–51 (1995).
11. **Hollender J., van der Krol D., Kornberger L., Gierden E., Dott W.:** *Effect of different carbon sources on the enhanced biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor.* World Journal of Microbiology and Biotechnology, 4, 18, 359–364 (2002).
12. **Hood C.R., Randall A.A.:** *A biochemical hypothesis explaining the response of enhanced biological phosphorus removal biomass to organic substrates.* Water Research, 11, 35, 2758–2766 (2001).
13. **Horiuchi J.I., Shimizu T., Tada K., Kanno T., Kobayashi M.:** *Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control*. Bioresource Technology, 3, 82, 209–213 (2002).
14. **Ince O.:** *Performance of a two-phase anaerobic digestion system when treating dairy wastewater.* Water Research**,** 9, 32, 2707–2713 (1998).
15. **Janczukowicz W.:** *Usuwanie fosforu ze ścieków mleczarskich w bioreaktorze sekwencyjnym w obecności wybranych lotnych kwasów tłuszczowych (LKT)*. UWM, Olsztyn, 2005.
16. **Janczukowicz W., Dębowski M., Pesta J.:** *Ścieki mleczarskie źródłem lotnych kwasów tłuszczowych (LKT).* Gaz, woda i technika sanitarna, 7–8, 36–42 (2006).
17. **Janczukowicz W., Rodziewicz J., Thornton A., Czaplicka K.:** *Effect of fermented wastewaters from butter production on phosphates removal in a sequencing batch reactor*. Bioresource Technology, vol 120, 34–39 (2012).
18. **Lee S. I., Park J. H., Ko K. B., Koopman B.:** *Effect of fermented swine wastes on biological nutrient removal in sequencing batch reactors.* Water Research., 7, 31, 1807–1812 (1997).
19. **Lim S.J., Choi D.W., Lee W.G., Kwon S., Chang H.N.:** *Volatile fatty acids production from food wastes and its application to biological nutrient removal.* Bioprocess Engineering, 6, 22, 543–545 (2000).
20. **Luo J., Ding L., Qi B., Jaffrin M.Y., Wan Y.:** *A two-stage ultrafiltration and nanofiltration process for recycling dairy wastewater*. Bioresource Technology, 102, 7437–7442 (2011).

21. **Moser-Engeler R., Udert K. M., Wild D., Siegrist H.:** *Products from primary sludge fermentation and their suitability for nutrient removal.* Water Science Technology, 1, 38, 265–273 (1998).
22. **Patel J., Nakhla G.:** *Interaction of denitrification and P removal in anoxic P removal systems.* Desalination, 1–3, 201, 82–99 (2006).
23. **Randall A.A., Benefield L.D., Hill W.E., Nicol J.P., Boman G.K., Jing S.R.:** *The effect volatile fatty acids on enhanced biological phosphorus removal and population structure in anaerobic/aerobic sequencing batch reactor.* Water Science Technology, 1, 35, 153–160 (1997).
24. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.* Dz.U. 2006 nr 137, poz. 984.
25. **Seesuriyachan P., Kuntiya A., Sasaki K., Techapun C.:** *Biocoagulation of dairy wastewater by Lactobacillus casei TISTR 1500 for protein recovery using micro-aerobic sequencing batch reactor (micro-aerobic SBR).* Process Biochemistry, 4, 44, 406–411 (2009).
26. **Struk-Sokołowska J.:** *Zmiany udziału frakcji ChZT podczas oczyszczania ścieków komunalnych z dużym udziałem ścieków mleczarskich.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 2015–2032 (2011).
27. **Tchobanoglous G., Burton F.L.:** *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse.* McGraw-Hill, Inc., New York, 2002.
28. **Wentzel M. C., Ekama G. A., Marais G. V. R.:** *Process and modeling of nitrification, denitrification and biological excess phosphorus removal systems – a review*. Water Science Technology, 6, 25, 59–82 (1992).

The Influence of the Filtration Process on the Content of Organic Compounds in Relation to the Concentration of Nutrients in Dairy Wastewater

Abstract

Nowadays, high effective carbon, nitrogen and phosphorus removal based on activated sludge is the most popular method of dairy wastewater treatment. In activated sludge systems efficient nutrient compounds removal is determined by the quantity and quality of easily available forms of organic carbon. For both biological phosphorus removal and biological nitrogen removal to occur, an easily biodegradable carbon source must be present in the treating wastewater.

The organic compounds used in the processes of denitrification and enhanced biological phosphorus removal (EBPR) usually are presented in treating wastewater, what is called an internal source of carbon. However, many industrial wastewater, including dairy wastewater, very often do not have sufficient amounts of carbon, in relation to the concentration of nitrate and phosphates, to ensure efficient both denitrification and biological dephosphatation processes.

When biological nitrogen and phosphorus removal is limited by the availability of easily biodegradable forms of organic carbon a supplemental carbon source must be add to the wastewater, hence so-called external source of carbon should be applied to provide energy necessary for the nutrient removing bacteria to grow and perform their work.

One of the most popular sources of organic carbon is acetic acid, which is one of the best available forms of carbon by denitrifying bacteria and those accumulating polyphosphates (PAO). Apart from acetic acid and acetates use is made of a number of the volatile fatty acids (VFA), including propionic acid, butyric acid, valeric acid, and such substrates as: glucose, methanol or ethanol. Since the use of chemical compounds in the form of technical products (e.g. acetic acid, citric acid) is generally expensive, cost-saving solutions are sought.

According to literature data, wastewater with high COD/(N + P) ratio after acidogenic fermentation can be used as an external source of VFA in wastewater with low concentrations of easily available organic compounds treatment.

The aim of this study was to determine the influence of the filtration process on the content of organic compounds (measured as COD) in relation to the concentration of nutrients (measured as the sum of TKN and TP) in process dairy wastewater, in terms of the possibility of effective VFA production.

It was observed, that filtration process ensures improvement of the COD/(N + P) ratio only in wastewater from the selected sections of dairy production. The best result, if percentage increase of the COD/(N + P) ratio is considered, was obtained for the wastewater from butter production. Densification of wastewater from butter production resulted in 95% increase of the COD/(N + P) ratio without a significant increased nutrient concentration. Filtration process provided the highest COD/(N + P) ratio (219,18 mg O_2/(mg N + mg P)) and reduced both nitrogen and phosphorus concentrations in the permeate from the apparatus room.

The results obtained suggest, that acidogenic fermentation of wastewater from the apparatus room and butter production with high COD/(N + P) ratio can serve as an external source of VFA in biological wastewater treatment process of wastewater with low concentrations of easily available organic compounds, which ensures effective nitrogen and phosphorus removal.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1426–1440

Ocena podstawowych właściwości paliwowych odpadów remontowo-budowlanych z sektora komunalnego

Monika Czop, Małgorzata Kajda-Szcześniak
Politechnika Śląska, Gliwice

1. Wstęp

Intensywny rozwój przemysłu budowlanego obserwowano pod koniec lat dziewięćdziesiątych. Po wstąpieniu Polski do Unii Europejskiej w 2004 roku również dotacje unijne miały wpływ na intensyfikację prac budowlanych. Obecnie jednak można zaobserwować tendencję do spadku i stagnacji w branży budowlanej [18]. Wg prognoz [18], w najbliższych latach nastąpi kolejny wzrost produkcji w budownictwie, który przełoży się również na zwiększoną ilość generowanych odpadów remontowo-budowlanych. Do wzrostu wytwarzanych odpadów przyczynią się m. in. inwestycje budowlane i drogowe, budowa osiedli domów jednorodzinnych i wielorodzinnych, obiektów usługowo-handlowych oraz demontaż obiektów budowlanych pod infrastrukturę drogową, czy zmiany związane z zagospodarowaniem przestrzennym miast [18].

W roku 2010 powstało ogółem około 3705,5 tys. Mg odpadów remontowo-budowlanych, wg przewidywań ich ilość do roku 2022 wzrośnie o około 1894,5 tys. Mg [5, 18].

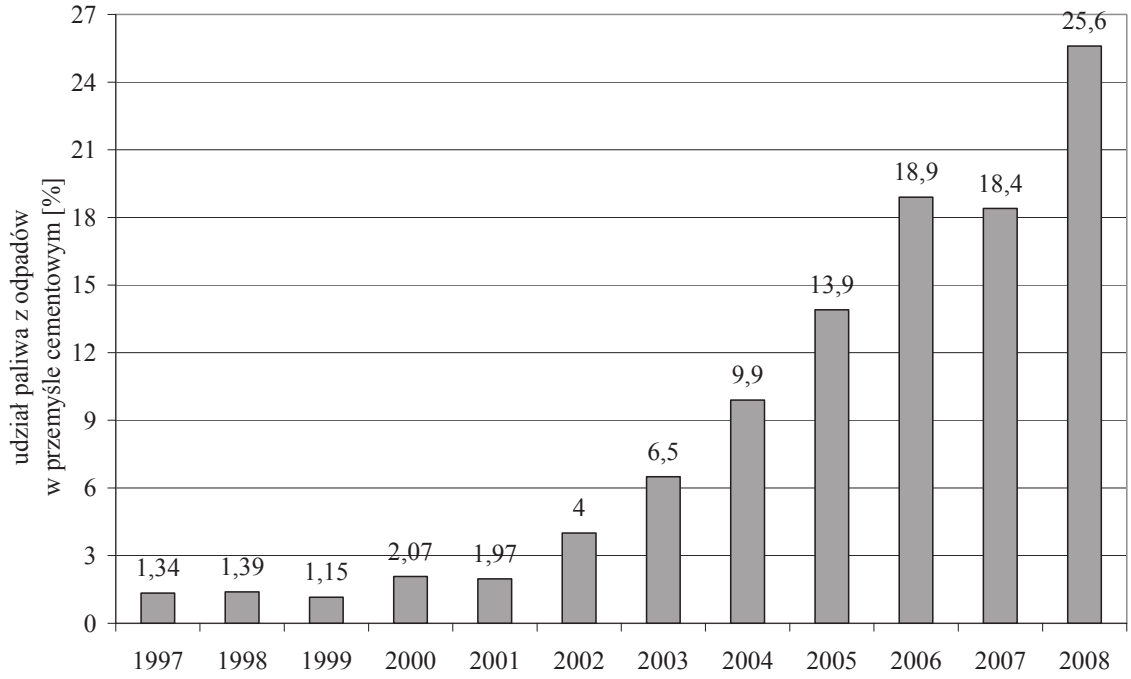
Tematykę artykułu poświęcono tym odpadom występującym w strumieniu odpadów remontowo-budowlanych, które ze względu na swoje właściwości mogą znaleźć zastosowanie jako paliwo. Należy nadmienić, że wytwarzanie i wykorzystywanie paliw z odpadów jest procesem korzystnym, przyczynia się m. in. do zmniejszenia strumienia odpadów kierowanych na składowisko, do mniejszego wykorzystania paliw

naturalnych oraz niesie za sobą korzyści ekonomiczne w postaci niższych cen paliw z odpadów w porównaniu do cen paliw kopalnych. Ponadto współspalanie paliw z odpadów wpływa na zmniejszenie emitowanych gazów cieplarnianych [19, 20].

Paliwa z odpadów mogą pochodzić zarówno ze zmieszanych, jak i wysegregowanych strumieni odpadów, które stanowią cenny surowiec energetyczny, i które nie muszą być spalane w specjalnie do tego celu przystosowanych instalacjach [20]. Wykorzystanie paliw z odpadów może mieć miejsce zarówno w energetyce, przemyśle cementowym, papierniczo-celulozowym, jak i metalurgicznym, chemicznym, czy materiałów budowlanych [20]. Jak podaje [19, 20] wg prognoz programu badawczego QUO VADIS paliwa stałe z odpadów w krajach Unii Europejskiej (UE-15) mogą znaleźć zastosowanie zarówno w przemyśle cementowym (3,5–7 mln Mg/rok, co stanowi substytucję około 15–30% paliwa kopalnego), w produkcji energii elektrycznej (6,5–13 mln Mg/rok, co stanowi substytucję około 2–4% paliwa kopalnego), w produkcji energii elektrycznej i ciepła w skojarzeniu (17 mln Mg/rok, co stanowi substytucję około 12% paliwa kopalnego). Niestety w Polsce zastosowanie paliw z odpadów do produkcji energii elektrycznej czy ciepła jest jeszcze stosunkowo niewielkie, jednakże obserwuje się ciągły wzrost wykorzystania paliw z odpadów w przemyśle cementowym (rys. 1) [9, 19]. W roku 1997 było to zaledwie 1,34%, natomiast w roku 2008 wykorzystanie paliw na bazie z odpadów w przemyśle cementowym wzrosło do 25,6% [9].

2. Bilans ilościowy odpadów remontowo-budowlanych

W roku 2010 światowa produkcja tworzyw sztucznych wzrosła w stosunku do roku 2009 o 15 mln Mg (6%) osiągając wielkość 265 mln Mg. W 2010 roku produkcja tworzyw sztucznych w Europie osiągnęła 57 mln ton – 22% światowej produkcji – a Chiny wyprzedziły kontynent europejski stając się największym producentem tworzyw z udziałem na poziomie 23,5% [3, 4, 17].



Rys. 1. Stopień wykorzystania paliw z odpadów w przemyśle cementowym w Polsce w latach 1997–2008 [9]
Fig. 1. Degree of use of fuels from wastes in cement industry in Poland in 1997–2008 [9]

W 2011 roku branża tworzyw sztucznych w krajach UE-27 odnotowała dalszy wzrost rozpoczęty w roku 2010. Obroty producentów tworzyw zwiększyły się o 0,3% i przekroczyły poziom 89 miliardów euro. Przetwórcy odnotowali lepsze wskaźniki – w ich przypadku wzrost wyniósł 1,9%, a obroty sięgnęły 194 miliardów euro.

Do tak zwanej „wielkiej piątki" polimerów, które odznaczają się największymi udziałami rynkowymi, należą:

- polietylen – w tym polietylen małej gęstości (PE-LD), liniowy polietylen małej gęstości (PE-LLD) oraz polietylen dużej gęstości (PE-HD),
- polipropylen (PP),
- polichlorek winylu (PVC),
- polistyren (stały i spieniony),
- politereftalan etylenu (PET) [3, 4, 17].

Trzy główne grupy polimerów w rozbiciu na udziały rynkowe to: polietylen (29%), polipropylen (19%) oraz polichlorek winylu (12%). Łącznie na powyższe polimery przypada około 60% całego zapotrzebowania na tworzywa sztuczne w Europie [3, 4, 17].

Duża produkcja i olbrzymie zastosowanie polimerów powoduje, że znaczna ilość odpadów i zużytych materiałów trafia na składowiska. Największe ilości odpadów polimerowych dostarcza przemysł opakowaniowy, budownictwo, elektrotechnika, przemysł motoryzacyjny i rolnictwo. Szacuje się, że na składowiska w dalszym ciągu trafiają tworzywa sztuczne w ilości od 3 do 10% całkowitej masy odpadów, co stanowi aż 30% objętościowych składowiska [14, 15].

Czynnikiem mającym znaczący wpływ na rozwój przemysłu płyt drewnopochodnych jest rozwój budownictwa mieszkaniowego. Taki stan rzeczy związany jest z dużym zapotrzebowaniem na materiały drewnopochodne w branżach budowlanej i meblarskiej, które zużywają 90% płyt drewnopochodnych w Polsce i w Europie [11]. Jak podaje [6, 7] w roku 2011 powstało 4917,5 tys. m^3 płyt wiórowych i podobnych płyt z drewna lub materiałów drewnopochodnych, a do listopada 2012 roku powstało 4036 tys. m^3 tychże wyrobów. Z kolei ilość wyprodukowanych płyt pilśniowych z drewna lub materiałów drewnopochodnych w roku 2011 kształtowała się na poziomie 491632 tys. m^2, a do listopada 2012 roku produkcja wyniosła 416700 tys. m^2 [6, 7].

W związku ze znacznym wykorzystaniem materiałów drzewnych i drewnopochodnych, w Polsce powstaje rocznie około 3 mln m^3 drewna poużytkowego m. in. w wyniku działalności remontowo-budowlanej polegającej na wymianie stolarki drzwiowej, okiennej oraz wymianie mebli [2].

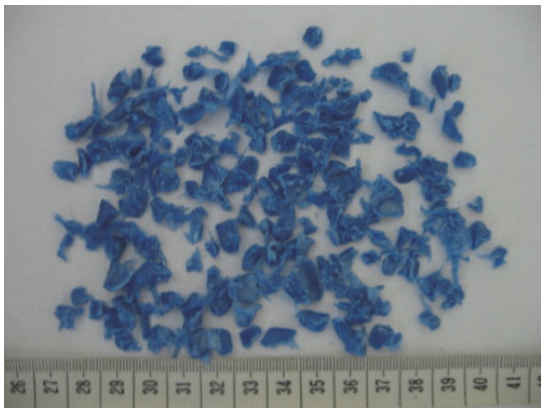
3. Materiał badawczy

Wstępnymi badaniami pod kątem energetycznego wykorzystania objęto następujące odpady z sektora remontowo-budowlanego:

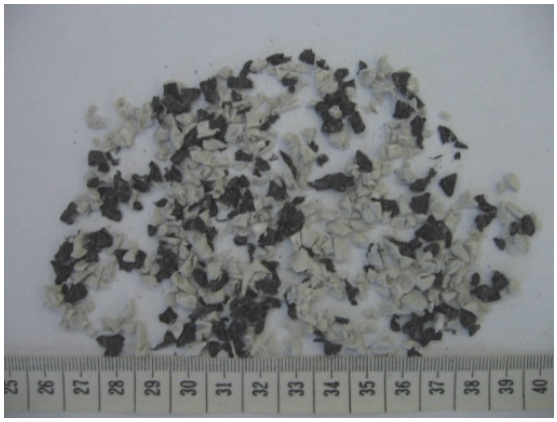
- PE – przemiał z rur do wody pitnej i ścieków, (rys. 2),
- PP – przemiał z rur do instalacji wewnętrznych ciepłej i zimnej wody, (rys. 2),
- PVC1 – przemiał z rur kanalizacyjnych, (rys. 2),
- PVC2 – przemiał z popularnych paneli ściennych, stosowanych wewnątrz mieszkań, (rys. 2),

- D1 – zmielone odpadowe skrzydło drzwiowe wykonane na ramie z płyty MDF, której wypełnienie stanowi tektura kształtem przypominająca „plaster miodu", z zewnątrz pokryte lakierem, (rys. 3),
- D2 – zmielone odpadowe skrzydło drzwiowe wykonane w całości z płyty MDF, z zewnątrz pokryte okleiną, (rys. 3),
- P1 – zmielone odpadowe panele podłogowe wykonane z płyty drewnopodobnej o klasie ścieralności AC3, (rys. 3),
- P2 – zmielone odpadowe panele podłogowe wykonane z płyty drewnopodobnej o klasie ścieralności AC5, (rys. 3).

PE



PP



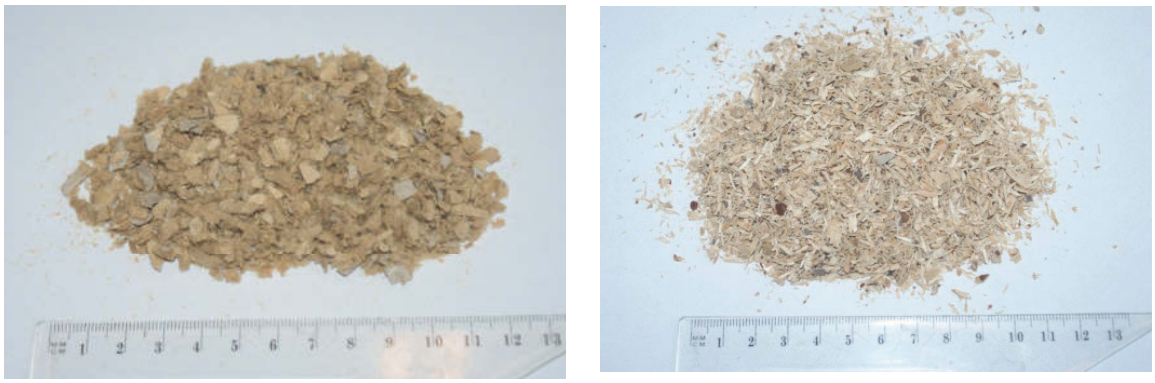
PVC1

PVC2

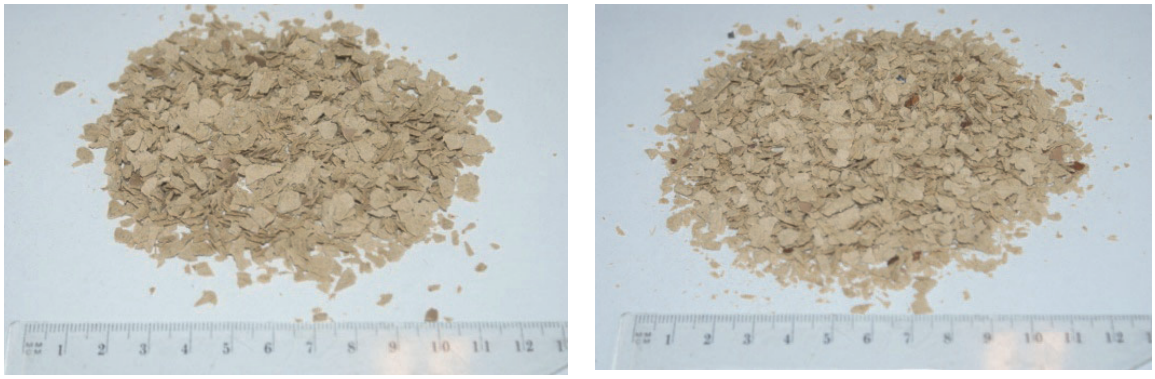
Rys. 2. Odpady polimerowe wysegregowane ze strumienia komunalnego (fot. M. Czop)
Fig. 2. Polymer wastes selected from the stream of municipal wastes (foto M. Czop)

Odpady płyt drewnopochodnych w około 90% składają się z drewna, pozostałość stanowią dodatki w postaci żywic (mocznikowo-formaldehydowych, melaninowo-formaldehydowych, fenolowo-formaldehydowych), klejów, parafiny, lakierów, oklein, folii itp. [2, 8, 13, 16, 21].

D1 D2



P1 P2



Rys. 3. Odpady stolarki budowlanej wysegregowane ze strumienia komunalnego (fot. M. Kajda-Szcześniak)
Fig. 3. Wastes from building carpentry segregated from the stream of municipal wastes (foto M. Kajda-Szcześniak)

4. Wyniki badań i ich dyskusja

W badanych odpadach określono podstawowe właściwości paliwowe, oznaczono: wilgotność, zawartość popiołu, zawartość części palnych, zawartość substancji lotnych, temperaturę zapłonu oraz ciepło spalania i obliczono wartość opałową. Uzyskane rezultaty badań zestawiono w tabeli 1 oraz na rys. 4–5.

Tabela 1. Charakterystyka podstawowych właściwości paliwowych wybranych odpadów remontowo-budowlanych
Table 1. Characteristics of basic fueling properties of selected renovation and construction wastes

Właściwość	Jedn.	*Odpady polimerowe*			
		PE	PP	PVC1	PVC2
Wilgotność	%	0,13	0,09	0,04	0,03
Części lotne	%	94,24	98,78	76,55	70,20
Temperatura zapłonu	°C	318	270	318	283
Ciepło spalania	MJ/kg	46,87	46,79	17,95	17,28
Wartość opałowa	MJ/kg	43,37	43,33	17,87	16,54
Właściwość	Jedn.	*Odpady stolarki budowlanej*			
		D1	D2	P1	P2
Wilgotność	%	5,54	7,17	4,69	5,01
Części lotne	%	74,08	74,41	75,83	74,86
Temperatura zapłonu	°C	205	229	203	216
Ciepło spalania	MJ/kg	15,24	15,26	17,26	20,71
Wartość opałowa	MJ/kg	14,30	14,10	15,90	19,73

Wilgoć w paliwach stałych zawiera się w dość szerokich granicach: od 5–30% dla węgla kamiennego, do 60% dla węgla brunatnego i do 90% dla torfu (świeżo wydobytego). Duża wilgotność jest wadą paliwa ponieważ utrudnia zapłon oraz obniża wartość opałową [12].

Badane odpady polimerowe charakteryzują się niską zawartością wilgotności, jest to wartość poniżej 1%. Odpady tworzyw drzewnych również charakteryzuje stosunkowo niska wilgotność w przedziale 4,69–7,17%.

Z energetycznego punktu widzenia zawartość popiołu zmniejsza jakość paliwa, rozpatrując to zagadnienie z punktu widzenia ekologicznego zawartość popiołu jest istotnym elementem gdyż w jego składzie mogą znajdować się metale ciężkie, które w wyniku deponowania mogą z kolei przedostawać się do poszczególnych elementów środowiska przyrodniczego. Badane odpady polimerowe charakteryzują się stosunkowo niską zawartością popiołu gdyż dla poliolefin (PE, PP) jest to wielkość

rzędu 0,57–1,13%, natomiast dla odpadowego polichlorku winylu wielkość ta wynosi 12,88–25,30%. Przebadane odpady płyt drewnopochodnych, podobnie jak odpady z grupy poliolefin, cechują się również niską zawartością popiołu poniżej 1,14% (rys. 4–5).

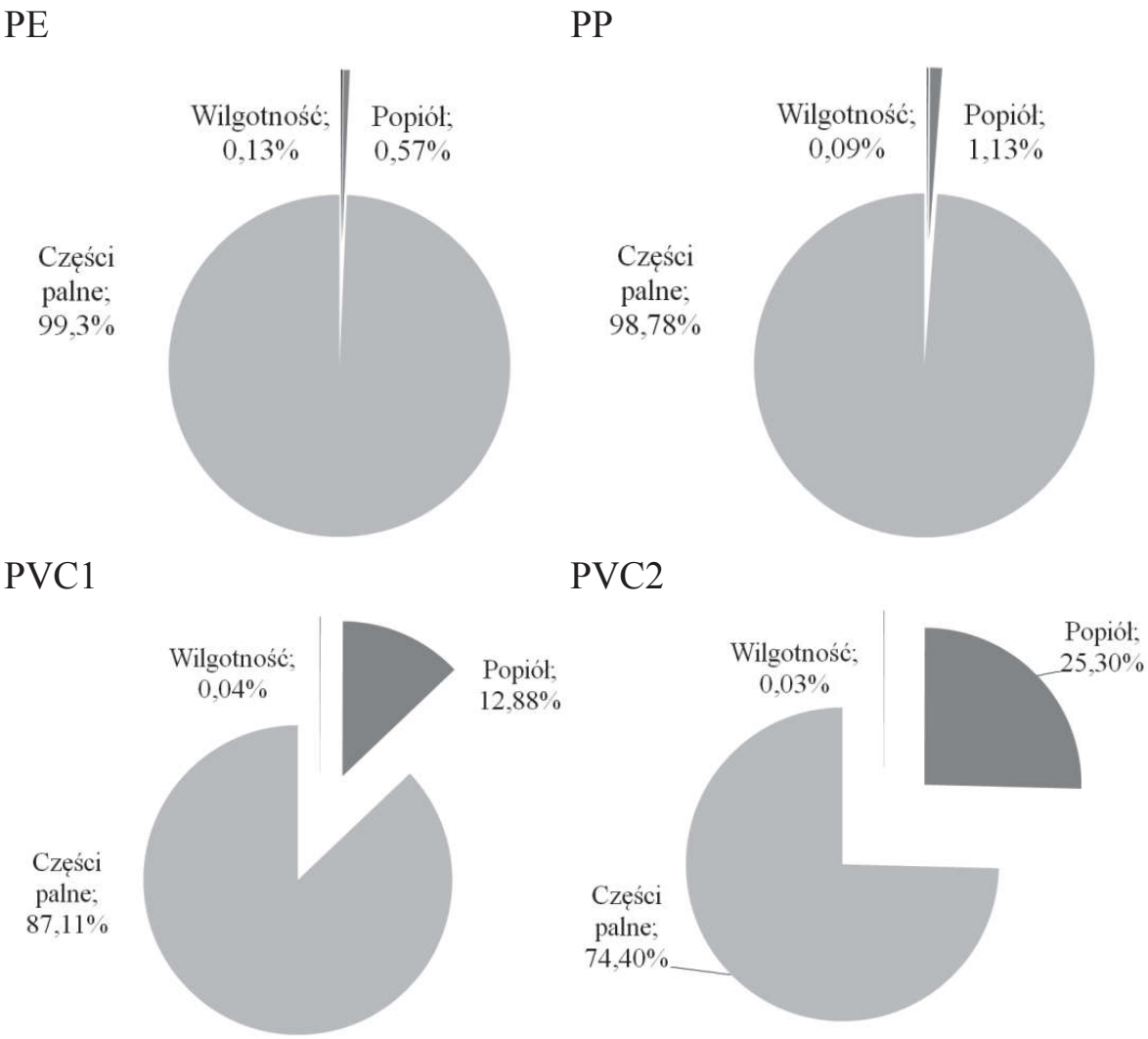
Zawartość części lotnych należy do bardzo charakterystycznych cech paliw stałych. Części lotne złożone są z produktów gazowych i par smołowych, tworzących się wskutek termicznego rozkładu paliwa stałego bez dostępu powietrza. Ich ilość maleje ze wzrostem stopnia uwęglenia paliwa stałego [1]. Paliwa o dużej ilości części lotnych dają podczas spalania długi płomień oraz wymagają doprowadzenia dodatkowych ilości powietrza w celu zupełnego bezdymnego spalania [1]. Z danych zawartych w tabeli 1 wynika, że badane odpady polimerowe charakteryzują się wysoką zawartością części lotnych, dla PE jest to wielkość rzędu 94,24%, dla PP jest to 98,78%, natomiast odpady PVC charakteryzują się zawartością części lotnych rzędu 70%. Z kolei w przypadku wszystkich przebadanych odpadów drewnopochodnych odnotowano niewielkie różnice w zawartości części lotnych. Stwierdzono, że cechują się one wysoką zawartością części lotnych, mieszczącą się w przedziale 74,08–75,83%.

Aby wywołać proces spalania, trzeba paliwo doprowadzić do temperatury przy której nastąpi zapłon. Temperatura zapłonu zależy przede wszystkim od zawartości części lotnych w paliwie. Analizowane odpady polimerowe, w trakcie oznaczania temperatury zapłonu, topią się, a następnie rozkładają z wytworzeniem lotnych produktów o niskim ciężarze cząsteczkowym. Ciepło doprowadzane z zewnętrznego źródła przekazywane do tworzywa stopniowo podnosi jego temperaturę. Najniższą temperaturę zapłonu odnotowano dla PP, była ona rzędu 270°C, natomiast polietylen i PVC1 charakteryzują się taką samą temperaturą zapłonu, rzędu 318°C. Uzyskane wartości temperatury zapłonu dla odpadów tworzyw drzewnych okazały się dużo niższe aniżeli dla odpadów polimerowych, najniższą temperaturę zapłonu odnotowano dla odpadowych paneli P1 na poziomie 203°C, a najwyższą wynoszącą 229°C dla odpadowego skrzydła drzwiowego D2.

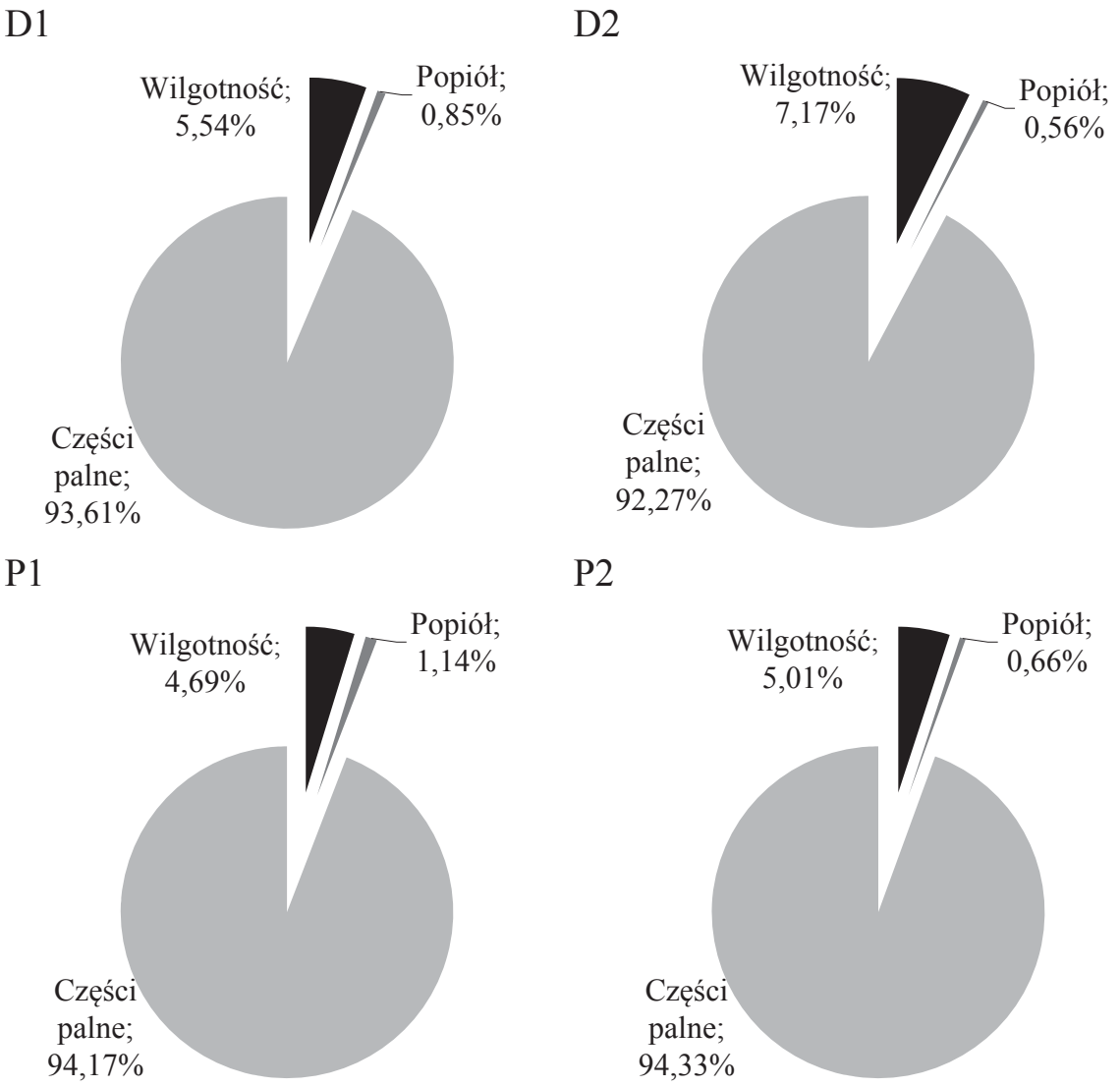
Wartość opałowa to ciepło spalania, pomniejszone o ciepło parowania wody wydzielonej i powstałej podczas spalania próbki paliwa, jest to wartość obliczana na podstawie ciepła spalania [12]. Wybrane odpady polimerowe w szczególności PE i PP cechują się wysoką wartością opałową, rzędu 43,3 MJ/kg. Natomiast odpady PVC charakteryzują się war-

tością opałową na poziomie 16,54–17,87 MJ/kg. Spośród przebadanych odpadów stolarki drzwiowej i podłogowej najniższą wartość opałową stwierdzono dla odpadu D2 na poziomie 14,10 MJ/kg, a największą dla odpadu P2 na poziomie 19,73 MJ/kg.

Na rysunkach 4 i 5 pokazano jak kształtuje się zawartość substancji palnej w wybranych odpadach polimerowych i odpadach stolarki budowlanej.



Rys. 4. Analiza stanu roboczego odpadów polimerowych jako potencjalnego paliwa dla cementowni
Fig.4. Analysis of working conditions of polymer wastes as potential fuel for cement plants



Rys. 5. Analiza stanu roboczego odpadów stolarki budowlanej jako potencjalnego paliwa dla cementowni
Fig. 5. Analysis of working conditions of the wastes from building carpentry as potential fuel for cement plants

Po przeprowadzeniu badań pod kątem właściwości paliwowych odnotowano, że wszystkie odpady płyt drewnopochodnych wykazują duże podobieństwo. Ponadto porównując uzyskane wyniki z wartościami dla drewna, stwierdzono również znaczne podobieństwo [10, 21].

Na wybranych odpadach tworzyw sztucznych i tworzyw drzewnych przeprowadzono również analizę zawartości metali ciężkich (Zn, Pb, Cd, Cu, Ni, Co, Cr, Hg). Oznaczenie zawartości metali ciężkich

przeprowadzono w Instytucie PAN w Zabrzu. Uzyskane wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zawartość metali ciężkich w wybranych odpadach remontowo-budowlanych
Table 2. Content of heavy metals in the selected renovation and construction wastes

Analit	Jedn.	PE	PP	PVC1	PVC2	D1	D2	P1	P2
Co	mg/kg	10,60	<1,00	<1,00	93,18	1,00	0,34	1,36	1,44
Ni	mg/kg	10,60	<1,00	<1,00	966,70	0,24	1,33	1,02	0,21
Cu	mg/kg	5,00	<1,00	<1,00	221,46	3,33	2,35	1,37	3,10
Cd	mg/kg	1,10	<0,20	<0,10	1,22	0,15	0,18	0,16	0,13
Pb	mg/kg	9,90	<1,00	212,00	43,29	0,89	0,32	0,87	1,26
Cr	mg/kg	11,30	<1,00	<1,00	11,30	1,69	1,36	1,41	2,07
Zn	mg/kg	1,10	2,00	<1,00	822,40	12,38	14,02	25,01	31,57
Hg	mg/kg	–	–	–	–	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Największą zawartość cynku posiadają odpady z paneli ściennych poziom cynku jest powyżej 822 mg/kg. Obecność cynku w tych polimerach może pochodzić między innymi ze stabilizatorów termicznych, które stosuje się w czasie przetwarzania polimerów wykazujących tendencje do rozkładu w temperaturach przetwarzania. Dodatkowo jego zawartość można przypisać modyfikatorom palności, a dokładnie mówiąc środkom przeciwdymnym, których zadaniem jest zmniejszenie ilości dymu i szkodliwych produktów lotnych w czasie palenia. W przypadku PVC efektywnym środkiem przeciwdymnym i dodatkowo zmniejszającym palność jest mieszanina boranów metali (np. boran cynku). Zawartość cynku w odpadach PP, PE i PVC1 jest ok. 800 razy mniejsza.

W odpadzie z rur PVC odnotowano zawartość ołowiu na poziomie 212 mg/kg, natomiast odpady z paneli ściennych charakteryzowały się zawartością ołowiu rzędu 43,29 mg/kg. W odpadzie z polietylenu zawartość tego metalu jest rzędu 9,90 mg/kg, natomiast w odpadach z polipropylenu była poniżej granicy oznaczalności.

Zawartości kadmu w badanych odpadach były rzędu 1 mg/kg. Kadm może być dodawany do produktów z tworzyw sztucznych jako barwnik w postaci metaloorganicznych związków. Podstawowe zastoso-

wanie kadmu dotyczy produkcji czerwonych, pomarańczowych i żółtych pigmentów, które są stosowne do produktów wytworzonych z polimerów.

Zawartość chromu w odpadach z polietylenu oraz w przemiale z paneli ściennych, jest na poziomie 11,30 mg/kg, w odpadzie z polipropylenu i przemiale z rur PCV zawartość chromu jest poniżej progu oznaczalności.

Największą zawartością miedzi charakteryzował się przemiał z paneli ściennych (221,46 mg/kg), w odpadzie z polietylenu zawartość tego metalu odnotowano na poziomie 5,00 mg/kg. Natomiast w odpadzie polipropylenu i rur PVC zawartość miedzi jest poniżej progu oznaczalności.

Największą zawartość niklu odnotowano dla przemiału z paneli ściennych (PVC2) rzędu 966,70 mg/kg. W odpadzie z polietylenu zawartość tego pierwiastka jest rzędu 10,60 mg/kg, natomiast zawartość Ni w odpadzie polipropylenu i rur PVC jest poniżej progu oznaczalności.

Największą zawartość kobaltu odnotowano dla przemiału z paneli ściennych (PVC2) rzędu 93,18mg/kg. W odpadzie z polietylenu zawartość tego pierwiastka jest rzędu 10,60 mg/kg, natomiast zawartość Ni w odpadzie polipropylenu i rur PVC jest poniżej progu oznaczalności.

Analiza zawartości metali ciężkich w odpadach płyt drewnopochodnych wykazała stosunkowo niewielkie różnice pomiędzy badanymi odpadami. Zawartość poszczególnych metali w odpadach układała się w podobnych szeregach malejących wartości:

D1: Zn>Cu>Cr>Co>Pb>Ni>Cd>Hg,
D2: Zn>Cu>Cr>Ni>Co>Pb>Cd>Hg,
P1: Zn>Cr>Cu>Co>Ni>Pb>Cd>Hg,
P2: Zn>Cu>Cr>Co>Pb>Ni>Cd>Hg.

W analizowanych odpadach drewnopochodnych odnotowano najwięcej zawartości cynku w zakresie 12,38–31,57 mg/kg, a najmniej rtęci poniżej progu oznaczalności. Zawartości pozostałych oznaczonych metali tj. Cu, Cr, Ni, Co, Pb, Cd kształtowały się na stosunkowo niskim poziomie i nie przekroczyły 3,5 mg/kg.

Uzyskane wyniki zawartości metali ciężkich oznaczone dla odpadowych płyt drewnopochodnych porównane z wartościami dla drewna, wykazują podobny rząd wielkości [10, 21].

5. Wnioski

Zaprezentowane w artykule wyniki badań pokazują, iż odpady polimerowe jak i odpady stolarki budowlanej pod kątem określonych właściwości paliwowych mogą stanowić cenny surowiec energetyczny np. dla cementowni.

Wybrane odpady remontowo-budowlane charakteryzują się niską zawartością wilgoci oraz wysoką zawartością substancji palnej. Analizowane odpady cechuje bardzo niska zawartość popiołu, co jest korzystne z energetycznego punktu widzenia. Uzyskane wyniki pozwalają wstępnie zdecydować, czy odpady mogą być wykorzystane jako jeden z surowców w produkcji paliwa, dają również podstawę do zaplanowania dalszego eksperymentu we wskazanym wyżej kierunku.

Dalsze badania wybranych odpadów będą obejmowały m.in. wyznaczenie składu elementarnego, analizę termiczną oraz analizę emisyjno-energetyczną.

Możliwość wykorzystania omówionych w artykule odpadów remontowo-budowlanych jako potencjalnego surowca przyszłego paliwa byłaby niewątpliwie procesem pozytywnym zarówno ze względu na ograniczenie ilości odpadów kierowanych na składowisko jak i na odzysk energii poprzez spalanie w instalacjach przemysłowych.

Literatura

1. *Analiza techniczna węgla i biomasy*, http://polymer-carbon.ch.pwr.wroc.pl /instrukcje/SNE_techniczna.pdf, z dnia 23.12.2012.
2. **Cichy W., Wróblewska H.:** *Paliwa drzewne z odpadów poużytkowych – potencjał, właściwości, zagrożenia.* Praca zbiorowa pod red. Janusza W. Wandrasza i Krzysztofa Pikonia, Paliwa z odpadów. Tom IV. Wyd. Helion, Gliwice, 125–130 (2003).
3. **Czop M., Biegańska J.:** *Impact of selected chemical substances on the degra dation of the polyolefin materials*. CHEMIK, 66,4, 307–314 (2012).
4. **Czop M., Kozielska B**.: *Właściwości fizykochemiczne mieszanki odpadów z grupy poliolefin*. Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, VOL. 12 nr 1, 47–56 (2010).
5. GUS. *Ochrona środowiska 2012*.
6. GUS. *Produkcja wyrobów przemysłowych w 2011 r.*
7. GUS. *Produkcja ważniejszych wyrobów przemysłowych (X 2012 r.).*

8. **Hikiert M. A.:** *Problemy ze spalaniem odpadów płyt.* http://www.plytameblowa.pl/rozmowy. Odczyt z dnia 05.09.2012.
9. **Hryb W.:** *Odpady jako cenny surowiec energetyczny.* I Problemowa Konferencja Komunalna „Gospodarka odpadami w gminie". Stalowa Wola 14 czerwca 2011 r. 39–48.
10. **Kaltschmitt M., Hartmann H.:** *Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Springer, Berlin 2001.
11. **Kaputa V.:** *Rynek materiałów drzewnych w Polsce*. Intercathedra, nr 20, 74–78 (2004).
12. **Kotlicki T.:** *Oznaczanie ciepła spalania węgla za pomocą kalorymetru. Instrukcja do ćwiczenia laboratoryjnego.* http://www.i15.p.lodz.pl /strony/elektrownie/spalanie_wegla.pdf, z dnia 22. 12.2012.
13. **Nicewicz D.:** *Płyty pilśniowe MDF*. Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2006.
14. **Piecuch T., Dąbrowski J., Dąbrowski T.:** *Laboratory Investigations on Possibility of Thermal Utilisation of Post-production Waste Poliester.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 11, 87–101 (2009).
15. *Polimery a środowisko naturalne*, http://polimerowe.blogspot.com /2009/09/polimery-srodowisko-naturalne.html, z dnia 23.12.2012.
16. **Roffael E., Schneider T., Dix B., Buchholz T.:** *Zur Hydrophobierung von mitteldichten Faserplatten (MDF) mit Paraffinen Teil 1: Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Paraffins und des Emulgatortyps auf die Hydrophobierung von MDF.* Holz als Roh- und Werkstoff. nr 63, 192–203 (2005).
17. *Tworzywa sztuczne – fakty 2011. Analiza produkcji, zapotrzebowania oraz odzysku tworzyw sztucznych w Europie w roku 2010,* http://www.plasticseurope. org/ documents/document/20111114105347-fakty2011_final.pdf
18. Uchwała nr 217 Rady Ministrów z dnia 24 grudnia 2010 r. w sprawie *„Krajowego planu gospodarki odpadami 2014"* (MP nr 101, poz. 1183).
19. **Wasielewski R., Tora B.:** *Bariery stosowania paliw alternatywnych w energetyce.* Polityka Energetyczna, Zeszyt 2, Tom 11, 129–137 (2008).
20. **Wasielewski R., Sobolewski A.:** *Stałe paliwa wtórne - jako element systemu odzysku energii z odpadów.* Nowa Energia – dodatek tematyczny Termiczne Przekształcanie Odpadów Komunalnych, nr 1, 28–33 (2009).
21. **Wasilewski R., Hrycko P.:** *Efekty energetyczno-emisyjne spalania odpadów z przeróbki płyt drewnopochodnych w kotle małej mocy.* Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, vol. 12, nr 1, 27–34 (2010).

Evaluation of Basic Fuel Properties of Waste from Renovation and Construction Selected from Municipal Wastes

Abstract

The article presents a research issue related to the use as fuels of selected renovation and construction wastes from the municipal wastes. Production of fuels from wastes implies many positive aspects manifested in the decrease of the stream of wastes directed to landfills, increase of the level of wastes recovery, decrease of emission of greenhouse gases, saving of natural fuels and financial profit consisting on lower prices of fuels from wastes in comparison to the prices of fossil fuels. The article collects and discusses results of my own tests of basic fueling properties such as: moisture content, ash content, content of flammable elements, content of volatile substances, temperature of ignition, calorific value and content of heavy metals (Zn, Pb, Cd, Cu, Ni, Co, Cr, Hg). Tests covered selected renovation and construction wastes separated from the stream of municipal wastes, i.e. polymer wastes in the form of wall panels, water pipes, heating pipes made of polyethylene, polyvinyl chloride as well as wastes from the construction carpentry in the form of two types of door wings and two types of floor panels of various abrasibility grade. Analysed wastes are a precious source of energy thanks to their properties. Test results achieved help decide preliminarily whether the wastes may be used for the production of fuels or not. At the same time they set a base to plan further analysis to determine their optimal transformation.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1441–1459

Aglomeracja olejowa skały magnezytowej z udziałem mieszaniny jonowych surfaktantów

Anna Bastrzyk, Izabela Polowczyk, Zygmunt Sadowski
Politechnika Wrocławska

1. Wstęp

Selektywna aglomeracja olejowa jest procesem umożliwiającym rozdział drobnych cząstek z mieszaniny minerałów [1]. Z fizykochemicznego punktu widzenia proces ten może być traktowany, jako rodzaj agregacji drobnych ziaren mineralnych [2]. W procesie tym hydrofobowe cząstki w układach wodnych ulegają aglomeracji z udziałem cieczy wiążącej. Natomiast hydrofilowe cząstki pozostają zawieszone w medium. Powstałe aglomeraty w łatwy sposób mogą być odseparowane od zawiesiny w wyniku przesiewania bądź flotacji. Aglomeracja hydrofilowych cząstek jest możliwa, wtedy gdy w układzie obecne są dodatkowe substancje, jak np. surfaktanty. Związki te gromadzą się na granicy faz ciało stałe-ciecz czyniąc powierzchnie ziarna bardziej hydrofobową. Zatem, proces aglomeracji cząstek hydrofilowych może być podzielony na dwa etapy; koagulacja oraz aglomeracja powstałych agregatów [1, 3].

Aglomeracja olejowa zaliczana jest do grupy metod zwanych koloidalnymi procesami, takich jak flotacja ziaren drobnych, selektywna flokulacja, koagulacja [4]. Spośród tych metod aglomeracja olejowa wyróżnia się takimi zaletami jak wysokim uzyskiem, prostym sposobem przeprowadzenia procesu, selektywnością oraz możliwością aglomeracji bardzo drobnych cząstek (10 μm). Jednak że względu na duże koszty stosowanych cieczy wiążących proces ten nie jest zbyt często stosowany w przemyśle. Wcześniejsze prace prowadzone nad ulepszeniem procesu aglomeracji pokazały, że ilość zużytych cieczy wiążących może być zmniejszona po przez wprowadzenie dodatkowych substancji do cieczy

wiążącej jak np. surfaktanty, alkohole [5–7]. Substancje te emulgują ciecz wiążącą w wodzie i ułatwiają tworzenie mostka cieczowego w procesie aglomeracji, w rezultacie dając wysoki uzysk procesu przy małej ilości cieczy wiążącej.

Badania nad zastosowaniem procesu aglomeracji olejowej w przemyśle wydobywczym prowadzone są od kilku lat. Początkowo proces ten stosowano do oczyszczania węgla z pirytu oraz pyłów [8–12]. Na skalę przemysłową proces aglomeracji olejowej stosowano w projektach, takich jak Trent, Convertol, National Research Council of Canada (NRCC), Central Fuel Research Institute in Dhanbad, India (CRFI) i Broken Hill Proprietary [13]. Również prowadzono próby nad zastosowaniem tego procesu do rozdziału barytu z zawiesiny minerałów węglanowych. Jednak, większość badań nad aglomeracją olejową dotyczyła sztucznych mieszanin mineralnych sporządzonych z czystych materiałów takich jak, kalcyt, baryt czy hematyt. W niniejszej publikacji proces aglomeracji olejowej wykorzystano do usunięcia kwarcu ze skały magnezytowej pochodzenia naturalnego. Magnezyt w złożu rzadko występuje w postaci tak czystej aby móc go wykorzystać w przemyśle. Złoża magnezytu zawierają róże minerały takie jak kwarc, inne węglany oraz krzemiany [14]. Usunięcie kwarcu ze skały magnezytowej jest niezbędne do wykorzystania minerału do tworzenia wysokotempera-turowych wyrobów ceramicznych (cegły). Rozdział kwarcu od magnezytu jest trudny, ponieważ oba minerały w roztworach wodnych (pH neutralne) posiadają ujemnie naładowaną powierzchnię. Dodatkowo, powierzchni kwarcu może być aktywowana przez jony magnezowe. Metodą obecnie stosowaną do oczyszczania skał magnezytowych z kwarcu jest flotacja w obecności anionowego kolektora – oleinianu sodu. Cząstki kwarcu wynoszone są przez pęcherzyki gazu na szczyt kolumny flotacyjnej, natomiast magnezyt pozostaje zawieszony w układzie wodnym [15].

Celem niniejszej pracy jest zbadanie procesu aglomeracji olejowej skały magnezytowej w obecności mieszaniny kationowego i anionowego surfaktantu. Ponadto określono warunki poprawiające selektywność prowadzonego procesu aglomeracji.

2. Materiały i metody

W przeprowadzonych doświadczeniach wykorzystano skałę magnezytową pochodzącą z nieczynnej kopalni magnezytu, Wiry (Dolny Śląsk, Polska). Minerał został zmielony a następnie przesiany na sitach. Frakcja poniżej 45μm została użyta w procesie aglomeracji olejowej. Średnia średnica cząstek skały magnezytowej została określona za pomocą aparatury Metasizer 2000 (Malvern Instruments, UK) i wynosiła ok. 10,9 μm. Gęstość proszku oznaczona metodą piknometryczną wynosiła 2,60 g/cm^3. Analiza chemiczna skały magnezytowej pokazała że badany minerał zawierał 55,4% magnezytu. Analiza rentgenowska pokazała, że skała magnezytowa stanowiła układ polimineralny, zawierający magnezyt oraz kwarc, jako minerały główne. Ponadto w śladowych ilościach występowały krzemiany: tremolit, antygoryt, klinochlor oraz gips.Powierzchnia właściwa BET (FlowSorbII 2300, Micromeritics) wynosiła 32 m^2/g.

Oleinian sodu (NaOL) (J.T. Baker Chemical Co.) i chlorowodorek dodecyloaminy (DDAHCl) (POCh) zastosowano jako jonowe surfaktanty.

Naftę oświetleniową (Synpeko) o gęstości 0,8127 g/cm^3 wykorzystano jako ciecz wiążąca.

Izotermę adsorpcji oleinianu sodu na powierzchni badanego minerału wyznaczono następująco: do plastikowych pojemników o objętości 50 cm^3 odważono po 0,5 g badanego minerału. Następnie przygotowano roztwory anionowego surfaktantu (oleinianu sodu – NaOl) w zakresie stężeń od $1\cdot10^{-4}$ M – $2\cdot10^{-3}$ M. W kolejnym kroku każdą naważkę badanego materiału zalano 50 mililitrami roztworu oleinianu sodu o zadanym stężeniu, ustalono odpowiednie pH (pH 7–12) i umieszczono zawiesiny w wstrząsarce z łaźnią wodną (25°C). Po upływie 24 h zawiesiny odwirowano i oddzielono supernatant do analizy na zawartość anionowego surfaktantu. Ilość zaadsorbowanego surfaktantu określono na podstawie różnicy jego stężenia początkowego i stężenia równowagowego. Stężenie oleinianu sodu (NaOl) zostało określone metodą ekstrakcyjną. W metodzie tej fazę wodną stanowi roztwór A, przygotowany według następującej receptury: 25,0 g azotanu miedzi rozpuszczono w 125 ml wody dejonizowanej. Do tak przygotowanego roztworu dodano 16,25 g trójetylenoczteroaminy. W oddzielnej zlewce przygotowano mieszaninę

etylenoaminy (250 ml) i wody dejonizowanej (250 ml). Następnie oba roztwory połączono w kolbie miarowej i uzupełniono wodą do 1000 cm^3. Fazę organiczną zwaną roztworem B przygotowano mieszając alkohol izobutylowy (250 ml) z cykloheksanem (800 ml). Aby określić stężenie oleinianu sodu z każdej próbki pobrano 25 ml roztworu do rozdzielacza o pojemności 110 cm^3. Następnie do każdego roztworu dodano 5 ml 1% roztworu EDTA oraz 5 ml roztworu A. Całość dokładnie wymieszano i dodano 10 ml roztworu B. Całość wytrząsano przez ok. 3 minuty i pozostawiono do rozdzielenia faz. Następnie oddzieloną fazę organiczną umieszczono w probówce, do której wprowadzono kilka kropel wskaźnika (0,5 g kwasu dietyloditiokarbaminowego rozpuszczono w 25 ml alkoholu izobutylowego) i pozostawiono na 15 minut w ciemnym miejscu. Po upływie tego czasu zmierzono absorbancję przy długości fali 435 nm. Wynik końcowy stanowił średnią z trzech niezależnie przeprowadzonych eksperymentów.

Pomiary potencjału elektrokinetycznego przeprowadzono na dzetametrze Zeta Plus (Brookhaven Instrument Corporation). Do pomiarów używano wody redystylowanej. Siła jonowa regulowana była roztworem NaCl. Temperatura pomiarów wynosiła 25°C. Każdy pomiar przeprowadzano dwukrotnie wykonując serię 10 powtórzeń, a wynik ostateczny stanowi wartość średnią.

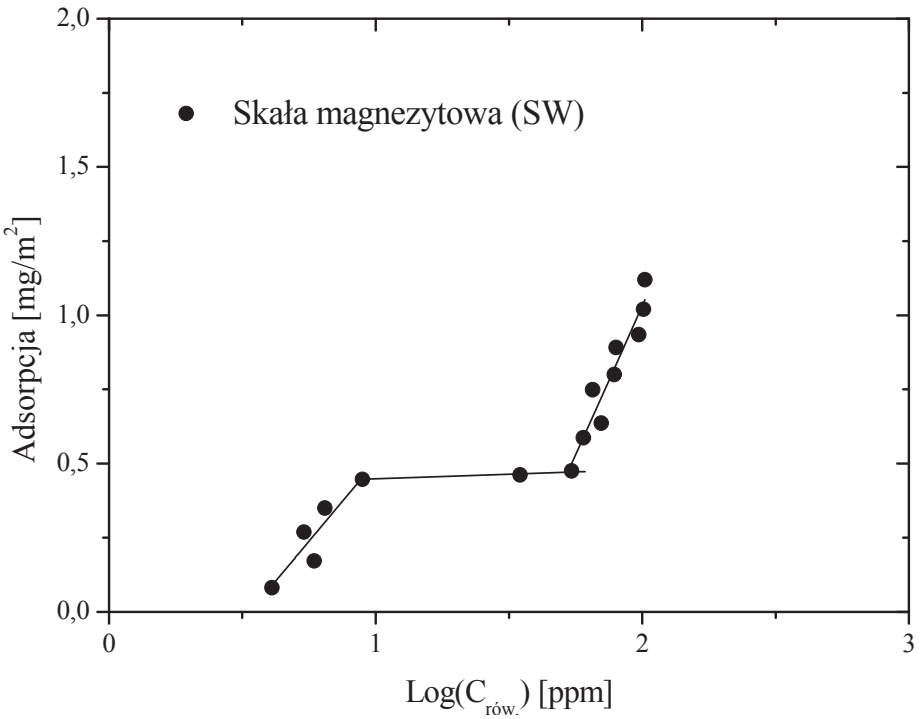
Proces aglomeracji olejowej przeprowadzano zgodnie z procedurą opisaną we wcześniejszej pracy [7]. W metodzie tej wyodrębniono trzy etapy; 1 – sporządzenie zawiesiny minerału o danym pH oraz stężeniu NaOL i 2 – przygotowanie emulsji nafty oświetleniowej w roztworze DDAHCl o danym stężeniu oraz 3 – wymieszanie obu układów oraz przeprowadzenie procesu aglomeracji olejowej. Czas prowadzenia procesu wynosił 10 minut, obroty mieszadła śmigłowego 2000 obrotów na minutę. Emulsję przygotowano na homogenizatorze, gdzie czas rozpraszania faz wynosił 30 sekund. Po skończonym procesie aglomeracji utworzone aglomeraty oddzielono od zawiesiny i wysuszono oraz określono wielkość aglomeratów, uzysk procesu oraz zawartość węglanów.

Stężenie węglanów w próbce minerału określono według następującej metody: 1 gram proszku roztworzono 3 M roztworem HCl w T = 40ºC. Nadmiar kwasu odmiareczkowano 1 M roztworem NaOH w obecności oranżu metylowego. Ilość CO_2 obliczono ze stechiometrii reakcji i przeliczono na zawartość $MgCO_3$ w próbce.

3. Dyskusja i omówienie wyników

3.1. Wyznaczenie izoterm adsorpcji NaOL na powierzchni skały magnezytowej

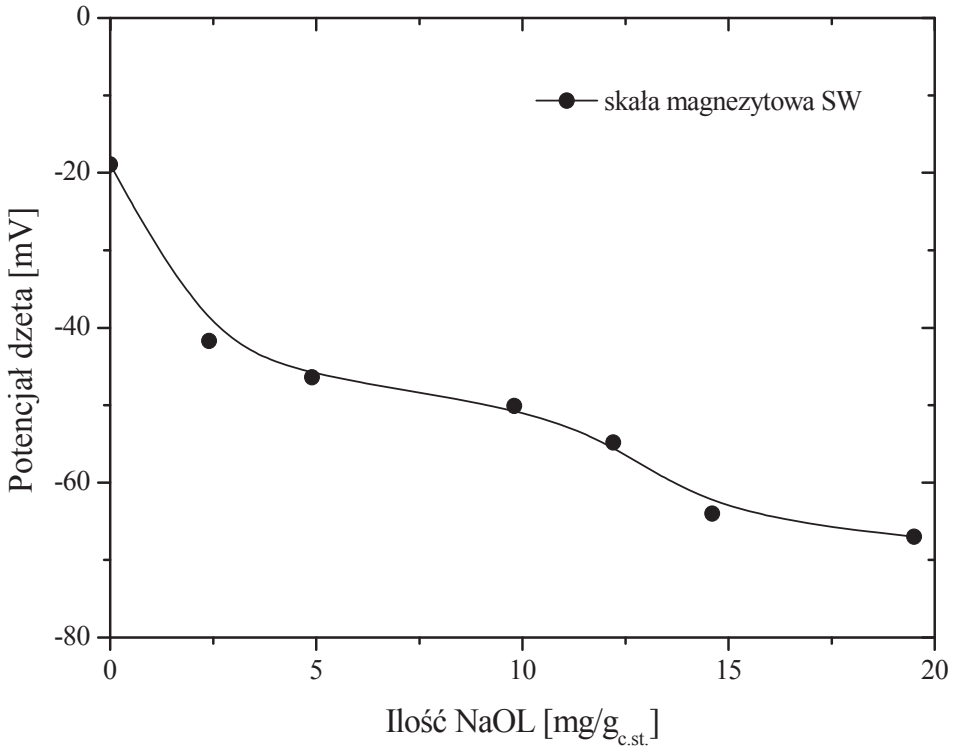
Wcześniejsze badania prowadzone na minerałach węglanowych (dolomicie, kalcycie i magnezycie) pokazały, że najlepszym odczynnikiem modyfikującym powierzchnię tych cząstek jest anionowy surfaktant oleinian sodu [1, 13, 16]. Surfaktant ten w pH silnie zasadowym ulega chemisorpcji na powierzchni cząstek minerałów węglanowych, przez wytrącanie oleinianu wapnia lub magnezu. Mechanizm ten został potwierdzony w literaturze poprzez badanie widm w podczerwieni proszków minerałów węglanowych przed i po adsorpcji oleinianu sodu [14, 17]. Izoterma adsorpcji oleinianu sodu na powierzchni ziaren skały magnezytowej w pH 10 została przedstawiona na rys. 1.



Rys. 1. Izoterma adsorpcji oleinianu sodu na powierzchni ziaren skały magnezytowej w pH 10
Fig. 1. Adsorption isotherm of sodium oleate on magnesium ore

Z przedstawionego wykresu wynika, iż dodawanie większych ilości surfaktantu do zawiesiny powoduje wzrost ilość odczynnika zaadsor-

bowanego na powierzchni badanych minerałów. Przebieg przedstawionej izotermy jest podobny do izoterm opisanych w literaturze dla minerałów trudno rozpuszczalnych [18]. Zmiany potencjału dzeta badanego minerału w obecności oleinianu sodu przedstawiono na rys. 2.

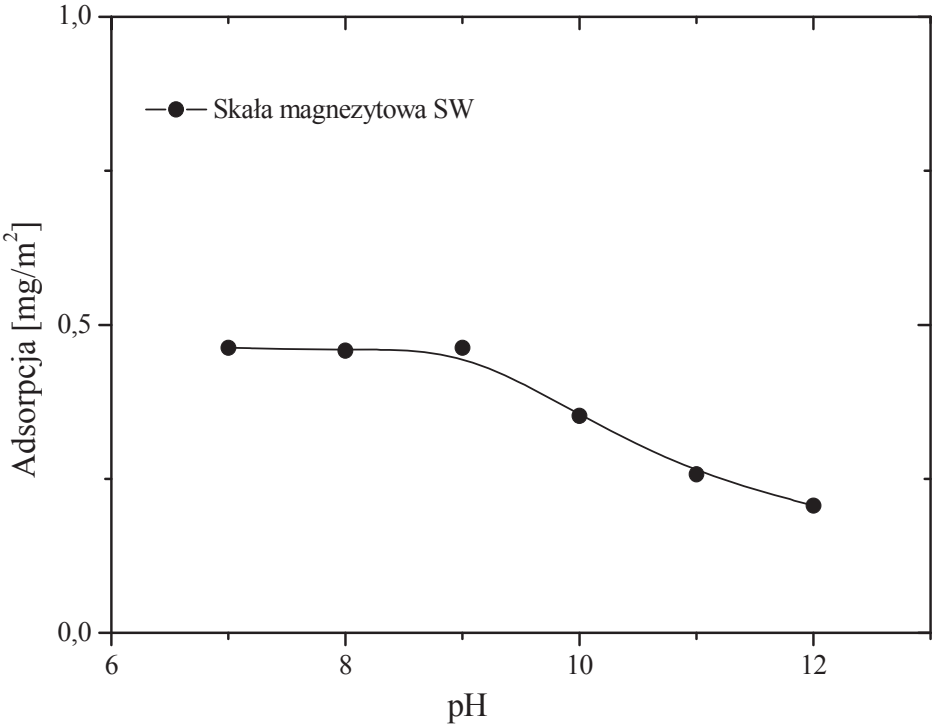


Rys. 2. Wpływ adsorpcji oleinianu sodu na wartość potencjału dzeta zawiesiny badanego minerału w pH 10
Fig. 2. Zeta potential of particles as a function of surfactant concentration at pH 10

Potencjał dzeta cząstek badanego minerału w wyniku adsorpcji oleinianu sodu ma wartość ujemną, na skutek wytrącania się oleinianu magnezu na powierzchni międzyfazowej ciało stałe-ciecz. W badanym układzie cząstka mineralna posiada ujemnym ładunek (rys. 2), również oleinian sodu w pH 10 występuje w postaci anionu, a zatem mamy do czynienia z elektrostatycznym odpychaniem. Jednak, jak zaobserwowano we wcześniejszych badaniach opisanych w literaturze, aniony oleinianu reagują z kationami wapnia i magnezu znajdującymi się w strukturze krystalicznej minerału, jak i tymi uwalnianymi ze struktury, tworząc sól oleinianu wapnia bądź magnezu [17, 19]. Dzięki temu powierzchnia minerałów trudno rozpuszczalnych może być modyfikowana przez aniono-

we kolektory, które bardzo często stosowane są w procesie flotacji. Podobny mechanizm adsorpcji został również zaobserwowany z dodecylosulfonianem sodu na powierzchni minerałów węglanowych [18].

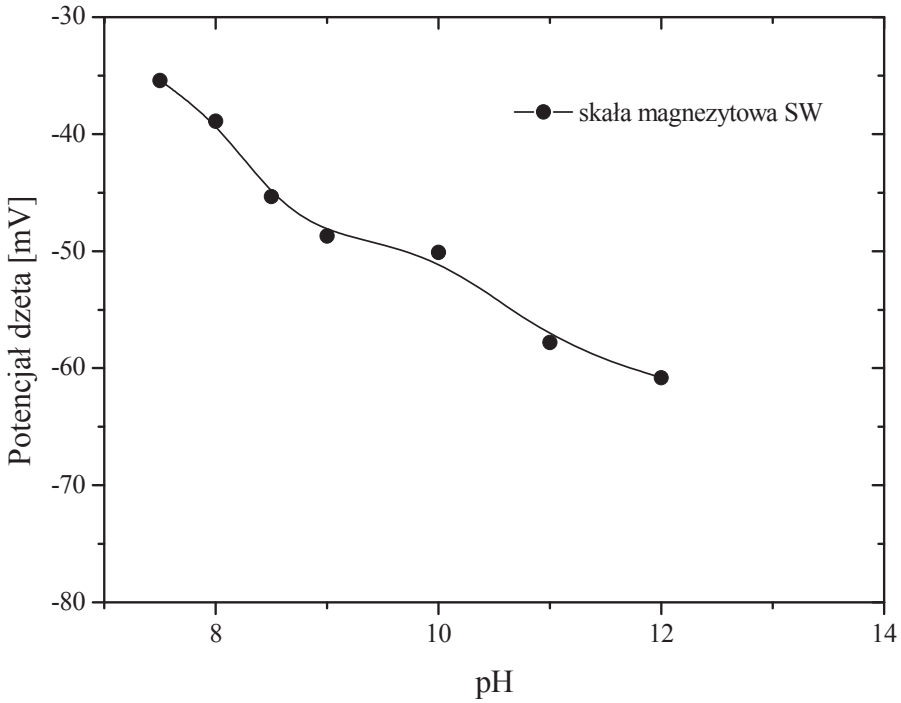
Wpływ pH zawiesiny na ilość zaadsorbowanego odczynnika na powierzchni skały magnezytowej przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Wpływ pH na adsorpcję oleinianu sodu na powierzchni ziaren badanego minerału. Stężenie początkowe oleinianu sodu wynosiło $4 \cdot 10^{-4}$ M
Fig. 3. Influence of the pH on the adsorption of sodium oleate. Initial concentration of NaOL was $4 \cdot 10^{-4}$ M

Z przedstawionych danych wynika, że adsorpcja oleinianu sodu na powierzchni ziaren minerałów węglanowych maleje po przekroczeniu pH 9,0 z wartości 0,5 mg/$g_{c.st}$ do 0,25 mg/$g_{c.st.}$. Wartość potencjału dzeta cząstek w wyniku modyfikacji oleinianem sodu w zależności od pH przedstawiono na rys. 4.

Na rys. 4 można zauważyć, że wyniku adsorpcji oleinianu na powierzchni minerału wartość potencjału dzeta maleje na skutek gromadzenia się ujemnych jonów surfaktantu na granicy faz ciało stałe-ciecz.



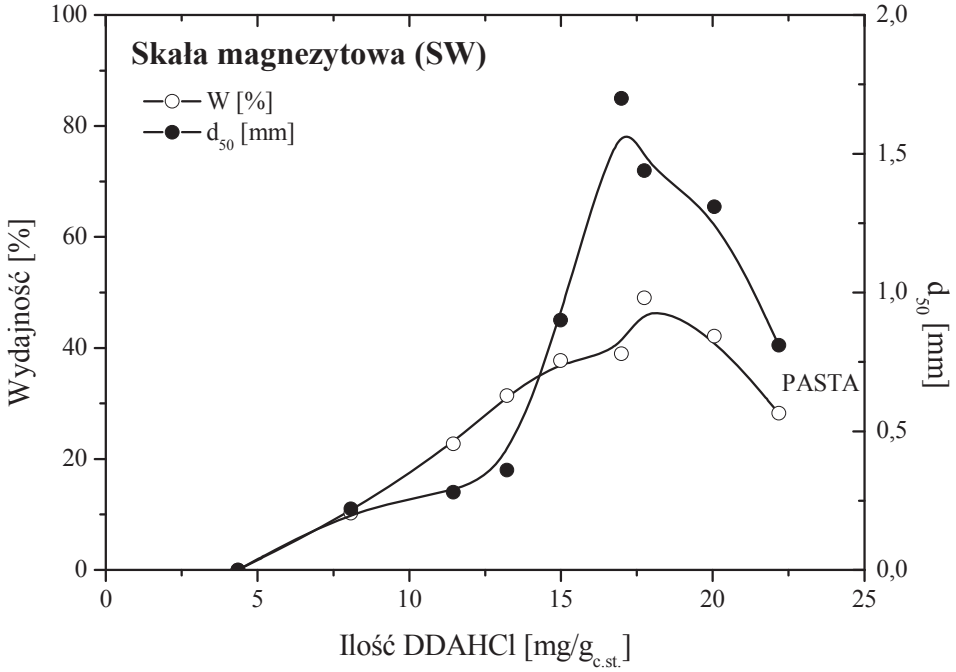
Rys. 4. Potencjał dzeta cząstek modyfikowanych olienianem sodu (12,2 mg/$g_{c.st.}$) w zależności od pH zawiesiny
Fig. 4. Zeta potential of mineral particles after NaOL (12.2 mg/g_{solid}) adsorption as function of pH

3.2. Wpływ stężenia kationowego surfaktantu na wydajność procesu aglomeracji olejowej

Wpływ obecności cząsteczek kationowego surfaktantu DDAHCl na wydajność procesu oraz wielkość powstałych aglomeratów przedstawiono na rys. 5.

Wydajność procesu została obliczona, jako stosunek masy uzyskanych aglomeratów do masy minerału w nadawie. Z przedstawionych danych wynika, iż wielkość powstałych aglomeratów, jak i wydajność procesu, ściśle zależą od ilości kationowego surfaktantu w układzie emulsyjnym. Analizując wykres można zauważyć, że przy braku DDAHCl proces aglomeracji nie zachodził, natomiast zwiększanie stężenia DDAHCl powodowało wzrost wydajności procesu oraz wielkości powstałych aglomeratów. Najlepszą aglomerację oraz największe aglomeraty zaobserwowano w następujących warunkach: ok. 17 mg/$g_{c.st.}$ DDAHCl (ok. 50%, d_{50} = ok. 1,5 mm). Jednak, po przekroczeniu pewnego stężenia surfaktantu (17 mg/$g_{c.st.}$), wydajność oraz wielkość powsta-

łych aglomeratów malały, w rezultacie prowadząc do powstania pasty mineralnej. Zachowanie to zgodne jest z naszymi wcześniejszymi badaniami prowadzonymi w podobnym układzie zawierającym kationowy kosurfaktant z wykorzystaniem takich minerałów jak hematyt, dolomit, odpady mineralne z uzysku niklu [6, 7, 20, 21]. Dzieję się tak, gdyż cząsteczki kationowego surfaktantu gromadzą się na granicy olej/woda zmieniając właściwości powstałej emulsji [7].



Rys. 5. Wpływ ilości chlorowodorku dodecyloaminy na wydajność procesu oraz wielkość powstałych aglomeratów. Warunki prowadzenia procesu: pH 10; 12,2 mg/$g_{c.st.}$ NaOl ; 0,4 ml/$g_{c.st.}$ nafta; 2000 rpm; 10 minut.
Fig. 5. Influence of DDAHCl concentration on process recovery and diameter of agglomerates. Condition: pH10; 12,2 mg/g_{solid} NaOl ; 0,4 ml/g_{solid} nafta; 2000 rpm; 10 min.

Wcześniejsze badania pokazały, że kropla oleju w układzie emulsyjnym w obecności DDAHCl charakteryzuje się dodatnim potencjałem dzeta. Wraz ze wzrostem stężenia DDAHCl wartość potencjału dzeta kropel oleju w badanym układzie zmieniała się w zakresie od 3,21 mV (przy 89 ppm DDAHCl) do 46,7 mV (przy 700 ppm DDAHCl).W przypadku braku kationowego surfaktantu krople oleju wykazują ujemną wartość potencjału dzeta -40 mV [7]. Adsorpcja oleinianu sodu na powierzchni badanego minerału powoduje, że powierzchnia wykazuje bar-

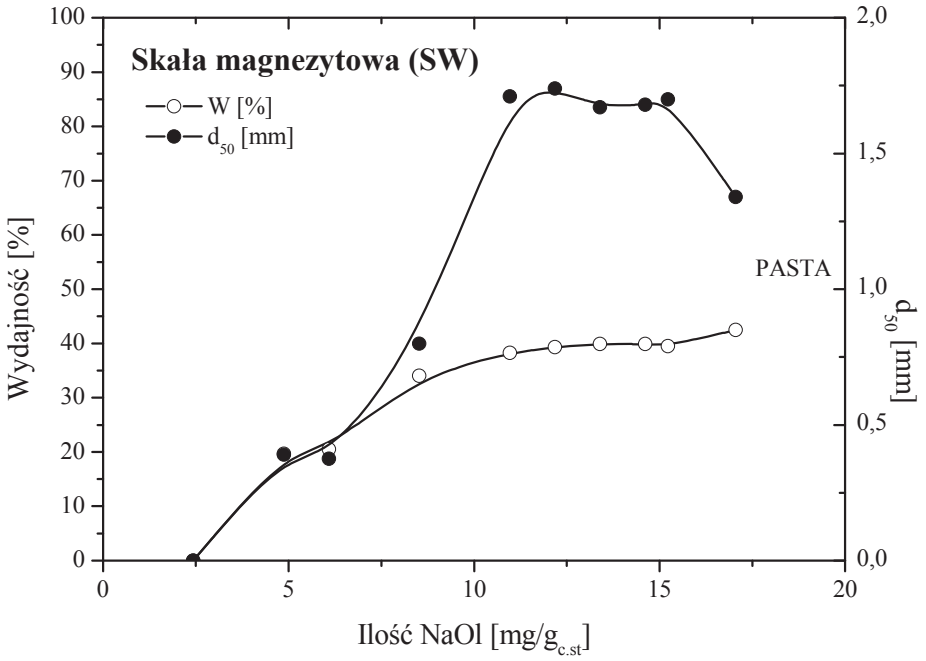
dziej ujemną wartość potencjału dzeta, -50 mV, co jest zgodne z danymi zamieszczonymi w literaturze [3, 6]. Odwrócenie ładunku powierzchniowego kropli oleju sprzyja oddziaływaniu tej kropli z przeciwnie naładowaną cząstką mineralną na skutek obniżenia bariery energetycznej zgodnie z teorią DLVO, tym samym prowadząc do lepszej adhezji oraz aglomeracji skały magnezytowej [7]. Również obecność DDAHCl w emulsji obniża wartość napięcia międzyfazowego, co oznacza, że przy mniejszej ilości nafty wydajność procesu będzie zadawalająca [7]. Ponadto wprowadzenie dodatkowego odczynnika zmniejsza wielkość kropli oleju, tym samym zwiększając powierzchnię właściwą, co sprawia, że jest ona bardziej dostępna dla agregatów cząstek. A zatem, przy tej samej ilości nafty, istnieje możliwość zwiększania wielkości aglomeratów poprzez wprowadzenie cieczy wiążącej, jako emulsji z surfaktantem. Analizując wykres rys. 5 można zauważyć, że przy stężeniu powyżej 21 mg/$g_{c.st.}$ DDAHCl powstawała pasta mineralna, gdzie agregaty cząstek zanurzone były w fazie olejowej. Podobny wynik uzyskano, gdy przeprowadzano aglomerację odpadów pohutniczych ze Szklar w obecności mieszaniny surfaktantów (NaOl-DDAHCl) [21]. Takie zachowanie może być spowodowane zwiększeniem się średnicy kropel oleju na skutek koalescencji. Wcześniejsze prace pokazały, że po przekroczeniu pewnego stężenia DDAHCl wielkość kropel oleju wzrastała w układzie tym samym zmniejszając wydajność procesu i prowadząc do powstania pasty mineralnej [7]. Na podstawie powyższych badań można stwierdzić, iż wprowadzanie emulsji cieczy wiążącej zawierającej roztwór kationowego surfaktantu o różnym stężeniu, a tej samej ilości nafty do układu aglomeracyjnego powodowało podobne zachowanie się układu, jak wprowadzanie różnych ilości cieczy wiążącej w tradycyjnym procesie aglomeracji. Dlatego spadek wielkości aglomeratów oraz wydajności procesu, po przekroczeniu pewnego stężenia, spowodowany był tym, iż aglomeraty w danych warunkach ulegały destrukcji, w wyniku zderzeń ze ściankami naczynia oraz elementami mieszadła. W wyniku tego powstawały aglomeraty o mniejszej średnicy, natomiast niska wydajność procesu spowodowana była adhezją fragmentów aglomeratów do ścianek naczynia oraz elementu mieszającego. Z ilością cieczy wiążącej zwilżającej powierzchnię minerałów związana jest wytrzymałość aglomeratów. Studiując literaturę można zauważyć, iż wytrzymałość aglomeratów powstałych w układzie zwiększa się wraz ze stopniem nasycenia cieczą wiążącą, prowadząc do powstania wytrzymałych aglomeratów.

Związane jest to z deformowaniem się menisku cieczy w porach aglomeratów oraz wzrostem ciśnienia kapilarnego [22]. Przy mniejszej ilości cieczy wiążącej dostępnej dla powierzchni agregatów o wytrzymałości powstałych aglomeratów decydują siły napięcia międzyfazowego na granicy ciecz wiążąca-woda. W stanie kapilarnym, gdzie ciecz wiążąca całkowicie wypełnia przestrzenie między cząstkami, o wytrzymałości aglomeratu decyduje podciśnienie wywołane ssaniem kapilar utworzonych przez skupisko cząstek. Wytrzymałość wynikająca z pojawienia się ciśnienia kapilarnego jest znacznie większa niż wytrzymałość pochodząca z oddziaływania napięcia międzyfazowego na powierzchni skupiska [23]. Przy bardzo dużych ilościach oleju następuje destabilizacja oraz utrata wytrzymałości poprzez plastyczność aglomeratów. W przypadku, gdy powierzchnia kropli oleju jest modyfikowana kationowym surfaktantem, ciecz wiążąca jest bardziej dostępna dla agregatów przy tej samej ilości oleju. Zwiększanie stężenia DDAHCl powodowało, iż większa ilość nafty wchłaniana była przez agregaty, aż do momentu utworzenia pasty mineralnej. Bardzo często przy wysuszeniu aglomeratów ich wytrzymałość maleje ze względu na odparowanie oleju [1]. W przypadku minerałów węglanowych modyfikowanych oleinianem sodu, wysuszone aglomeraty stabilizowane są dodatkowo mostkami stałymi powstałymi przez wytrącenie oleinianu wapnia i magnezu, dlatego po wysuszeniu nie ulegały rozpadowi.

3.3. Wpływ stężenia anionowego surfaktantu na wydajność procesu aglomeracji olejowej

Wpływ stężenia cząsteczek anionowego surfaktantu NaOL na wydajność przedstawia rys. 6.

Z przedstawionego wykresu wynika, że w miarę zwiększania się stężenia oleinianu sodu w zawiesinie proces aglomeracji zachodził z większą wydajnością, natomiast powstałe aglomeraty charakteryzowały się większą średnicą. Zachowanie to w literaturze tłumaczone jest zwiększaniem się stopnia hydrofobowości powierzchni cząstek minerałów węglanowych (kalcytu i dolomitu) [1, 3, 24]. Przy stężeniu oleinianu sodu 17,5 $mg/g_{c.st.}$ w układzie powstawała pasta. A zatem, oprócz silnych oddziaływań elektrostatycznie przyciągających istotną rolę odgrywają oddziaływania hydrofobowe, co jest zgodne z naszymi wcześniejszymi badaniami [3].



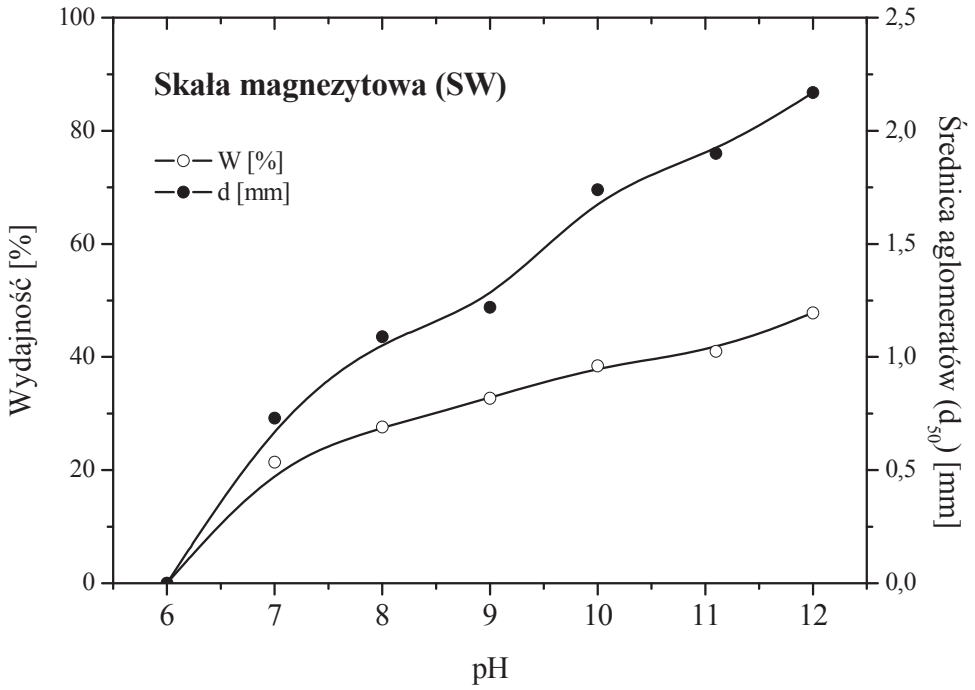
Rys. 6. Wpływ ilości oleinianu sodu na wydajność procesu oraz wielkość powstałych aglomeratów. Warunki prowadzenia procesu: pH 10; 17,75 mg/gc.st. DDAHCl; 0,4 ml/gc.st. nafta; 10 minut; 2000 rpm.
Fig. 6. Influence of sodium oleate concentration on agglomeration recovery and diameter of agglomerates. Condition: pH 10; 17,75 mg/g_{solid} DDAHCl; 0,4 ml/g_{solid} nafta; 10 minut; 2000 rpm.

3.4. Wpływ pH na proces aglomeracji olejowej skały magnezytowej

Wpływ pH na wydajność procesu aglomeracji oraz wielkość powstałych aglomeratów został przedstawiony na rys. 7.

Z powyższych wykresów wynika, że w miarę zwiększania pH układu, aglomeracja skały magezytowej przebiegała z większą wydajnością, a powstałe aglomeraty charakteryzowały się większą średnicą. Najlepszą aglomerację zaobserwowano w pH 12, gdzie wydajność procesu wynosiła ok. 40% a powstałe aglomeraty posiadały średnice równą ok. 2,50 mm. Na rys. 3 można zauważyć, iż ilość oleinianu sodu zaadsorbowanego na powierzchni skały zmniejszała się wraz z pH zawiesiny. Natomiast, potencjał dzeta cząstek (rys. 4), w wyniku adsorpcji oleinianu sodu, w pH równym 7–12 malał do wartości ok. -60 mV, co jest zgodne z danymi literaturowymi [24]. Krople oleju stabilizowane kationowym surfaktantem wprowadzone do zawiesiny o różnym pH również zmieniają wartość potencjału dzeta. Cebeci i Sönmez (2004) [24] prowadząc aglomerację cząstek kalcytu zaobserwowali, że w pH 12 wydajność pro-

cesu malała. Zachowanie to tłumaczono małą adsorpcją oleinianu na powierzchni minerałów oraz bardzo negatywnym ładunkiem powierzchni minerału oraz kropli nafty, co powodowało bardzo silne oddziaływania odpychające między cząstką i kroplą. Dane literaturowe donoszą, iż nafta w pH 3–12 charakteryzuje się potencjałem zeta o wartościach około -70 i -90 mV [5]. W przypadku, gdy do układu wprowadzano naftę jako emulsję stabilizowaną kationowym surfaktantem, powierzchnia kropli stawała się coraz bardziej dodatnia w pH zasadowym [7]. Ładunek powierzchniowy kropli nafty w obecności DDAHCl w przedziale pH 7–12 wynosił od 15–50 mV [7]. W tych samych warunkach powierzchnia cząstek była ujemnie naładowana (rys. 4).



Rys. 7. Wpływ pH na wydajność procesu aglomeracji oraz wielkość powstałych aglomeratów. Warunki prowadzenia procesu: 12,2 mg/$g_{c.st.}$ NaOl; 17,75 mg/$g_{c.st.}$ DDAHCl; 0,4 ml/$g_{c.st.}$ nafta; 2000 rpm; 10 minut.
Fig. 7. Influence of pH on agglomeration recovery and diameter of agglomerates. Condition: 12,2 mg/g_{solid} NaOl; 17,75 mg/g_{solid} DDAHCl; 0,4 ml/g_{solid} nafta; 2000 rpm; 10 minut.

A zatem, obecność kationowego surfaktantu na granicy olej/woda sprzyja adhezji kropli oleju z powierzchnią ciała stałego, prowadząc do lepszej wydajności procesu oraz większej średnicy aglomeratów. Przy bardzo zasadowym pH prawdopodobnie pojawiają się oddziaływania

elektrostatyczne, które dodatkowo przyczyniają się do silnego przyciągania między powierzchnią ciała stałego a kroplą oleju stabilizowaną kationowym surfaktantem. Ponadto, dla wszystkich badanych minerałów nie zaobserwowano aglomeracji w pH poniżej 7

3.5. Selektywność procesu aglomeracji olejowej skały magnezytowej

Analiza chemiczna aglomeratów uzyskanych w wyniku aglomeracji olejowej skały magnezytowej pochodzącej z kopalni Sobótki-Wiry pokazała, iż mamy do czynienia z selektywnym rozdziałem minerałów. Wpływ stężenia cząsteczek DDAHCl, NaOL oraz pH zawiesiny na selektywność procesu aglomeracji przedstawiono w Tabeli 1, 2 i 3.

Tabela 1. Wpływ ilości DDAHCl na selektywność procesu aglomeracji olejowej skały magnezytowej
Table 1. Influence of DDAHCl amount on selectivity of agglomeration process

Ilość DDAHCl [mg/$g_{c.st.}$]	Aglomeraty		
	Wydajność aglomeracji [%]	Zawartość $MgCO_3$ [%]	Odzysk węglanów [%]
11,4	22,7	26,0	10,6
14,5	37,7	21,5	14,6
17,0	39,0	36,6	25,8
20,1	42,1	28,9	21,9
22,2	28,3	25,2	12,8

Tabela 2. Wpływ ilości NaOL na selektywność procesu aglomeracji olejowej skały magnezytowej
Table 2. Influence of NaOL concentration on selectivity of agglomeration process

Ilość NaOL [mg/$g_{c.st.}$]	Aglomeraty		
	Wydajność aglomeracji [%]	Zawartość $MgCO_3$ [%]	Odzysk węglanów [%]
6,1	20,5	7,6	2,8
8,5	34,1	14,1	8,7
12,2	31,9	18,0	18,0
15,2	57,4	28,2	28,2
20,9	41,0	32,4	32,4

Tabela 3. Wpływ pH zawiesiny na selektywność procesu aglomeracji olejowej skały magnezytowej.
Table 3. Influence of pH on selectivity of agglomeration process.

pH	Aglomeraty		
	Wydajność aglomeracji [%]	Zawartość $MgCO_3$ [%]	Odzysk węglanów [%]
8,0	27,6	17,6	8,8
9,0	32,7	8,5	5,0
10,0	39,3	19,2	13,6
11,0	41,0	34,9	25,8
12,0	47,8	31,9	27,5

Z danych przedstawionych w Tabelach 1, 2 i 3 wynika, że zależnie od warunków prowadzenia procesu, selektywna aglomeracja kwarcu przebiegała z różną efektywnością. W badanym układzie cząsteczki oleinianu selektywnie ulegały adsorpcji na powierzchni kwarcu. Z danych literaturowych wiadomo, że anionowe surfaktanty mogą ulegać adsorpcji na powierzchni tlenków w obecności kationów magnezu i wapnia. Natomiast Gence i inni (2006) [16], badając minerały węglanowe, zauważyli, że obecność kationów Mg^{2+} i Ca^{2+} w zawiesinie nie wpływa na wielkość potencjału elektrokinetycznego cząstek tych minerałów. W badanych zawiesinach, przed wprowadzeniem oleinianu sodu do układu, ustalano odpowiednie pH i pozostawiano układ na kilka minut, mieszając na mieszadle magnetycznym. W tym czasie, uwalniane kationy metali oraz produkty ich hydrolizy ulegały adsorpcji na powierzchni kwarcu, zmieniając jej właściwości. Dodanie oleinianu sodu powodowało, że cząsteczki surfaktantu preferencyjnie oddziaływały z powierzchnią kwarcu, czyniąc ją bardziej hydrofobową, a zatem dostępną dla kropli oleju. Jednak, z przedstawionych danych wynika, iż w miarę zwiększania ilości oleinianu sodu w układzie zawartość magnezytu w aglomeratach rosła (od 7,6% do 32,4%), tym samym powodując gorszą separację minerałów (Tabela 2). W tych samych warunkach, wraz ze wzrostem ilości oleinianu sodu, rosła wydajność procesu, jak i uzysk węglanów (2,8–32,4%). Przy większej ilości oleinianu sodu cząsteczki surfaktantu gromadziły się na powierzchni kwarcu i magnezytu, a selektywność procesu stawała się mniejsza. Również ilość DDAHCl obecnego w emulsji wpływała nie-

znacznie na selektywność procesu aglomeracji skały magnezytowej (Tabela 1). Zwiększanie stężenia kationowego surfaktantu powodowało wzrost ilości magnezytu w powstałych aglomeratach, powodując gorszy rozdział magnezytu od kwarcu. Ponadto, z danych przedstawionych w Tabeli 3 wynika, iż najlepszą selektywność procesu uzyskano w pH około 9. Powyżej pH 9 ilość magnezytu w aglomeratach wzrastała do 31,9% w pH 12, natomiast odzysk węglanów w odpadzie malał do ok. 72%. Lepsza aglomeracja kwarcu w pH około 9 związana była z obecnością jonów wapnia i magnezu. W przypadku minerałów węglanowych w zależności od pH uwalniane kationy mogą występować w trzech formach: Me^{2+}, $Me(OH)^{+}$, $Me(OH)_2$. Dla pH <9, jony wapnia i magnezu występują jako Mg^{2+}. Powyżej pH 9 jony Mg^{2+} ulegają hydrolizie, powodując wzrost stężenia form $Me(OH)^{+}$, $Me(OH)_2$ w zawiesinie. Ponadto, dodatkowo w układzie występują jony Al^{3+} i Fe^{3+}, których obecność też może wpływać na adsorpcję anionowego kolektora na powierzchni minerałów, zwłaszcza tlenków [25, 26]. Z doniesień literaturowych wynika, że oleinian sodu również może ulegać adsorpcji na powierzchni tlenków, zwłaszcza kwarcu w obecności wielowartościowych kationów metali, takich jak: Pb, Cu, Mg, Ca, Al, Fe, Mn [27]. Fuerstenau i Pradip (2005) [28] zaobserwowali, iż powierzchnia kwarcu może być aktywowana jonami metali, a zwłaszcza produktami ich hydrolizy. Produkty hydrolizy kationów metali adsorbują się na powierzchni cząstek kwarcu zmieniając jej właściwości elektrokinetyczne [29]. A zatem, kationy metali promują adsorpcję anionowych kolektorów na powierzchni cząstek kwarcu. Pojawienie się formy wytrąconej tlenku magnezu znacząco wpływa na właściwości powierzchniowe magnezytu, a tym samym na adsorpcję surfaktantów [30]. W literaturze nie ma danych dotyczących próby selektywnego rozdziału magnezytu od kwarcu z wykorzystaniem aglomeracji olejowej. Studiując literaturę można zauważyć, iż jedyną metodą, jaką stosowano do tego celu była flotacja skały mineralnej [31, 32]. Na podstawie tych badań można stwierdzić, iż proces aglomeracji olejowej może być stosowany jako alternatywna metoda do selektywnego rozdziału minerałów węglanowych od kwarcu.

4. Wnioski

Obecność anionowego i kationowego surfaktantu w układzie aglomeracyjnym zmniejszała zużycie cieczy wiążącej (nafty oświetleniowej), tym samym poprawiając ekonomikę procesu. Dane pokazują, że wielkość powstałych aglomeratów oraz wydajność procesu mogą być regulowane po przez zmianę ilości kationowego surfaktantu w układzie. Uzyskane wyniki pokazały, że zastosowanie mieszaniny surfaktantów jonowych w procesie aglomeracji może być wykorzystane do usuwania kwarcu z skały magnezytowej. Analiza chemiczna uzyskanych aglomeratów pokazała, że w procesie aglomeracji ulegał głównie kwarc, co świadczy o selektywnej adsorpcji oleinianu sodu na powierzchni kwarcu. Najlepszą separacje uzyskano w pH 9, gdzie odzysk węglanów wynosił 95%.

Praca finansowana była ze środków statutowych przeznaczonych dla Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej na rok 2012/2013 (S20072/Z0307).

Literatura

1. **Sadowski Z.:** *A study on hydrophobic aggregation of calcite aqueous suspension*. Powder Technol. Vol. 80, 93–98 (1994).
2. **Sonmez I., Cebeci Y.:** *A study on spherical oil agglomeration of barite suspension*. Int. J. Miner. Process. Vol. 71, 219–232. (2003).
3. **Bastrzyk A.**, **Polowczyk I.**, **Sadowski Z.:** *Influence of hydrophobicity on agglomeration of dolomite in cationic-anionic surfactant system.* Separation Science and Technology. Nr 9 Vol. 47, 1420–1424. (2012).
4. **Laskowski J.:** *Oil assisted fine particle processing* in: Laskowski J.S. Ralston J. (Eds.), *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, Elsevier, N.Y., 361–394. (1992).
5. **Laskowski J.S., Yu Z.:** *Oil agglomeration and its effect on beneficiation and filtration of low-rank/oxidized coals*. Int. J. Miner. Process. Vol. 58, 237–252. (2000).
6. **Sadowski Z., Polowczyk I.:** *Selective spherical agglomeration of magnesite solid waste*. Proceeding of the Xth International Mineral Processing Symposium, Cesme-Izmir, Turkey, 5–7 Oct., 629–634. (2004).
7. **Bastrzyk A., Polowczyk I., Sadowski Z., Sikora A.**: *Relationship between properties of oil/water emulsion and agglomeration of carbonates minerals*. Separation and Purification Technology. Nr 3 Vol. 77, 325–330. (2011).

8. **Cebeci Y.:** *The investigation of the flotability improvement of Yozgat Ayridam lignite using various collectors*. Fuel. Vol. 81, 281–289. (2002).
9. **Cebeci Y., Sönmez İ.:** *The investigation of coal-pyrite/lignite concentration and their separation in the artificial mixture by oil agglomeration*. Fuel. Vol. 81, 1139–1146. (2001).
10. **Aktaş Z.:** *Some factors affecting spherical oil agglomeration performance of coal fines.* Int. J. Miner. Process. Vol. 65, 177–190. (2002).
11. **Alonso M.I., Valdes A.F., Martinez-Taranoza R.M., Garcia A.B.:** *Coal recovery from coal fines clearing wastes by agglomeration with vegetable oils: effects of oil type and concentration.* Fuel. Vol. 78, 753–759. (1999).
12. **Alonso M.I., Valdes A.F., Martinez-Tarazona R.M., Garcia A.B.:** *Coal recovery from fines clearing wastes by agglomeration with colza oil: a contribution to the environment and energy preservation*. Fuel Process. Technol. Vol. 75, 85–95. (2002).
13. **Ozkan A., Aydogan M., Yekeler M.:** *Critical solution surface tension for oil agglomeration*. Int. J. Miner. Process. Vol. 76, 83–91. (2005).
14. **Gence N., Özdağ H.:** *Surface properties of magnesite and surfactant adsorption mechanism*. Int. J. Miner. Process. Vol. 43, 37–47. (1995).
15. **Santana A.N., Peres A.E.C.:** *Technical note reverse magnesite flotation*. Miner. Eng. Nr 1, Vol. 44, 107–111. (2001).
16. **Gence N., Ozbay N.:** *pH dependence of electrokinetic behaviour of dolomite and magnesite in aqueous solution*. Appl. Surf. Sci. Vol. 23, 8057–8061. (2006).
17. **Gong W.Q., Parentich A., Little L.H., Warren L.J.:** *Adsorption of oleate on apatite studied by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*. Langmuir. Vol. 8, 118–124. (1992).
18. **Martínez-Luévanos A., Uribe-Salas A., López-Valdivieso A.:** *Mechanism of adsorption of sodium dedecylsulfonate on celesite and calcite*. Miner. Eng. 12, 919–936. (1999).
19. **Mielczarki J.A., Mielczarski E., Cases J.M.:** *Dynamics of flourite-oleate interactions*. Langmuir. Vol. 15, 500–508. (1999).
20. **Sadowski Z.:** *The role of surfactant salts on the spherical agglomeration of hematite suspension*. Colloids Surf. A. Vol. 173, 211–217. (2000).
21. **Polowczyk I., Bastrzyk A., Koźlecki T., Sawiński W., Wróbel I., Sadowski Z.:** *Oil agglomeration of mineral tailing in mixed-surfactant systems*. Czasopismo Techniczne. Chemia, z. 2-Ch, 219–228. (2008).
22. **Drzymała J.:** *Podstawy mineralurgii*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 432–446. (2001).
23. **Szymocha K.:** *Aglomeracja sferyczna węgla*. Prace Naukowe Instytutu Techniki Cieplnej i Mechaniki Płynów Politechniki Wrocławskiej. Monografia, 14–32. (1989).

24. **Cebeci Y., Sömnez İ.:** *A study on the relationship between critical surface tension of wetting and oil agglomeration recovery of calcite*. J. Colloid Interface Sci., Vol. 273, 300–305. (2004).
25. **Hogg R.:** *Flocculation and dewatering*. Int. J .Miner. Process. Vol. 58, 223–236. (2005).
26. **Sadowski Z., Brzozowska A., Polowczyk I.:** *Transport of ions in quartz Sand*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 10, 93–102 (2008).
27. **Huang A.Y., Fuerstenau D.W.:** *The effect of the adsorption of lead and calcium ions on the interfacial behaviour of quartz and talc*. Coll. Surf. A 177, 147–156. (2001).
28. **Fuerstenau D.W., Pradip:** *Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals*. Advances in Colloid and Interface Science. Vol. 114–115, 9–26. (2005).
29. **Ozkan A., Havvanur U., Duzyol S.**: *Comparision of stages in oil agglomeration process of quartz with sodium oleate in the presence of Ca(II) and Mg(II) ions*. J. Colloid Interface Sci. Vol.329, 81–88. (2009).
30. **Chen G., Tao D.:** *Effect of solution chemistry on flotability of magnesite and dolomite*. Int. J. Miner. Process. Vol. 74, 343–357. (2004).
31. **Sadowski Z., Ułkowski J.:** *Odzysk magnezytu z odpadów skał magnezytowych*. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, Vol. 20, 97–106. (1988).
32. **Ozkan A.:** *Beneficiation of magnesite slimes with ultrasonic treatment*. Miner. Eng. Vol. 15, 99–101. (2002).

The Oil Agglomeration of Magnesite Rock with Participation of Ionic Surfactants Mixtures

Abstract

In this study, the adsorption of surfactant onto the magensite rock and the oil agglomeration of this mineral in aqueous suspension were investigated. The various concentration ratios of cationic and anionic surfactant were used. The results were evaluated by the recovery of carbonates in agglomerates. It was found that the process selectivity was highly dependent on the surfactants concentration ratio, pH, and the amount of salt added. The best separation of quartz from magnesite rock was observed at pH 9. The addition of larger quantity of sodium oleate (15.2 mg/g_{solid}) led to the increase of carbonates content in agglomerates up to 32.4%. However, the largest carbonates recovery was in the presence of 6.0 mg/g_{solid} of NaOl.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1460–1473

Rozkład pestycydów metodą Fentona z wykorzystaniem MgO_2

Iwona Skoczko
Politechnika Białostocka

1. Wstęp

Pestycydy są aktywnymi substancjami i produktami o naturalnej zdolności niszczenia lub kontroli szkodliwych lub niepożądanych organizmów, takich jak szkodniki czy chwasty. Są środkami toksycznymi dla gryzoni, organizmów wodnych i pszczół jak również dla ludzi [25, 28]. Przeterminowane lub niewykorzystane stają się bardzo niebezpiecznymi odpadami, które niewłaściwie składowane przedostają się do środowiska powodując zagrożenie wszystkich form życia [1, 21]. Wiele tych związków wykazuje działanie mutagenne, kancerogenne i teratogenne, co przyczynia się do powstawania wielu chorób [25, 31].

Przeterminowane i nieprzydatne środki ochrony roślin od początku lat 60-tych składowano w tzw. mogilnikach. Po wypełnieniu mogilników nieraz kontynuowano ich składowanie tuż obok w miejscach do tego nie przygotowanych i nie odpowiadających podstawowym warunkom bezpieczeństwa. Znaczne stężenia środków wykrywane są łącznie z produktami ropopochodnymi [21, 23]. Trudności pogłębiają się z każdym rokiem, ponieważ wciąż przybywa preparatów, które aktualnie się przeterminowały i wymagają utylizacji. Dlatego nieustannie poszukuje się nowszych i tańszych metod unieszkodliwiania pestycydów. Literatura podaje informacje o wielu próbach usuwania środków ochrony roślin metodami chemicznymi [6, 18, 31], fizyko-chemicznymi [12, 15, 29, 32] i biologicznymi [1, 10, 12, 24, 30]. Dotyczą one detoksykacji pestycydów z grupy węglowodorów chlorowanych, fosforoorganicznych, insektycydów, herbicydów triazynowych. Są to preparaty obecnie wycofane

z obrotu handlowego, nie dopuszczone do stosowania i składowane w mogilnikach.

Alternatywą, dla dotychczas stosowanych metod, mogą stać się techniki AOP (Advanced Oxidation Processes) jak metoda Fentona, wykorzystywane w technologii oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów ściekowych. Skuteczną metodą okazała się reakcja Fentona zachodząca przy wykorzystaniu nadtlenku wodoru i jonów żelaza, jako katalizatora procesu. Reakcja prowadzi do katalitycznego rozkładu nadtlenku wodoru w obecności jonów Fe(II) lub Fe(III), w wyniku którego generowane są reaktywne rodniki hydroksylowe $OH^{\bullet}$ o bardzo wysokim potencjale utleniającym wynoszącym 2,8 V [5]. Odczynnik Fentona jest efektywnym utleniaczem wielu substancji organicznych i prawie wszystkie związki organiczne zawierające wodór mogą być utleniane przez rodniki hydroksylowe, wytwarzane w reakcji Fentona [2, 5]. W prowadzonych badaniach w Hiszpanii [10, 11] nad rozkładem tą metodą m.in. Acrinatrinu, Endusulfanu, Metamidofosui Propamocarbu osiągnięto wysokie (ponad 80%) efekty zmniejszenia początkowych zawartości utlenianych związków. Praktyczne wykorzystanie reakcji Fentona do podczyszczania ścieków przemysłowych z ubojni, konserwacji drewna, zakładów produkujących barwniki lub chemikalia [6, 34].

Badania nad poszukiwaniem alternatywnych źródeł H_2O_2 wykazują, że źródłem nadtlenku wodoru może być MgO_2 [22], co znacznie obniża koszt prowadzenia procesu w porównaniu do wykorzystania cz.d.a. H_2O_2. Barbusiński [2, 22] wykorzystywał nadtlenek magnezu do utleniania barwnych ścieków przemysłowych.

Omawiana modyfikacja metody Fentona polega na dodaniu do badanego medium w warunkach mieszania nadtlenku magnezu (MgO_2). Następnie należy zakwasić środowisko, do pH 2,5–5,0 i zaaplikować do roztworu związek żelaza (II) lub (III). W środowisku kwaśnym z nadtlenku wapnia bądź nadtlenku magnezu uwalniany jest H_2O_2, który w reakcji z jonami Fe^{2+} bądź Fe^{3+} wytwarza rodniki hydroksylowe, o bardzo wysokim potencjale utleniającym. Istotną cechą pozwalającą na wydajne wykorzystanie metody w procesie Fentona powodujące powstawanie większej ilości rodników hydroksylowych ($OH^{\bullet}$) jest stopniowe uwalnianie H_2O_2 z MgO_2. [2, 22] Zmodyfikowaną reakcję Fentona przy pozyskaniu H_2O_2 z MgO_2 stosuje się przede wszystkim do oczyszczania stężonych ścieków przemysłowych, głównie odpornych na biode-

gradację, co prowadzi do uzyskania dużej sprawności rozkładu zanieczyszczeń organicznych, związków toksycznych lub barwników, znajdujących się w ściekach. Zastosowanie MgO_2 w badaniach środowiskowych jest bezpieczniejsze niż cz.d.a. H_2O_2, ponieważ uwalnianie agresywnego H_2O_2 zachodzi wyłącznie w wodnym i silnie zakwaszonym środowisku. Przechowywanie MgO_2 i bezpośredni z nim kontakt nie stwarza takich zagrożeń jak H_2O_2.

W związku z opisywanymi zaletami metody Fentona przy zastosowaniu alternatywnych źródeł H_2O_2 obiecującym wydało się przeprowadzenie badań nad rozkładem tą metodą wybranych przeterminowanych pestycydów jako rozwiązania tańszego, bezpiecznego dla środowiska i skutecznego.

2. Materiał i metodyka

Badania przeprowadzono na Politechnice Białostockiej w laboratorium Katedry Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska. Postawiono cel badań jako analizę skuteczności utylizacji wybranych przeterminowanych pestycydów metodą Fentona przy zastosowaniu MgO_2 jako alternatywnego źródła H_2O_2, dobór optymalnej dawki MgO_2 oraz możliwość zastosowania metody do większej ilości rozkładanych preparatów.

Do badań nad rozkładem pestycydów wytypowano następujące chemiczne środki ochrony roślin, którym upłynął termin przydatności do użycia:

- herbicyd Roundup 360 SL(substancja aktywna glifosat N-fosfometylo-glicyna 360g/l)
- insektycyd Bravo 500 SC (substancja aktywna chlorotalonil 500g/l)
- fungicyd Dithane NeoTec 75WG (substancja aktywna mancozeb 75%).

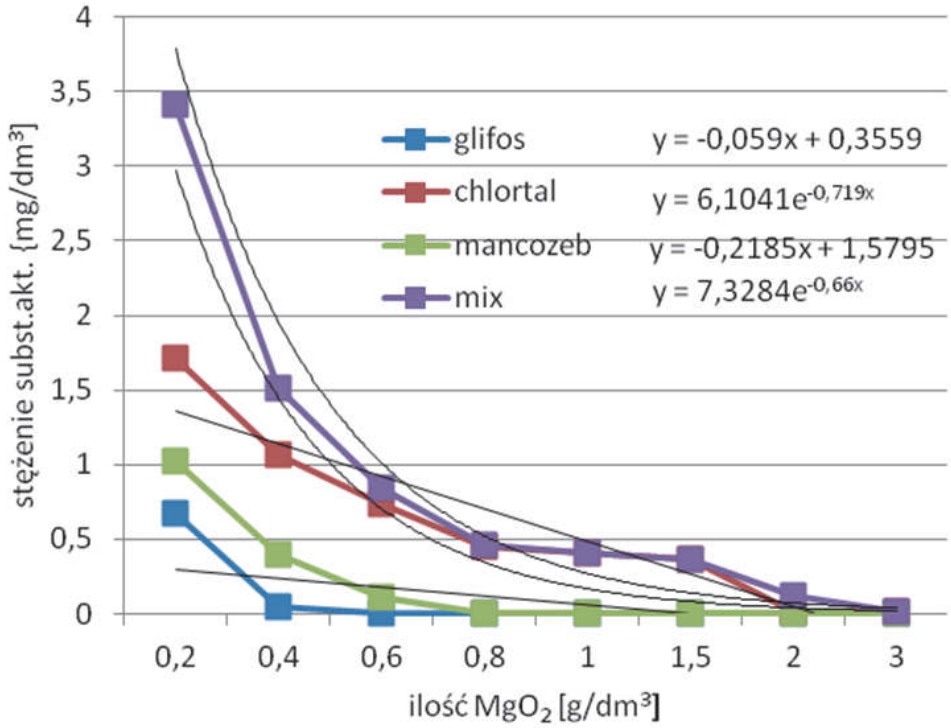
Preparaty w ilości 100 mg substancji aktywnej (s.a.) rozcieńczano w 1 dm^3 wody wodociągowej w prostych bezciśnieniowych reaktorach. Doświadczenia prowadzono początkowo w obecności pojedynczych preparatów, a następnie ich mieszaniny. Do mieszaniny wodno-pestycydowej wprowadzano następnie odczynnik Fentona sporządzony na bazie MgO_2, H_2SO_4 w celu obniżenia pH do około 3 oraz $FeSO_4$ jako katalizatora procesu. Badania prowadzono dla następujących ilości MgO_2: 0,2,

0,4, 0,6, 0,8,1,0, 1,5, 2,0 i 3,0 g, by ustalić dawkę najbardziej optymalną i ekonomiczną do wykorzystania w procesie. Mieszanie zawartości reaktorów umożliwiały mieszadła magnetyczne. Najbardziej optymalny czas mieszania, tj. 120 minut, został ustalony w oparciu o wcześniejsze badania nad klasyczną reakcją Fentona. Po mieszaniu substratów z odczynnikiem Fentona próby neutralizowano $Ca(OH)_2$, odstawiano do sedymentacji, następnie filtrowano prze sączki celulozowe w celu pozbycia się osadów poreakcyjnych.

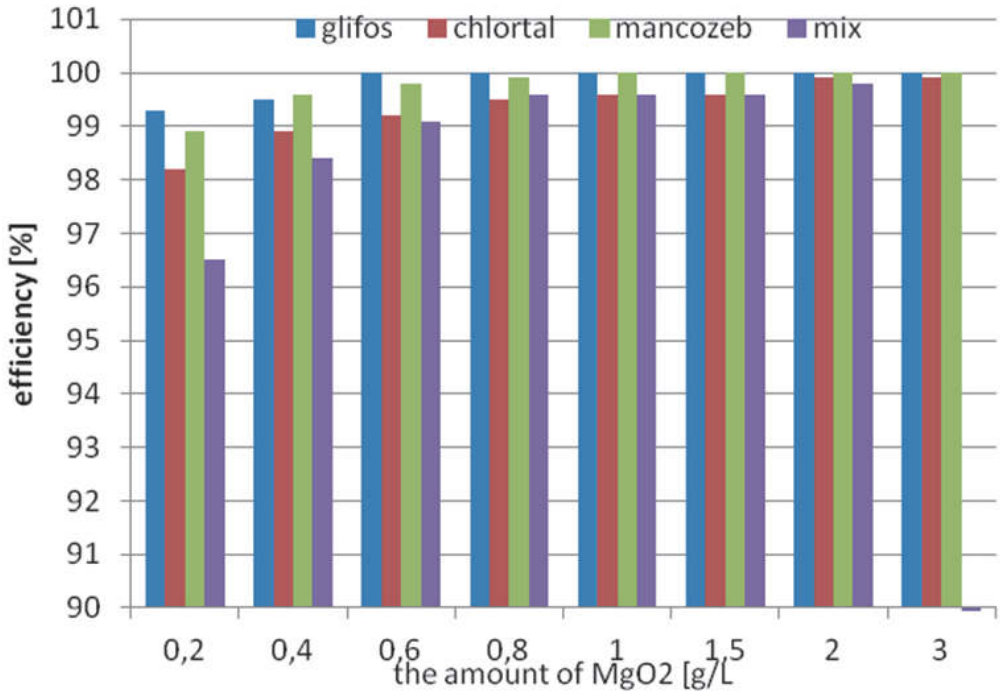
We wszystkich próbkach badano następujące parametry zanieczyszczeń: barwa, odczyn, mętność, formy azotu (azot amonowy, azot azotanowy (III), azot azotanowy (V), azot ogólny Kiejdahla), formy fosforu (fosfor ogólny, fosforany), substancje aktywne środków ochrony roślin, OWO, ChZT-Cr [8]. Analizy wykonywano wykorzystując spektrofotometr ze zmienną długością fali, atomowa spektrometrię absorpcyjną (OWO) oraz substancje aktywne metodą HPLC z detekcją fluorescencyjną i derywatyzacją postkolumnową. Rozdzielenia dokonano na kolumnie kationowymiennej K+ z zastosowaniem buforu fosforanowego o pH 1,5 jako eluentu.

3. Wyniki i dyskusja

Uzyskane wyniki badań nad skutecznością zastosowania metody Fentona do usuwania chlorotalonilu, zawartego w pestycydzie Bravo 500 SC, glifosatu będącego substancją aktywną herbicydu Roundap 360 SL oraz mancozebu znajdującego się w fungicydzie Dithane NeoTec zostały przedstawione na wykresach 1 i 2. Można zauważyć, że we wszystkich przypadkach efekt usuwania preparatów przekraczał 96,0%, co może świadczyć o tym, że odczynnik Fentona jest bardzo obiecującym reagentem do degradowania pestycydów. Warto zwrócić uwagę, iż wybrane trzy pestycydy stanowiły przykłady różnych grup preparatów. Ich rozkład i toksyczność zależała od ich trwałości w środowisku i podatności na naturalne procesy biodegradacji.



Rys. 1. Pozostałości pestycydów w układzie poreakcyjnym
Fig. 1. Pesticide residues in the post-reaction solution



Rys. 2. Efektywność rozkładu wybranych pestycydów
Fig. 2. Degradation efficiency of studied pesticides

Równie skutecznie reakcja przebiegła dla pojedynczych preparatów jak i ich mieszaniny. Rozpuszczenie w roztworze wodnym 3 x 100 mg różnych substancji aktywnych wymagało większych dawek środka utleniającego w porównaniu do reakcji z pojedynczą substancją. Zależność ta wykazywała wzrost zależny od dawki nadtlenku magnezu. Zauważono charakter liniowy dla glifosu ($y = -0{,}059x + 0{,}355$) i mankozebu ($y = -0{,}218x + 1{,}579$) oraz wykładniczy dla chlorotalonilu ($y = 6{,}104e^{-0{,}71x}$) i mieszanki preparatów ($y = 7{,}328e^{-0{,}66x}$). Najniższa dawka wyrażała ilość MgO_2, jaką zastosował Barbusiński [6, 35] do rozkładu ścieków barwnych. Nie sprawdziła się ona przy utlenianiu pestycydów. Było to powodem podania kolejnych dawek aż do granicy usunięcia preparatów z roztworów poniżej stężenia 0,1mg/l wymaganego przez przepisy środowiskowe [35, 36].

Preparatem o najniższej trwałości okazał się glifosat grupy fosfonianów. Zgodnie Rocznikiem Statystycznym [27] jest on najczęściej stosowanym herbicydem, a jego zużycie ciągle wzrasta. Obecnie stosuje się ponad 90 preparatów handlowych zawierających ten herbicyd, przy czym preparaty te są na ogół znacznie bardziej toksyczne niż ich substancja czynna, czyli glifosat, i to ze względu na zawarte w nich związki powierzchniowo czynne i substancje nośnikowe.

Z wcześniejszych badań [3, 7] wynika, że jest on herbicydem bardzo mało toksycznym oraz nie kumuluje się w łańcuchu pokarmowym. Niebezpieczny dla środowiska jest Roundap. Udowodniono, iż glifosat rozkłada się w środowisku 5 dni [3], ale już Roundap do połowicznego rozkładu potrzebuje 45–60 dni, okres ten w warunkach specyficznych wydłuża się do 360 dni. W środowisku naturalnym rozproszony przez wiatry i rozcieńczony w wodzie, w zależności od temperatury, dostępu tlenu, rodzaju i ilości mikroorganizmów oraz rodzaju gleby utrzymuje się nawet przez okres 1,5–2 lat. Glifosat szczególnie szybko adsorbuje się w glebie, jest rozkładany bardzo łatwo przez organizmy glebowe, ulega hydrolizie w wodzie, fotolizie i rozkładzie z wykorzystaniem procesów fotosyntezy. [26]. Rozkład Roundapu wymaga trudniejszych procesów. Newton [19] udowodnił, iż ulega sorpcji na węglu aktywnym. Wg Beck [4] fotodegradacja skraca czas jego półrozkładu do 14–30. Zgodnie z badaniami Acquarell [1] nie ulega jednak fotolizie. Krzyśko-Łupicka [16] utrzymuje, iż jest on degradowany prawie wyłącznie pod wpływem wytwarzanych przez drobnoustroje enzymów, gdy kowalen-

cyjne wiązanie C-P jest oporne na czynniki chemiczne, fotolityczne i termiczne. Przeprowadzone badania nad rozkładem glifosatu metodą Fentona przeczą temu stwierdzeniu. Odczynnik utleniający okazał się niezwykle skutecznym środkiem pozwalającym na rozkład glifosatu w 100% już przy dawce 0,6 g MgO_2/l. Najniższa zastosowana dawka tj. 0,2 g MgO_2/dm^3 pozwoliła na utlenienie ponad 99 mg wprowadzonego preparatu. Niepewność budziły wątpliwości, czy odczynnik Fentona rozłożył tylko glifosat, który zgodnie z wcześniejszymi badaniami należy do grupy środków łatwo rozkładanych, czy unieszkodliwieniu uległy również substancje nośnikowe Roundap, które potęgowały działanie substancji aktywnej. Z uwagi, iż producent zastrzegł pełen skład preparatu, rozkład cieczy badano metoda pośrednią analizując inne parametry jak fosfor ogólny, azot ogólny, ChZT-Cr oraz OWO. Wykonane eksperymenty pozwoliły zauważyć, iż azot ogólny nie był z roztworów usuwany, natomiast można było obserwować przemiany poszczególnych form związków azotowych. O ile w pierwszej próbie znajdowano jeszcze nieznaczne ilości azotu organicznego, to przy dawce 0,6 g MgO_2/dm^3 obecne były głównie tlenki azotu. Potwierdza to badania Vereecken [33], iż wiązanie N=C jest stosunkowo nietrwałe. Zgodne z Krzysko-Łupicką [16] wiązanie C-P powinno być trwalsze. Przeprowadzone eksperymenty potwierdziły jej przypuszczenia. W próbach, w których już nie wykazywano obecności substancji aktywnej glifosatu wciąż pojawiał się fosfor ogólny, przy niskim stężeniu tlenków fosforu. Dawka 1 g MgO_2/dm^3 doprowadziła do pełnego zerwania wiązania kowalencyjnego C-P i pojawieniu znacznych ilości fosforanów odpowiadających stężeniu fosforu ogólnego. Te obserwacje zbieżne były z obecnością wiązań organicznych wykrywanych dzięki ChZT-Cr oraz OWO. Formy organiczne nie były znajdowane w próbie przy utlenieniu jej odczynnikiem Fentona z 1 g MgO_2/dm^3.

Równie szybki rozkład zauważono przy utlenianiu innego chemicznego środka ochrony roślin, Dithane, którego substancją aktywną jest mancozeb. Jest on fungicydem z grupy ditiokarbaminianów wykorzystanym w 16 preparatach zarejestrowanych w Europie. Producenci zakwalifikowali go jako bardzo toksyczny dla organizmów wodnych, ale wcale nietoksyczny dla pszczół i ptaków. W literaturze rzadko można spotkać informacje dotyczące rozkładu większości środków grzybobójczych, w tym mancozebu. Producenci podają, iż połowiczny rozkład mancozebu waha się w zależnościom warunków zewnętrznych 7–15 dni.

Kidd [14] podaje, iż może on utrzymywać się na roślinach 45–72 dni. Mancozeb ulega w środowisku hydrolizie, fotolizie, absorpcji w glebie i rozkładowi przez organizmy glebowe [9]. Nie ulega migracji w glebie, ale w wodzie może być transportowany na znaczne odległości. Z wiatrem może się też przemieszczać w postaci *spray drift*. Poddanie mancozebu fotolizie w warunkach bezwodnych w badaniach Houeto [11] nie przyniosło rezultatów, natomiast wodna fotoliza pozwoliła na jego rozkład w ciągu 3 godzin. Kaars [13] twierdzi, iż najskuteczniejszą metodą eliminacji mancozebu ze środowiska są naturalne procesy życiowe organizmów. Pełna mineralizacja mancozebu była obserwowana jedynie w niesterylnej glebie, a o jego rozkładzie świadczył podwyższone stężenie CO_2. Według Lyman [17] rozkładowi sprzyjają warunki anaerobowe.

Przeprowadzone badania nie potwierdzają tego spostrzeżenia, gdyż realizowane były w środowisku wysokiego potencjału redox w granicach 2,5 V. wykorzystanymi procesami utylizacji były procesy utleniania. Mancozeb stosunkowo szybko zareagował na odczynnik fentona i uległ całkowitemu rozkładowi przy dawce 1 g MgO_2/dm^3. Niższe badane dawki również były bardzo skuteczne, ponieważ pozwoliły na jego usunięcie z układu w prawie 99% przy najniższej ilości substancji utleniającej. Wymagane Rozporządzeniem MŚ w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi [36] 0,1 mg pozostałości zostało osiągnięte przy dawce 0,4 g MgO_2/dm^3. Mancozeb w swojej budowie nie zwiera fosforu, zatem analizując rozpad wiązań wewnętrznych uwagę poświęcono wiązaniu kowalencyjnemu spolaryzowanemu C-N. Całkowite rozerwanie tego układu trwało dłużej niż usunięcie mancozebu. Azot organiczny obserwowany był w próbie jeszcze przy dawce 1 g MgO_2/dm^3, natomiast przy kolejnej dawce 1,5 g MgO_2/dm^3 pojawiły się tlenki. Obserwacje rozkładu połączeń organicznych świadczyły, jak w poprzednim przypadku, o zerwaniu kluczowego wiązania, co w przypadku mancozebu wynosiło 1,5 g MgO_2/dm^3.

Ostatnim z badanych pestycydów był Bravo 500SC, którego substancją aktywną był chlorotalonil. Jest on insektycydem z grupy chloroorganicznych, wykorzystanym w ponad 40 preparatach zarejestrowanych w Europie. Zdarza się, że preparat może być zanieczyszczony Heksachlorobenzenem (HCB), związkiem zaliczanym do trwałych zanieczyszczeń organicznych – POP (ang. *persistent organic pollutant*). Jego zawartość jest limitowana i wynosi zgodnie ze specyfikacją Organizacji

Narodów Zjednoczonych ds. Wyżywienia i Rolnictwa (FAO) maksymalnie 0,04 g/kg [37]. Drugim istotnym zanieczyszczeniem Bravo jest Dekachlorobifenyl (DCB). Jego zawartość też jest limitowana i wynosi zgodnie ze specyfikacją FAO maksymalnie 0,03 g/kg [38]. W śladowych ilościach mogą występować także dioksyny i substancje dioksynopodobne. W związku z powyższym chlorotalonil został zakwalifikowany do II/III klasy toksyczności. LD50 wynosi 500 mg/kg masy ciała i jest znacznie mniejsza niż dwóch poprzednich preparatów. Chlorotalonil jest umiarkowanie trwały. W uprawianych glebach przepuszczalnych okres półtrwania wynosi od 1 do 3 miesięcy. Wzrost wilgotności gleby lub temperatury zwiększa stopień degradacji chlorotalonilu. Nie ulega fotolizie na powierzchni gleby [20]. Charakteryzuje się on wysokim stopniem adsorpcji w glebie i niską mobilnością. W wodzie ulega hydrolizie. Rozkłada się w warunkach zasadowych, ale jest stabilny w mediach neutralnych i kwaśnych. [26] Głównym produktem rozkładu jest SDS-3701 (4-hydroksy-2,5,6-trichloroisophthalonitrile), który okazał się być 30 razy bardziej toksyczny niż substancja pierwotna i bardziej trwały w środowisku. Ngan i współpracownicy [20] badali rozkład w glebie chlorotalonilu. Stwierdzili, że związek rozkładał się szybko, bo już 4 dni po spryskaniu nim gleby. Eksperymenty prowadzone były w lasach tropikalnych i na efekt końcowy wpływały wysoka wilgotność i podwyższona temperatura. Reakcja Fentona również przebiega w podwyższonej temperaturze, w warunkach silnie utleniających oraz w roztworach wodnych, gdzie związek może hydrolizować bez ograniczeń. Sharom ze współpracownikami [28] dowiódł, iż chlorotalonil ulega sorpcji zarówno w glebie jak i na węglu aktywnym. Mak [18] udowodnił, iż chloroatlonil można usuwać z wody przy pomocy ozonu, UV oraz TiO_2. Zgodnie z przeprowadzonymi badaniami w ramach niniejszej pracy równie skuteczna okazała się modyfikowana metoda Fentona z wykorzystaniem MgO_2. Chlorotalonil jako przedstawiciel chlorowcopochodnych trudniej ulegał degradacji w porównaniu do mancozebu i glifosatu. Wymagał 3-krotnie większej dawki na utlenienie niż glifosat i 2-krotnie większej niż mancozeb. Usunięcie chlorotalonilu z roztworu do wartości dopuszczalnych zapewniło dodanie 2,0 g MgO_2/dm^3. W prowadzonych badaniach nie uzyskano pełnego rozkładu związku. Analizując mechanizm degradacji związku obserwowano zmiany form związków azotu w czasie utleniania oraz form organicznych. Badania fosforu nie były konieczne, gdyż nie występuje

w składzie związku. W cząsteczce związku nie występuje silne wiązanie C-N, atomy azotu na skutek utleniani uległy szybkiemu odłączeniu od cząsteczki, dlatego oznaczenia analityczne badanego roztworu pozwoliły zauważyć szybką przemianę azotu organicznego w tlenki azotu. Uwolnienie azotu zauważono już przy dawce 1 g MgO_2/dm^3. Niemniej łańcuch organiczny nie został rozerwany i w wodzie wciąż wykazywano obecność chemicznych form organicznych. Zależność ta była wprost proporcjonalna do degradacji substancji aktywnej.

W środowisku naturalnym na terenach objętych gospodarką rolną pestycydy i pozostałości nie występują pojedynczo. Uprawy są zaprawiane środkiem grzybobójczym, a następnie regularnie nim spryskiwane przeciwko parchowi oraz innym chorobom grzybowym. Jednocześnie na tych samych uprawach może się pojawiać przędziorek lub inne insekty ssące, które należy odpędzić środkiem owadobójczym. Preparaty chwastobójcze często są włączane w czasie okresu wegetacyjnego do usuwania zbędnej roślinności zakłócającej wzrost rośliny właściwej. Dlatego ostatnią serię badań prowadzono na mieszance trzech preparatów. Analityczne badanie stężeń poszczególnych preparatów metodą HPLC z detekcją fluoroscencyjną nie wykazało powstawania związków, które mogłyby być produktami reakcji mieszaniny glifosatu, mancozebu i chlorotalonilu. Do utlenienia mieszaniny wprowadzono dawki z założenia 3-krotnie wyższe niż wyjściowe dla pojedynczych preparatów. Okazało się, że odczynnik Fentona sporządzony na bazie MgO_2 wykazuje się równie skutecznym działaniem jak w przypadku pojedynczych środków. Na skutek wzajemnego mieszania fungicydu, herbicydu i insektycydu nie powstawały pochodne produkty organiczne, które były wykryte za pomocą HPLC z detekcją fluorescencyjną i derywatyzacją postkolumnową. Mechanizm rozkładu związków był taki sam jak dla pojedynczych preparatów. Najmniej trwały w środowisku glifosat został rozłożony jako pierwszy przy dawce 0,6 g MgO_2/dm^3, następnie degradacji uległ mancozeb przy dawce 1,6 g MgO_2/dm^3, a na końcu chlorotalonil, który nie został usunięty całkowicie z układu podobnie jak w przypadku badań na pojedynczym preparacie.

4. Podsumowanie

Metody alternatywnego utleniania, do których należy metoda Fentona i jej warianty są technologiami o niebagatelnym znaczeniu dla środowiska. Są metodami ukierunkowanymi na utlenianie trudno degradowanych związków organicznych. Usprawniają procesy fizyko-chemiczne jednocześnie zachodzące w roztworach poddanych utlenianiu. Niektórzy autorzy [2, 18] twierdzą że warianty metody Fentona wykorzystujące dodatkowe naświetlania czy alternatywne źródła H_2O_2 są bardziej efektywne od metody bazowej. Ponieważ efekt końcowy, tj. całkowite utlenienie substancji organicznej do związków prostych jest osiągnięty w każdym z wariantów, ostatecznie pod uwagę należy brać koszty całkowite przeprowadzenia utleniania. Przeprowadzone badania udowodniły, iż metodą Fentona z wykorzystanie MgO_2 jako źródła H_2O_2 można utleniać przeterminowane pestycydy (pozostałości w glebie, wodzie jak też resztki z pojemników). Związki fosforoorganiczne i karbaminiany są utleniane w 100%, natomiast związków chlorowcowych nie można utlenić całkowicie. Niemniej okazało się, że suma badanych związków dała w wodzie pozostałość dopuszczaną przez prawodawstwo [36], tj. 0,1 mg/L. Zatem efekt rozkładu został osiągnięty. Jednak przeprowadzenie metody Fentona w opisanym w pracy układzie generowało relatywnie wysokie koszty inwestycyjne z uwagi na znaczne zużycie MgO_2. Porównania wysokości nakładów inwestycyjnych dokonano na podstawie porównania cen substratów wykorzystanych w tradycyjnej metodzie Fentona oraz modyfikowanej z wykorzystaniem MgO_2. Ponieważ jest on kompozytem stosunkowo drogim (koszt 200 g kształtuje się w granicach 60 euro) w stosunku do tradycyjnie używanego do procesu H_2O_2 (30 L o stężeniu 35% kosztuje 15 euro), nie istnieje ekonomiczne uzasadnienie potrzeby używania środka droższego.

Literatura

1. **Acquavella J.F., Alexander B.H., Mandel J.S., et al.:** *Exposure misclassification in studies of agricultural pesticides: insights from biomonitoring*. Epidemiology 17(1), 69–74 (2006).
2. **Barbusiński K., Kościelniak H.:** *Rozkład zanieczyszczeń przemysłowych za pomocą reakcji Fentona.* Chem. Inż. Ekol., t. 4, nr 2, 153–162 (1997).
3. **Baylis A.D.:** *Why glyphosate is a global herbicide: strengths, weaknesses and prospects.* Pestic, Manage Scientes; 56 (2000).

4. **Beck A.E.:** *Glyphosate residues in surface water following.* Inland Waters Directorate, 34, 10–14 (1987).
5. **Bigda R.J.:** *Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment.* Chemical Engineering Progress 12, 62–66 (1995).
6. **Budulska M., Biń A.K.:** *Zastosowanie wybranych metod pogłębionego utleniania do unieszkodliwiania ścieków agrochemicznych*. Inżynieria i aparatura chemiczna, Nr 5s, 29–31 (2006).
7. **Cox C.:** *Glyphosate (Roundup)*. J. Pesticide Reform, 18, 3–16 (1998).
8. **Dąbrowski W., Puchlik M.:** *Udział frakcji ChZT w ściekach mleczarskich w oczyszczalni stosującej intensywne usuwanie związków węgla, azotu i fosforu.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 12, 735–746 (2010).
9. **Engst, R., Schnaak W.:** *Studies on the metabolism of the ethylenebisdiothiocarbamate fungicides maneb and zineb*. Z. Lebensm. Unters. Forsch., 143 (2) (1970).
10. **Heinrich S.:** *Biological purification of HCH contaminated waters by mixed cultures under aerobic and anaerobic conditions*. III HCH Forum, Bilbao, Hiszpania, 1994.
11. **Houeto, P., BindoulaG., Hoffman J.R.:** *Ethylene-bis-di-thio-carbamates and ethylenethiourea: possible human hazards.* Environ. Health Perspec., 103 (1995).
12. **Ignatowicz K., Puchlik M.:** *Złoża biologiczne jako alternatywa oczyszczania małych ilości ścieków*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1385–1404 (2011).
13. **Kaars S.A., Vonk J.W.:** *Decomposition of bisdithiocarbamates and metabolism by plants and microorganism.* Abstr. 033, 3rd, Internat. Congress pest. Chem., 1974.
14. **Kidd H., James D.R.:** *The Agrochemicals handbook.* Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK, 1991.
15. **Kouras A., Zouboulis A., Samara C., Kouimtzis T.:** *Removal of pesticides from surface waters by combined physicochemical processes. Part I: Dodine.* Chemosphere Vol: 30, Issue: 12, 2307–2315 (1995).
16. **Krzysko-Łupicka T., Grata K.:** *Ekologiczne skutki działania herbicydu fosforoorganicznego na diazotrofy glebowe w okresie jesiennym.* Proceedings of ECOpole, Vol. 1, No. 1/2 (2007).
17. **Lyman, W. R.:** *The metabolic fate of Dithane M-45(coordination product of zinc and manganous ethylene bisdithiocarbamate).* International Symposium on Pesticide Terminal Residues, Israel, London, Butterworth, 1971.
18. **Mak M.K.S., Hung S.T.:** *Toxicity reduction of water polluted with pesticides by advanced oxidation technologies*. Environmental Science and Technology 14 (1993).

19. **Newton M., Howard K.M., Kelpsas B.R.:** *Fate of glyphosate in an Oregon forest ecosystem.* J Agric Food Chem, 32 (1984).
20. **Ngan C.K.:** *Persistence of chlorothalonil, chlorpyrifos and profenofos in the agricultural soil of Cameron Highlands.* M.Sc. Thesis, School of Environmental and Natural Resource Sciences, Faculty of Science and Technology, Malaysia National University, Bangi, 2002.
21. *Odpady związane z rolnictwem (środki ochrony roślin oraz nawozy sztuczne).* pod red. Tomasza Donieckigo, Petrologiczny Serwis Internetowy 'Kamienie', Sosnowiec, 2005.
22. Patent nr B1 198693 Sposób oczyszczania stężonych ścieków przemysłowych zwłaszcza ścieków opornych na biodegradację
23. **Piekutin J.:** *Zanieczyszczenie wód produktami naftowymi*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13 (2011).
24. **Petruska J.A., Mulling D.E., Young R.W., Collins E.R.:** *A benchtop system for evaluation of pesticide disposal by composting*. Nuclear and Chemical Waste Management, vol. 5. 177–182 (1985).
25. Raport „Pestycydy" Przedsiębiorstwo Ekologiczne INTEREKO Sp. z o.o., Opole 2006
26. **Reylea R.:** *The impact of insecticides and herbicides on the biodiversity and productivity of aquatic communities*. Ecol Appl 15(2), 618–627 (2005).
27. Rocznik Statystyczny 2011, GUS
28. **Sharom M.S., Miles J.R.W., Harris C.R., McEwen F.L.:** *Persistence of 12 insecticides in water.* Water Res. 14 (1980).
29. **Skoczko I., Ignatowicz K.:** *Dependence of sorption of phenoxyacetic herbicides on their physico-chemical properties.* Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 11, nr 4, 339–344 (2002).
30. **Skoczko I., Wiater J.:** *Próby unieszkodliwienia kwasów fenoksyoctowych w środowisku wodno-ściekowym.* Przemysł Chemiczny, R.87, nr 5, 2–4 (2008).
31. **Skoczko I.:** *Składowiska przeterminowanych środków ochrony roślin na terenie województwa podlaskiego*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 4, (2002).
32. **Skoczko I.:** *Próby zastosowania węgla pylistego do unieszkodliwiania pestycydów w ściekach.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 11, (2009).
33. **Vereecken H.:** *Mobility and leaching of glyphosate: A review*. Pest Manag Sci 61 (2005)
34. **Dębowski M., Zieliński M., Krzemieniewski M.:** *Możliwość wykorzystania odczynnika Fentona w procesach usuwania uciążliwości zapachowych powstających w sieciach kanalizacyjnych i zbiornikach bezodpływowych*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2, 19–23 (2006).

35. Ustawa z dnia 18 grudnia 2003 r. o ochronie roślin (DzU z 2004 r., nr 11, poz. 94 oraz 96 z poźn. zm.)
36. Rozporządzenie MŚ w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U. z 2002 r. Nr 165, poz. 45)
37. Persistent Organic Pollutants: Information on POPs, their alternatives and alternative approaches (United Nations Environmental Programme (UNEP) 1995).
38. FAO specifications and evaluations for agricultural pesticides. Chlorotalonil. Report 2009.

Research on Pesticide Degradation with Fenton Method Using MgO_2

Abstract

The aim of the paper are experiments on old redundant chemical plant protection products degradation. The goal of research is efficiency analysis of chosen, out-dated pesticides by the Fenton-like method with MgO_2 as an alternative source of H_2O_2, an optimal dose of MgO_2 choice and possibility of method's using to numerous toxic preparation. The results of experiments on efficiency of the Fenton-like method to utilization of chlorotalonil (included in the pesticide Bravo 500 SC), gliphosat (as the active substance of the herbicideRoundap 360 SL), mancozeb (the main compound of the fungicide DithaneNeoTec) and finally the mix of pesticides are shown in graphs let us notice that in the each case the utilization's effect reaches the level of 96.0%, what might be the proof that the Fenton reagent is enough strong and very useful to pesticide degradation.On the other hand Fenton-like method in described in this article conditions may generate relatively high costs of capital expenditure. This conclusion let us continue experiments and look for other equally efficient but cheaper method.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1474–1488

Sposoby poprawy negatywnego skutku oddziaływania węgla na środowisko przyrodnicze poprzez stosowanie alternatywnych metod jego wykorzystania

Tadeusz Olkuski
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza

1. Wstęp

Tradycyjne metody użytkowania węgla sprowadzające się głównie do jego spalania w celu wytworzenia energii elektrycznej i ciepła budzą coraz większy sprzeciw ekologów oraz parlamentarzystów europejskich. Wprowadzane coraz ostrzejsze normy ochrony środowiska, wynikające z polityki energetycznej Unii Europejskiej, wyrażającej się we wdrażanym obecnie pakiecie energetyczno-klimatycznym, mogą doprowadzić do dekarbonizacji europejskiej gospodarki. Spowoduje to ogromne straty w postaci zmniejszenia się konkurencyjności produktów wytwarzanych w Unii oraz wzrostem bezrobocia na skutek likwidacji miejsc pracy w górnictwie oraz ucieczki kapitału zaangażowanego w energochłonne procesy takie jak elektroenergetyka, ciepłownictwo, hutnictwo itp. Wywoła to również efekt bezrobocia w tych branżach. Należy pamiętać, że w Polsce ponad sto tysięcy osób zatrudnionych jest w górnictwie węgla kamiennego, a trzeba jeszcze uwzględnić osoby zatrudnione w górnictwie węgla brunatnego, a także firmy okołogórnicze. Likwidacja górnictwa w Polsce mogłaby spowodować wzrost bezrobocia o około 500 tys. osób, czyli ponad jedną czwartą obecnego stanu. Należy mieć nadzieję, że do realizacji takiego scenariusza nie dojdzie. Trzeba jednak podjąć odpowiednie kroki, aby dostosować się do obowiązujących przepisów ochrony klimatu.

Niewątpliwie węgiel, tak jak i inne paliwa, posiada zarówno wady jak i zalety. Do wad należy zaliczyć, między innymi, emisję dużych ilości szkodliwych substancji do atmosfery podczas jego spalania, niską sprawność przemiany energii chemicznej w energię cieplną, bezpowrotne zniszczenie surowca mogącego służyć w przyszłości do innych celów, wysoki koszt eksploatacji podziemnej oraz uznawanie węgla przez ekologów jak również dużą część społeczeństwa, za tzw. brudną energię. Do zalet można natomiast zaliczyć duże zasoby, wystarczające przy obecnym poziomie wydobycia na około 200 lat, występowanie złóż węgla na wszystkich kontynentach, stabilność cen węgla w długiej perspektywie, możliwość importu węgla z różnych krajów, brak realnego zagrożenia w przypadku awarii [21, 22].

Najłatwiejszym sposobem poprawy negatywnego skutku oddziaływania sektora węglowego na środowisko przyrodnicze jest poprawa efektywności jego spalania.

2. Efektywność spalania

W 2011 roku, dokładnie 15 kwietnia, ogłoszona została w Dzienniku Ustaw Ustawa o Efektywności energetycznej [30]. Weszła ona w życie 11 sierpnia tegoż roku i była wdrożeniem dyrektywy 2006/32/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 5 kwietnia 2006 r. w sprawie efektywności końcowego wykorzystania energii i usług energetycznych [7]. W Ustawie zdefiniowano pojęcie efektywności energetycznej jako stosunek uzyskanej wielkości efektu użytkowego danego obiektu, urządzenia technicznego lub instalacji, w typowych warunkach ich użytkowania lub eksploatacji, do ilości zużycia energii przez ten obiekt, urządzenie techniczne lub instalację, niezbędnej do uzyskania tego efektu.

Aby poprawić efektywność gospodarki należy przede wszystkim zadbać o jak najlepsze, czyli efektywne, gospodarowanie paliwami i energią. Efektywność wymaga poniesienia na początku wydatków finansowych, niemniej jednak, w dłuższej perspektywie opłaca się, gdyż wielkość zaoszczędzonych środków finansowych rekompensuje z nadmiarem poniesione wydatki. W dalszej części Ustawy określono przedsięwzięcia służące poprawie efektywności energetycznej jako działania polegające na wprowadzaniu zmian lub usprawnień w obiektach, urządzeniach technicznych lub instalacjach, w wyniku których uzyskuje się

oszczędność energii. Chociaż ustawa w dużej mierze dotyczy efektywnego gospodarowania energią elektryczną i cieplną, wprowadza białe certyfikaty i wiele mówi o auditingu energetycznym, niemniej jednak, efektywność energetyczną można i należy stosować również w odniesieniu do procesów spalania paliw. Aby osiągnąć lesze efekty spalania trzeba odejść od tradycyjnych prostych metod do nowocześniejszych, lepiej wykorzystujących energię chemiczną w nich zawartą i nie wpływających negatywnie, lub przynajmniej w niewielkim stopniu, na środowisko naturalne.

3. Nowoczesne metody spalania

Do nowoczesnych technologii spalania węgla można zaliczyć [20]:

- blok energetyczny kocioł-turbina na parametry podkrytyczne 17,0 MPa/540°C,
- blok energetyczny na parametry nadkrytyczne 24,6 MPa/565°C,
- blok energetyczny kocioł-turbina na parametry ultranadkrytyczne 31,6 MPa/595°C,
- atmosferyczny kocioł fluidalny za złożem cyrkulacyjnym,
- blok gazowo-parowy PFBC (Preasurized Fluidized Bed Combustion), sprawność bloku 47%,
- blok gazowo-hybrydowy z reaktorem transportującym, sprawność bloku 49,7%.

Wszystkie te technologie wymagają jeszcze wielu prac naukowo-badawczych, ale należy mieć nadzieję, że prace te zakończą się sukcesem, co pozwoli na dalszy rozwój elektroenergetyki i zapewni następnym pokoleniom nieograniczony dostęp zarówno do energii elektrycznej jak i cieplnej. Należy jednak pamiętać, że rozwijanie i wdrażanie wysokosprawnych niskoemisyjnych technologii przetwarzania węgla jest związane z dążeniem do osiągnięcia lepszej sprawności energetycznej wykorzystania go jako surowca energetycznego i chemicznego, jak też z koniecznością ograniczenia negatywnego oddziaływania na środowisko przyrodnicze procesów produkcji energii elektrycznej i ciepła [3].

Rozwój czystych technologii węglowych ukierunkowany jest również na tworzenie układów poligeneracyjnych łączących wytwarzanie energii elektrycznej z produkcją, na przykład, silnikowych paliw płyn-

nych, metanolu, czy też wodoru w zależności od potrzeb i odpowiednich zasobów węgla [27].

Nowe możliwości wykorzystania węgla polegają też na tworzeniu mieszanek paliwowych w celu uzyskania wymaganych parametrów. Aby móc spalać węgiel w piecach indywidualnych i komunalnych produkuje się paliwa bezdymne. Jest to węgiel odgazowany w niskiej temperaturze więc nie posiada tak dużej ilości części lotnych jak zwykły węgiel, przez co spala się mniej intensywnie, a przy tym nie wydziela dymu. Jest to więc paliwo ekologiczne. Badania takie prowadzone były w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla pod koniec XX wieku [17, 28, 31]. Paliwo takie jest tańsze od gazu i z ekonomicznego punktu widzenia powinno być stosowane na szeroką skalę.

Pył węglowy można stosować nie tylko w paleniskach pyłowych dużych elektrowni, ale w cementowniach, hutach i ciepłowniach. Do tego celu można wykorzystywać koncentraty flotacyjne po dokładnym wysuszeniu. Pył taki jest tańszy od oleju opałowego. Odbiorca posiadający urządzenia do suszenia i mielenia węgla może przygotować pył u siebie, co dodatkowo zmniejsza koszty [12].

Jedną z metod wykorzystywania węgla jest tworzenie suspensji węglowych, czyli tzw. ciekłego węgla. Węgiel ten jest mieszaniną wody i oleju albo metanolu. Substancja taka to gęsta ciecz o lepkości 700–1 000 cP. Dużą zaletą takiego paliwa jest niska emisja tlenków azotu oraz łatwa produkcja. Aby uzyskać tego rodzaju suspensję, miesza się pył węglowy w ilości 48–75% z cieczą i dodaje około 3% dodatków stabilizujących. Suspensje węglowe można stosować nawet do silników spalinowych. W takim przypadku węgiel musi być głęboko odpirytowany (S = 0,2%) i odpopielany (A = 0,2%) [12].

Czysty węgiel o bardzo niskiej zawartości popiołu i siarki oraz o kaloryczności porównywalnej z kalorycznością olejów opałowych można uzyskać na drodze aglomeracji olejowej [4, 13] lub demineralizacji za pomocą silnych zasad [10]. Z takiego węgla uzyskuje się suspensje o najlepszych parametrach. Można stosować go do sporządzania brykietowanych paliw ekologicznych, jako węgiel aktywny oraz wymieniacz jonowy. Jest to oczywiście uboczny kierunek wykorzystania węgla ale stanowi pewną alternatywę dla tradycyjnego jego użytkowania.

4. Uwodornienie

Jedną z metod nowoczesnego wykorzystania węgla jest jego uwodornienie. Jest to przyszłościowy kierunek nie mający w tej chwili praktycznego znaczenia, lecz w przyszłości może okazać się bardzo dobrym sposobem wykorzystania, przynajmniej części, naszych znacznych zasobów tego surowca. Polska posiada 48,54 mld ton zasobów bilansowych węgla kamiennego [2] oraz 20,04 mld ton zasobów prognostycznych i 31,65 mld ton zasobów perspektywicznych [1]. Obecnie wodór na skalę przemysłową produkuje się głównie poprzez reforming gazu ziemnego. Można do tego celu wykorzystać również paliwa stałe. W procesie bezpośredniego uwodornienia następuje przekształcenie paliwa stałego, czyli węgla, na paliwa płynne (substytuty ropy naftowej), przy czym istnieją technologie, w których uwodornieniu poddawane są ciekłe produkty odgazowania węgla, czyli smoła i prasmoła [3, 16]. Wodór, jak już wspomniano, można produkować również z gazu ziemnego i ropy naftowej. Z oczywistych względów, w Polsce powinno się jednak promować wytwarzanie wodoru z węgla. Niestety, wszystkie technologie takiej produkcji jak reforming parą wodną, półspalanie, autotermiczny reforming, czy zgazowanie, w mniejszym lub większym stopniu wymagają stosowania wysokich temperatur. Jeśli ciepło potrzebne do przeprowadzenia tych reakcji będzie pochodziło ze spalania surowców kopalnych, to taka produkcja wodoru będzie nieodłącznie związana z produkcją dwutlenku węgla. Drugim źródłem emisji dwutlenku węgla jest reakcja jego powstawania związana z reakcjami generującymi wodór. W związku z tym, produkcja wodoru musi być skojarzona z sekwestracją CO_2, w przeciwnym razie stosowanie wodoru jako paliwa nie przyczyni się do obniżenia emisji dwutlenku węgla do atmosfery [18]. Zagadnienie paliwa wodorowego zostało obszernie opracowane przez Narodową Radę Badań (*National Research Councile* – NRC) w USA. Jedną z zasadniczych konkluzji zawartych w raporcie sporządzonym przez NRC jest stwierdzenie, że wprowadzenie nowych technologii produkcji wodoru bez emisji dwutlenku węgla oraz bezpiecznego użytkowania, magazynowania i dystrybucji wodoru jako paliwa wymaga kilku dziesiątków lat [19]. Można też znaleźć opinie, że efektywność energetyczna całego ciągu procesów, od produkcji wodoru poprzez dystrybucję i użytkowanie w ogniwach paliwowych, jest niższa niż dla ciągu technologicznego wytwarzania, dystrybucji i użytkowania energii elektrycznej u końcowego użytkownika [9].

Aby otrzymać wodór z gazu procesowego należy usunąć składniki zanieczyszczające, których ilość dochodzi nawet do 10%. Zanieczyszczeniami tymi są: para wodna, ditlenek węgla, resztkowy tlenek węgla oraz związki siarki i ewentualnie azot, jeśli zgazowanie prowadzone jest w reaktorze z transportem węgla w strumieniu azotu. Najlepszym sposobem oczyszczania wodoru pochodzącego z gazów wodoronośnych jest adsorpcja zmiennociśnieniowa (PSA). Jej podstawowymi zaletami są: wysoka czystość otrzymanego produktu, elastyczność względem zmian składu doprowadzanego gazu, niewielka strata ciśnienia oraz ekonomika procesu. Do oczyszczania wodoru można też stosować układy membranowe oraz separację kriogeniczną. Technologia PSA charakteryzuje się dużą sprawnością separacji, wynoszącą dla wodoru 90% i umożliwiającą pozyskania wodoru o czystości powyżej 99,9%, a także dużą zdolnością separacji CO i CO_2 [26].

5. Zgazowanie

Polska jako kraj posiadający znaczne zasoby węgla powinna rozpatrywać możliwości jego wykorzystania poprzez zgazowanie. Najlepiej przygotowaną do wykorzystania tego procesu jest branża energetyczna, a najkorzystniejszym rozwiązaniem byłby proces IGCC (*Integrated Gasification Combined Cycle* – Zintegrowany układ gazowo-parowy) [15].

Zgazowanie węgla jest technologią znaną od dziesiątków lat. Ze względu na stosunkowo niskie ceny gazu przez wiele lat nie opłacało się zgazowywać węgla. W ostatnim czasie powrócono jednak do tematu zgazowania ze względu na możliwość pozyskania paliwa z rodzimego surowca energetycznego jakim jest węgiel, podczas gdy większość gazu musimy sprowadzać zza granicy po bardzo wysokich cenach.

Jak już wspomniano, zgazowanie węgla jest procesem znanym od dawna. W latach 1972–2007 powstało w świecie 21 doświadczalnych i komercyjnych instalacji IGCC do zgazowania węgla, pozostałości przeróbki ropy naftowej, biomasy i odpadów. Bloki energetyczne oparte na tych instalacjach miały moc 15–550 MW, a w sumie ich moc wyniosła 4050 MW. Bloki te wykorzystywane są do produkcji energii elektrycznej w układach gazowo-parowych, do produkcji pary, produkcji wodoru i metanolu [11]. Około połowa gazu powstającego w procesach zgazowania pochodzi z węgla [5, 26].

Do procesu zgazowania nadaje się każdy rodzaj węgla zarówno kamiennego jak i brunatnego. Aby utrzymać odpowiednie parametry zgazowania powinno się stosować węgiel o stosunkowo niskiej zawartości popiołu (do 15%), a najlepiej około 10% oraz o wartości opałowej powyżej 22 MJ/kg. Zawartość siarki nie jest w tym przypadku istotna, gdyż nie wpływa ona na jakość zgazowania i usuwana jest podczas oczyszczania gazu procesowego. Ze względu na brak zasobów o takich parametrach wstępnie do zgazowania wytypowano węgle z kopalń Janina, Bogdanka, Piast i Ziemowit [3]. Trudno spodziewać się, aby w warunkach polskich, doszło do wdrożenia na skalę przemysłową technologii podziemnego zgazowania węgla. Podziemne zgazowanie wymaga zwięzłości i szczelności górotworu, co w warunkach Górnego Śląska jest niemożliwe do spełnienia, ze względu na ponad stuletnią eksploatację zasobów w tym regionie i wynikający z tego faktu znaczny stopień naruszenia górotworu i poprzecinanie go licznymi wyrobiskami. Dodatkowo warstwy nadkładowe muszą być słabo przepuszczalne, pozbawione szczelin, warstw wodonośnych i zbiorników wodnych. Należy też pamiętać, że Śląsk jest regionem gęsto zaludnionym i ewentualne niekontrolowane wydostanie się produktów zgazowania na powierzchnię może doprowadzić do tragedii. Podziemne zgazowanie węgla można będzie ewentualnie zastosować do wykorzystania zasobów w kopalniach, w których zakończono eksploatację lub w tych pokładach, gdzie inna metoda eksploatacji jest niemożliwa.

Bardzo obiecująco zapowiada się natomiast zgazowanie węgla na powierzchni. Procesy takie stosowane są już na skalę przemysłową w kilku krajach. Obecnie w ramach Konsorcjum Naukowo-Przemysłowego „Zgazowanie węgla" realizowany jest projekt „Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii". W skład Konsorcjum weszły: Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie (Lider Projektu), Główny Instytut Górnictwa w Katowicach, Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrzu i Politechnika Śląska w Gliwicach, jako partnerzy naukowi. Ze strony przemysłu w Konsorcjum uczestniczą: Katowicki Holding Węglowy S.A., KGHM Polska Miedź S.A., Tauron Polska Energia S.A., Południowy Koncern Energetyczny S.A., Południowy Koncern Węglowy S.A., ZAK S.A. Celem projektu jest opracowanie dwóch instalacji pilotażowych, jedna do zgazowania węgla na powierzchni, a druga pod ziemią. Dopiero po zakończeniu prac będzie można ocenić ich efekty i ewentualne praktyczne zastosowanie.

Można w tej kwestii wykorzystać doświadczenia innych krajów. W Queensland w Australii podziemne zgazowanie węgla prowadzone jest od 1999 roku. W Chinach w miejscowości Majiata uruchomiono w 2008 roku pierwszy zakład na świecie produkujący syntetyczną ropę przez bezpośrednie upłynnianie węgla. Na jedną tonę tak powstałej ropy zużywa się 3,5 tony węgla [29]. Podobne zakłady planowane są również w USA. Polska posiadająca duże zasoby węgla, a niewielkie zasoby ropy naftowej, mogłaby również w tym kierunku rozwijać jego wykorzystywanie.

6. Koszty wytwarzania energii elektrycznej

W tabeli 1 przedstawiono koszty wytwarzania energii elektrycznej z różnych źródeł oraz w różnych układach technologicznych. Dla technologii wykorzystujących takie źródła energii jak gaz ziemny, olej opałowy, węgiel, energię atomową, biomasę, wiatr, wodę i słońce, dokonano prognozy kosztów wytwarzania energii elektrycznej w latach 2020 i 2030. Prognozę przedstawiono w Euro/MWh. Prognozy można porównać ze stanem faktycznym w 2007 roku. W ostatniej kolumnie tabeli przedstawiono sprawność poszczególnych technologii, jako jeden z podstawowych parametrów świadczących o efektywności przedsięwzięcia.

Przedstawione dane pokazują wyraźnie przewagę kosztową węgla nad innymi surowcami energetycznymi. W 2007 roku energia elektryczna wytwarzana poprzez spalanie węgla w kotłach pyłowych była najtańsza, wynosiła 40–50 Euro/MWh. Nieznacznie droższa energia elektryczna pochodziła z węgla spalanego w kotłach fluidalnych. Koszt takiej energii oscylował między 45, a 55 Euro/MWh. Identyczny koszt dotyczył technologii IGCC, czyli zintegrowanego układu gazowo-parowego. Nieco wyższy był koszt energii pochodzącej z gazu ziemnego. W układzie kombinowanym TG/TP wynosił on 50–60 Euro/MWh, a w cyklu otwartym TG – 65–75 Euro/MWh. W przypadku energii atomowej dolny graniczny koszt był podobny do kosztu energii wytwarzanej z węgla i z gazu, lecz górna granica wynosiła 80 Euro/MWh, co znacznie przewyższało koszt energii z wyżej wymienionych surowców.

Tabela 1. Koszty wytwarzania energii elektrycznej z różnych źródeł oraz w różnych układach technologicznych [6]
Table 1. Electric energy production costs – sources and technological systems [6]

Źródło energii	Technologia		Koszty produkcji energii elektrycznej			
			Stan na 2007 [$Euro_{2005}$/MWh]	Prognozy na 2020 [$Euro_{2005}$/MWh]	Prognozy na 2030 [$Euro_{2005}$/MWh]	Sprawność 2007 [%]
Gaz ziemny	TG – cykl otwarty	–	65–75	90–95	90–100	38
	Układ kombinowany TG/TP	–	50–60	65–75	70–80	58
		CCS	bd	85–95	80–90	49
Olej opałowy	silnik dieslowski	–	100–125	140–165	140–160	45
	Układ TG/TP	–	90–105	125–135	125–135	53
Węgiel	spalanie pyłowe	–	40–50	65–80	65–80	47
		CCS	bd	80–105	75–100	35
	spalanie fluidalne	–	45–55	75–85	75–85	40
	IGCC	–	45–55	70–80	70–80	45
		CCS	bd	75–90	65–85	35
Energia atomowa	reaktory rozszczepiające	–	50–80	45–80	45–80	35
Biomasa	drewno	–	80–195	85–200	85–205	24–29
	biogaz	–	55–215	50–200	50–190	31–34
Wiatr	duże farmy	–	75–110	55–90	50–85	–
	małe farmy	–	85–140	65–115	50–95	–
Elektrownie wodne	duże	–	35–145	30–140	30–130	–
	małe	–	60–185	55–160	50–145	–
Elektrownie słoneczne	fotowoltaiczne	–	520–880	270–460	170–300	–
	Koncentrujące – parowe	–	170–250	110–160	100–140	–

CCS – Carbon Capture and Storage – Metoda polegająca na wychwycie, transporcie i składowaniu dwutlenku węgla; IGCC – Integrated Gasification Combined Cycle – Zintegrowany układ gazowo-parowy; TG – Turbina Gazowa; TP – Turbina Parowa.

Pozostałe źródła energii dawały zdecydowanie wyższe koszty energii elektrycznej. Na przykład olej opałowy, stosowany powszechnie w energetyce krajów Europy zachodniej do połowy lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku, czyli do początków kryzysu naftowego, a obecnie mało istotny w strukturze wytwarzania energii elektrycznej, dawał energię elektryczną dwa razy droższą od energii pochodzącej z węgla, a nawet z gazu. Odnawialne źródła energii były i nadal są zdecydowanie droższymi źródłami pozyskania energii elektrycznej. Zdarzają się wprawdzie elektrownie wodne, w których koszt wytworzenia 1 MWh wynosi 35 Euro, ale w tej samej grupie dużych elektrowni wodnych można znaleźć i takie, w których 1 MWh kosztuje 145 Euro. W małych elektrowniach wodnych koszty są zdecydowanie wyższe. Z innych źródeł odnawialnych akceptowalnym kosztem może być jeszcze koszt 55 Euro/MWh energii pozyskiwanej z biogazu. Niestety górna granica kosztowa wytwarzania energii elektrycznej z tego surowca wynosi aż 215 Euro/MWh, co zupełnie dyskwalifikuje wytwarzanie energii elektrycznej po takim koszcie. Farmy wiatrowe również wytwarzają energię elektryczną znacznie drożej, a elektrownie słoneczne to na razie energetyka przyszłości.

Reasumując zagadnienia dotyczące kosztów wytwarzania energii elektrycznej należy stwierdzić, że w chwili obecnej nadal najkorzystniejszą metodą wytwarzania tejże energii jest spalanie węgla kamiennego oraz węgla brunatnego. W trosce o stan środowiska naturalnego należy jednak stosować nowoczesne technologie węglowe mające wysoką sprawność i nie wpływające tak niekorzystnie na środowisko jak tradycyjne elektrownie.

W węglu znajdują się niestety pierwiastki śladowe, które podczas spalania przenikają do atmosfery lub przechodzą do produktów odpadowych [23]. Pierwiastki te mają niekiedy właściwości radioaktywne. Do pierwiastków radioaktywnych występujących w węglu zalicza się: uran (U), tor (Th) i ich liczne produkty rozkładu wliczając w to rad (Ra) i radon (Rn). Oprócz tego w węglu występują inne pierwiastki, bardziej niebezpieczne, do których zalicza się arsen, selen lub rtęć. Prowadząc eksploatację węgla, a następnie jego spalanie, należy brać pod uwagę te fakty. Dodatkowo działalność górnicza powoduje straty środowiskowe takie jak: straty związane ze składowaniem odpadów, straty w budynkach, straty związane z utratą zdrowia, straty związane ze zrzutem wód słonych, straty w drogach i budowlach drogowych, straty w lasach, straty w gospodarce wodnej, straty w gruntach i plonach, straty w infrastrukturze technicznej,

straty spowodowane emisją ścieków, jak też koszty dodatkowe (związane z odszkodowawczym postępowaniem administracyjnym) [24].

Można oczywiście próbować wprowadzić w Polsce energetykę jądrową, tak jak to uczyniono przed laty we Francji i do dnia dzisiejszego nie było większych awarii. O bezpieczeństwie technologii energetycznych przekonuje wielu naukowców. Na przykład Prof. Bohdal podczas Forum Dyskusyjnego nt. „Bezpieczeństwo energetyczne kraju – niekonwencjonalne źródła energii" stwierdził, że elektrownie jądrowe są najbardziej bezpiecznymi i najbardziej przychylnymi dla ochrony środowiska zakładami energetycznymi [8]. Należy pamiętać, że słowa te zostały wypowiedziane jeszcze przed katastrofą w Fukushimie. Obecnie wiele państw europejskich, takich jak na przykład Niemcy, odchodzą od energetyki jądrowej. W naszym kraju także wzrosła grupa przeciwników wykorzystywania atomu do celów energetycznych. Gaz ziemny i ropa naftowa również są surowcami nie zapewniającymi bezpieczeństwa energetycznego, gdyż w większości sprowadzane są zza granicy, a konkretnie z kierunku wschodniego, nie gwarantującego ciągłości dostaw, o czym przekonała się Ukraina w styczniu 2009 roku.

7. Podsumowanie

Analizując możliwości zastosowania alternatywnych metod wykorzystywania węgla do celów energetycznych należy stwierdzić, że jest ich wiele i niektóre z nich wydają się być bardzo perspektywiczne. Można na przykład wprowadzać nowoczesne techniki spalania, wdrażać bloki energetyczne kocioł-turbina na parametry podkrytyczne, bloki energetyczne na parametry nadkrytyczne, bloki energetyczne kocioł-turbina na parametry ultra nadkrytyczne, atmosferyczne kotły fluidalne ze złożem cyrkulacyjnym, bloki gazowo-parowe oraz bloki gazowo-hybrydowe. Obecnie w Polsce trwają intensywne prace nad zgazowaniem węgla. Jest to kolejna metoda jego wykorzystania bardzo perspektywiczna, zwłaszcza w odniesieniu do zgazowania naziemnego. Gaz syntezowy można otrzymywać w procesie zgazowania częściowego (powietrznego) lub całkowitego, czyli tlenowego. Obecnie prowadzone prace ukierunkowane są na tlenowe zgazowanie ciśnieniowe, lecz druga metoda też jest możliwa, chociaż wymaga wprowadzenia do generatora dużej ilości powietrza aby zachować wysoki stosunek tlenu do pierwiastka węgla zawartego w paliwie. Powołane w 2010 roku Konsorcjum „Zgazowanie

węgla" składające się z wielu jednostek naukowo-badawczych oraz partnerów przemysłowych z branży górniczej daje nadzieję na rozwiązanie trudnych problemów praktycznego wdrażania tych technologii.

Wszystkie alternatywne metody energetycznego wykorzystywania węgla mają na celu ochronę środowiska naturalnego, poprzez mniejszą, a nawet zerową, lub prawie zerową, emisję szkodliwych gazów oraz pyłów. Oczywiście przedsięwzięć ekologicznych nie można rozpatrywać w oderwaniu od aspektów ekonomicznych. Nawet najlepszy projekt, jeśli okaże się zbyt drogi, nie zostanie wdrożony. Nie można przerzucać kosztów ochrony klimatu na społeczeństwo podnosząc rachunki za prąd. Wszelkie nowe metody muszą być wdrażane stopniowo przy akceptacji mieszkańców danego kraju.

Praca finansowana z badań statutowych AGH nr 11.11.210.217

Literatura

1. *Bilans Perspektywicznych Zasobów Kopalin Polski wg stanu na 31.12.2009 r.* Państwowy Instytut Geologiczny. Warszawa, 2010.
2. *Bilans Zasobów Kopalin i Wód Podziemnych w Polsce według stanu na 31 grudnia 2011 r*. Państwowy Instytut Geologiczny. Warszawa, 2012.
3. **Blaschke W., Lorenz U., Ozga-Blaschke U.:** *Krajowa baza surowcowa dla przemysłu energochemicznego przetwórstwa węgla*. Karbo nr 4, s. 190–196 (2009).
4. **Blaschke Z.:** *Aglomeracja olejowa i flokulacja selektywna mułów węglowych*. XII Międzynarodowy Kongres Przeróbki Węgla nt. „Nowe technologie i nowe urządzenia do przeróbki węgla". Sympozja i Konferencje. Wyd. Centrum PPGSMiE PAN. Kraków, t. 3, nr 11, s. 139–153 (1994).
5. **Chmielniak T.**, **Ściążko M.:** *Technologie zgazowania węgla*. Karbo nr 2. 93–97 (2007).
6. *Communication from the Commission to the European Parliament, The Council, The European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, Second Strategic Energy Review – An EU Energy Security and Solidarity Action Plan, Energy Sources, Production Costs and Performance of Technologies for Power Generation, Heating and Transport* {COM(2008) 744} [W:] Technologia wychwytywania i geologicznego składowania dwutlenku węgla (CCS) sposobem na złagodzenie zmian klimatu. Raport przygotowany na zlecenie Polskiej Konfederacji Pracodawców Prywatnych Lewiatan. Warszawa, listopad, 2010.

7. Dyrektywa 2006/32/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 5 kwietnia 2006 r. w sprawie efektywności końcowego wykorzystania energii i usług energetycznych oraz uchylająca dyrektywę Rady 93/76/EWG. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej. L 114/64.
8. **Gawłowski S., Listowska-Gawłowska R., Piecuch T.:** *Uwarunkowania i prognoza bezpieczeństwa energetycznego Polski na lata 2010–2110*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 12, 127–176 (2010).
9. **Hammerschlag R., Mazza P.:** *Questioning Hydrogen.* Energy Policy, t. 33. 2039 (2005).
10. **Hycnar J., Mokrzycki E.:** *Technologie czystego węgla – odsiarczanie i demineralizacja za pomocą silnych zasad*. Studia, Rozprawy, Monografie. Nr 40. Wyd. Centrum PPGSMiE PAN Kraków, 1994.
11. **Hycnar J.:** *Aspekty ekologiczne procesu zgazowania paliw*. Polityka energetyczna. Tom 10, z.2 specjalny, 177–187 (2007).
12. **Hycnar J.:** *Górnictwo węgla kamiennego – wyzwania rynku w nowym stuleciu*. Przegląd Górniczy, nr 1, 1–12 (2001).
13. **Ignasiak L., Szymocha K., Pawlak W., Kramer J.:** *Postęp w technologii selektywnej aglomeracji*. XII Międzynarodowy Kongres Przeróbki Węgla nt. „Nowe technologie i nowe urządzenia do przeróbki węgla". Sympozja i Konferencje. Wyd. Centrum PPGSMiE PAN. Kraków, t. 3, nr 11, 195–203 (1994).
14. I*nformacja Statystyczna o Energii Elektrycznej*. Agencja Rynku Energii. Nr 12. Warszawa, grudzień, 2012.
15. **Jasiński A.:** *Zgazowanie jako czysta technologia wykorzystania surowców zawierających węgiel*. Karbo, nr 2, 67–74 (2010).
16. **Karcz A., Ściążko M.:** *Energochemiczne przetwórstwo węgla do paliw ciekłych*. Wiadomości górnicze, nr 2, 2007.
17. **Kubica K.:** *Paliwo bezdymne, własności i metody testowania*. IChPW. Zabrze, 1994.
18. **Marzec A.:** *Energetyka wodorowa – co to oznacza dla roli węgla?* Karbo, nr 2, s. 109–111 (2007).
19. **Marzec A.:** *Wodór jako powszechne paliwo – więcej cieni niż blasków*. Karbo, nr 1, 9 (2004).
20. *Model ekologicznego i ekonomicznego prognozowania wydobycia i użytkowania czystego węgla*. Tom 1: Bazy i prognozy gospodarki surowcami energetycznymi oraz strategie i kierunki rozwoju sektora paliwowo-energetycznego. Tom 2: Efektywność technologii czystego spalania węgla. Praca zbiorowa pod red. J. Sablika. Główny Instytut Górnictwa. Katowice, 2004.
21. **Olkuski T.:** *Analiza produkcji węgla kamiennego i jego wykorzystanie w wytwarzaniu energii elektrycznej w Polsce.* Studia Rozprawy Monografie Nr 174. Wyd. Instytut GSMiE PAN. Kraków, 2012.

22. **Olkuski T.:** *Węgiel czy atom – trudny wybór*. Polskie Elektrownie 2010, 22–28 (2010).
23. **Olkuski. T., Stala-Szlugaj K.:** *Pierwiastki promieniotwórcze w węglu oraz produktach odpadowych powstających podczas jego spalania*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 11 (2009).
24. **Piontek B.:** *Koszty środowiskowe w rachunku kosztów funkcjonowania kopalni węgla kamiennego*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 1 (1999).
25. *Sprawozdanie z Działalności Prezesa Urzędu Regulacji Energetyki w 2011 roku*. Urząd Regulacji Energetyki. Warszawa, 2012.
26. **Ściążko M., Dreszer K.:** *Ocena możliwości wdrożenia nowych technologii przetwórstwa węgla w Polsce*. Karbo, nr 4, s. 206–216 (2009).
27. **Ściążko M., Dreszer K.:** *Uwarunkowania techniczne i ekonomiczne nowych technologii wykorzystania węgla*. Szkoła Eksploatacji Podziemnej. Sympozja i Konferencje. Nr 74. Wyd. Instytut GSMiE PAN. Kraków, 2009.
28. **Ściążko M.:** *Chemiczne przetwórstwo węgla*. IChPW. Zabrze, 1994.
29. **Taubman J.:** *Węgiel i alternatywne źródła energii. Prognozy na przyszłość.* Wyd. Naukowe PWN. Warszawa, 2011.
30. Ustawa z dnia 15 kwietnia 2011 r. o Efektywności energetycznej (Dz.U. Nr 94, poz. 551, 951).
31. **Zieliński H., Ściążko M., Tramer A.:** *Węglowe paliwa ekologiczne.* XII Międzynarodowy Kongres Przeróbki Węgla nt. „Nowe technologie i nowe urządzenia do przeróbki węgla". Sympozja i Konferencje. Wyd. Centrum PPGSMiE PAN. Kraków, t. 5, nr 11, 195–201 (1994).

Alternate Methods Used for Reduction of Negative Influence of Hard Coal onto Natural Environment

Abstract

Chosen methods of the hard coal use due to more and more restrictive standards of the natural environment protection have been presented in this study. Traditional combustion of hard coal used for electric and heat energy production meets strong protest of ecologists and considerable part of the local inhabitants, what forces changes of the electric and heat energy production structure in Poland. According to the author's opinion, fast elimination of the raw material being a base of Polish power industry, or use of substitute raw materials for example renewable energy sources, is actually not realistic. In the year 2011, 59,0% of electric energy was based on the hard coal combustion and 33,5% was based on brown coal combustion. Thus in total, over 90% of electric

energy is related with coal combustion. Also in heat engineering branch, in the year 2011, hard coal was a dominant fuel used for heat production (76,3%), and in plants belonging to PKD 35.3 group consumption of hard coal was even greater (92%). Renewable energy sources should be used locally, if it is only possible end economically profitable. Thus coal must be a basis of domestic power system, but its use should be modified, for ex ample vie introduction of new combustion techniques, implementation of boiler-turbine power units with sub-critical parameters, power units with over-critical parameters, fluidal boilers with recirculation system, gas-steam and gas-hybrid, as well as coal gasification or hydrogenation.

Analysis of the use of alternative coal applications in power industry proved that they are numerous and some of them are very perspective. Intensive works related with coal gasification are actually conducted in Poland. It is very perspective method, particularly in case of earth gas. Synthesis gas can be obtained as a product of partial (air) gasification or total gasification (oxygen). Works aimed at oxygen pressure gasification are actually conducted in Poland. However, second method is also possible but it requires introduction of great amount of the air into generator in order to keep high oxygen-carbon ratio in the fuel. A consortium named as „Zgazowanie węgla" created in the year 2010 and consisting of a number of research units and their partners from mining industry allows solution of difficult problems and practical implementation of new technologies. Underground coal gasification requires presence of compact leak-proof rock body, what is not realistic in conditions of the Upper Silesian Coal Basin because of over one hundred old exploitation excavations within this region and resulting destruction of the rock body as well as cutting the rock body with numerous excavations. From the other side, ground gasification is quite sufficient and should not be troublemaking.

All alternative methods of the coal use in power industry are aimed at natural environment protection via reduced or even zero emission of harmful gases and dusts. However, environmental protection aspects should be considered together with economical aspects. Even the best project, if too expensive, will never be implemented. Cost of the climate protection must not be transferred to local community by raising the electric energy bills. Every new method should be implemented gradually with acceptance of local citizens.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1489–1510

Porównanie numerycznych modeli terenu SRTM i ASTER GDEM oraz ocena możliwości ich wykorzystania w modelowaniu hydrologicznym w obszarach o małych deniwelacjach

Czesław Przybyła, Krzysztof Pyszny
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań

1. Wstęp

Obecnie posiadamy dostęp do wielu źródeł danych, które odwzorowują rzeźbę powierzchni i kształt pokrycia powierzchni ziemi. W ostatnich dziesięciu latach do powszechnie wykorzystywanych zobrazowań powierzchni ziemi dołączyły numeryczne modele terenu (NMT), które tworzone są na podstawie danych uzyskanych z pomiarów terenowych, wektoryzacji istniejących materiałów kartograficznych, z nalotów lotniczych oraz danych uzyskanych z systemów radarowych umieszczonych na orbicie okołoziemskiej wykorzystujących interferometrię radarową. Do 11 lutego 2000 roku, czyli do startu z przylądka Canaveral promu kosmicznego Endeavour, do pozyskania danych głównie stosowano zasadę tzw. interferometru z sąsiednich orbit (ang. cross-track interferometry), która oparta była na pozyskiwaniu obrazów z kolejnych przejść satelity po tej samej orbicie, metoda ta w praktyce napotykała na wiele trudności [11]. Przełomem była 11 dniowa radarowa misja topograficzna Shuttle Radar Topography Mission (SRTM) promu kosmicznego Endeavour podczas, której wykorzystano metodę interferometru z jednej orbity (ang. single-pass interferometr). Zastosowano technikę InSAR (ang. Interferometric Synthetic Aperture Radar), której istotą jest odbiór odbitego od powierzchni Ziemi sygnału radarowego przez dwie niezależne anteny odbiorcze i porównanie ich odebranego sygnału [17].

Rozwiązanie to zasadniczo różni się tym, że dane uzyskiwane są w tym samym czasie, ze znanej i stałej bazy, co znacząco eliminuje czynniki zakłócające interferencję. Po odpowiednim przetworzeniu wyników dane z misji SRTM nazwane zostały SRTM wersja 2 modelu i dostępne są w postaci regularnej siatki grid w dokładności jednej sekundy (30x30 m) SRTM1 dla obszaru Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej oraz w dokładności trzech sekund (90x90 m) SRTM3 dla obszaru 80% powierzchni Ziemi znajdującego się pomiędzy 60° szerokości geograficznej północnej a 56° szerokości geograficznej południowej. Projekt SRTM jest wspólnym przedsięwzięciem amerykańskiej NASA (National Aeronautics and Space Administration) i NGA (National Geospatial-Intelligence Agency) oraz włoskiej ASI (Agenzia Spaziale Italiana) i niemieckiej DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt). Dane SRTM zostały bezpłatnie udostępnione, dla obszaru Polski w rozdzielczości trzech sekund. Od 29 czerwca 2009 roku zostały udostępnione dane modelu Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer (ASTER) Global Digital Elevation Model. Model powstaje na podstawie danych zbieranych przez skaner Aster umieszczony na satelicie Terra, która krąży po orbicie Ziemi od 1999 roku i rejestruje obraz powierzchni Ziemi w 14 kanałach spektralnych o różnej rozdzielczości przestrzennej: 3 kanały zakresu VNIR (bliskiej podczerwieni) – 15 m, 6 kanałów zakresu SWIR (podczerwień krótkofalowa) – 30 m oraz 5 kanałów TIR (podczerwień termalna) – 90 m [22]. System rejestracji bliskiej podczerwieni VNIR wyposażony został w optyczny układ umożliwiający wsteczne rejestrowanie powierzchni ziemi pod kątem 27,7° co umożliwia wykonanie zobrazowań stereoskopowych na podstawie pojedynczego przelotu, które są podstawą generowania NMT [1]. NMT ASTER powstał na podstawie danych zebranych w latach 1999–2008. Obróbka scen przebiegała całkowicie automatycznie, co uważane jest za źródło błędów w NMT. Model ASTER pokrywa powierzchnię lądów pomiędzy 83° szerokości geograficznej północnej a 83° szerokości geograficznej południowej, oczko siatki ma wymiary 1x1 sekundy (30x30 m). Model ASTER powstał w ramach współpracy NASA z japońskim Ministerstwem Ekonomii, Handlu i Przemysłu METI (The Ministry of Economy, Trade and Industry of Japan). Dane ASTER udostępniane są bezpłatnie dla całego obszaru, w tym dla Polski, w rozdzielczości jednej sekundy. Należy pamiętać, że analizowane w referacie modele są numerycznymi modelami pokrycia terenu, a nie modelami rzeźby terenu.

Modele SRTM i ASTER są modelami typu grid, w których dane mają strukturę regularnej matrycy, każda komórka (w przedmiotowym przypadku piksel) ma określone współrzędne x i y oraz dokładnie określoną uśrednioną dla rozdzielczości danego piksela wartość wysokości, czyli współrzędną z. Z przeprowadzonych badań [2, 7, 13, 19] wynika, że NMT mogą być stosowane podczas modelowania procesów zachodzących w środowisku przyrodniczym.

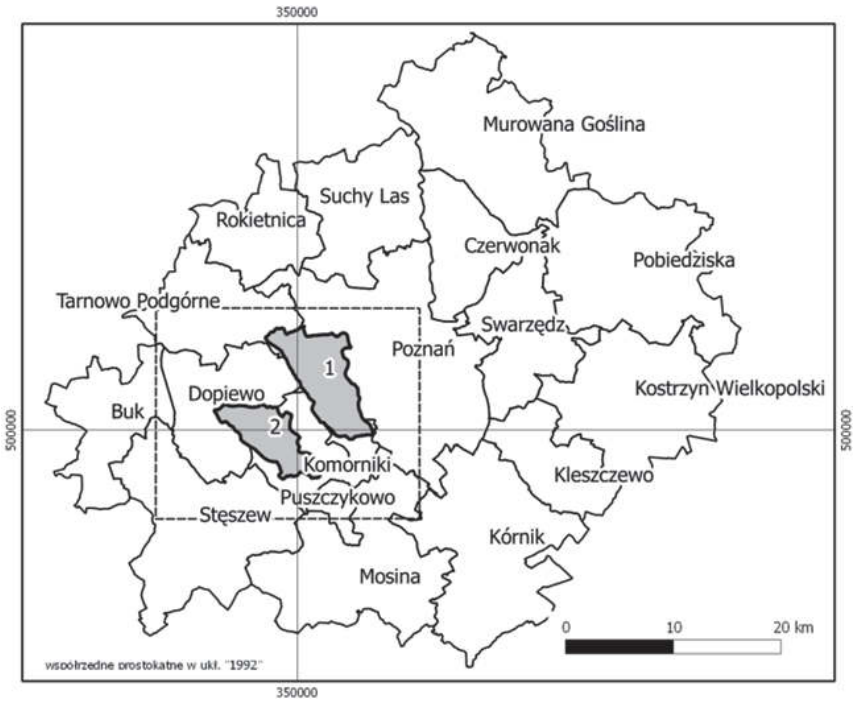
2. Cel i zakres pracy

Celem naukowym niniejszej publikacji jest analiza porównawcza bezpłatnych i ogólnodostępnych numerycznych modeli terenu, a także ich dokładność i możliwość zastosowania do modelowania procesów zachodzących w środowisku przyrodniczym. Celem aplikacyjnym jest wykazanie, że ogólnodostępne modele mogą być wykorzystywane do analiz hydrologicznych w obszarach o małych deniwelacjach.

W pracy podjęto również próbę oceny wpływu zagospodarowania terenu na dokładność analizowanych modeli.

Obszar badań obejmował dwie zlewnie położone w granicach powiatu poznańskiego (rys.1). Pierwsza z nich – zlewnia Potoku Junikowskiego o powierzchni 48,82 km^2 (nr zlewni 18578 zgodnie z systemem kodowania MPHP), która położona jest w większej części na terenie miasta Poznania oraz częściowo na terenie gmin Tarnowo Podgórne, Dopiewo, Komorniki i Luboń, jest lewobrzeżnym dopływem rzeki Warty. Zlewnia Potoku Junikowskiego podobnie jak sąsiadująca z nią zlewnia Skórzynki podlega silnej antropopresji [15]. Druga zlewnia – Dopływ z Dopiewca (nr zlewni 185726) o powierzchni 31,58 km^2 jest prawobrzeżnym dopływem Wirynki, która jest lewobrzeżnym dopływem rzeki Warty. Zgodnie z podziałem na regiony fizycznogeograficzne Kondrackiego [9] analizowany obszar znajduje się w mikroregionie Równina Poznańska (315.516), w mezoregionie Pojezierze Poznańskie (315.51), wchodzącym w skład podprowincji Pojezierza Południowobałtyckie (315) i jednocześnie makroregionu Pojezierze Wielkopolskie (315.5). Zgodnie z podziałem geomorfologicznym Niziny Wielkopolskiej Krygowskiego [10] analizowany obszar znajduje się na terenie Wysoczyzny Poznańskiej (VIII) – subregion Równina Poznańska (VIII$_6$). Geomorfologicznie obszar badań został opisany jako równina dennomorenowa kierunku spływu wód zgodnym z kierunkiem subglacjalnego spływu wód w czasie zlodowacenia bałtyckiego stadiału leszczyńskiego, czyli

z północnego zachodu na południowy wschód. Zlewnie będące przedmiotem analiz charakteryzują się stosunkowo małymi deniwelacjami. Najwyższe wzniesienia występują na dziale wodnym Dopływu z Dopiewca i osiągają 115 m n. p. m., a najniższym punktem badanego obszaru jest ujście Potoku Junikowskiego do Warty 54 m n.p.m.



Rys. 1. Mapa obszaru badań 1 – zlewnia Potoku Junikowskiego 2 – zlewnia Dopływu z Dopiewca wkreślone na podstawie Rastrowej Mapy Podziału Hydrograficznego Polski. Przerywaną linią zaznaczono obszar dla, którego prowadzono analizy statystyczne rastrów
Fig. 1. Map of the study sites 1 – catchment area of Junikowski Stream 2 – catchment area of Tributary from Dopiewiec based on a Raster Hydrographical Map of Poland. Dotted line shows area for which statistical analyzes for raster were carried out

3. Materiał i metody

W niniejszej pracy wykorzystano dane z dwóch bezpłatnie udostępnionych numerycznych modeli terenu SRTM i ASTER, jako referencyjny NMT traktowano model wygenerowany na podstawie linii konturowych poziomic i punktów wysokościowych z mapy wektorowej poziomu drugiego (VMAP L2), opracowanej zgodnie ze standardami NATO przez Służbę Topograficzną Wojska Polskiego w nominalnej skali

1:50 000 w układzie WGS84. NMT oraz analizy statystyczne wykonane zostały dla powierzchni 477,5 km^2 o następujących współrzędnych ramki NW 336886, 511310 NE 361337, 511280 SW 336853, 491741 SE 361325, 491770 (rys. 1).

Bardzo istotnym elementem jest wybranie takiej rozdzielczości komórki rastra (gridu) modelu referencyjnego, by odzwierciedlał on złożoność terenu i prezentował większość geomorfologicznych jego cech.

Rozdzielczość rastra modelu referencyjnego, czyli rozmiar komórki (NMT VMAP L2), obliczono na podstawie równania (1). W przypadku kiedy NMT bazuje na mapie konturowej poziomic właściwa rozdzielczość rastra obliczana jest z stosunku powierzchni badanego terenu do łącznej pomnożonej przez dwie długości linii konturowych [3] w analizowanym przypadku poziomic.

$$\Delta S = \frac{A}{2 \sum L} \tag{1}$$

gdzie:

A – badana powierzchnia (km^2),

L – łączna długość linii konturowych (km^2),

ΔS – rozdzielczość komórki rastra (km).

Powierzchnia analizowanego terenu wynosi 477,8 km^2, a całkowita długość linii konturowych 5217,3 km. Z podstawienia powyższych danych do wzoru (1) wynika, że rozdzielczość komórki rastra powinna wynosić 45,8 m. Wyliczoną rozdzielczość komórki rastra założono i zadeklarowano podczas tworzenia modelu.

Pierwszym etapem pracy było właściwe przygotowanie danych. Pobrano dane dla modelu SRTM [4] w postaci plików n52e16.hgt i n52e17.hgt i modelu ASTER [5] w postaci plików astgtm2_ n52e016.geotiff i astgtm2_n52e017.geotiff. Dane źródłowe zostały opracowane w układzie odniesienia World Geodetic System 1984 (WGS84), a na potrzeby niniejszego referatu przekonwertowano je do układu współrzędnych prostokątnych płaskich PL-1992 jako układu tworzącego państwowy system odniesień przestrzennych obowiązujący w Polsce [16].

Analizy przeprowadzono za pomocą wolnego i otwartego oprogramowania Quantum GIS ver. 1.7.4 Wrocław i GRASS ver. 6.4.2. Analizy danych wykonywano również w arkuszach kalkulacyjnych programu Microsoft Office Excel 2007.

Dane modelu ASTER posiadają rozdzielczość 30 m, na potrzeby analizy porównawczej wykonanej w niniejszej pracy dokonano resamplingu danych do rozdzielczości 90 m. W celu usunięcia znacząco odstających komórek za pomocą narzędzia programu GRASS r.resamp.interp wykonano interpolację dwuliniową (czterech sąsiadujących komórek) doprowadzając do wygładzenia modeli.

W kolejnym etapie prac opracowano mapy wysokościowe modelu referencyjnego VMAP L2 (rys. 2) modelu SRTM (rys. 3) i ASTER (rys. 4) oraz wygenerowano profile wysokości dla modelu SRTM, ASTER i modelu referencyjnego VMAP L2 dla każdej z analizowanych zlewni (rys. 5 i 6). W celu wizualizacji wyników za pomocą modułu nviz przygotowano trójwymiarowe wizualizacje modeli (rys. 7, 8, 9). Następnie korzystając z modułu r.mapcalc, r.univar i r.report porównano dokładność danych modelu referencyjnego VMAP L2 z modelami SRTM i ASTER, porównano również analizowane modele pomiędzy sobą.

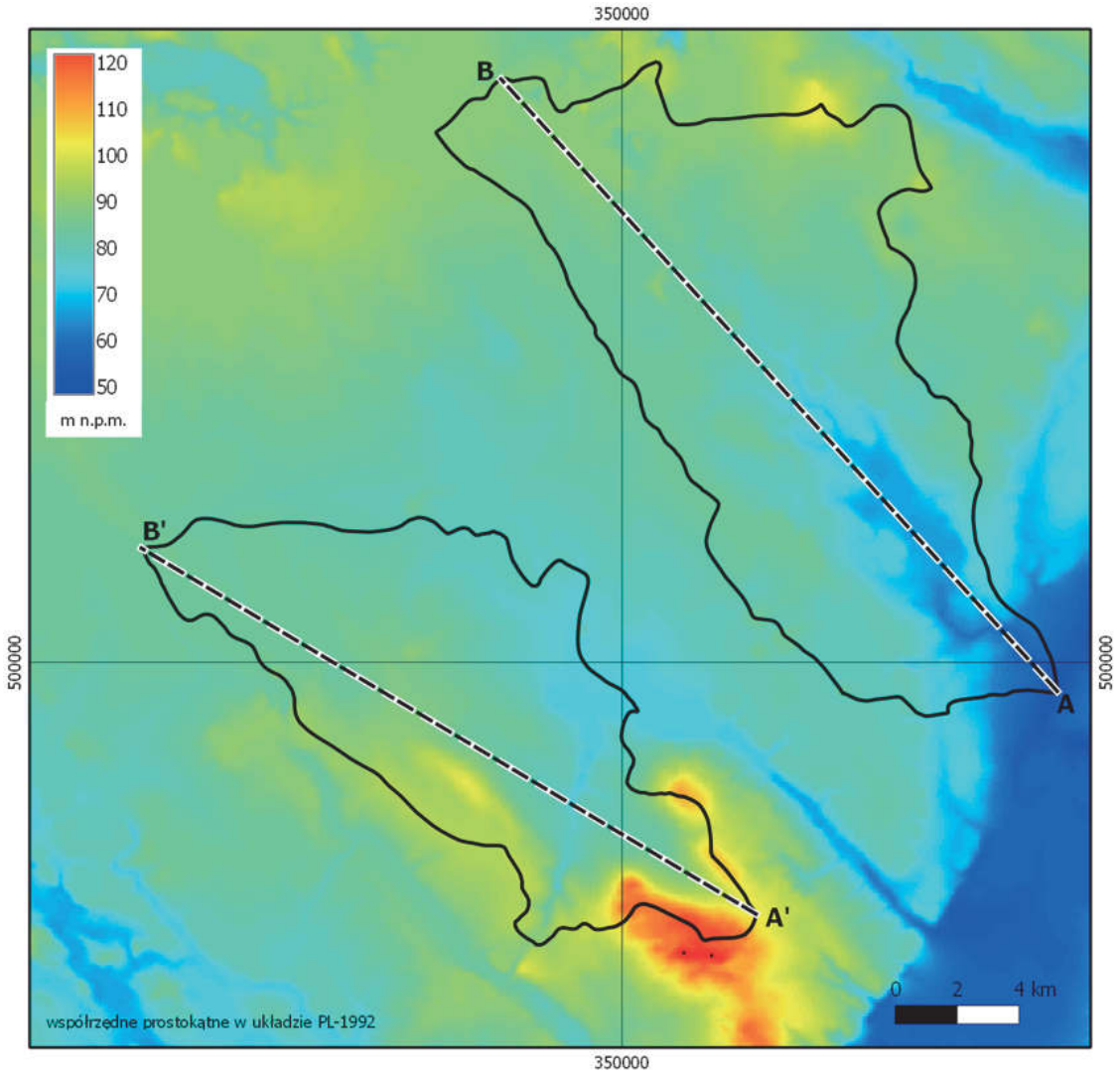
Do analiz hydrologicznych wykorzystano rozbudowany moduł r.watershed, który do obliczeń wykorzystuje algorytm D8 spływu powierzchniowego [14]. Używając modułu r.wathershed wygenerowano mapy zlewni cząstkowych i mapy cieków. Mapy te zostały przetworzone do postaci wektorowej. Następnie w oparciu o algorytm Chaiken'a zostały wygładzone i porównane z danymi referencyjnymi (rys. 12). W drugiej części pracy na potrzeby analiz porównawczych, jako referencyjne przyjęto dane z Rastrowej Mapy Podziału Hydrograficznego Polski (MPHP) arkusze N-33-130c, N-33-130d, N-33-142a, N-33-142b, która opracowana została w skali 1:50 000 przez Zakład Hydrografii i Morfologii Koryt Rzecznych Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej w Warszawie a udostępniona przez Krajowy Zarząd Gospodarki Wodnej.

4. Wyniki i dyskusja

Tabela 1 prezentuje wyniki statystycznej analizy opisywanych NMT. Dane dotyczące minimalnych i maksymalnych wysokości badanych modeli wskazują na błędy. Wątpliwości budzi przede wszystkim wartość minimalna, która dla modelu SRTM w badanym obszarze wynosi 0 m n.p.m., a dla modelu ASTER 9,4 m n.p.m. i znacząco odbiega od wartości modelu referencyjnego. Na mapie (rys. 4 i 5), obszary te mają kolor niebieski.

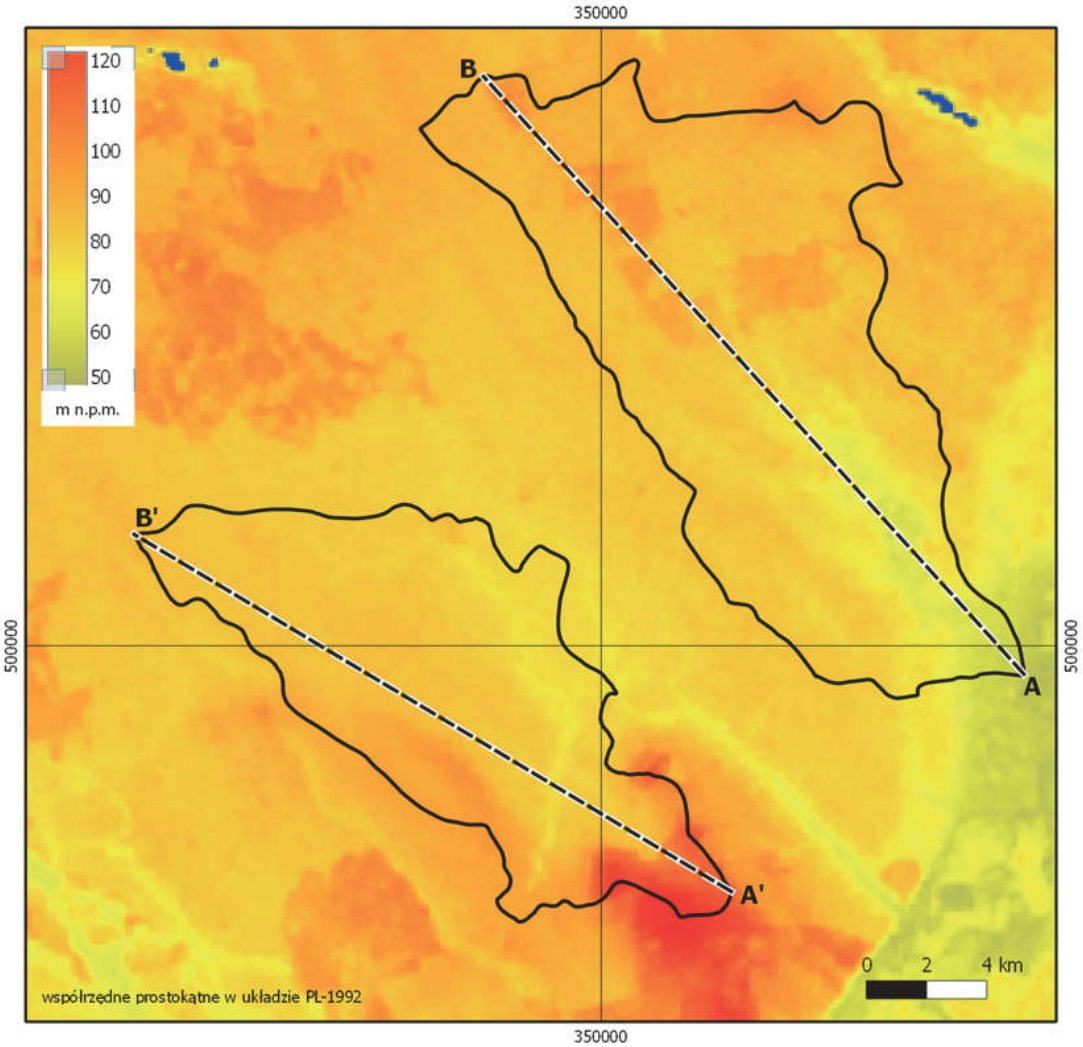
Tabela 1. Statystyka analizowanych NMT w badanym terenie
Table 1. Summary statistic of DEM`s analyzed area

Zbiór danych NMT	Min	Max	Średnia	Odchylenie standardowe
VMAP L2 referencyjny	51,9	125,7	81,8	9,8
SRTM	0	137,0	82,1	10,9
ASTER	9,4	181,1	79,8	12,5

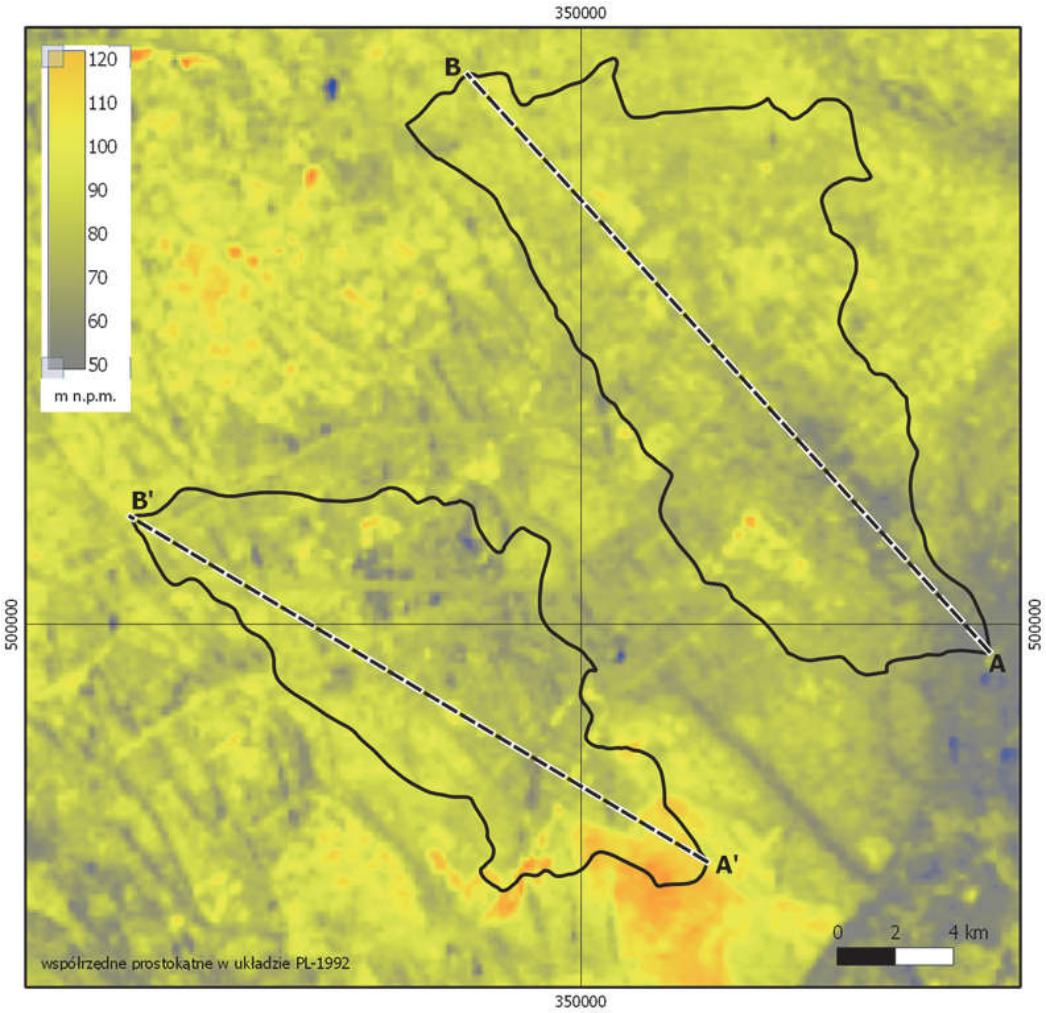


Rys. 2. Mapa wysokościowa referencyjnego modelu VMAP L2 z zaznaczonymi przekrojami w zlewni Potoku Junikowskiego i zlewni Dopływu z Dopiewca
Fig. 2. Elevation map computed from reference VMAP L2 data with marked cross-section in catchment area of Junikowski Stream and Tributary from Dopiewiec

W celu wygładzenia powierzchni analizowanych rastrów wykonano interpolację dwuliniową czterech sąsiadujących komórek, jednak w miejscach większych skupień komórek o wartości 0 działanie to nie wyeliminowało błędów. Porównując średnią wysokość analizowanych NMT z modelem referencyjnym VMAP L2 uzyskano wartości zbliżone do średniej tego modelu 81,8 m n.p.m. Średnia wartość wysokości terenu obliczona modelem. SRTM jest wyższa od wysokości obliczonej według modelu referencyjnego o 0,3 m natomiast średnia wysokość obliczona na podstawie modelu ASTER jest niższa o 2 m.



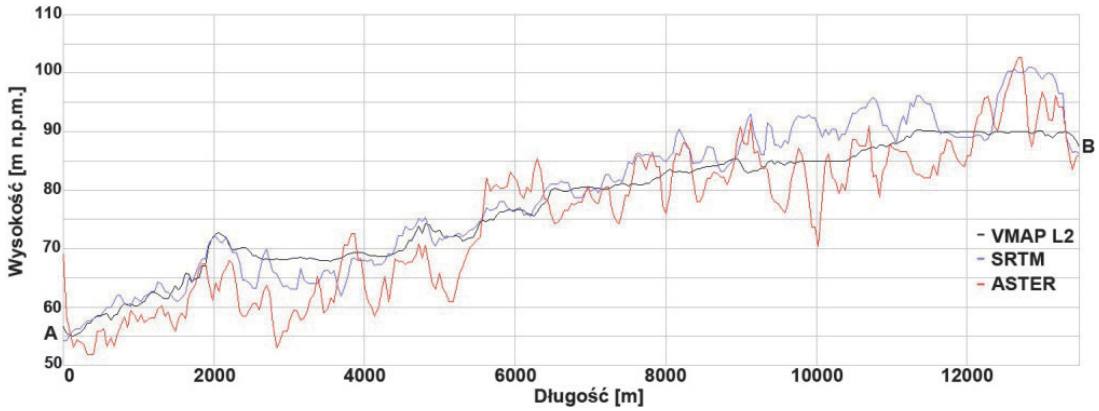
Rys. 3. Mapa wysokościowa modelu SRTM z zaznaczonymi przekrojami w zlewni Potoku Junikowskiego i zlewni Dopływu z Dopiewca
Fig. 3. Elevation map computed from SRTM data with marked cross-section in catchment area of Junikowski Stream and Tributary from Dopiewiec



Rys. 4. Mapa wysokościowa modelu ASTER z zaznaczonymi przekrojami w zlewni Potoku Junikowskiego i zlewni Dopływu z Dopiewca
Fig. 4. Elevation map computed from ASTER data with marked cross-section in catchment area of Junikowski Stream and Tributary from Dopiewiec

Porównując analizowane modele stwierdzono, że model SRTM jest o 2,3 m wyższy od średniej wysokości modelu ASTER, obrazują to profile wysokościowe (rys. 4 i 5). Wyniki innych badań [2, 13, 18] pokazują taką samą zależność. Należy pamiętać, że model referencyjny został opracowany na podstawie VMAP L2 i sam model może zawierać błędy. Jarvis i inni [6] prowadził badania dotyczące względnych i bezwzględnych różnic wynikających z modelu SRTM i NMT, przygotowanego w oparciu o interpolację poziomic z mapy topograficznej Hondurasu w skali 1:50 000 w stosunku do wysokiej dokładności pomiarów GPS. Wnioskiem tej pracy było stwierdzenie, że model SRTM posiadał mniejszy błąd niż

NMT wygenerowany z mapy topograficznej. Wynik badań bezwzględnej dokładności modelu SRTM w Polsce [8] pokazują, że wartość średnia błędu pomiaru wynosi 3,7 m. Dokładnie tyle samo wynosi błąd średni pomiaru dla województwa wielkopolskiego dla terenów o nachyleniu do 2°. Dla terenów o nachyleniu od 2° do 6° średni błąd pomiaru w województwie wielkopolskim wynosi 4,8 m.

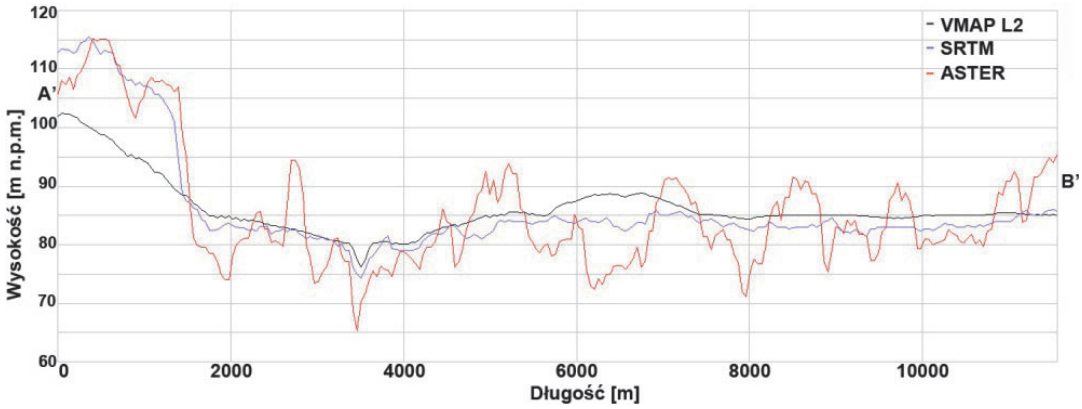


Rys. 5. Porównanie profili wysokościowych wygenerowanych z NMT SRTM i ASTER oraz referencyjnego modelu VMAP L2 w przekroju zaznaczonym na rys. 2 i 3 w zlewni Potoku Junikowskiego
Fig. 5. Comparison of elevation profiles generated from SRTM, ASTER and reference VMAP L2 model in cross-sections shown in Fig. 2 and 3 in the catchment area of Junikowski Stream

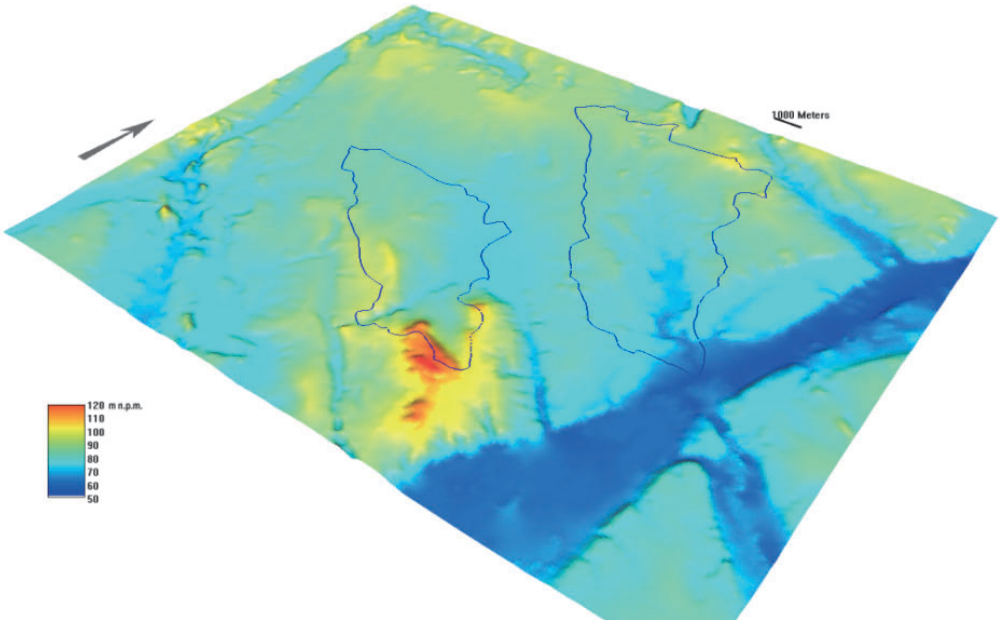
Slater [18] przeprowadził względną i bezwzględną ocenę dokładności modelu ASTER GDEM. Przeanalizował 20 miejsc w 16 krajach na Ziemi porównując model ASTER z innymi NMT i z fotogrametrycznie wyznaczonymi punktami kontrolnymi (GCPs). Wnioskiem z przeprowadzonych badań było stwierdzenie, że prawie w każdym z badanych miejsc średnia wysokość modelu ASTER jest niższa od modelu referencyjnego i od punktów kontrolnych np. dla obszaru Bośni błąd ten wynosił średnio minus 5 m w stosunku do punktów kontrolnych i minus 4 metry w stosunku do NMT wygenerowanego z danych SRTM. W analizie przeprowadzonej na obszarze badanych zlewni średnia różnica pomiędzy modelem SRTM i ASTER wynosi 2,3 m.

Na podstawie opracowanych trójwymiarowych wizualizacji danych modelu referencyjnego VMAP L2 (rys. 7), modelu SRTM (rys. 8) i ASTER (rys. 9) oraz porównania profili wysokościowych (rys. 5 i 6)

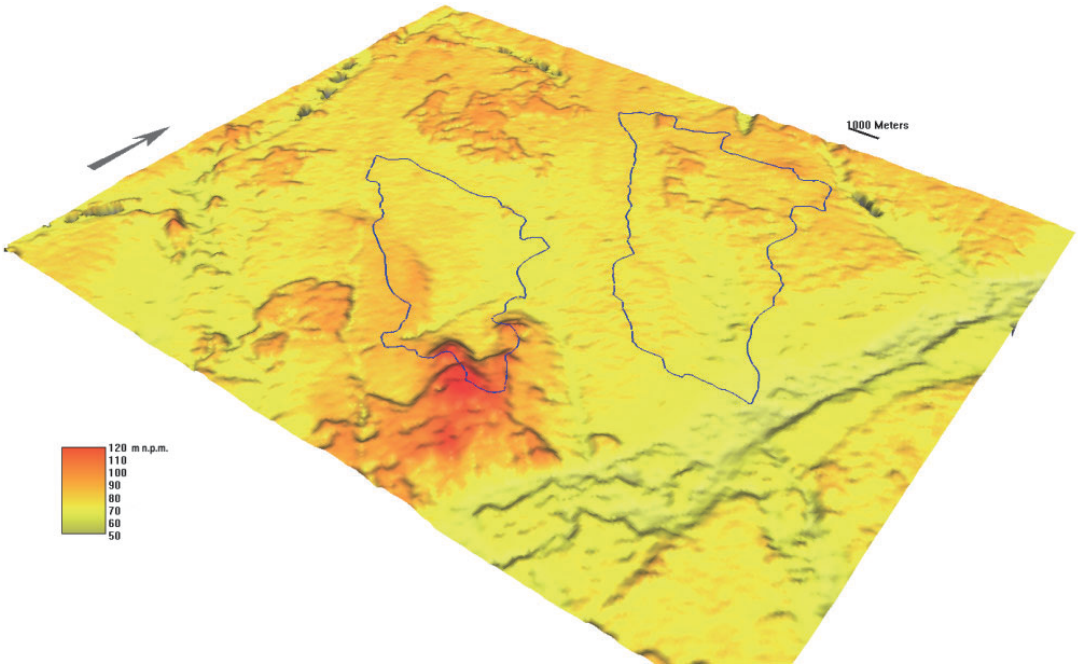
w modelu opracowanym na podstawie danych ASTER obserwuje się większe wahania wysokości w stosunku do modelu referencyjnego jak i modelu SRTM. Model SRTM charakteryzuje się większym wygładzeniem (rys. 8) i wyższą korelacją z modelem referencyjnym (rys. 5 i 6).



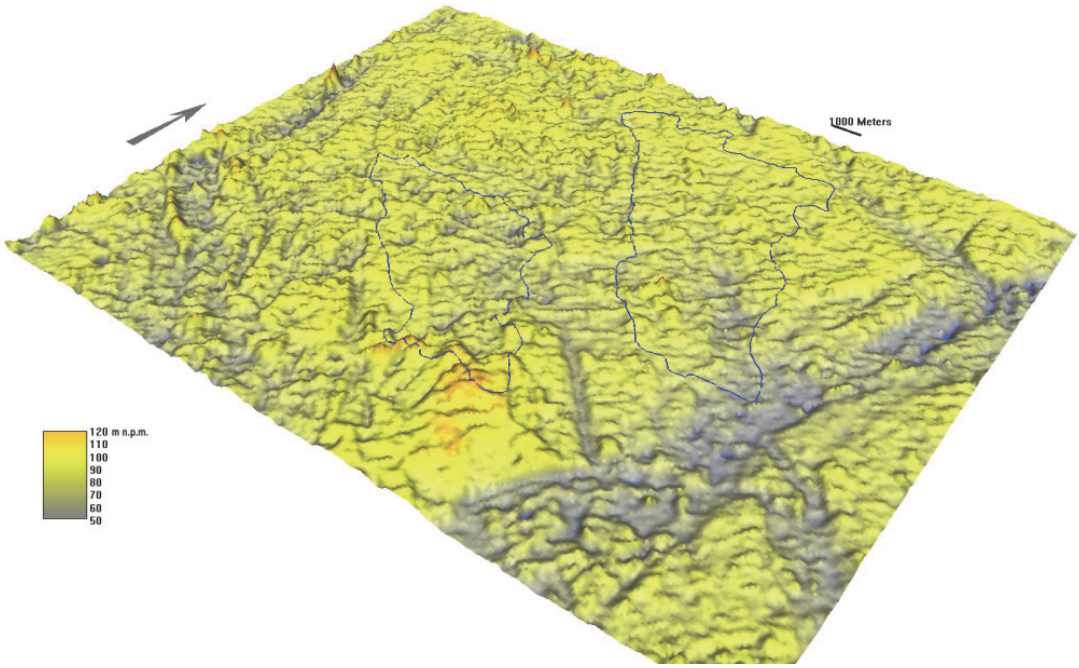
Rys. 6. Porównanie profili wysokościowych wygenerowanych z NMT SRTM i ASTER oraz referencyjnego modelu VMAP L2 w przekroju zaznaczonym na rys. 2 i 3 w zlewni Dopływu z Dopiewca
Fig. 6. Comparison of elevation profiles generated from SRTM, ASTER and reference VMAP L2 model in cross-sections shown in Fig. 2 and 3 in the catchment area of Tributary from Dopiewiec



Rys. 7. Trójwymiarowa wizualizacja danych referencyjnego modelu VMAP L2
Fig. 7. Three dimensional visualization created from reference VMAP L2 data



Rys. 8. Trójwymiarowa wizualizacja danych modelu SRTM
Fig. 8. Three dimensional visualization created from SRTM data



Rys. 9. Trójwymiarowa wizualizacja danych modelu ASTER
Fig. 9. Three dimensional visualization created from ASTER data

W tabeli 2 zamieszczono statystyki błędów uzyskanych w wyniku przeprowadzenia operacji matematycznych na rastrach. Porównano analizowane modele z modelem referencyjnym oraz porównano model SRTM z modelem ASTER.

Tabela 2. Statystyka różnic analizowanych modeli NMT
Table 2. Difference statistics of the study DEM`s

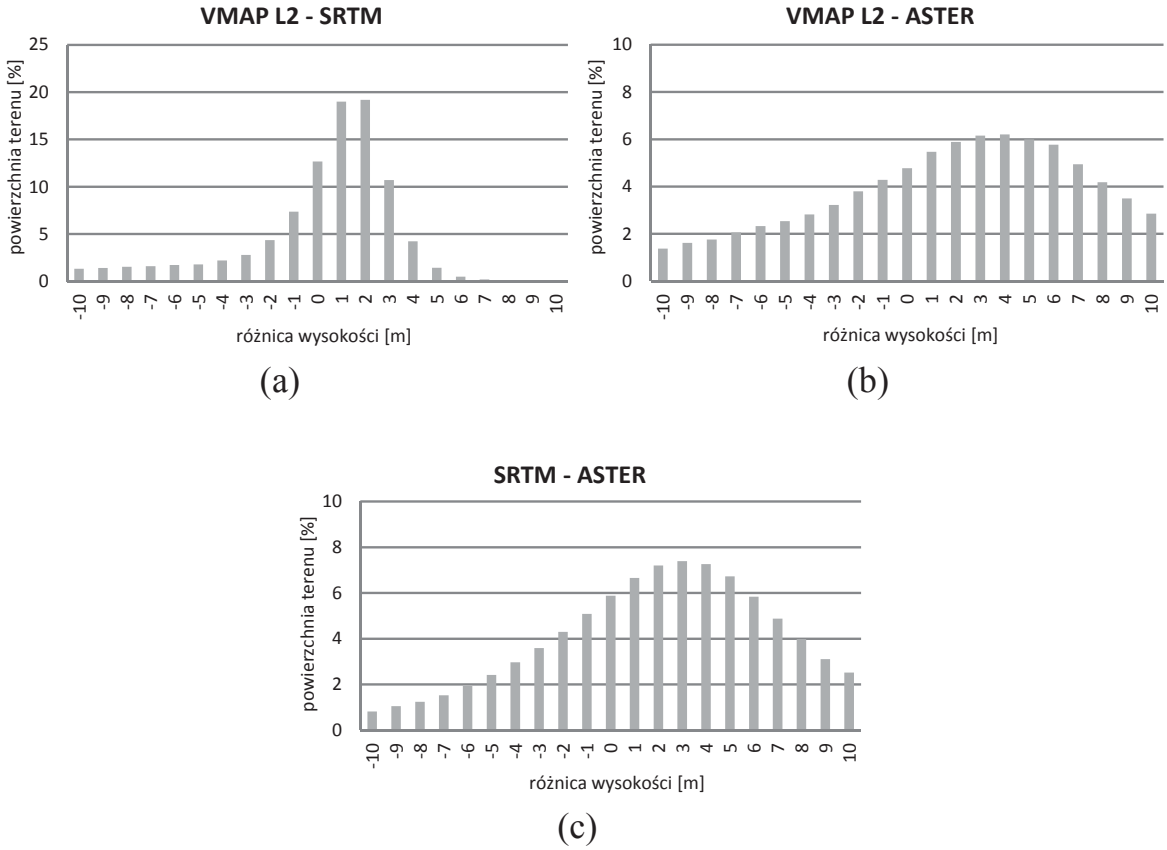
Mapy różnicujące NMT	Min	Max	Średnia	Odchylenie standardowe
SRTM-VMAP L2	-81,1	26,1	0,3	5,2
ASTER-VMAP L2	-79,5	102,0	-1,9	8,3
SRTM-ASTER	-127,2	78,3	2,3	8,0

Wyniki pozwalają stwierdzić, że najmniejsze różnice w średniej wartości występują w relacji SRTM model referencyjny VMAP L2 dla której odchylenie standardowe było najmniejsze. Potwierdzają one wyniki wcześniej prowadzonych badań [2, 13, 18], świadczące o niedoszacowaniu wysokości modelu ASTER. W analizowanym przypadku model ASTER jest średnio niższy od modelu referencyjnego o 1,9 m.

Rysunek 10 (a–c) pokazuje dystrybucję błędów w przedziale od 0 do 10 metrów. Z wykresów wynika, że model SRTM na 76% powierzchni pokrycia nie generował błędu większego niż 4 m, w tym na 58% powierzchni nie był on większy niż 2 metry, a w 13% jego wysokość była taka sama jak modelu referencyjnego. Błąd modelu ASTER w 66% badanej powierzchni nie przekraczał 8 metrów, w 33% nie przekraczał 4 metrów, na 14% nie był większy niż 2 metry, a w niecałych 5% był zgodny z modelem referencyjnym. Na analizowanym obszarze wykonano również porównania modeli pomiędzy sobą. Dla 40% powierzchni modele nie wykazują różnic większych niż 4 metry, na 17% powierzchni błąd nie był większy niż 2 metry, a w 6% modele miały taką samą wartość.

Ważnym etapem pre-processingu modelowania hydrologicznego jest wyznaczenie obszarów zlewni oraz jej sieci rzecznej. Kolejnym kryterium, według którego oceniono możliwość zastosowania NMT, było wyznaczenie zlewni oraz sieci rzecznej. Do tego celu wykorzystano narzędzie pakietu GRASS o nazwie r.watershed oraz r.stream.extract. Wyniki symulacji porównano ze zlewniami i ciekami referencyjnymi (rys. 11, 12, 13, 14), za które uznano te wyznaczone na MPHP. W celu określenia dokładności NMT, który został wygenerowany z VMAP L2 i uznany jako

referencyjny, w pierwszej części referatu porównano go z danymi referencyjnymi MPHP do których odwołano się w drugiej części pracy.



Rys. 10. Różnice wysokości pomiędzy analizowanymi NMT w zakresie 10 m
Fig. 10. The elevation differences in the range of 10 m between analyzed DEMs

W tabeli 3 porównano powierzchnię zlewni wyliczonych na podstawie NMT. Powierzchnia zlewni Strumienia Junikowskiego wygenerowana z modelu SRTM jest o 22% większa od zlewni referencyjnej, dla modelu ASTER zlewnia referencyjna została podzielona na dwie części, a w przypadku modelu z VMAP L2 zlewnia okazała się większa od referencyjnej o 6%.

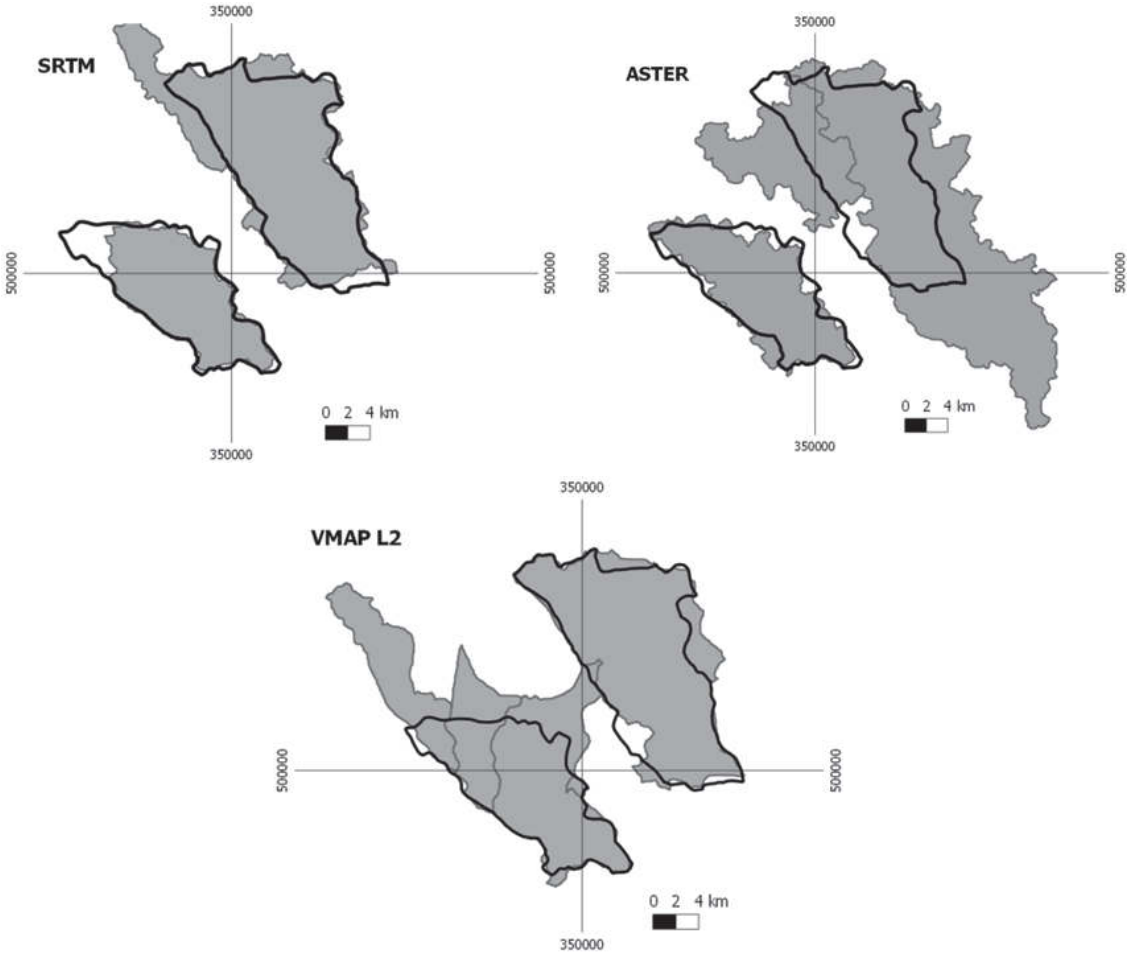
Powierzchnia zlewni Dopływu z Dopiewca w przypadku modelu SRTM okazała się 16% mniejsza od referencyjnej, dla modelu ASTER okazała się o 2% mniejsza od referencyjnej. Zaskakującym wynikiem okazał się wynik analizy dla VMAP L2. Zlewnia referencyjna została podzielona na 3 zlewnie cząstkowe, których granice znacząco odbiegały od kształtu referencyjnego. Wyniki te jednoznacznie wskazują na ko-

nieczność weryfikacji granic zlewni wyznaczanych na podstawie NMT. Analizując kształt zlewni wykreślonych na podstawie NMT i porównując go z granicami zlewni referencyjnych MPHP (rys. 11) największe różnice zidentyfikowano w kształcie zlewni Potoku Junikowskiego generowanego z modelu ASTER oraz w kształcie zlewni Dopływu z Dopiewca generowanego z VMAP L2.

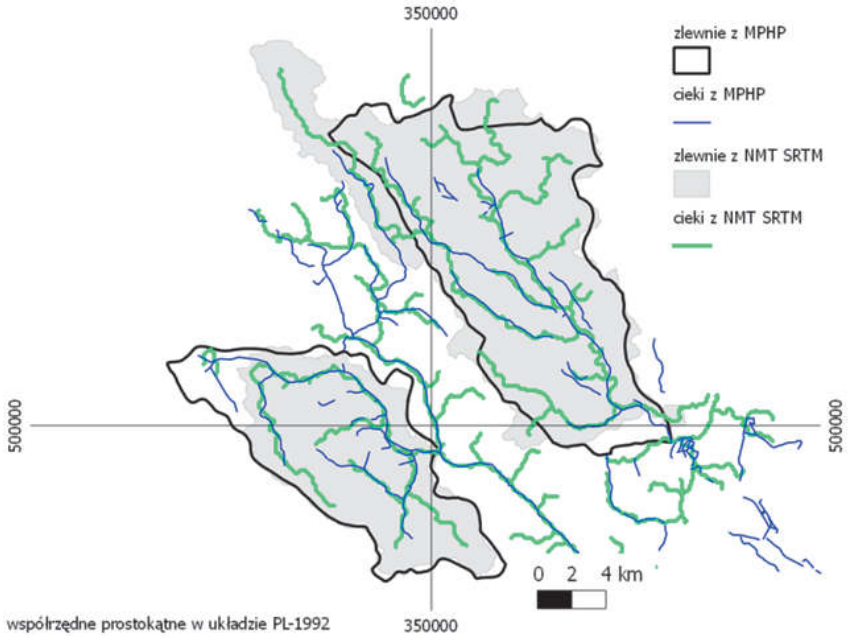
Tabela 3. Porównanie powierzchni zlewni wygenerowanych na podstawie NMT z referencyjną powierzchnią zlewni
Table 3. Comparison of the catchment area generated from DEMs of the reference catchment area

NMT	zlewnia Potoku Junikowskiego [km^2]	zlewnia Dopływu z Dopiewca [km^2]
MPHP – referencyjna	48,82	31,58
SRTM	59,95	26,56
ASTER	2 zlewnie	30,82
VMAP L2	51,65	3 zlewnie

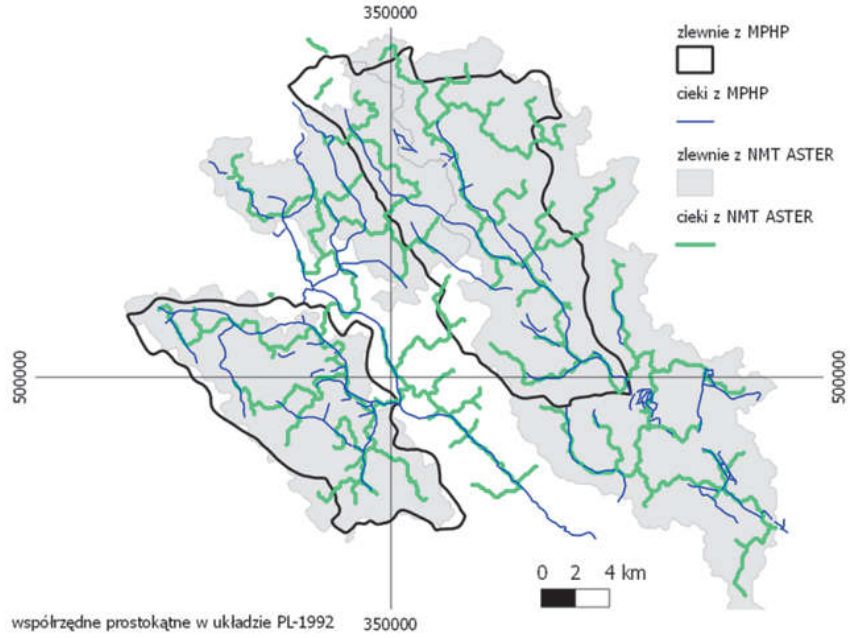
Wszystkie NMT zawierają błędy, które mogą wpłynąć na wyniki analiz [21]. Błędy NMT w obszarach o małych deniwelacjach mają zdecydowanie większy wpływ na kształt generowanych automatycznie zlewni niż błędy w obszarach o znacznych różnicach wysokości. Analizując granice zlewni wyznaczone na podstawie modeli SRTM i ASTER, gdzie deniwelacje były większe niż 400 m [13], stwierdzono dużą zgodność ich granic w stosunku do różnic odnotowanych w analizowanym obszarze. Walker i Wildgoose [20] badając implikacje użycia różnych NMT do wyznaczenia granic zlewni i sieci cieków doszli do wniosku, że rozmiary wyznaczonych na podstawie NMT zlewni znacząco mogą się różnić od rzeczywistego kształtu zlewni szczególnie w przypadku małych zlewni, a takie właśnie są przedmiotem niniejszej analizy. Należy również podkreślić fakt, że dane na podstawie, których stworzono NMT pochodzą z różnych okresów. Granice analizowanych zlewni w obszarach o deniwelacjach rzędu kilkudziesięciu metrów wyznaczone zostały prawidłowo. Zauważyć to można w południowej części zlewni Dopływu z Dopiewca, gdzie kształt granicy zlewni wyznaczonych z NMT STRM i ASTER jest bardzo do siebie zbliżony. W obszarach gdzie różnice wysokości były mniejsze kształt przebiegu granic wygenerowanych zlewni wykazywał większe różnice.



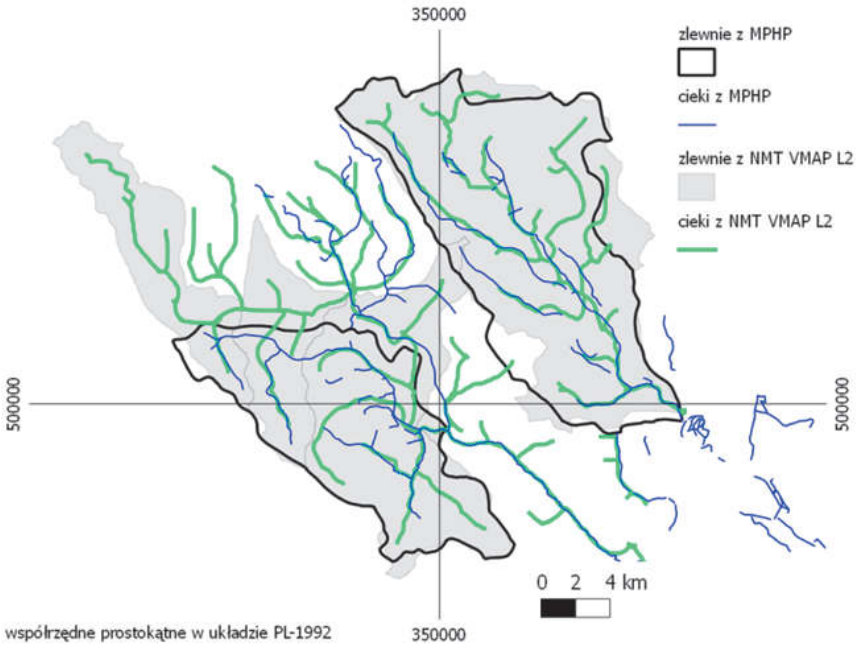
Rys. 11. Porównanie granic zlewni wygenerowanych za pomocą modułu r.wathershed na podstawie NMT z granicami zlewni referencyjnych wyznaczonych na Rastrowej Mapie Podziału Hydrograficznego Polski
Fig. 11. Comparison of catchment boundaries generated by the module r.wathershed based on DEMs with reference catchment boundaries from Raster Hydrographical Map of Poland



Rys. 12. Porównanie sieci rzecznej wygenerowanej dla modelu SRTM z referencyjną siecią rzeczną
Fig. 12. Comparison of river networks generated using SRTM with the reference river network model



Rys. 13. Porównanie sieci rzecznej wygenerowanej dla modelu ASTER z referencyjną siecią rzeczną
Fig. 13. Comparison of river networks generated using ASTER with the reference river network model



Rys. 14. Porównanie sieci rzecznej wygenerowanej dla modelu VMAP L2 z referencyjną siecią rzeczną
Fig. 14. Comparison of river networks generated using VMAP L2 with the reference river network model

Dodatkowym elementem, który mógł wpłynąć na kształt wygenerowanych zlewni jest forma zagospodarowania terenu obszaru zlewni. Zlewnia Dopływu z Dopiewca jest zlewnią rolniczą o stosunkowo małym stopniu zabudowy. Natomiast zlewnia Potoku Junikowskiego w znacznej części zlokalizowana jest w obszarze silnie zurbanizowanym. Modele poddane analizie są modelami pokrycia terenu, a więc uwzględniają drzewa, budynki i inne formy pokrycia terenu, co może znacząco utrudnić proces modelowania hydrologicznego [12]. W związku z tym jeżeli zlewnia znajduje się w obszarze zabudowanym, model obrazuje wysokość zabudowy analizowanego obszaru, a nie rzeźbę terenu.

Zlewnia Potoku Junikowskiego w znacznym stopniu jest zabudowana, co mogło wpłynąć na fakt, że kształt przebiegu granic zlewni wynikający z modelu SRTM i ASTER wykazuje największe różnice.

Analizując kształt sieci rzecznej wygenerowanej z NMT stwierdzono, że największą zgodnością charakteryzuje się sieć wyznaczona z modelu VMAP L2 i modelu SRTM. Jednak nie można stwierdzić, że sieć wygenerowana z NMT charakteryzuje się dokładnością pozwalającą na użycie jej w modelowaniu hydrologicznym.

Autorzy niniejszej pracy odnosili się do MPHP jako do modelu referencyjnego jednak słuszne wydaje się podejście, w którym należałoby zweryfikować w oparciu o bardziej dokładne dane np. lotniczy skaning laserowy (LIDAR) dokładny kształt zlewni. Z dużym prawdopodobieństwem stwierdza się, że zlewnie wyznaczone na potrzeby MPHP zawierają błędy.

5. Podsumowanie i wnioski

Średnia różnica wysokości występująca pomiędzy analizowanymi modelami nie jest duża, jednak spora ilość artefaktów w modelach może wpływać na wyniki analiz hydrologicznych. Stwierdzono, że dane modelu SRTM są dokładniejsze od danych ASTER pomimo, że wejściowa rozdzielczość modelu ASTER jest większa. Wyniki badań ujawniły, że dane SRTM są bliższe modelowi referencyjnemu. Należy również stwierdzić, że dane referencyjne, z których korzystano mogą zawierać błędy. W zlewniach o małych deniwelacjach granica zlewni oraz sieć rzeczna wygenerowana z NMT może zawierać błędy wpływające na wyniki modelowania hydrologicznego. Korzystanie z udostępnionych bezpłatnie modeli SRTM i ASTER do wyznaczenia granic zlewni i sieci cieków musi być zweryfikowane w oparciu o pomiary terenowe, lub wykonane w oparciu o dane o większej rozdzielczości np. uzyskane z lotniczego skaningu laserowego LIDAR-u (Light Detection and Ranging). Ze względu na występujące w badanych modelach błędy nie rekomenduje się, by korzystano szczególnie z danych ASTER na potrzeby analiz wielkoskalowych w obszarach o małych deniwelacjach. Dane NMT SRTM i ASTER stanowią jednak wartościowy materiał do prowadzenia analiz w skalach średnich i małych. Dane z analizowanych modeli stanowią cenne źródło informacji o rzeźbie terenu i z powodzeniem mogą być wykorzystywane do analiz krajobrazowych czy geomorfologicznych.

Literatura

1. **Abrams M.:** *ASTER: data products for the high spatial resolution imager on NSA's EOS-AM1 platform*. International Journal of Remote Sensing, 21, 848–861 (2000).
2. **Forkuor G., Maathuis B.:** *Comparison of SRTM and ASTER Dericed Digital Elevation Models over Two Regions in Ghana – Implications for Hydrological and Environmental Modeling*. Studies on Environmental and Applied Geomorphology, InTech, 219–240 (2012).

3. **Hengl T., Evans I.S.:** *Mathematical and Digital models of the Land Surface.* w *Geomorphometry: concepts, software, application* pod redakcją Reuter H. I., Elsevier, Amsterdam, 2009.
4. http://dds.cr.usgs.gov/srtm/version2_1/SRTM3/Eurasia/
5. http://www.jspacesystems.or.jp/ersdac/GDEM/E/2.html
6. **Jarvis A., Rubiano J., Nelson A., Farrow A., Mulligan M.:** *Practical use of SRTM data in tropics – Comparisons with digital elevation models generated from cartographic data*. Working Document No. 198, Cali Columbia, 32 (2004).
7. **Kamp U., Bolch T., Olsenholler J.:** *DEM Generation from ASTER Satellite Data for Geomorphometric Analysis of Cerro Sillajhuay, Chile/Bolivia.* ASPRS 2003 Annual Conference Proceedings, Anchorage, 2003.
8. **Karwel A. K., Ewiak I.:** *Ocena dokładności modelu SRTM na obszarze Polski.* Archiwum Fotogrametrii, Kartografii i Teledetekcji, Vol.16, 289–296 (2006).
9. **Kondracki J.:** *Geografia regionalna Polski*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2002.
10. **Krygowski B.:** *Geografia fizyczna Niziny Wielkopolskiej. Część 1. Geomorfologia*. Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk, Poznań, 1961.
11. **Kurczyński Z.:** *Lotnicze i satelitarne obrazowanie Ziemi.* Tom 2. Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2006.
12. **Nelson A., Reuter H.I., Gessler P.:** *DEM Production methods and sources*. w *Geomorphometry: concepts, software, application* pod redakcją Reuter H. I., Elsevier, Amsterdam, 2009.
13. **Nering K.:** *System GRASS – możliwości i zastosowania*. Cześć 2. Czasopismo Techniczne Politechniki Krakowskiej. 2-Ś/2011, 170–182 (2011).
14. **Netzl P.** (red)**.:** *Analizy przestrzenne z wykorzystaniem GRASS*. Rozprawy Naukowe Instytutu Geografii i Rozwoju Regionalnego 15, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław, 53–59 (2011).
15. **Przybyła Cz., Bykowski J., Mrozik K., Napierała M.:** *Rola infrastruktury wodno-melioracyjnej w procesie suburbanizacji*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 769–786 (2011).
16. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 15 października 2012 roku w sprawie państwowego system odniesień przestrzennych (Dz. U. z 2012 poz. 1247).
17. **Sanecki J.:** *Teledetekcja pozyskiwanie danych*. Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa, 2006.
18. **Slater J. A., Heady B., Kroenung G., Curtis W., Haase J., Hoegmann D., Shockley C., Kevin T.:** *Evaluation of New ASTER Global Digital Elevation Model.* Avalible online at: http://earth-info.nga.mil/ GandG/elevation/

19. **Tang C.:** *Surface water hydrologic simulation of Qingshuijiang Watershed based on SRTM DEM*. Geoinformatics 2008 and Joint Conference on GIS and Built Environment: Geo-Simulation and Virtual GIS Environments, 2008.
20. **Walker J.P., Willgoose G.R.:** *On the effect of Digital elevation model accuracy on hydrology and geomorphology*. Water Resources Research. 35. 2259–2268.
21. **Wise S.:** *Assessing the quality for hydrological applications of Digital elevation models derived from contours*. Hydrological Processes, 14, 1909–1929 (2000).
22. **Yamaguchi Y., Kahle A., Tsu H., Kawakami T., Pniel M.:** *Overview of Advanced Spaceborne Thermal Emission ond Reflection Radiometer* (ASTER). Geoscience and Remote Sensing 36, 1062–1071 (1998).

Comparison of Digital Elevation Models SRTM and ASTER GDEM and Evaluation of the Possibility of Their Use in Hydrological Modeling in Areas of Low Drop

Abstract

The article compares the accuracy of two digital elevation models Shuttle Radar Topography Mission (SRTM) and Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer (ASTER) Global Digital Elevation Model. Models were assessed in the context of possibility of their usage in hydrological modeling in the areas of low drop. The object of analysis is located in the agglomeration of Poznań. Detailed study sites were the catchment area of Junikowski Stream and catchment area of Tributary from Dopiewiec. The study used data from two free DEMs: SRTM, ASTER and as a reference, DEM model generated from the contour lines and elevation points from Vector Map Level 2 (VMAP L2). Analyses were performed using Free Open Source Software, Quantum GIS ver. Wroclaw and GRASS 1.7.4 ver. 6.4.2. Data analysis were also performed in spreadsheets in Microsoft Office Excel 2007. Hydrological analysis were conducted in r.watershed GRASS module. In the second part of the paper, for the comparative analysis, data from Raster Hydrographical Map of Poland was adopted.

Research showed that the average difference occurring between the analyzed models are not significant, however, a large number of artifacts in the models can influence on the results of the hydrological analysis. It has been calculated that the SRTM model is more accurate than the ASTER data even though the ASTER model input resolution is higher. The results revealed that

the SRTM is closer to the reference model. It should also be noted that used reference DEM, may contain errors. In the small catchments with low drop, catchment boundaries and river networks generated from the DEMs may contain errors affecting the results of the hydrological modeling. Using available and free DEMs (SRTM and ASTER) to generate catchment boundaries and streams networks, the results must be verified basing on field measurements or it has to be made on the basis of greater resolution data, e.g. from Airborne Laser Scanning LIDAR (Light Detection and Ranging). Due to the errors in the tested models it is not recommended to use data, especially from the ASTER, for large-scale studies in the areas of small drop. SRTM and ASTER DEMs, however are a valuable material for analysis in small and medium scales. Data from the analyzed models is a valuable source of information about the terrain and can be successfully used for the geomorphological and landscape analysis.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1511–1524

Wpływ stałego pola magnetycznego na przemiany związków azotu w biologicznym złożu tarczowym

Joanna Rodziewicz, Urszula Filipkowska, Wojciech Janczukowicz, Izabella Kłodowska, Małgorzata Prażmo
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

1. Wstęp

Procesy nitryfikacji i denitryfikacji są najbardziej rozpowszechnionymi i najlepiej poznanymi metodami biologicznego usuwania związków azotu ze ścieków. Bakterie nitryfikacyjne charakteryzują się niewielką szybkością wzrostu, tendencją do ich wymywania z reaktorów, co powoduje, że nitryfikacja jest czynnikiem ograniczającym przebieg całego procesu usuwania związków azotu. Dlatego konieczne jest utrzymanie dużej ilości biomasy nitryfikacyjnej w reaktorach w celu zapewnienia wydajności procesu utleniania związków azotu. Immobilizacja jest skuteczną metodą zatrzymania dużej ilości wolno rosnących mikroorganizmów w reaktorach. W urządzeniach z unieruchomioną błoną biologiczną proponowane są układy, w których na częściowo zanurzonych tarczach zachodzi nitryfikacja, podczas gdy na tarczach zanurzonych całkowicie – denitryfikacja [21, 25]. Innym rozwiązaniem jest wprowadzenie do biomasy błony biologicznej bakterii *Paracoccus denitrificans* (dawniej *Thiosphaera pantotropha*) zdolnej do symultanicznej heterotroficznej nitryfikacji i aerobowej denitryfikacji [3, 4]. Na biologicznych złożach tarczowych prowadzone są procesy Anammox (anaerobowe utlenianie azotu amonowego) [2, 6, 19] i CANON (całkowite autotroficzne usuwanie związków azotu przez azotyny) [2, 20, 27]. Hippen i wsp. [7], Helmer i Kunst [5] oraz Helmer i wsp. [6] udokumentowali występowanie aerobowej deamonifikacji w procesie wstępnego oczyszczania odcieków z wykorzystaniem biologicznych złóż tarczowych.

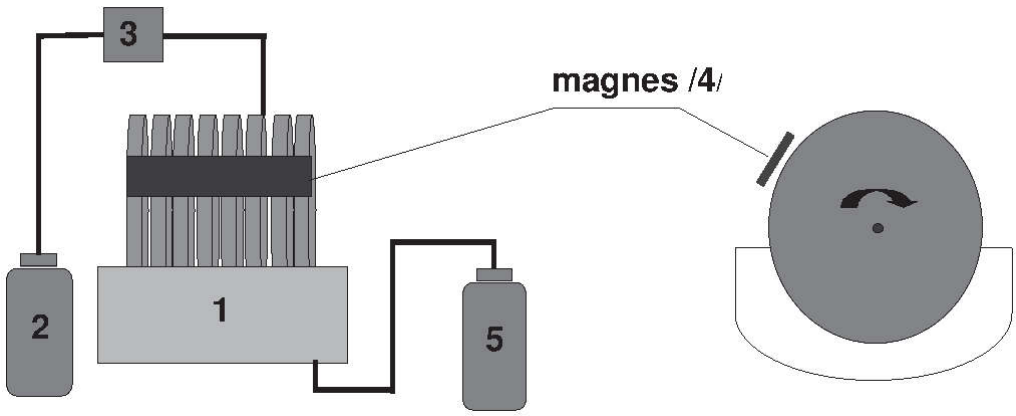
Coraz większe wymagania dotyczące jakości oczyszczonych ścieków powodują, że poszukuje się nowych metod zwiększających efektywność biologicznych procesów oczyszczania ścieków. Prowadzone są badania nad możliwością zastosowania elektrolitycznie wspomaganej denitryfikacji w reaktorach z unieruchomioną biomasą [12, 14–17]. Innym rozwiązaniem może być wykorzystanie do oczyszczania ścieków statycznego pola magnetycznego. Zrealizowane dotychczas badania pokazały, że pole magnetyczne może mieć wpływ na wzrost mikroorganizmów i ich zdolność do biodegradacji zanieczyszczeń [10, 13, 23]. Obserwuje się, że zastosowanie pola magnetycznego pobudza aktywność mikrobiologiczną, przyśpiesza degradację związków organicznych [10, 13] oraz wpływa na wzrost szybkości nitryfikacji [22, 23].

Celem pracy było określenie wpływu pola magnetycznego na efektywność usuwania związków organicznych oraz przemian związków azotu zachodzących w biomasie biologicznych złóż tarczowych.

2. Metodyka badań

2.1. Stanowisko badawcze

Badania prowadzono w warunkach laboratoryjnych w temperaturze 20°C na biologicznym jednostopniowym złożu tarczowym (rys. 1).



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego: 1 – biologiczne złoże tarczowe, 2 – zbiornik ścieków surowych, 3 – pompa perystaltyczna, 4 – magnes, 5 – zbiornik ścieków oczyszczonych

Fig. 1. The scheme of an experimental model: 1 – rotating biological contactor, 2 – raw wastewater tank, 3 – peristaltic pump, 4 – magnet, 5 – treated wastewater tank

Poszczególne sekcje złożone z pakietów tarcz o średnicy 0,22 m znajdowały się w półokrągłym zbiorniku o pojemności 2 L. Zanurzenie tarcz wynosiło 40%. Tarcze obracały się z prędkością 10 obr./min. Całkowita powierzchnia czynna złoża wynosiła 0,6 m^2. Badania prowadzono w układzie kontrolnym oraz w warunkach oddziaływania pola magnetycznego o indukcji 60 mT, 120 mT oraz 180 mT.

2.2. Założenia technologiczne doświadczenia

Badania wpływu pola magnetycznego na przemiany związków azotu w biologicznym złożu tarczowym prowadzone były przez okres trzech miesięcy od wpracowania złoża. Parametry pracy złoża przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry technologiczne
Table 1. Technological parameters

Parametr	Jednostka	Wartość
Czas zatrzymania w reaktorze	[h]	3
Natężenie przepływu	$[L \cdot d^{-1}]$	64
Obciążenie hydrauliczne	$[L \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}]$	107
Obciążenie złoża ładunkiem zanieczyszczeń ChZT	$[g\ ChZT \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}]$	55,5
Obciążenie powierzchni właściwej złoża ładunkiem azotu ogólnego	$[g\ N_{og} \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}]$	8,6
Indukcja pola magnetycznego	[mT]	(60; 120; 180)

2.3. Charakterystyka ścieków

Badania prowadzono na ściekach modelowych Weinbergera (PN-87/C – 04616/10). Wartości podstawowych wskaźników zanieczyszczeń ścieków przedstawiono w tabeli 2.

W ściekach surowych i oczyszczonych oznaczano następujące wskaźniki zanieczyszczeń:

- stężenie związków organicznych wyrażonych wartością ChZT metodą dwuchromianową PNISO6060:2006,
- stężenie azotu ogólnego Kjeldahla,
- stężenie azotu amonowego metodą kolorymetryczną,
- stężenie azotu azotanowego III metodą kolorymetryczną,
- stężenie azotu azotanowego V metodą kolorymetryczną,
- ortofosforany metodą kolorymetryczną z kwasem askorbinowym.

Tabela 2. Wskaźniki zanieczyszczeń w ściekach modelowych
Table 2. Wastewater characteristic

Wskaźniki zanieczyszczeń	Jednostka	Wartość średnia
ChZT	[mg $O_2 \cdot L^{-1}$]	520
Azot ogólny Kjeldahla	[mg N $\cdot L^{-1}$]	100,5
Azot amonowy	[mg N-$NH_4 \cdot L^{-1}$]	0,74
Azot azotanowy III	[mg N-$NO_2 \cdot L^{-1}$]	0,02
Azot azotanowy V	[mg N-$NO_3 \cdot L^{-1}$]	0,17
Fosfor ogólny	[mg P$\cdot L^{-1}$]	13,4
Ortofosforany	[mg P-$PO_4 \cdot L^{-1}$]	10,9

2.3. Metody obliczeniowe

Przy opracowywaniu wyników wykorzystano następujące formuły obliczeniowe:

- Stężenie azotu wykorzystanego na syntezę biomasy $C_{Nsyn,}$ [mg N$\cdot L^{-1}$]

$$C_{Nsyn} = Y \cdot \left(C_{O,ChZT} - C_{e,ChZT}\right) \cdot F_N \quad (1)$$

gdzie:

Y – współczynnik przyrostu biomasy [g sm$\cdot g^{-1}$ ChZT],
C_o – stężenie substancji organicznych w ściekach surowych [mg ChZT$\cdot L^{-1}$],
C_e – stężenie substancji organicznych w ściekach oczyszczonych [mg ChZT$\cdot L^{-1}$],
F_N – stężenie azotu w biomasie błony biologicznej [g N$\cdot g^{-1}$].

- Stężenie azotu amonowego utlenionego $C_{Nutl,}$ [mg N$\cdot L^{-1}$]

$$C_{Nutl} = C_{O,Nog} - C_{e,N-NH_4} - C_{e,Norg} - C_{Nsyn} \quad (2)$$

gdzie:

$C_{o,Nog}$ – stężenie azotu ogólnego w ściekach surowych [mg $N_{og} \cdot L^{-1}$],
$C_{e,N\text{-}NH4}$ – stężenie azotu amonowego w ściekach oczyszczonych [mg N-$NH_4 \cdot L^{-1}$],
$C_{e,Norg}$ – stężenie azotu organicznego w ściekach oczyszczonych [mg $N_{org} \cdot L^{-1}$],
C_{Nsyn} – stężenie azotu wykorzystanego na syntezę biomasy [mg N$\cdot L^{-1}$].

- Stężenie azotu zredukowanego w wyniku denitryfikacji C_{Nred}, [mg N$\cdot L^{-1}$]

$$C_{Nred} = C_{Nutl} - C_{e,N-NO_2} - C_{e,N-NO_3} \tag{3}$$

gdzie:

C_{Nutl} – stężenie azotu amonowego utlenionego [mg N·dm^{-3}],
$C_{e,N-NO3}$ – stężenie azotu azotanowego (V) w ściekach oczyszczonych [mg N-NO_3· L^{-1}],
$C_{e,N-NO2}$ – stężenie azotu azotanowego (III) w ściekach oczyszczonych [mg N-NO_2· L^{-1}].

- Stężenie azotu usuniętego C_{Nus},[mg N· L^{-1}]

$$C_{Nus} = C_{Nsyn} + C_{Nred} \tag{4}$$

gdzie:

C_{Nsyn} – stężenie azotu wykorzystanego na syntezę biomasy [mg N· L^{-1}],
C_{Nred} – stężenie azotu zredukowanego w wyniku denitryfikacji [mg N· L^{-1}].

- Sprawność nitryfikacji η_N, [%]

$$\eta_N = \frac{C_{Nutl}}{C_{O,Nog}} \cdot 100 \tag{5}$$

gdzie:

C_{Nutl} – stężenie azotu amonowego utlenionego [mg N· L^{-1}],
$C_{o,Nog}$ – stężenie azotu ogólnego w ściekach surowych [mg N_{og}· L^{-1}].

- Sprawność denitryfikacji η_D,[%]

$$\eta_D = \frac{C_{Nred}}{C_{Nutl}} \cdot 100 \tag{6}$$

gdzie:

C_{Nred} – stężenie azotu zredukowanego w wyniku denitryfikacji [mg N· L^{-1}],
C_{Nutl} – stężenie azotu amonowego utlenionego [mg N· L^{-1}].

- Sprawność usuwania azotu η_{Nus},[%]

$$\eta_{Nus} = \frac{C_{Nus}}{C_{O,Nog}} \cdot 100 \tag{7}$$

gdzie:

C_{Nus} – stężenie azotu usuniętego [mg N· L^{-1}],
$C_{o,Nog}$ – stężenie azotu ogólnego w ściekach surowych [mg N_{og}·L^{-1}].

2.4. Analiza statystyczna

Uzyskane dane eksperymentalne poddano analizie statystycznej przy pomocy programu STATISTICA.

Pierwszym etapem analizy było określenie normalności rozkładu badanych zmiennych. Jako hipotezę zerową przyjęto normalność rozkładu, zaś hipoteza alternatywna świadczyła o braku rozkładu normalnego. Uzyskane wyniki dały podstawę do przyjęcia hipotezy zerowej. W dalszych etapach analizy dokonano wyboru testu parametrycznego oraz przeprowadzono analizę jednorodności wariancji. Jako poziom istotności przyjęto $\alpha = 0,05$.

Przeprowadzona analiza statystyczna posłużyła sprawdzeniu, czy zastosowanie pola magnetycznego miało istotnie statystycznie wpływ na efektywność przemian związków azotu i usuwania związków organicznych.

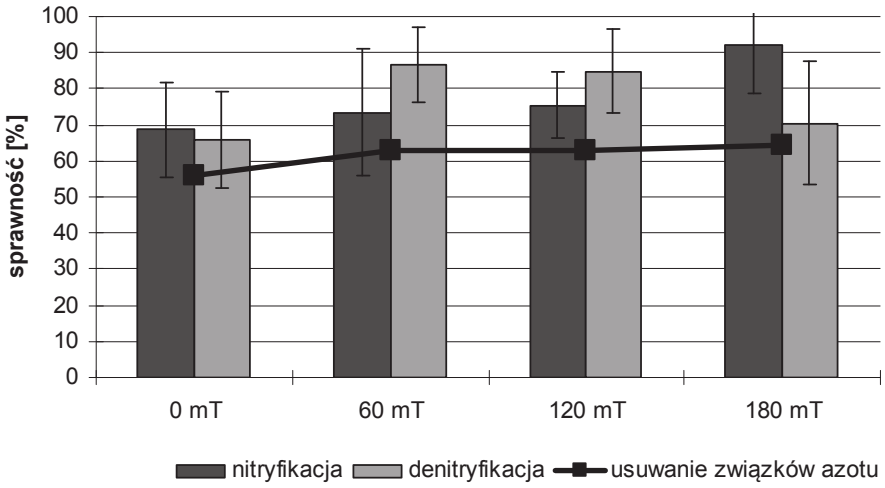
3. Wyniki badań i dyskusja

W ściekach dopływających do złóż azot występował przede wszystkim w formie azotu organicznego (tab. 2). Stwierdzono, że proces nitryfikacji przebiegał z najwyższą, ponad 92% efektywnością, w układzie, na który oddziaływało pole magnetyczne o indukcji 180 mT (rys. 2). Niższe wartości uzyskano dla zarówno dla indukcji 60 mT jak i 120 mT odpowiednio 73,4% i 75,3%. Najniższą sprawność zaobserwowano w układzie kontrolnym (68,6%).

Wzrost efektywności procesu nitryfikacji w warunkach oddziaływania pola magnetycznego potwierdziła przeprowadzona analiza statystyczna. Pole magnetyczne o indukcji 120 m T znacząco wpływało na proces utleniania związków azotu. Test Tukeya wykazał, że układ z polem magnetycznym o największej indukcji różnił się statystycznie od pozostałych układów (Tabela 3).

Proces denitryfikacji z najniższą efektywnością zachodził w układzie kontrolnym – 65,7% (Rys. 2). W układzie wspomaganym polem magnetycznym o indukcji 60 mT uzyskano najwyższą – ponad 86% sprawność. Zastosowanie indukcji o wartości 120 mT wpłynęło na nieznacznie niższą efektywność denitryfikacji (84,8%) niż w przypadku indukcji 60 mT. Zwiększenie indukcji do 180 mT spowodowało obniżenie sprawności do poziomu 70%. W przypadku najwyższej wartości indukcji pola magnetycznego, na niższą sprawność denitryfikacji miał

wpływ fakt, że w tym układzie uzyskano najwyższe stężenie utlenionych form azotu (ponad 92% efektywność nitryfikacji).



Rys. 2. Efektywność przemian związków azotu w zależności od indukcji pola magnetycznego
Fig. 2. Efficiency of nitrogen compounds transformations depending on magnetic flux density

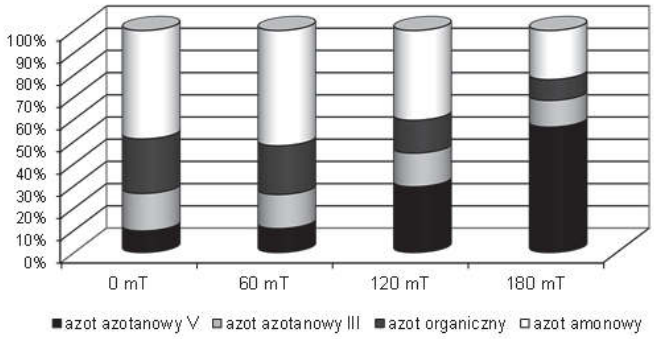
Tabela 3. Wyniki testu Tukeya dla sprawności nitryfikacji
Table 3. Tukey's test results for the efficiency of nitrification

Zaznaczone różnice są istotne z prawdopodobieństwem p < 0,05000				
Indukcja pola magnetycznego [mT]	0	60	120	180
0		0,952	0,899	**0,001**
60	0,952		0,611	**0,000**
120	0,899	0,611		**0,015**
180	**0,001**	**0,000**	**0,015**	

Sprawność usuwania związków azotu zmieniała się od 56% dla układu kontrolnego do ponad 64% dla indukcji 180 mT (rys. 2). W układach wspomaganych polem magnetycznym o indukcji 60 i 120 mT obserwowano blisko 63% efektywność.

Na rysunku 3 przedstawiono procentowy udział azotu amonowego, organicznego, azotanowego III i azotanowego V w ściekach oczyszczonych. W układzie kontrolnym w odpływie pozostało 21,5 mg N-

$NH_4 \cdot L^{-1}$, 7,4 mg $N\text{-}NO_2 \cdot L^{-1}$ oraz 4,3 mg $N\text{-}NO_3 \cdot L^{-1}$. Azot azotanowy III i azotanowy V stanowił odpowiednio 16,8 i 9,7% azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych. Stężenie azotu organicznego wynosiło 10,9 $Norg \cdot L^{-1}$. W układzie wspomaganym polem magnetycznym o indukcji 180 mT stężenie azotu amonowego wynosiło średnio 7,8 mg $N\text{-}NH_4 \cdot L^{-1}$, co stanowiło około 22,1% azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych. Azot azotanowy III stanowił około 4,3 mg $N\text{-}NO_2 \cdot L^{-1}$, tj. średnio 12% azotu ogólnego, a azot azotanowy V około 20,2 mg $N\text{-}NO_3 \cdot L^{-1}$, czyli około 56,5%. Stężenie azotu organicznego wynosiło 3,4 $Norg \cdot L^{-1}$, czyli 9,4% azotu ogólnego. W układach o indukcji 60 mT i 120 mT uzyskano zbliżone wartości stężenia azotu ogólnego w odpływie. W pierwszym układzie stężenie azotu amonowego wynosiło 19,3 mg $N\text{-}NH_4 \cdot L^{-1}$, co stanowiło około 51,9% azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych, a stężenie azotu azotanowego III i azotanowego V odpowiednio 5,7 mg $N\text{-}NO_2 \cdot L^{-1}$ i 4,1 mg $N\text{-}NO_3 \cdot L^{-1}$, tj. około 15,3 i 10,8% azotu ogólnego. W układzie wspomaganym polem magnetycznym o indukcji 120 mT w ściekach odpływających pozostało 15,2 mg $N\text{-}NH_4 \cdot L^{-1}$, 5,6 mg $N\text{-}NO_2 \cdot L^{-1}$ oraz 11,1 mg $N\text{-}NO_3 \cdot L^{-1}$. Azot azotanowy III i azotanowy V stanowił odpowiednio 15,1 i 29,6% azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych, a azot amonowy 40,4%.



B[mT]	[mg L^{-1}]			
	$N\text{-}NO_3$	$N\text{-}NO_2$	Norg	$N\text{-}NH_4$
0	4,3	7,4	10,9	21,5
60	4,1	5,7	8,2	19,3
120	11,1	5,6	5,5	15,2
180	20,2	4,3	3,4	7,8

Rys. 3. Procentowy udział azotu amonowego, organicznego, azotanowego III i azotanowego V w stężeniu azotu całkowitego w ściekach oczyszczonych
Fig. 3. The percentage of ammonia nitrogen, organic, nitrite and nitrate in concentrations of total nitrogen in treated wastewater

Badania wykazały, że eksponowanie ścieków w polu magnetycznym nie spowodowało intensyfikacji usunięcia zanieczyszczeń organicznych. Stopień usunięcia ChZT co prawda zwiększał się wraz ze wzrostem

indukcji pola magnetycznego, ale był wysoki zarówno w układzie kontrolnym, jak i w pozostałych układach i utrzymywał się w zakresie od 84,5% (układ kontrolny) do 89,5% (pole magnetyczne o indukcji 180 mT).

Przeprowadzona analiza jednorodności wariancji za pomocą testu Levene'a oraz testu Browna-Forsythe'a pozwoliła stwierdzić, iż pole magnetyczne nie wpływa na proces usuwania związków organicznych. Test Tukeya wykazuje, że różnice statystyczne widoczne są tylko pomiędzy układem kontrolnym a układem z polem magnetycznym o największej indukcji (tabela 4).

Tabela 4. Wyniki testu Tukeya dla sprawności usuwania związków organicznych
Table 4. Tukey's test results for the efficiency of organic compounds removal

Zaznaczone różnice są istotne z prawdopodobieństwem p < 0,05000				
Indukcja pola magnetycznego [mT]	0	60	120	180
0		0,659	0,087	**0,004**
60	0,659		0,628	0,116
120	0,087	0,628		0,724
180	**0,004**	0,116	0,724	

W pracy badano wpływ pola magnetycznego na efektywność przemian związków azotu oraz skuteczność usuwania związków organicznych. Proces biodegradacji związków organicznych przebiegał intensywnie we wszystkich układach, dlatego też nie udało się zaobserwować zasadniczych różnic w sprawności tego procesu. Podobne zależności zaobserwowały Janosz-Rajczyk i Tomska [8, 9, 22], które wykorzystywały pole magnetyczne o indukcji 20 mT, 40 mT i 180 mT oraz Tomska i Wolny [23]. Natomiast Łebkowska i in. [13] wykazali, że pole magnetyczne jest czynnikiem powodującym zdecydowany wzrost rozkładu substratów organicznych (o 26%) w procesie oczyszczania ścieków syntetycznych metodą osadu czynnego. Obniżenie wartości ChZT zaobserwowali również Krzemieniewski i in. [11] używając do oczyszczania ścieków pola elektromagnetycznego. Niewielki wpływ pola magnetycznego na wzrost efektywności usuwania ChZT ze ścieków drożdżowych z wykorzystaniem reakcji Fentona zanotowali w badaniach Dębowski i in. [1]. Taki efekt był widoczny jedynie w przypadku najniższej dawki reagentów chemicznych, gdzie skuteczność oczyszczania wzrosła w wyniku zastosowania pola magnetycznego o 15%.

Podczas prowadzonych badań stwierdzono, że pole magnetyczne powoduje wzrost efektywności procesu utleniania związków azotu. W układzie wspomaganym polem magnetycznym o indukcji 180 mT efektywność procesu nitryfikacji różniła się statystycznie od pozostałych układów.

Janosz-Rajczyk i Tomska [9, 22] oraz Wiśniowska i in. [26] również obserwowali korzystny wpływ pola magnetycznego na proces nitryfikacji. Stwierdzono, że wyższa szybkość procesu nitryfikacji występuje w układach, w których ścieki eksponowano w polu magnetycznym o indukcji 40 mT [9]. Jednak eksponowanie ścieków surowych w polu magnetycznym o indukcji 180 mT wpłynęło niekorzystnie na proces nitryfikacji. Stwierdzono, że szybkość nitryfikacji była mniejsza niż w układzie kontrolnym [8].

Tomska i Wolny [23] na podstawie analizy przemian związków azotowych wykazały, że usuwanie organicznych związków azotu charakteryzuje się wyższą skutecznością w układzie z polem magnetycznym. W polu magnetycznym azot ogólny Kjeldahla usuwany był ze sprawnością od 7 do 16% wyższą niż w układzie kontrolnym a efektywność usuwania utrzymywała się w przedziale od 91 do 97%. W badaniach własnych wykorzystano ścieki syntetyczne, w których azot występował przede wszystkim w formie organicznej (tabela 2). W układzie wspomaganym polem magnetycznym o indukcji 180 mT uzyskano podobną sprawność, równą 92%.

Wyższe sprawności utleniania związków azotu, uzyskane w układach eksponowanych w polu magnetycznym, można tłumaczyć jego korzystnym wpływem na rozwój i aktywność bakterii nitryfikacyjnych zasiedlających błonę biologiczną pokrywającą tarcze złoża. Potwierdzają do wyniki badań przeprowadzonych przez Yavuz i Çelebi [28], którzy przebadali wpływ pola magnetycznego i odczynu na aktywność osadu czynnego. Zaobserwowali, że biodegradacja zanieczyszczeń oraz wzrost mikroorganizmów osadu czynnego zależały od indukcji pola magnetycznego. Rutkowska-Narożniak i Pajor [18] wykazały, na podstawie analizy mikroskopowej, wpływ pola magnetycznego na liczebność organizmów w biocenozie osadu czynnego. W reaktorze eksponowanym w polu magnetycznym była ona na ogół wyższa niż w kontrolnym. Poza tym pole magnetyczne wpływało na bioróżnorodność organizmów w biocenozie osadu czynnego. W reaktorze eksponowanym w polu magnetycznym zanotowano 9 taksonów, w kontrolnym – 6. Podobne wyniki uzyskali Ji

i in. [10], którzy wykazali, że pole magnetyczne o indukcji do 20 mT pozytywnie wpływa na biodegradację ścieków, wzrost i aktywność bakterii osadu czynnego, w tym tlenowych bakterii nitryfikacyjnych [24].

4. Wnioski

1. Na podstawie analizy jednorodności wariancji wykonanej przy pomocy testu Levene'a oraz Browna-Forsythe'a stwierdzono istotny statystycznie wpływ pola magnetycznego na sprawność procesów nitryfikacji, denitryfikacji oraz usuwania związków azotu na biologicznych złożach tarczowych.
2. Sprawność nitryfikacji zwiększała się wraz ze wzrostem wartości indukcji pola magnetycznego. Różnica między efektywnością działania układu kontrolnego i układu z oddziaływaniem pola magnetycznego o największej indukcji wyniosła w przybliżeniu 24%.
3. Sprawność procesu denitryfikacji była najwyższa w złożu, w którym na biomasę oddziaływało pole magnetyczne o indukcji 60 mT. Efektywność procesu malała wraz ze wzrostem indukcji pola magnetycznego.
4. Eksponowanie ścieków w polu magnetycznym statystycznie nie wpłynęło na efektywność usuwania związków organicznych. Największy procent usunięcia tych związków (89,5%) zanotowano w złożu biologicznym poddanym oddziaływaniu pola magnetycznego o największej badanej indukcji.

Literatura

1. **Dębowski M., Krzemieniewski M., Jędrzejewska M.:** *Wykorzystanie stałego pola magnetycznego i reakcji Fentona w procesie oczyszczania ścieków pochodzących z produkcji drożdży*. Inżynieria i Ochrona Środowiska, 8, 2, 225–235 (2005).
2. **Egli K., Fanger U., Alvarez P.J. J., Siegrist H., Van der Meer J.R., Zehnder A.J.B.:** *Enrichment and characterization of an anammox bacterium from rotating biological contactor treating ammonium-rich leachate*. Arch. Microbiol. 175, 198–207 (2001).
3. **Gupta A.B., Gupta S.K.:** *Simultaneous carbon and nitrogen removal in a mixed culture aerobic RBC biofilm.* Wat. Res. 33, 555–561 (1999).
4. **Gupta A.B., Gupta S.K.:** *Simultaneous carbon and nitrogen removal from high strength domestic wastewater in an aerobic RBC biofilm*. Wat.Res. 35, 1714–1722 (2001).

5. **Helmer C., Kunst S.:** *Simultaneous nitrification/denitrification in an aerobic biofilm system*. Wat. Sci. Tech. 37, 183–187 (1998).
6. **Helmer C., Kunst S., Juretschko S., Schmid M.C., Schleifer C.F.:** *Nitrogen loss in a nitrifying biofilm system*. Wat. Sci. Tech. 39, 13–21 (1999).
7. **Hippen A., Rosenwinkel K.-H., Baumgarten G., Seyfried C.F.:** *Aerobic deammonification: a new experience in the treatment of wastewaters.* 35, 111–120 (1997).
8. **Janosz-Rajczyk M., Tomska A.:** *Wpływ pola magnetycznego na proces oczyszczania ścieków I. Przemiany związków organicznych i azotu w polu magnetycznym o indukcji 180 mT.* Archiwum Ochrony Środowiska, 28, 41–50 (2002).
9. **Janosz-Rajczyk M., Tomska A.:** *Wpływ pola magnetycznego na proces oczyszczania ścieków II. Przemiany związków organicznych i azotu w polu magnetycznym o indukcji 20 mT i 40 mT.* Archiwum Ochrony Środowiska, 28, 51–61 (2002).
10. **Ji Y., Wang Y., Sun J., Yan T., Li J., Zhao T., Yin X., Sun C.:** *Enhancement of biological treatment of wastewater by magnetic field*. Bioresource Technology, 101, 8535–8540 (2010).
11. **Krzemieniewski M., Pesta J., Janczukowicz W., Wysocka I.:** *Wpływ pola elektromagnetycznego na proces usuwania fosforu ze ścieków.* Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Nr 20, Seria Inżynieria Środowiska, 375–384 (2001).
12. **Krzemieniewski M., Rodziewicz J.:** *Nitrogen compounds removal in a rotating electrobiological contactor*. Environment Engineering Science. 22(6), 816–822 (2005).
13. **Łebkowska M., Rutkowska-Narożniak A., Pajor E., Pochanke Z.:** *Effect of a static magnetic field on formldehyde biodegradation in wastewater by activated sludge*. Bioresource Technology, 102, 8777–8782 (2011).
14. **Rodziewicz J.**, **Filipkowska U. Sominka K.:** *Elektrolitycznie wspomagana denitryfikacja na czterostopniowym złożu biologicznym*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set th Environment Protection), 12, 835–846 (2010).
15. **Rodziewicz J., Filipkowska U., Janczukowicz W.:** *Zastosowanie tarczowych złóż biologicznych do oczyszczania ścieków z hodowli ryb*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1233–1243 (2011).
16. **Rodziewicz J., Filipkowska U., Dziadkiewicz E.:** *Electrolytically aided denitrification on a rotating biological contactor*. Environmental Technology. 32 (1), 93–102 (2011).
17. **Rodziewicz J., Filipkowska U., Janczukowicz W., Kłodowska I.:** *Wpływ prądu elektrycznego na procesy nitryfikacji i denitryfikacji na czterostopniowym złożu tarczowym.* Inżynieria Ekologiczna, 24, 120–129 (2011).

18. **Rutkowska-Narożniak A., Pajor E.:** *Wpływ stałego pola magnetycznego 7 mT na organizmy osadu czynnego w procesie biodegradacji formaldehydu*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 49, 389–397 (2011).
19. **Siegrist H., Reithaar S., Lais P.:** *Nitrogen loss in a nitrifying rotating contactor treating ammonium rich leachate without organic carbon*. Wat. Sci. Tech. 37, 589–591 (1998).
20. **Sliekers A. O., Derwort N., Campos Gomez J. L., Strous M., Kuenen J. G., Jetten M. S. M.:** *Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite*. Wat. Res. 36, 2475–2482 (2002).
21. **Teixeira P., Oliveira R.:** *Denitrification in closed rotating biological contactor: effect of disk submergence*. Process Biochemistry, 37, 345–349 (2001).
22. **Tomska A., Janosz-Rajczyk M.:** *The effect of magnetic field on wastewater treatment with acivated sludge method*. Environ. Prot. Eng., 30, 155–160 (2004).
23. **Tomska A., Wolny L.:** *Enhancement of biological wastewater treatment by magnetic field exposure*. Desalination, 222, 368–373 (2008).
24. **Wang X.-H., Diao M.-H., Yang Y., Shi Y.-J., Gao M.-M., Wang S.-G.:** *Enhanced aerobic nitrifying granulation by static magnetic field*. Bioresource Technology, 110, 105–110 (2012).
25. **Watanabe Y., Bang D. Y., Itoh K., Matsui K.:** *Nitrogen removal from wastewaters by a bio-reactor with partially and fully submerged rotating biofilms*. Wat. Sci. Tech., 29, 431–438 (1994).
26. **Wiśniowska E., Nowak R., Szczypiorowska J., Janosz-Rajczyk M., Włodarczyk-Makuła M.:** *Badania wstępne nad wpływem stałego pola magnetycznego na usuwanie azotu amonowego w procesie osadu czynnego*, Archiwum Ochrony Środowiska, 26, 4, 33–43 (2000).
27. **Wyffels S., Pynaert K., Boeckx P., Verstraete W.:** *Identification and quantification of nitrogen removal in a rotating biological contactor by ^{15}N tracer techniques.* Wat. Res., 37, 1252–1259 (2003).
28. **Yavuz H.; Celebi S.S.:** *Effects of magnetic field on activity of activated sludge in wastewater treatment*. Enzyme and Microbial Technology, 26, 22–27 (2000).

Impact of a Static Magnetic Field on Nitrogen Compounds Transformations in a Rotating Biological Contactor

Abstract

The processes of nitrification and denitrification are the most common and well-known methods of biological nitrogen removal from wastewater. Nitrifying bacteria are characterized by a low growth rate, a tendency to wash out from the reactors, which means that nitrification is the limiting factor in the course of the nitrogen compounds removal process. Therefore, it is necessary to keep a large amount of nitrifying biomass in reactors in order to ensure the proper level of nitrification efficiency. Previously performed researches have shown that the magnetic field can affect the growth of microorganisms and their ability to biodegrade contaminants. Application of a magnetic field enhances microbial activity, accelerates degradation of organic compounds and increases nitrification rate. Otherwise the magnetic field is beneficial for biomass biodiversity and abundance.

The aim of this study was to determine the effect of magnetic field on the efficiency of organic compounds removal and nitrogen compounds transformations taking place in the biomass of rotating biological contactor.

Investigations were carried out in a rotating biological contactor (RBC) working in a bench scale. Each section containedpackets of disks with a diameter of 0.22 m submerged in a semi-circular tank with a capacity of 2 L. Submergence of the disks was 40%. Disks rotated with speed of 60 rpm. The study was carried out using four RBCs – the first one was called the control unit, next three were under the influence of the magnetic field of 60 mT, 120 mT and 180 mT induction.

Studies have shown that the efficiency of nitrification increased with growth ofmagnetic field induction. The magnetic field of 180 mT intensity increased nitrification efficiency significantly different, when compared with other systems, and was equal to 92%. Denitrification efficiency was the highest in the system, where the biomass was exposed to the magnetic field of 60 mT induction. Process efficiency decreased with increasing magnetic induction. Exposure of wastewaters and biofilm biomass in the magnetic field did not affect the statistical efficiency of the organic compounds removal. The highest percentage of COD biodegradation, on average 89.51%, was observed in a rotating biological contactor exposed to magnetic field of the highest tested induction.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1525–1548

Analiza parametrów chemicznych, fizycznych i energetycznych depozytów mułów węglowych zinwentaryzowanych na terenie woj. śląskiego

Ireneusz Baic
Instytut Mechanizacji Budownictwa i Górnictwa Skalnego
Centrum Gospodarki Odpadami i Zarządzania Środowiskowego
Oddział Zamiejscowy IMBiGS, Katowice

1. Wstęp

Wydobywany z dołu kopalń urobek węglowy stanowi mieszaninę ziarn węglowo-odpadowych, która nie posiada praktycznie na rynku zbytu żadnej wartości użytkowej. W celu uzyskania węglowego produktu handlowego urobek poddawany jest procesom wzbogacania w zakładach przeróbki mechanicznej węgla. W warunkach przemysłowych proces ten opiera się na wykorzystaniu grawitacyjnych metod wzbogacania w ośrodku wodnym bądź w cieczy ciężkiej magnetytowej. Przyjęte od lat i modyfikowane metody produkcji węgla handlowego powodują powstawanie znacznej ilości ubocznej produkcji w postaci mułów węglowych.

Centrum Gospodarki Odpadami i Zarządzania Środowiskowego Oddział Zamiejscowy Instytutu Mechanizacji Budownictwa i Górnictwa Skalnego wspólnie z Katedrą Przeróbki Kopalin i Utylizacji Odpadów Politechniki Śląskiej w latach 2009–2012 realizowały projekt badawczo-rozwojowy Nr N R09 0006 06/2009 pt. „Identyfikacja depozytów mułów węglowych w bilansie paliwowym kraju oraz strategia rozwoju technologicznego w zakresie ich wykorzystania".

Głównym celem zrealizowanego projektu było określenie możliwości włączenia wprost lub poprzez zastosowanie odpowiednich proce-

sów wzbogacania do krajowego bilansu paliwowego istniejących depozytów mułów węglowych.

W ramach ww. projektu w pierwszej kolejności przeprowadzono inwentaryzację istniejących obiektów wraz z przeprowadzeniem identyfikacji ilościowej i jakościowej. Następnie opracowano model matematyczny pozwalający na obliczenie potencjału energetycznego każdego badanego obiektu, co umożliwi w przyszłości wskazanie potencjalnych odbiorców wraz z określeniem ilości możliwych dostaw. W oparciu o dokonaną ocenę oddziaływania zinwentaryzowanych depozytów mułów węglowych na różne komponenty środowiska oraz opracowany punktowy system oceny, ustalona została lista rankingowa obiektów stanowiących potencjalnie największe zagrożenie dla środowiska uwzględniająca: stan aktualny, fazę ewentualnej eksploatacji oraz stan po jej zakończeniu. Określone zostały także kierunki, zakres oraz wytyczne projektowe przyszłej rekultywacji terenów poeksploatacyjnych. Dla zinwentaryzowanych oraz zidentyfikowanych jakościowo i ilościowo depozytów mułów węglowych opracowano technologie ich wzbogacania na pełnowartościowe paliwo dla energetyki zawodowej, uwzględniające zróżnicowaną strukturę fizyczną i parametry chemiczne. Przedstawiono również kierunki potencjalnego gospodarczego wykorzystania odpadów powstających w wyniku wzbogacania depozytów mułów węglowych.

Końcowy etap projektu stanowiły propozycje rozwiązań technicznych, organizacyjnych i prawnych – wraz ze strategią rozwoju technologicznego – zmierzających do wykorzystania zinwentaryzowanych w sposób ilościowy i jakościowy depozytów mułów węglowych w krajowym przemyśle energetycznym [1, 2].

W przedmiotowym artykule zaprezentowano wyniki przeprowadzonej analizy ilościowej i jakościowej w zakresie parametrów chemicznych, fizycznych i energetycznych zinwentaryzowanych na terenie województwa śląskiego depozytów mułów węglowych.

2. Identyfikacja depozytów mułów węglowych na terenie GZW

W celu identyfikacji istniejących depozytów mułów węglowych analizie zostały poddane informacje zawarte w funkcjonujących bazach danych, takich jak: Rejestr Obszarów Górniczych (ROG), Baza Danych –

MIDAS, Regionalny System Informacji Przestrzennej dla województwa śląskiego (RSIP) oraz inne dokumenty planistyczne, tj. sprawozdania z realizacji planów gospodarki odpadami, programy ochrony środowiska, przeglądy ekologiczne i in. Stwierdzono, że zakres zawartych w ww. bazach i dokumentach planistycznych informacji jest zbyt ogólnikowy i może stanowić jedynie wskazówkę co do informacji nt. właściciela i lokalizacji danego depozytu mułów węglowych. Ponadto stwierdzono, że zawarte w bazach danych informacje odnośnie ilości zdeponowanych odpadów nie są na bieżąco aktualizowane, co w obecnej sytuacji rynkowej (zmiana właściciela, eksploatacja, działania rekultywacyjne) uniemożliwia ich wykorzystanie [3, 4].

Z tego też względu przeprowadzono ankietyzację wśród wybranych podmiotów gospodarczych wytwarzających obecnie muły węglowe, władających terenami, na których zlokalizowane są depozyty mułów węglowych oraz instytucji, w gestii których mogą znajdować się dokumenty archiwalne. Efektem przeprowadzonej ankietyzacji i wielokrotnych wizyt w terenie było zlokalizowanie 62 osadników, w których zdeponowanych zostało prawie 16,5 mln Mg mułów węglowych.

Zestawienie zinwentaryzowanych depozytów mułów węglowych (bez podania informacji o ich lokalizacji oraz użytkowniku z uwagi na podpisane z właścicielami obiektów klauzule poufności danych) przedstawiono w tabeli 1 [3, 4].

Tabela 1. Zestawienie zinwentaryzowanych depozytów mułów węglowych
Table 1. Summary of inventoried deposits of coal slurries

Lp.	Numer depozytu	Ilość obiektów [szt.]	Ilość zdeponowanych mułów węglowych [Mg]
1.	K18	1	200 000
2.	K4/1-19	19	1 102 000
3.	K11/1-3	3	1 521 000
4.	K12/1-5	5	65 000
5.	K1/1-2	2	228 000
6.	K17	1	130 000
7.	K2/1-2	2	460 000
8.	K3/1-2	2	1 293 000
9.	K6	1	163 000

Tabela 1. cd.
Table 1. cont.

Lp.	Numer depozytu	Ilość obiektów [szt.]	Ilość zdeponowanych mułów węglowych [Mg]
10.	K7	1	644 000
11.	K5/1-4	4	620 000
12.	K9/1-2	2	560 000
13.	K10	1	100 000
14.	K8	1	150 000
15.	K13	1	670 000
16.	K14	1	221 000
17.	K15	1	42 250
18.	K16	1	25 000
19.	K19/1-3	3	580 000
20.	K20	1	800 000
21.	K21	1	40 000
22.	K22/1-2	2	1 261 600
23.	K23	1	1 365 000
24.	K24/1-2	2	100 000
25.	W1/1	1	1 629 000
26.	W2/2-3	2	2 498 000
RAZEM		**62**	**16 467 850**

Z uwagi na fakt, że część terenów, na których deponowane były muły węglowe, w latach 90-tych ubiegłego wieku uległa przeobrażeniom antropogenicznym na tereny rekreacyjne, tereny przemysłowe, zbiorniki wodne itp., opracowano formułę matematyczną umożliwiającą szacunkowe określenie ilości mułów węglowych wytwarzanych w latach 1945–1989. Przeprowadzona analiza szacunkowa przy wykorzystaniu opracowanej formuły matematycznej wykazała, że w środowisku od 1945 r. zdeponowanych zostało blisko 120 mln Mg mułów węglowych, czyli 8-krotnie więcej niż zostało zinwentaryzowane z natury i wykazywane jest obecnie w oficjalnych statystykach.

3. Parametry chemiczne depozytów mułów węglowych

W celu opracowania najbardziej efektywnych ekonomicznie technologii wzbogacania przeprowadzone zostały badania podstawowych

parametrów chemicznych próbek mułów węglowych pochodzących ze zinwentaryzowanych depozytów. W tym celu opracowano algorytm badawczy oraz określono zakres niezbędnych do oznaczenia parametrów. W pierwszym rzędzie analizowano skład chemiczny próbek mułów węglowych oznaczając w nich zawartość: SiO_2, Al_2O_3, TiO_2,Fe_2O_3, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, S_c, C, P_2O_5 w celu dokonania ich identyfikacji jakościowej [5].

Graniczne wyniki badań składu chemicznego dla badanych próbek mułów węglowych pochodzących ze wszystkich badanych depozytów przedstawiono w tabeli 2. W tabeli tej podano również metodyką badawczą zastosowaną do badania składu chemicznego próbek mułów węglowych.

Tabela 2. Wyniki badań składu chemicznego próbek mułów węglowych
Table 2. The results testing the chemical composition of samples of coal slurries

Lp.	Składnik	Zawartości graniczne [%]	Metoda wg Polskiej Normy
1.	SiO_2	27,81–63,96	PN-G-04528/03:1977
2.	Al_2O_3	4,83–10,26	PN-G-04528/04:1977
3.	TiO_2	0,01–0,30	PN-G-04528/08:1978
4.	Fe_2O_3	0,46–1,78	PN-G-04528/04:1977
5.	CaO	0,01–0,14	PN-G-04528/06:1977
6.	MgO	0,35–1,20	PN-G-04528/07:1977
7.	K_2O	1,19–2,98	PN-G-04528/10:1998
8.	Na_2O	0,32–1,33	
9.	S_c	0,57–2,98	PN-90/G04514/16
10.	C	11,15–31,80	PN-B-04481:1988
11.	P_2O_5	0,001–0,015	PN-G-04528/11:1979

Na podstawie powyższych badań stwierdzono, że głównymi składnikami próbek mułów węglowych są: krzemionka (27,81–63,96%) oraz węgiel (11,15–31,80%). Jest to skład chemiczny typowy dla odpadów drobnoziarnistych tego rodzaju. Odstępstwem jest bardzo niska zawartość Al_2O_3 i TiO_2. W ramach analizy bezpośredniej próbki mułów zostały poddane badaniom na obecność następujących metali: arsen, bar, chrom, cyna, cynk, glin, kadm, kobalt, magnez, mangan, miedź, molibden, nikiel, ołów, rtęć, wanad i wapń. Oznaczenia zawartości tych metali zostały wykonane metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbu-

dzoną indukcyjnie (ICP-AES), przy użyciu spektrometru JY 2000. W tabeli 3 przedstawiono wyniki dla baru, cynku, kobaltu i niklu, których zawartość przekroczyła wartości dopuszczalnych stężeń w glebie i ziemi, zgodnie z rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz. U. z 2002 r., Nr 165, poz. 1359).

Tabela 3. Wyniki oznaczeń metali w próbkach mułów węglowych
Table 3. The results of determinations of metals in a sample of coal slurries

Numer depozytu	Metale			
	Bar	Cynk	Kobalt	Nikiel
	mg/kg s.m.			
WDS [1)]	**200**	**300**	**20**	**100**
K18	417,92	499,69	92,67	178,98
K11	877,98	601,27	184,03	102,10
K3	1123,4	405,96	144,23	156,08
K4	bp	bp	85,67	bp
K6	534,67	bp	bp	bp
K2	333,24	bp	55,68	bp
K17	777,27	bp	49,35	bp
K1	422,37	bp	38,55	bp
K5/1	423,91	bp	55,22	bp
K5/4	599,06	bp	20,33	bp

WDS [1)] – wartości dopuszczalnych stężeń w glebie i ziemi, obszar B (Dz. U. z 2002 r., Nr 165, poz. 1359)
bp – brak przekroczenia

Stwierdzono, że przekroczenia wartości dopuszczalnych stężeń ww. metali nie wynikają tylko z obecności ich w eksploatowanym złożu lecz są najprawdopodobniej spowodowane także zanieczyszczeniami antropogenicznym oraz ich obecnością w gruntach otaczających teren badanych depozytów. Wyniki oznaczeń pozostałych metali nie przekroczyły wartości dopuszczalnych stężeń w glebie i ziemi, zgodnie z cytowanym powyżej rozporządzeniem.

Analizie poddano także ekstrakty wodne sporządzone z próbek mułów węglowych, które zostały przygotowane zgodnie z normą PN – EN 12457-4:2006. Zakres badań obejmował następujące parametry podstawowe: TDS, $ChZT_{Cr,}$ fenole, azot amonowy, azot azotanowy(V), azot azotanowy(III), cyjanki, chlorki, siarczany(VI), siarczki, chrom(VI).

Oznaczania zawartości metali (wykaz metali analogiczny jak w przypadku analizy bezpośredniej) w ekstrakcie wodnym wykonano metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-AES), przy użyciu spektrometru JY 2000.

W tabeli 4 przedstawiono wyniki badań ekstraktu wodnego próbek mułów węglowych pochodzących z analizowanych depozytów w zakresie metali, dla których zostały przekroczone wartości dopuszczalnych stężeń (bar, cynk, kobalt i nikiel).

Tabela 4. Wyniki badań ekstraktu wodnego próbek mułów węglowych
Table 4. The results of testing aqueous extract of coal slurries samples

Numer depozytu	Metale			
	Bar	Cynk	Kobalt	Nikiel
	mg/l			
NDW [1)]	*2*	*2*	*1*	*0,5*
K18	0,88	0,055	0,088	0,440
K11	0,068	0,108	0,183	0,440
K3	0,633	1,220	0,177	1,020
K4	0,055	0,102	0,067	0,009
K6	1,550	0,089	0,011	0,010
K2	0,777	0,022	0,022	0,011
K17	1,120	0,011	0,980	0,055
K1	0,858	0,009	0,013	0,009
K5/1	0,023	0,089	0,022	0,098
K5/4	0,010	0,033	0,032	0,011

NDW [1)] – najwyższa dopuszczalna wartość (Dz. U. z 2009 r., Nr 27, poz. 169, zał.1)

Analiza ekstraktu wodnego próbek mułów w zakresie parametrów podstawowych oraz wszystkich oznaczanych metali nie wykazała przekroczeń najwyższej dopuszczalnej wartości substancji szkodliwych dla środowiska wodnego zgodnie z rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód i do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego – załącznik 1, tabela I i II (Dz. U. z 2009 r. Nr 27, poz. 169).

Wobec powyższego wyciągnięto wniosek, że metale dla których stwierdzono przekroczenia, w analizie bezpośredniej występują w formach związanych nie stanowiąc tym samym zagrożenia dla środowiska.

4. Parametry fizyczne depozytów mułów węglowych

Dla zidentyfikowanych osadników mułów węglowych, według przyjętej metodyki wykonywano badania w zakresie podstawowej analizy jakościowej, polegającej na oznaczeniu: [6]

- zawartości wilgoci przemijającej W_{ex} i higroskopijnej W_h (PN-80/G-04511, PN-80/G-04511, PN-G-04560:1998, PN-80/G-04511),
- zawartości popiołu w stanie analitycznym A^a, roboczym A^r i suchym A^d, (PN-G-04560:1998, PN-80/G-04512),
- zawartości siarki w stanie analitycznym S_t^a, roboczym S_t^r i suchym S_t^d (PN-90/G-04514/16),
- zawartości części lotnych w stanie analitycznym V^a, roboczym V^r i suchym V^d (PN-G-04516:1998, PN-G-04560:1998, PN-ISO 562:2000),
- wartości opałowej w stanie analitycznym Q^a, roboczym Q^r i suchym Q^d (PN-81/G-04513).

Następnie dla próbek uśrednionych wykonano analizy granulometryczne i densymetryczne. Dla każdej klasy ziarnowej i frakcji gęstościowej oznaczano:

- wychody,
- wilgoć higroskopijną W_h,
- zawartość popiołu w stanie analitycznym A^a i suchym A^d,
- zawartość siarki w stanie analitycznym S_t^a i suchym S_t^d,
- zawartość części lotnych w stanie analitycznym V^a i suchym V^d,
- wartość opałową w stanie analitycznym Q^a i suchym Q^d.

Przygotowanie prób do analizy wykonano zgodnie z PN-90/G-04502. Wyniki badań właściwości fizycznych, które przeprowadzono na pozyskanych próbkach mułów węglowych, przedstawiono w tabelach 5 i 6. W tabeli 5 przedstawione zostały wyniki zbiorcze właściwości fizycznych mułów węglowych w stanie analitycznym jako średnie statystyczne i odchylenia standardowe tych średnich dla poszczególnych depozytów. Natomiast w tabeli 6 zaprezentowano wyniki analizy właściwości fizycznych mułów węglowych w klasie ziarnowej <0,1 mm w stanie analitycznym i suchym z uwagi na fakt, że klasa ta ma największy udział w analizowanych mułach węglowych.

Tabela 5. Wyniki zbiorcze analizy właściwości fizycznych mułów węglowych w stanie analitycznym
Table 5. Summary of coal slurries properties in analytical state at impoundments

Nr depozytu	Zawartość popiołu [%]	Odchylenie standardowe zawartości popiołu [%]	Zawartość siarki całkowitej [%]	Odchylenie standardowe zawartości siarki całkowitej [%]	Zawartość części lotnych [%]	Odchylenie standardowe zawartości części lotnych [%]	Wartość opałowa [kJ/kg]	Odchylenie standardowe wartości opałowej [kJ/kg]
K13	27,47	2,99	1,90	0,84	28,50	4,32	15096	1509
K14	32,98	2,58	0,72	0,03	23,85	0,41	15646	829
K12	41,36	1,41	0,86	0,10	21,31	1,25	14813	581
K18/1	63,96	9,06	0,57	0,16	14,38	2,55	9325	2052
K18/2	63,04	17,76	0,64	0,25	14,39	5,47	10073	2746
K11/1	49,48	5,39	0,88	0,34	18,50	1,76	13297	2413
K3/1	60,43	10,56	0,70	0,20	16,41	3,13	9265	3498
K3/2	45,90	12,59	2,98	1,27	18,01	2,23	14877	5976
K2	58,34	8,24	2,26	0,67	14,29	1,17	12304	2803
K17	28,41	4,23	0,95	0,11	23,47	1,33	22807	1538
K1	26,98	3,46	0,95	0,15	23,77	0,75	23293	1444
K4/1	27,89	0,32	0,97	0,13	23,79	0,71	22941	590
K4/2	47,22	2,55	0,59	0,11	18,89	0,29	15813	937
K4/3	31,84	4,51	0,79	0,13	23,85	1,25	20828	2065
K5/1	53,79	5,17	1,21	0,19	16,99	1,52	12051	1504
K5/2	42,86	13,10	1,09	0,38	16,89	2,30	17802	5351
K5/3	37,59	1,44	0,94	0,08	20,64	0,87	19402	646
K5/4	35,22	1,28	0,97	0,02	21,54	0,40	20351	844
K11/2	37,33	1,29	0,92	0,06	20,72	0,54	19672	767
K6	38,83	5,88	0,94	0,15	20,16	2,12	18887	1834
średnia	42,55	–	1,09	–	20,02	–	16427	–
odchylenie standardowe	12,28	–	0,60	–	3,85	–	4520	–

Tabela 6. Wyniki zbiorcze analizy właściwości fizycznych mułów węglowych w klasie ziarnowej < 0,1 mm w stanie analitycznymi suchym

Table 6. Summary of coal slurries properties for grain size fraction <0.1 mm in analytical and dry state

Nr depozytu	Wychód klasy < 0,1 mm [%]	Wilgoć higr. [%]	Zawartość popiołu [%]		Zawartość siarki całkowitej [%]		Zawartość części lotnych [%]		Wartość opałowa [kJ/kg]	
	γ	W_h	A^a	A^d	S_t^a	S_t^d	V^a	V^d	Q^a	Q^d
K13	27,90	4,30	53,00	55,38	1,21	1,26	17,21	17,98	12753	13326
K14	60,79	3,97	55,64	57,94	0,66	0,69	12,66	13,19	10185	10606
K12	70,16	4,61	53,02	55,58	0,86	0,90	15,20	15,94	11224	11766
K18/1	69,33	2,99	73,49	75,75	0,44	0,45	10,60	10,93	1684	1736
K18/2	54,75	2,13	77,23	78,91	0,47	0,48	7,92	8,09	6195	6330
K11/1	67,87	4,07	58,94	61,44	0,74	0,77	16,25	16,94	10680	11133
K3/1	28,43	1,51	57,73	58,62	4,15	4,21	15,62	15,86	8914	9051
K3/2	48,36	1,38	67,20	68,14	2,49	2,52	13,56	13,75	6791	6886
K2	57,23	2,56	52,49	53,87	0,67	0,69	16,21	16,63	12386	12712
K17	77,58	2,87	64,43	66,33	1,29	1,33	14,37	14,80	8540	8792
K1	65,75	1,57	49,91	50,71	1,36	1,38	16,15	16,40	15272	15515
K4/1	67,76	2,07	37,03	37,81	0,21	0,21	22,27	22,74	18704	19099
K4/2	54,80	1,92	41,19	42,00	0,38	0,39	20,02	20,41	16406	16727
K4/3	57,57	1,83	39,75	40,49	1,36	1,39	19,91	20,29	17271	17593
K5/1	75,76	1,64	45,53	46,29	0,96	0,98	17,83	18,13	15682	15943
K5/2	72,87	2,03	44,20	45,12	1,00	1,02	18,00	18,37	15464	15784
K5/3	68,53	1,24	42,58	43,11	1,05	1,06	17,98	18,21	16055	16257
K5/4	68,12	2,08	43,01	43,92	1,04	1,06	18,42	18,81	18118	18503
K11/2	78,93	2,57	63,13	64,80	0,69	0,71	14,30	14,68	7388	7583
K6	72,97	1,33	57,24	58,01	0,61	0,62	16,36	16,58	11855	12015
średnia	62,27	2,43	53,84	55,21	1.09	1,11	16,04	16,44	12078	12368
odchylenie standardowe	14,26	1,05	11,31	11,71	0,88	0,89	3,30	3,34	4580	4658

Analizując wyniki uzyskane w przeprowadzonych badaniach jakościowych stwierdzić można, że:

- średnia wartość opałowa w stanie analitycznym w mułach węglowych, zdeponowanych w poszczególnych osadnikach waha się w granicach od 9 265 do 23 293 kJ/kg, a odchylenia standardowe tego parametru zawierają się w granicach od 581 do 5976 kJ/kg,
- średnia zawartość popiołu w stanie analitycznym w mułach węglowych, zdeponowanych w poszczególnych osadnikach waha się w granicach od 26,98 do 63,96%, a odchylenia standardowe tego parametru zawierają się w granicach od 1,28 do 17,76%,
- średnia zawartość siarki całkowitej w stanie analitycznym w mułach węglowych, zdeponowanych w poszczególnych osadnikach waha się w granicach od 0,57 do 2,98%, a odchylenia standardowe tego parametru zawierają się w granicach od 0,03 do 1,27%,
- średnia zawartość wilgoci przemijającej w mułach węglowych, zdeponowanych w poszczególnych osadnikach waha się w granicach od 11,69 do 34,48%, a odchylenia standardowe tego parametru zawierają się w granicach od 1,07 do 4,89%,
- średnia zawartość wilgoci higroskopijnej w mułach węglowych, zdeponowanych w poszczególnych osadnikach waha się w granicach od 1,04 do 7,92%, a odchylenia standardowe tego parametru zawierają się w granicach od 0,07 do 2,40%,
- średnia zawartość części lotnych w stanie analitycznym w mułach węglowych, zdeponowanych w poszczególnych osadnikach waha się w granicach od 14,29 do 28,50%, a odchylenia standardowe tego parametru zawierają się w granicach od 0,40 do 5,47%,
- analiza granulometryczna mułów węglowych wykazała, że najwięcej ziaren znajduje się w klasie ziarnowej poniżej 0,1 mm. Średnio udział w klasie ziarnowej poniżej 0,1 mm wynosi dla wszystkich osadników 62,27% i waha się dla poszczególnych osadników w granicach od 27,90 do 78,93%, przy odchyleniu standardowym 14,26%; tylko w trzech osadnikach zanotowano udział w tej klasie ziarnowej poniżej 50%,

- średnia wartość opałowa w stanie analitycznym w mułach węglowych, zdeponowanych w poszczególnych osadnikach w klasie ziarnowej poniżej 0,1 mm waha się w granicach od 6184 do 18704 kJ/kg z odchyleniem standardowym 4580 kJ/kg,
- klasa ziarnowa poniżej 0,1 mm charakteryzuje się wyższą zawartością popiołu i siarki.

5. Potencjał energetyczny depozytów mułów węglowych

Przeprowadzona analiza ilościowo-jakościowa depozytów mułów węglowych pozwoliła na oszacowanie potencjału energetycznego tych mułów. W tym celu opracowany został algorytm szacowania potencjału energetycznego zinwentaryzowanych depozytów. Zaproponowano szacowanie potencjału energetycznego w dwóch wariantach [7].
Pierwszy z tych wariantów stanowi przybliżone oszacowane potencjału energetycznego depozytu, którego podstawą są:

- oszacowana masa mułów węglowych w danym depozycie,
- średnia wartość opałowa wyznaczona w badaniach jakościowych poszczególnych próbek pobranych do badań z depozytu.

W powyżej podany sposób szacowana jest średnia przybliżona wartość potencjału energetycznego depozytu, która jest wykorzystywana i podawana najczęściej w różnych opracowaniach przedmiotowych. Jest to niewątpliwie informacja ważna, lecz dla pełniejszej wiedzy wstępnej o depozycie istotnym też jest podanie granic w jakich może oscylować szacowana wartość potencjału energetycznego mułów. W tym celu oprócz wartości średniej potencjału energetycznego podaje się jej wartości graniczne: górną i dolną na podstawie oszacowanego odchylenia standardowego z oznaczeń wartości opałowej dla poszczególnych prób. Z teorii rachunku prawdopodobieństwa wiadomo, że w zakresie tych wartości granicznych leży 68% wartości oszacowań indywidualnych z poszczególnych prób uzyskanych w badaniach. Tak więc średnią przybliżoną wartość potencjału energetycznego depozytu w stanie roboczym lub analitycznym szacowana jest z zależności:

$$E_{śr} = M \cdot Q^{rva}{}_{śr} \cdot 10^{-3}, \text{ [GJ]}$$

gdzie:

$E_{śr}$ średnia wartość potencjału energetycznego depozytu [GJ],

M oszacowana masa mułów znajdujących się w depozycie [Mg],

$Q^{rva}{}_{śr}$ średnia wartość opałowa w stanie roboczym lub analitycznym wyznaczona w badaniach jakościowych poszczególnych próbek pobranych do badań z depozytu, która szacowana jest z zależności:

$$Q^{rva}{}_{śr} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} Q^{r}{}_{i} \text{ [kJ/kg]}$$

Wartości graniczne potencjału energetycznego depozytu szacowane są z zależności:

$$E_{max} = M \cdot (Q^{rva}{}_{śr} + S_Q) \cdot 10^{-3}, \qquad \text{[GJ]}$$

oraz

$$E_{min} = M \cdot (Q^{rva}{}_{śr} - S_Q) \cdot 10^{-3}, \qquad \text{[GJ]}$$

gdzie:

S_Q – odchylenie standardowe wartości opałowej szacowane z wykorzystaniem zależności:

$$S_Q = \sqrt{\frac{1}{n-1}}\sum_{i=1}^{n}\left(Q^{rva}{}_{i} - Q^{rva}{}_{śr}\right) \qquad \text{[GJ]}$$

Wyniki przeprowadzonych oszacowań przedstawiono w tabeli 7 i 8.

Tabela 7. Potencjał energetyczny mułów w stanie roboczym zdeponowanych w osadnikach
Table 7. Energetic potential of coal slurries on „as received" basis deposited at impoundments

Numer depozytu	Orientacyjna pojemność depozytu	Średnia wartość opałowa	Odchylenie standardowe wartości opałowej	Potencjał energetyczny w stanie roboczym		
				średni	maksymalny	minimalny
	Mg	kJ/kg	kJ/kg	GJ	GJ	GJ
K13	1 000 000	12 380	674	12380000	13053891	11706109
K14	300 000	12 552	607	3765600	3947736	3583463
K12	1 000 000	12 179	568	12178667	12748949	11610385
K18/1	100 000	7 737	1673	773747	941065	606428
K18/2	100 000	8 587	2369	858675	1095554	621796
K11/1	640 000	11 087	2324	7095825	8583052	5608598
K3/1	1 521 000	6 874	2270	10455354	13907739	7002969
K3/2	176 000	13 115	4655	2308240	3127660	1488819
K2	1 117 000	10 213	1975	11408107	13614438	9201776
K17	155 000	18 979	1732	2941794	3210402	2673187
K1	153 000	19 352	1062	2284311	2409719	2158902
K4/1	345 600	19 285	1290	6664939	7110828	6219049
K4/2	163 000	12 038	724	1962221	2080363	1844078
K4/3	460 000	16 155	1394	7431258	8072425	6790091
K5/1	130 000	8 256	967	1073316	1199042	947589
K5/2	228 000	13 648	3628	3111873	3938967	2284779
K5/3	106 000	14 869	680	1576075	1648248	1503903
K5/4	102 000	15 385	763	1569270	1647164	1491375
K11/2	176 000	15 057	464	2650090	2731792	2568388
K6	236 000	14 636	1268	3453624	3753031	3154214

Tabela 8. Potencjał energetyczny mułów w stanie analitycznym zdeponowanych w osadnikach
Table 8. Energetic potential of coal slurries in analytical state deposited at impoundments

Numer depozytu	Orientacyjna pojemność depozytu	Średnia wartość opałowa	Odchylenie standardowe wartości opałowej	Potencjał energetyczny w stanie analitycznym		
				średni	maksymalny	minimalny
	Mg	kJ/kg	kJ/kg	GJ	GJ	GJ
K13	1 000 000	15 096	1509	15095667	16604265	13587068
K14	300 000	15 646	830	4693800	4942657	4444943
K12	1 000 000	14 813	581	14812667	15393327	14232006
K18/1	100 000	9 325	2052	932547	1137768	727326
K18/2	100 000	10 073	2747	1007325	1281976	732674
K11/1	640 000	13297	2413	8509964	10054237	6965690
K3/1	1 521 000	9265	3498	14092825	19413371	8772280
K3/2	176 000	14877	5976	2618308	3670019	1566597
K2	1 117 000	12304	2803	13743987	16874910	10613064
K17	155 000	22807	1538	3535074	3773403	3296745
K1	153 000	23293	1444	3563810	3784749	3342871
K4/1	345 600	22941	590	7928525	8132297	7224753
K4/2	163 000	15813	937	2577600	2730378	2424822
K4/3	460 000	20829	2065	9581173	10530941	8631404
K5/1	130 000	12051	1504	1566590	1762060	1371119
K5/2	228 000	17802	5351	4058928	5279050	2838807
K5/3	106 000	19402	646	2056612	2125131	1988132
K5/4	102 000	20351	844	2075761	2161898	1989625
K11/2	176 000	19672	767	3462345	3597362	3327329
K6	236 000	18887	1834	4457435	4890353	4024518

Drugi z wariantów szacowania potencjału energetycznego depozytów wykonywany jest na podstawie głębszej wiedzy o materiale zgromadzonym w depozycie, łącznie z wiedzą o kierunku wykorzystania mułów i sposobie jego wzbogacenia. Oszacowanie potencjału energetycznego wykonywane jest w oparciu o:

- zdefiniowaną masę mułów znajdujących się w depozycie,
- uzysk koncentratu pozyskanego w wyniku zastosowania wybranej technologii wzbogacania,
- średnią wartość opałową wyznaczoną dla koncentratów pozyskanych z poszczególnych prób technologicznych.

Ze względu na konieczność porównywania potencjału energetycznego mułów wzbogacanych z wykorzystaniem różnych technologii do wykonywanych oszacowań przyjmowana była wartość opałowa w stanie analitycznym.

Średnią wartość potencjału energetycznego depozytu oszacowano z zależności:

$$E_{śr} = M \cdot U \cdot Q^{a}_{śr} \cdot 10^{-3} \quad [\text{GJ}]$$

gdzie:

$E_{śr}$ średnia przybliżona wartość potencjału energetycznego depozytu [GJ],

M oszacowana masa mułów znajdujących się w depozycie [Mg],

$Q^{a}_{śr}$ średnia wartość opałowa koncentratu w stanie analitycznym wyznaczona w badaniach jakościowych poszczególnych prób technologicznych procesu wzbogacenia wybraną technologią [kJ/kg],

U wychód koncentratu pozyskanego z procesu wzbogacenia wybraną technologią [%].

Wyniki oszacowań potencjału energetycznego mułów w stanie analitycznym dla czterech metod ich wzbogacania wraz z przewidywaną stratą tego potencjału przedstawiono w tabelach 9, 10, 11 i 12.

Tabela 9. Potencjał energetyczny mułów węglowych w poszczególnych depozytach jako wynik wzbogacania w hydrocyklonie klasyfikującym

Table 9. Energetic potential of coal slurries deposited at impoundments as a result of separation in hydrocyclone classifier-separator

Nr depozytu	Stan surowy depozytu			Hydrocyklon klasyfikujący			
	pojemność	wartość opałowa	potencjał $E_{śr}$	wychód	wartość opałowa	potencjał $E_{śr}$	strata pot.
	Mg	kJ/kg	GJ	%	kJ/kg	GJ	%
K13	1 000 000	15096	15095667	47	18121	8516870	44
K14	300 000	15646	4693800	56	20362	3420816	27
K12	1 000 000	14813	14812667	50	17281	8640500	42
K18/1	100 000	9325	932547	50	9295	464750	50
K18/2	100 000	10073	1007325	60	8576	514560	49
K11/1	640 000	13297	8509964	51	15990	5219136	39
K3/1	1 521 000	9265	14092825	57	16277	12377730	12
K3/2	176 000	14877	2618308	63	12027	1333553	49
K2	1 117 000	12304	13743987	58	14234	9221639	33
K17	155 000	22807	3535074	44	13444	916880	74
K1	153 000	23293	3563810	52	17972	1429852	60
K4/1	345 600	22941	7928525	51	24363	4294124	49
K4/2	163 000	15813	2577600	59	24557	2073136	20
K4/3	460 000	20828	9581173	57	25501	6686362	30
K5/1	130 000	12051	1566590	46	21415	1180617	25
K5/2	228 000	17802	4058928	0,48	21085	2307542	43
K5/3	106 000	19402	20566631	0,50	21161	1121533	45
K5/4	102 000	20351	2075761	0,51	21844	1136324	45
K11/2	176 000	19672	3462345	0,44	12008	92999	97
K6	236 000	18887	4457435	0,47	18022	1999000	55
śr.	–	16427	–	0,53	16950	–	44

Tabela 10. Potencjał energetyczny mułów węglowych w poszczególnych depozytach jako wynik wzbogacania w klasyfikatorze odśrodkowym z wstępnym odmuleniem
Table 10. Energetic potential of coal slurries deposited at impoundments as a result of separation in centrifugal separator with sludge removal

Nr depozytu	Stan surowy depozytu			Klasyfikator odśrodkowy 150 g/l			
	pojemność	wartość opałowa	potencjał $E_{śr}$	wychód	wartość opałowa	potencjał $E_{śr}$	strata pot.
	Mg	kJ/kg	GJ	[%]	kJ/kg	GJ	%
K13	1 000 000	15096	15095667	23	18916	4350680	71
K14	300 000	15646	4693800	36	20654	2230632	52
K12	1 000 000	14813	14812667	10	22042	2204200	85
K18/1	100 000	9325	932547	–	–	–	–
K18/2	100 000	10073	1007325	–	–	–	–
K11/1	640 000	13297	8509964	4	21043	538700	94
K3/1	1 521 000	9265	14092825	14	25840	5502369	61
K3/2	176 000	14877	2618308	–	–	–	–
K2	1 117 000	12304	13743987	48	24104	11923600	13
K17	155 000	22807	3535074	3	18965	88187	97
K1	153 000	23293	3563810	8	25046	306000	91
K4/1	345 600	22941	7928525	28	24095	2331625	71
K4/2	163 000	15813	2577600	47	24164	1851204	28
K4/3	460 000	20828	9581173	52	24315	5816148	39
K5/1	130 000	12051	1566590	25	24430	793975	49
K5/2	228 000	17802	4058928	22	24043	1205997	70
K5/3	106 000	19402	20566631	26	23802	655983	68
K5/4	102 000	20351	2075761	22	24281	544865	74
K11/2	176 000	19672	3462345	02	18519	65187	98
K6	236 000	18887	4457435	8	24124	455461	90
śr.	–	16427	–	22	22846	–	68

Tabela 11. Potencjał energetyczny mułów węglowych w poszczególnych depozytach jako wynik wzbogacania w spirali Reicherta z wstępnym odmuleniem

Table 11. Energetic potential of coal slurries deposited at impoundments as a result of separation in Reichert spiral with sludge removal

Nr depozytu	Stan surowy depozytu			Spirala Reicherta 400 g/l			
	pojemność	wartość opałowa	potencjał $E_{śr}$	wychód	wartość opałowa	potencjał $E_{śr}$	strata pot.
	Mg	kJ/kg	GJ	[%]	kJ/kg	GJ	%
K13	1 000 000	15096	15095667	29	18825	5459250	64
K14	300 000	15646	4693800	41	20271	2493333	47
K12	1 000 000	14813	14812667	18	21523	3874140	74
K18/1	100 000	9325	932547	4	21042	92585	90
K18/2	100 000	10073	1007325	–	–	–	–
K11/1	640 000	13297	8509964	15	20760	1992960	77
K3/1	1 521 000	9265	14092825	23	25843	9040657	36
K3/2	176 000	14877	2618308	6	24258	150564	94
K2	1 117 000	12304	13743987	50	24335	12602267	9
K17	155 000	22807	3535074	9	19136	266947	92
K1	153 000	23293	3563810	14	24241	519000	85
K4/1	345 600	22941	7928525	30	24459	2535909	68
K4/2	163 000	15813	2577600	50	23763	1936684	25
K4/3	460 000	20828	9581173	52	24333	5820454	39
K5/1	130 000	12051	1566590	30	23352	910728	42
K5/2	228 000	17802	4058928	27	23666	1456879	64
K5/3	106 000	19402	20566631	30	24035	764313	63
K5/4	102 000	20351	2075761	27	24195	666330	68
K11/2	176 000	19672	3462345	7	18756	231074	93
K6	236 000	18887	4457435	14	24256	801000	82
śr.	–	16427	–	25	22687	–	64

Tabela 12. Potencjał energetyczny mułów węglowych w poszczególnych depozytach jako wynik wzbogacania metodą flotacji

Table 12. Energetic potential of coal slurries deposited at impoundments as a result of flotation

Nr depozytu	Stan surowy depozytu			Flotacja			
	pojemność	wartość opałowa	potencjał $E_{śr}$	wychód	wartość opałowa	potencjał $E_{śr}$	strata pot.
	Mg	kJ/kg	GJ	[%]	kJ/kg	GJ	%
K13	1 000 000	15096	15095667	–	–	–	–
K14	300 000	15646	4693800	–	–	–	–
K12	1 000 000	14813	14812667	–	–	–	–
K18/1	100 000	9325	932547	–	–	–	–
K18/2	100 000	10073	1007325	–	–	–	–
K11/1	640 000	13297	8509964	–	–	–	–
K3/1	1 521 000	9265	14092825	–	–	–	–
K3/2	176 000	14877	2618308	45	24687	1955210	25
K2	1 117 000	12304	13743987	41	20670	9466240	31
K17	155 000	22807	3535074	74	27620	3168014	10
K1	153 000	23293	3563810	80	27120	3319488	7
K4/1	345 600	22941	7928525	81	26880	7524680	5
K4/2	163 000	15813	2577600	65	21525	2280574	11
K4/3	460 000	20828	9581173	41	24520	4624472	51
K5/1	130 000	12051	1566590	–	–		
K5/2	228 000	17802	4058928	58	24670	3262361	20
K5/3	106 000	19402	20566631	72	25875	1974780	4
K5/4	102 000	20351	2075761	71	25810	1869160	10
K11/2	176 000	19672	3462345	70	25845	3184104	8
K6	236 000	18887	4457435	72	25465	4327013	3
śr.	–	16427	–	64	25057	–	15

Zaprezentowane w tabelach 9, 10, 11 i 12 wyniki badań dotyczące wzbogacania mułów węglowych czterema metodami i analiza ich potencjału energetycznego wykazały, że w wyniku wzbogacania znaczna ilość tego potencjału jest tracona. Jest to wynik przechodzenia najdrobniejszych ziarn węglowych do odpadów.

Najkorzystniejsze rezultaty, co wydaje się zrozumiałe ze względu na istotę procesu wzbogacania, uzyskano w przypadku metody flotacji. Średnio strata potencjału energetycznego wyniosła w tym przypadku 15%. Strata ta wahała w granicach od 3 do 51% dla poszczególnych osadników. Średnio wartość opałowa produktu uzyskanego tą metodą wzbogacania wyniosła 25 057 kJ/kg i była najwyższą spośród uzyskanych we wszystkich analizowanych metodach. Niestety, nie wszystkie muły węglowe według przyjętego kryterium oceny, były podatne na wzbogacanie metodą flotacji przy użyciu flokulantów zastosowanych w badaniach.

Najwyższe straty potencjału energetycznego mułów węglowych zanotowano w przypadku wzbogacania w klasyfikatorze odśrodkowym z wstępnym odmuleniem wzbogacanego materiału. Strata potencjału energetycznego wyniosła w tym przypadku średnio 68% i wahała się dla poszczególnych osadników od 13% do nawet 98%. Zaobserwowane szerokie granice strat w poszczególnych osadnikach świadczą dobitnie o niedoskonałości zastosowanej metody. Średnio wartość opałowa produktu uzyskanego ze wzbogacania w klasyfikatorze odśrodkowym wyniosła 22 864 kJ/kg, co wydaje się bardzo dobrym rezultatem. Wyniki te są podobne do osiąganych przy wzbogacaniu mułów w spiralach Reicherta z wstępnym odmulaniem materiału. Średnia strata potencjału energetycznego mułów wzbogacanych w spiralach Reicherta wyniosła 64%, a wartość opałowa produktu wzbogacania wynosiła 22 678 kJ/kg.

Najniższe wartości opałowe produktów wzbogacania uzyskiwano w przypadku wzbogacania w hydrocyklonie. Pomimo stwierdzonych strat potencjału energetycznego mułów, który wyniósł średnio 44% i wahał się w granicach od 12% do 97%, wartość opałowa produktu wyniosła średnio 16 950 kJ/kg i niewiele wzrosła w stosunku do średniej wartości opałowej mułów surowych wynoszącej 16 427 kJ/kg.

Na podstawie powyższych badań można stwierdzić, że istnieje możliwość wzbogacania mułów węglowych zdeponowanych w osadnikach. Należy jednak liczyć się ze znacznymi stratami potencjału energetyczne-

go tych materiałów. Pamiętać również należy, że każda z metod wzbogacania wymaga rozmycia mułów, a więc dostarczenia dla potrzeb procesu znacznych ilości wody, na co wskazują zagęszczenia mieszaniny wodno węglowej niezbędne dla efektywności procesu.

6. Wnioski

1) Przeprowadzona inwentaryzacja wykazała, że w środowisku znajduje się ponad 16,5 mln Mg depozytów mułów węglowych, które wprost lub poprzez zastosowanie odpowiednich technologii wzbogacania mogą stanowić cenny surowiec dla energetyki.
2) Analiza szacunkowa przy wykorzystaniu zaprezentowanej formuły matematycznej wykazała, że w środowisku od 1945 r. zdeponowanych zostało blisko 120 mln Mg tego surowca, czyli 8-krotnie więcej niż zostało zinwentaryzowane z natury i wykazywane jest obecnie w oficjalnych statystykach.
3) Większość terenów, na których deponowane były w ubiegłym stuleciu muły węglowe, uległa przeobrażeniom antropogenicznym, co uniemożliwia eksploatację i gospodarcze wykorzystanie znajdujących się tam depozytów. Zostały one w części lub w całości zrekultywowane stając się terenami rekreacyjnymi bądź terenami, na których prowadzona jest obecnie działalność przemysłowa lub usługowa.
4) Głównymi składnikami próbek mułów węglowych są: krzemionka (27,81–63,96%) oraz węgiel (11,15–31,80%). Jest to skład chemiczny typowy dla odpadów drobnoziarnistych tego rodzaju. Odstępstwem jest bardzo niska zawartość Al_2O_3 i TiO_2.
5) Przeprowadzone badania parametrów chemicznych w zakresie analizy bezpośredniej próbek mułów z zinwentaryzowanych osadników wykazały przekroczenia wartości dopuszczalnych stężeń metali, tj. bar, cynk, kobalt i nikiel. Jest to związane nie tylko z obecnością tych metali w złożu, ale najprawdopodobniej spowodowane także zanieczyszczeniami antropogenicznym oraz obecnością tych metali w gruntach otaczających teren badanych osadników.
6) Analiza ekstraktu wodnego próbek mułów węglowych w zakresie parametrów podstawowych i metali nie wykazała przekroczeń najwyższej dopuszczalnej wartości substancji szkodliwych dla środowiska wodnego.
7) Oznacza to, że metale znajdujące się w mułach węglowych, w tym te dla których stwierdzono przekroczenia wartości dopuszczalnych,

występują w strukturach związanych chemicznie. Nie stanowią one więc zagrożenia dla środowiska i nie ograniczają potencjalnych kierunków ich gospodarczego wykorzystania.

8) Zaprezentowane wyniki badań parametrów fizycznych próbek mułów węglowych wskazują na znaczne zróżnicowanie jakości mułów zdeponowanych w poszczególnych osadnikach, co jest oczywiste z uwagi na zróżnicowane warunki górniczo-geologiczne poszczególnych kopalń, które wykorzystywały te osadniki.
9) Uzyskane wyniki jakościowe i ilościowe mułów depozytowych wskazują na istnienie znacznego potencjału energetycznego, który przy odpowiednich technologiach wzbogacania może zostać efektywnie wykorzystany.
10) Zaprezentowane wyniki badań dotyczące wzbogacania mułów węglowych czterema metodami i analiza ich potencjału energetycznego wykazały, że w wyniku wzbogacania znaczna ilość tego potencjału jest tracona. Najkorzystniejsze rezultaty, uzyskano w przypadku metody flotacji.
11) Z przeprowadzonej analizy wynika, że przemysłowe wykorzystanie mułów będzie w pełni efektywne w przypadku zastosowania metody pozbawionej konieczności dodatkowych zabiegów wzbogacających materiał np. granulowania.

Literatura

1. *Projekt rozwojowy Nr N R09 006 06/2009 pn. „Identyfikacja potencjału energetycznego depozytów mułów węglowych w bilansie paliwowym kraju oraz strategia rozwoju technologicznego w zakresie ich wykorzystania*, IMBiGS, Warszawa 2009,
2. **Blaschke W, Baic I.:** *Problematyka depozytów mułów węglowych w Polsce*, Polityka Energetyczna Tom 15 zeszyt 3, 211–219 (2012).
3. **Sobko W., Baic I., Blaschke W.:** *Depozyty mułów węglowych – inwentaryzacja i identyfikacja ilościowa.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 1405–1417 (2011).
4. **Baic I**., **Sobko W., Łukowska M.:** *Inwentaryzacja szacunkowa i in situ depozytów mułów węglowych*, Polityka Energetyczna Tom 15 zeszyt 3 221–229 (2012).
5. **Baic I. i in.:** *Parametry chemiczne depozytów mułów węglowych . Baza danych DMW*, Polityka Energetyczna Tom 15 zeszyt 3, 231–245 (2012).

6. **Lutyński A., Szpyrka J.:** *Analiza własności fizykochemicznych depozytów mułów węglowych na Górnym Śląsku*, Polityka Energetyczna Tom 15 zeszyt 3, 273–285 (2012).
7. **Baic I., Lutyński A., Lutyński M.:** Potencjał energetycznych zdeponowanych *mułów węglowych*, Polityka Energetyczna Tom 15 zeszyt 3, 259–271 (2012).

Analysis of the Chemical, Physical and Energetic Parameters of Coal Sludge Deposits Inventoried in the Silesian Province

Abstract

The paper presents result of investigation of physical, chemical and energetic properties of steam coal slurries deposited in twenty four impoundments. Performed investigation include determination of chemical composition, moisture content, volatile matter, sulfur and calorific value at various states. Additionally, properties of coal slurry of particle size below 0.1 mm are presented.

The paper presents also results of energetic potential analysis of coal slurries deposited in impoundments. Results shown are for "as received" basis and for concentrates after beneficiation. Coal slurries were beneficiated using the following techniques: hydrocyclone classifier-separator, centrifugal separator, Reichert spiral separator LD4 and flotation. Assessment of energetic potential was made for concentrate whereas losses of energetic potential due to beneficiation were estimated. The most effective method was flotation where the loss of energetic potential was 15% and varied from 3 to 31% depending on the impoundment. Average value of obtained concentrate was 25 057 kJ/kg being the highest among all of the methods.

The research was performed under the development project Nr N R09 0006 06/2009 titled: "Identification of energetic potential of coal slurries in the national fuel balance and technological development strategy of their usage". The project is implemented by the Institute of Mechanized Construction & Rock Mining in Warsaw in cooperation with the Department of Mineral Processing and Waste Utilization of the Silesian University of Technology.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1549–1566

Minimalizacja odrzutów w rybołówstwie – dobry krok w kierunku zrównoważonego rozwoju

Renata Knap
Uniwersytet Szczeciński

1. Wstęp

Niezwykle szybki rozwój społeczno-gospodarczy doprowadził w drugiej połowie XX wieku do sytuacji, w której zaczęły ujawniać się ze wzmożoną siłą zagrożenia wynikające z ciągłej, historycznej konfrontacji ludzi z siłami przyrody. Zrozumienie niebezpieczeństw, jakie grożą ludzkości w wyniku kontynuowania dotychczasowych tendencji rozwojowych, a przede wszystkim niekontrolowanego przyrostu demograficznego, wzrastającego zużycia surowców i energii oraz postępującego niszczenia środowiska, zapoczątkowało poszukiwania innych, alternatywnych dróg rozwoju. Pod koniec lat 80. XX wieku w teorii ekonomii i polityce gospodarczej pojawiła się koncepcja *sustainable development* – trwałego, samopodtrzymującego się, zrównoważonego rozwoju, rozumianego jako „rozwój, który zapewnia zaspokojenie potrzeb teraźniejszych generacji bez zmniejszania możliwości przyszłych generacji do zaspokajania swych potrzeb"[3, 21].

Rybołówstwo morskie należy do tych dziedzin działalności gospodarczej, w których już w latach 70. ubiegłego wieku wystąpiły poważne trudności, będące konsekwencją realizacji paradygmatu niekontrolowanego, nieograniczonego wzrostu ilościowego bez uwzględniania praw przyrody. Przyjęcie zasad zrównoważonego rozwoju w rybołówstwie zostało uznane przez społeczność międzynarodową za podstawowy warunek rozwiązania problemów światowego rybołówstwa i zapewnienia tej dziedzinie perspektyw rozwojowych. Znaczenie koncepcji zrównoważonego rozwoju w przezwyciężaniu problemów rybołówstwa polega na uświadomieniu – czy wyraźnym podkreśleniu – silnej zależności między trwałością

środowiska i trwałością rozwoju oraz potrzeby całościowego podejścia do problemów rozwojowych rybołówstwa, uwzględniającego cele ekologiczne, ekonomiczne i społeczne [18]. Pomimo opracowania i wdrożenia w poprzednich dwóch dekadach – zarówno w skali międzynarodowej jak i w poszczególnych krajach – wielu regulacji mających na celu implementację koncepcji trwałego rozwoju w rybołówstwie, podstawowe problemy tej dziedziny gospodarki nie zostały rozwiązane, a w niektórych rejonach uległy nawet zaostrzeniu. Oprócz przełowienia, przeinwestowania i zanieczyszczenia środowiska do problemów tych należy zjawisko odrzutów.

Odrzuty, czyli praktyka wyrzucania części złowionych ryb z powrotem do morza została uznana w latach 80. ubiegłego wieku za marnotrawstwo zasobów naturalnych i działanie sprzeczne z zasadami zrównoważonego rozwoju. Zjawisko odrzutów zalicza się obecnie do najpoważniejszych problemów światowego rybołówstwa i jest ono przedmiotem ostrej krytyki organizacji działających na rzecz ochrony środowiska, polityków, społeczeństw oraz naukowców [11–14, 20]. W ostatnich kilku latach, w związku z przygotowywaną reformą Wspólnej Polityki Rybackiej Unii Europejskiej, tematyka odrzutów i sposobów ich redukcji stała się przedmiotem szczególnie gorących dyskusji w unijnym środowisku rybackim oraz na forum różnych międzynarodowych organizacji [2, 4, 7, 8, 23, 24].

Celem artykułu jest ocena metod zapobiegania i minimalizacji odrzutów stosowanych we współczesnym rybołówstwie światowym oraz identyfikacja uwarunkowań wyboru metody redukcji odrzutów.

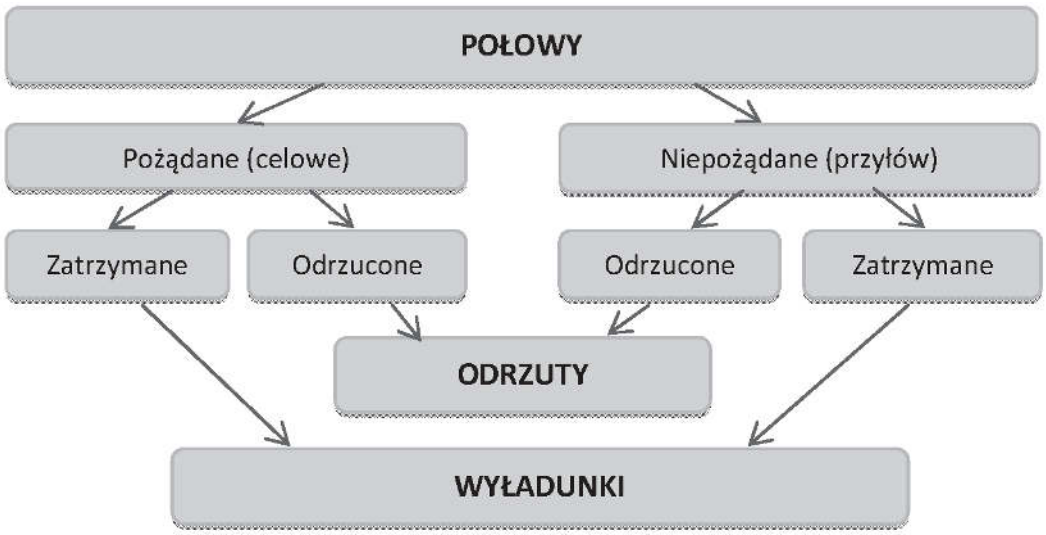
W pierwszej części opracowania przedstawiono istotę, przyczyny i skutki zjawiska odrzutów w rybołówstwie morskim, w drugiej natomiast przeanalizowano szacunki skali odrzutów w światowym rybołówstwie, zaś w trzeciej oceniono sposoby ograniczania odrzutów i określono najważniejsze uwarunkowania ich wyboru.

2. Istota, przyczyny i skutki odrzutów w rybołówstwie

W kwestii definicji odrzutów w rybołówstwie, jak i innych pojęć ściśle związanych z odrzutami (takich jak: przyłów, połowy, wyładunki) występuje spore zamieszanie terminologiczne [6]. W literaturze przedmiotu panuje wprawdzie konsensus co do istoty odrzutów, określanych jako część wydobytych organizmów zwierzęcych (połowów) wyrzucana

z powrotem do morza, jednak zakres przedmiotowy tego pojęcia jest różnie interpretowany przez poszczególnych badaczy [19, 26].

Jednym z najszerzej akceptowanych ujęć odrzutów jest definicja FAO, zgodnie z którą odrzuty (ang. *discards*) to „ta część ogólnego materiału organicznego pochodzenia zwierzęcego w danym połowie, którą z dowolnego powodu wyrzuca się lub wrzuca z powrotem do morza. Nie obejmuje ona materiału roślinnego i odpadów powstałych po połowie, takich jak odpady rybne. Odrzuty mogą być martwe lub żywe"[10]. Według tej definicji odrzuty mogą obejmować po pierwsze, gatunki i osobniki, które były celem prowadzonych połowów (ang. *target species*), ale z różnych przyczyn nie zostały zatrzymane przez rybaków i wyładowane na brzeg, a po drugie – inne organizmy zwierzęce niepożądane przez rybaków, które zostały przypadkowo złowione, czyli przyłów (ang. *by-catch*) obejmujący ryby, skorupiaki, małże niebędące celem połowów oraz ssaki morskie i ptaki morskie. Zgodnie z przytoczoną definicją do odrzutów zalicza się wyrzucane organizmy morskie niezależnie od ich stanu, a więc martwe, żywe w stanie uniemożliwiającym dalsze przeżycie (uszkodzone w wyniku połowu) oraz żywe nieuszkodzone w stanie zapewniającym przeżycie po wrzuceniu z powrotem do morza (por. rys.1).



Rys. 1. Odrzuty, połowy i wyładunki w rybołówstwie morskim według FAO
Fig. 1. Discards, catches and landings in marine fisheries by FAO
Źródło: opracowanie własne.

Za najważniejsze powody występowania zjawiska odrzutów we współczesnym rybołówstwie uznaje się powszechnie przyczyny ekonomiczne i prawne (regulacyjne). Ekonomiczne przesłanki odrzucania części połowów sprowadzają się do dążenia rybaków do zwiększania opłacalności operacji rybackich przez maksymalizację wartości wyładunków. Skutkuje to odrzutami gatunków i osobników nieposiadających wartości rynkowej, a także tych mających mniejszą wartość rynkową (cenę) od innych pozyskanych (lub możliwych do pozyskania w trakcie kontynuacji połowów) gatunków i/lub osobników. Regulacyjne przyczyny odrzutów są wynikiem stosowanych narzędzi zarządzania rybołówstwem. Konieczność przestrzegania obowiązujących przepisów nie pozostawia często rybakom wyboru i zmusza ich do odrzucania części połowów (połowy przekraczające przyznaną kwotę połowową dla danego gatunku, połowy osobników o wielkości mniejszej niż wymagana minimalna wielkość wyładunkowa ryb, połowy gatunków zagrożonych i chronionych itd.). Odrzuty mogą też być spowodowane przyczynami technicznymi, na przykład gdy część połowu wydostaje się z sieci lub gdy połów jest zbyt ciężki do wyciągnięcia na pokład – wówczas część połowu zostaje utracona jeszcze przed wydobyciem na statek [11, 14, 15].

Praktyka odrzutów w rybołówstwie wywołuje szereg niekorzystnych skutków. W aspekcie ekonomicznym odrzuty powodują zmniejszenie wielkości bieżącej produkcji rybołówstwa (mierzonej wielkością wyładunków) i jej opłacalności (o koszty obsługi odrzutów) oraz redukcję połowów w przyszłości (w wyniku odrzutów narybku i przyspieszania wyniszczenia zasobów). Odrzuty mają udowodniony szkodliwy wpływ na funkcjonowanie ekosystemu morskiego, ponieważ przyczyniają się do zmniejszenia jego biologicznej różnorodności i wywołują zmiany w łańcuchu pokarmowym w morzu oraz składzie gatunkowym zasobów morskich. Odrzucanie części połowów utrudnia efektywne zarządzanie rybołówstwem, bowiem brak danych o wielkości odrzutów zniekształca szacunki wielkości zasobów, od których uzależnia się wprowadzane narzędzia zarządzania rybołówstwem. Ze społecznego punktu widzenia odrzuty zmniejszają podaż potencjalnie dostępnej żywności i produktów przemysłowych z ryb i postrzegane są jako marnotrawstwo cennych zasobów niezgodne z normami etycznymi i zasadami zrównoważonego rozwoju [14, 16, 20].

3. Skala zjawiska odrzutów w światowym, unijnym i polskim rybołówstwie

3.1. Rybołówstwo światowe

Określenie skali zjawiska odrzutów w światowym rybołówstwie przysparza wielu trudności, wynikających z niekompletności dostępnych danych, braku jednolitych definicji, metod pomiaru i kwantyfikacji odrzutów [6]. Pierwsze kompleksowe badania, dotyczące skali przyłowu i odrzutów w światowym rybołówstwie, zostały opublikowane przez FAO w 1983 roku. Wielkość globalnych odrzutów została oszacowana wówczas na poziomie 6,7 mln t w skali roku, ale szacunków tych dokonano w warunkach bardzo ograniczonego dostępu do informacji na temat odrzutów komercyjnych gatunków ryb i praktycznie braku danych o odrzutach wyższych form organizmów morskich, takich jak ssaki morskie, ptaki i żółwie [27]. W 1994 roku FAO ponownie dokonało oceny wielkości odrzutów w skali świata, tym razem dysponując znacznie większą liczbą danych, według której wielkość odrzutów w światowym rybołówstwie wynosiła rocznie około 27 mln t [2]. Przeprowadzane w następnych latach szacunki FAO wskazywały na zmniejszanie się wielkości globalnych odrzutów. W 1998 roku ich wielkość oceniono na około 20 mln t, co stanowiło wówczas około 25% całkowitych wyładunków połowów morskich [28].

Potwierdzeniem tej pozytywnej, spadkowej tendencji są wyniki najnowszych całościowych badań skali odrzutów w światowym rybołówstwie, opublikowane przez FAO w 2005 roku. Według tych badań w okresie 1992–2001 odrzuty wynosiły 7,3 mln t średnio rocznie, co odpowiadało około 8% globalnych wyładunków [19]. Ze względu na zastosowanie odmiennej metody obliczeń wyniki ostatnich szacunków FAO nie są wprawdzie bezpośrednio porównywalne z ocenami dokonanymi we wcześniejszych latach, jednak ich autorzy wyraźnie akcentują znaczne, systematyczne zmniejszanie się odrzutów w skali globalnej w badanym okresie. Do głównych przyczyn redukcji odrzutów w światowym rybołówstwie autorzy badań zaliczyli zmniejszenie się wielkości niepożądanego przyłowu oraz wzrost stopnia wykorzystania połowów. Ograniczenie przyłowu było rezultatem stosowania bardziej selektywnych narzędzi połowowych, wprowadzania środków regulacji przyłowu i skuteczniejszego egzekwowania przestrzegania tych regulacji. Zwiększenie

stopnia wykorzystania połowów wiązało się natomiast ze wzrostem możliwości wykorzystania przyłowu do konsumpcji ludzkiej i/lub do produkcji paszy dla zwierząt, dzięki udoskonaleniu procesów technologicznych w przetwórstwie oraz rozwojowi rynku na produkty połowów o mniejszej wartości [19].

Tabela 1. Odrzuty w światowym rybołówstwie według rejonów rybołówstwa morskiego wyróżnianych przez FAO
Table 1. Discards in the world's fisheries by FAO marine fisheries areas

Numer i nazwa rejonu	Odrzuty (t)	Wyładunki (t)	Odrzuty/ połowów (%)
18 – Morze Arktyczne	0	0	–
21 – Północno-zachodni Atlantyk	92 926	909 142	9,3
27 – Północno-wschodni Atlantyk	1 332 212	8 921 013	13,0
31 – Środkowo-zachodni Atlantyk	831 808	1 372 480	37,7
34 – Środkowo-wschodni Atlantyk	309 718	2 631 660	10,5
37 – Morze Śródziemne i Morze Czarne	17 954	352 228	4,9
41 – Południowo-zachodni Atlantyk	193 668	1 413 682	12,0
47 – Południowo-wschodni Atlantyk	95 896	1 626 692	5,6
51 – Zachodni Ocean Indyjski	205 428	2 931 174	6,5
57 – Wschodni Ocean Indyjski	151 190	4 205 810	3,5
61 – Północno-zachodni Pacyfik	1 355 822	22 052 304	5,8
67 – Północno-wschodni Pacyfik	192 829	2 078 367	8,5
71 – Środkowo-zachodni Pacyfik	407 826	9 366 816	4,2
77 – Środkowo-wschodni Pacyfik	167 351	700 623	19,3
81 – Południowo-zachodni Pacyfik	35 475	38 760	47,8
87 – Południowo-wschodni Pacyfik	530 582	14 675 997	3,5
48,58,88 – Antarktyka	2 079	14 336	12,7

Źródło: [19]

Pomimo przedstawionych pozytywnych tendencji, dotyczących rozmiarów odrzutów uśrednionych w skali świata, w wielu typach rybołówstwa i w wielu rejonach morskich marnotrawstwo zasobów w postaci odrzutów utrzymuje się na bardzo wysokim poziomie i nadal pozostaje bardzo poważnym, nierozwiązanym problemem. Wielkość odrzutów w rybołówstwie światowym jest bowiem bardzo zróżnicowana w zależności od rejonu połowów i rodzaju rybołówstwa.

Największa skala odrzutów występuje w rejonie Północno-wschodniego Atlantyku (rejon 27 w klasyfikacji FAO) i Północno-zachodniego Pacyfiku (rejon 61 w klasyfikacji FAO). Jedynie na te dwa, z dziewiętnastu wyróżnianych przez FAO rejonów rybołówstwa morskiego, przypada aż 40% wielkości globalnych odrzutów, które są głównie generowane przez rybołówstwo Unii Europejskiej (rejon 27) oraz rybołówstwo Japonii (rejon 61). Najwyższy wskaźnik relacji odrzutów do połowów jest notowany w rejonie Południowo-wschodniego Pacyfiku (rejon 81) oraz Środkowo-zachodniego Atlantyku (rejon 31) – odpowiednio 47,8% i 37,7% (por. tabelę 1).

Tabela 2. Odrzuty w światowym rybołówstwie morskim według rodzajów rybołówstwa
Table 2. Discards in the world's marine fisheries by fisheries

Rodzaj rybołówstwa	Wyładunki (t)	Odrzuty (t)	Wskaźnik odrzutów* (średnia ważona, %)	Wskaźnik odrzutów* (granice wahań, %)
Krewetki, włoki	1 126 267	1 865 064	62,3	0–96
Ryby demersalne, włoki	16 050 978	1 704 107	9,6	0,5–83
Tuńczyki i homary, longlinery	1 403 591	560 481	28,5	0–40
Ryby pelagiczne, włoki	4 133 203	147 126	3,4	0–56
Tuńczyki, okrężnice	2 673 378	144 152	5,1	0,4–10
Połowy wielogatunkowe, różne narzędzia	6 023 146	85 436	1,4	b.d.
Sprzęt pułapkowy	240 551	72 472	23,2	0–61
Dragi	165 660	65 373	28,3	9–60
Ryby pelagiczne, okrężnice	3 882 885	48 852	1,2	0–27
Ryby demersalne, longlinery	581 560	47 257	7,5	0,5–57
Połowy pławnicowe	3 350 299	29 004	0,5	0–66
Wędy	155 211	3 149	2,0	0–7
Tuńczyki, wędy	818 505	3 121	0,4	0–1
Kalmary, jigi	960 432	1 601	0,1	0–1

**Odrzuty/połowów.*
Źródło: [19].

Tak wysokie wskaźniki udziału odrzutów w połowach w wymienionych rejonach są konsekwencją przeważających w nich rodzajów rybołówstwa, mianowicie włokowych połowów krewetek (rejon 81) oraz włokowych połowów ryb demersalnych (rejon 31). Te dwa rodzaje rybołów-

stwa charakteryzuje bowiem bardzo wysoki udział odrzutów w połowach i bardzo wysoka bezwzględna wielkość odrzutów, bowiem przypada na nie łącznie aż 50% całkowitych światowych odrzutów (por. tabelę 2).

Zjawisko odrzutów w rybołówstwie morskim jest związane głównie z połowami prowadzonymi z przeznaczeniem do konsumpcji przez ludzi. W mniejszym zakresie dotyczy natomiast połowów przemysłowych przeznaczanych na mączkę rybną i olej, ponieważ przemysłowe rybołówstwo jest mniej selektywne w odniesieniu do jakości surowców rybnych. Większość połowów jest więc zatrzymywana i wykorzystywana do produkcji mączki i oleju. Odrzuty są też na ogół mniej powszechną praktyką w rybołówstwie krajów rozwijających się niż w rybołówstwie krajów rozwiniętych gospodarczo. Dotyczy to zwłaszcza operacji statków rybackich zaopatrujących rynki wewnętrzne tych krajów, bowiem pochodzące z nich połowy są w znakomitej większości wyładowywane i wykorzystywane [22].

3.2. Rybołówstwo Unii Europejskiej

Głównym źródłem danych dotyczących odrzutów w rybołówstwie Unii Europejskiej są badania wyrywkowe prowadzone przez narodowe instytucje badawcze krajów członkowskich oraz w ramach projektów badawczych finansowanych ze środków unijnych. Od 2002 roku dane te są gromadzone na mocy rozporządzenia Rady UE w sprawie gromadzenia danych [5]. Pomimo wprowadzenia usystematyzowanego sposobu zbierania danych, szacowanie absolutnej wielkości odrzutów w skali całej Unii Europejskiej jest nadal trudne i obarczone dużym błędem, bowiem dostępne dane są niekompletne i często niereprezentatywne, a ponadto wielkość odrzutów charakteryzuje się dużą zmiennością w krótkich okresach [9].

Według dostępnych, uproszczonych szacunków wielkość odrzutów w rybołówstwie Unii Europejskiej ogółem wynosi około 1,7 mln t w skali roku, co stanowi około 23% rocznych unijnych połowów [1]. Wskaźnik ten przewyższa więc blisko trzykrotnie średnią wartość relacji odrzutów do połowów w skali świata. Wielkość odrzutów jest ogromnie zróżnicowana w zależności od rejonu i rodzaju unijnego rybołówstwa, a udział odrzutów w połowach waha się w granicach od blisko 0% w niektórych uprawianych na małą skalę rybołówstwach przybrzeżnych do 70–90% w rybołówstwach wykorzystujących trałowe metody połowów [25]. Analizy wielkości odrzutów w rybołówstwie Unii Europejskiej prowadzone są więc oddzielnie dla poszczególnych rejonów połowów i rodzajów rybołówstwa.

Największe wartości wskaźnika odrzutów charakteryzują rybołówstwo Unii prowadzone w rejonie Atlantyku, znacznie niższy średni wskaźnik odrzutów występuje natomiast w rejonie Morza Śródziemnego (por. tabelę 1). W ramach tych rejonów wyróżnić można jednak obszary i rodzaje rybołówstwa zarówno o bardzo niskim, jak i bardzo wysokim stosunku odrzutów do połowów (por. tabele 3 i 4).

Tabela 3. Udział odrzutów w połowach na Morzu Bałtyckim według gatunków i narzędzi połowów w 2005 roku (%)
Table 3. The share of discards in the fishery in the Baltic Sea by species and fishing gear in 2005 (%)

Narzędzia połowów	Dorsz	Śledź	Gładzica
Sieci zastawne	4,6	20,2	.
Włoki denne i okrężnice	18,4	99,7	34,7
Takle, sznury	5,7	–	–
Włoki pelagiczne i okrężnice	3,8	–	–

Źródło: opracowanie własne na podstawie [9]

Tabela 4. Udział odrzutów w połowach w środkowej części Północno-wschodniego Atlantyku
Table 4. The share of discards in the fishery in the central part of the North-East Atlantic by species and fishing gear in 2005 (%)

Narzędzia połowów	Dorsz	Śledź	Gładzica	Sola	Witlinek	Homarzec
Sieci skrzelowe	10,8	–	4,8	0,3	–	–
Włoki pelagiczne	–	–	–	–	–	6,5
Okrężnice	19,7	–	1,3	–	3,7	–
Włoki denne	7,0	82,3	15,6	2,7	16,6	–
Włoki ramowe	31,1	33,3	4,8	1,8	49,3	96,0
Włoki denne (tuki)	10,2		28,8	–	34,6	–

Źródło: opracowanie własne na podstawie [9]

Wysokie wskaźniki odrzutów, wynoszące powyżej 40%, notowane są w połowach włokami ramowymi oraz dennymi ryb płaskich i homarców w Atlantyku, a także w połowach włokami ramowymi głowonogów i przegrzebków, w połowach longlinerowych tuńczyków i mieczników oraz w połowach małży przy użyciu dragów prowadzonych w Morzu Śródziemnym. Najniższy udział odrzutów, poniżej 15% połowów, występuje w połowach włokami pelagicznymi śledzi, makreli, ostroboków i błękitków w unijnych wodach Atlantyku oraz połowach sieciami

zastawnymi, zestawami pułapkowymi i lamparami sardeli europejskiej, barweny i skorpeny w Morzu Śródziemnym [17].

3.3. Rybołówstwo Polski

Gromadzone w Polsce i przekazywane instytucjom unijnym dane dotyczące wielkości odrzutów w polskim rybołówstwie obejmują tylko połowy i odrzuty dorszy. Z dostępnych danych wynika, że w latach 2004–2010 wielkość odrzutów dorszy w polskich połowach tego gatunku na Morzu Bałtyckim wzrosła ponad dwukrotnie z 504 t do 1154 t, podczas gdy wielkość wyładunków zmniejszyła się z około 14,8 tys. t do około 11,6 tys. t. Wskaźnik odrzutów dorszy w polskich połowach bałtyckich zwiększył się w tym samym okresie z 3,3% do 9,0%, a więc blisko trzykrotnie (por. tabelę 5).

Tabela 5. Wyładunki i odrzuty dorszy w polskich połowach na Morzu Bałtyckim w latach 2004–2010
Table 5. Landings and discards of cod catches in the Baltic Sea in 2004–2010

Lata	Wyładunki (t)	Odrzuty (t)	Odrzuty/ wyładunków (%)	Udział w wyładunkach UE (%)	Udział w odrzutach UE (%)
2004	14778	504	3,3	24,5	27,4
2005	12294	522	4,1	23,1	21,5
2006	14586	878	5,7	23,4	21,2
2007	10677	737	6,5	18,8	18,9
2008	9699	384	3,8	19,5	18,7
2009	11275	749	6,2	21,2	20,6
2010	11639	1154	9,0	21,0	25,7

Źródło: opracowanie własne na podstawie [9]

Na podstawie danych dotyczących raportowanych połowów i odrzutów tylko jednego rodzaju rybołówstwa trudno jest ocenić skalę zjawiska odrzutów w polskim rybołówstwie ogółem. W większości dostępnych analiz, Morze Bałtyckie, z którego pochodzi obecnie ponad 60% polskich połowów morskich, uznawane jest za rejon o niskim wskaźniku odrzutów, ocenianym w latach 1999–2012 na około 1,4–8% [9]. W oparciu o wskaźniki odrzutów dla Morza Bałtyckiego ogółem i odrzutów dorszy w polskim rybołówstwie bałtyckim, wskaźnik odrzutów w polskim rybołówstwie ogółem można ocenić jako relatywnie niski.

Potwierdzeniem takiej oceny udziału odrzutów w polskich połowach prowadzonych w Morzu Bałtyckim są opublikowane w 2010 roku wyniki badań dotyczących całkowitego wydobycia organizmów wodnych z Morza Bałtyckiego w okresie 1950–2010 [29]. W badaniach tych oszacowano całkowite połowy dziewięciu krajów bałtyckich, w tym Polski, jako sumę czterech elementów: raportowanych wyładunków, nieraportowanych wyładunków (pochodzących z nieraportowanych, nielegalnych i nierejestrowanych połowów), odrzutów oraz połowów rekreacyjnych. Obliczony na podstawie przedstawionych w raporcie z badań szacunków wskaźnik odrzutów w polskim rybołówstwie bałtyckim w latach 2000–2007 wynosił 5,5% średnio rocznie, kształtował się więc na niższym poziomie niż średnia w skali świata i znacznie niższym niż średnia w rybołówstwie Unii Europejskiej (por. tabelę 6).

Tabela 6. Połowy i odrzuty w polskim rybołówstwie w rejonie Morza Bałtyckiego według gatunków w okresie 2000–2007
Table 6. Catches and discards in the Polish fisheries in the Baltic Sea by species in the period 2000–2007

Gatunek	Połowy (t)	Odrzuty (t)	Wskaźnik odrzutów (odrzuty/połowów; %)
Dorsz	562 161	37 593	6,7
Śledź	466 845	22 217	4,8
Szprot	743 617	3541	0,5
Flądra	119 364	39 135	32,8
Łosoś	1 973	280	14,2
Pozostałe	41 164	3 136	7,6
Razem	1 935 124	105 902	5,5

Źródło: opracowanie własne na podstawie [29]

4. Metody zapobiegania i minimalizacji odrzutów

Działania na rzecz zapobiegania i minimalizacji odrzutów sprowadzić można do trzech podstawowych metod: prawnych (regulacyjnych), technicznych i ekonomicznych (por. tabelę 7).

Do najskuteczniejszych sposobów zwalczania odrzutów należy zakaz odrzutów. Eliminuje on odrzucanie połowów z przyczyn ekonomicznych i regulacyjnych. Skłania rybaków do ograniczania przyłowu ryb niewymiarowych oraz gatunków o niewielkiej wartości rynkowej i niemających wartości rynkowej. Obowiązek zatrzymania i wyładowa-

nia takiego przyłowu obniża bowiem wartość wyładunków i efektywność operacji rybackich. Zakaz odrzutów ma bezpośredni pozytywny wpływ na środowisko, bowiem jest bardzo skuteczny w redukcji przyłowu i odrzutów, a tym samym ich negatywnego wpływu na stan zasobów rybołówstwa i środowiska morskiego. Pośredni pozytywny wpływ tego środka na środowisko wynika z faktu, że umożliwia on dokładniejsze rozpoznanie wielkości i stanu zasobów, niezbędne dla poprawy efektywności zarządzania rybołówstwem.

Tabela 7. Przykłady sposobów minimalizacji odrzutów i ich klasyfikacja
Table 7. Examples of ways to minimize discards and their classification

Prawne	Techniczne	Ekonomiczne
minimalna wielkość wyładunkowa ryb	minimalna wielkość oczek sieci	podatki/opłaty za niepożądane połowy
limity wielkości i proporcji połowów niepożądanych	kwadratowe oczka sieci	rekompensaty pieniężne (subsydia, nagrody)
obszary zamknięte (okresowo lub na stałe)	włoki separacyjne	zwrotne pożyczki
zakazy odrzutów	kratownice (siatki) sortujące	ubezpieczenia ekologiczne
	urządzenia akustyczne	preferencyjny dostęp do łowisk
	zakaz stosowania niektórych narzędzi	budowa rynku na dozwolony przyłów

Źródło: opracowanie własne

Ekonomiczne i społeczne efekty wprowadzenia zakazu odrzutów zależą od rozpatrywanej perspektywy czasowej. W krótkim okresie należy spodziewać się wystąpienia negatywnych skutków w postaci zmniejszenia się efektywności połowów i spadku dochodów rybaków oraz utraty miejsc pracy w wyniku spadku rentowności rybołówstwa. W dłuższym okresie, dzięki poprawie stanu zasobów, można przewidywać wzrost efektywności rybołówstwa i dochodów rybaków oraz powstanie nowych miejsc pracy w sektorze rybnym, związanych z rozwojem rynku na wcześniej odrzucane produkty połowów i potrzebą ich zagospodarowania. Do trudności związanych z zastosowaniem tego środka należą problemy z zagospodarowaniem przyłowu oraz wysokie koszty egzekwowania przestrzegania zakazu [12].

Pozostałe metody prawne oraz metody techniczne wpływają na zmniejszenie odrzutów przez ograniczenie wielkości połowów niepożąda-

nych, które następnie byłyby prawdopodobnie odrzucone. Kierunki ich oddziaływania w aspekcie środowiskowym, ekonomicznym i społecznym są takie, jak zakazu odrzutów. Skala zarówno pozytywnych, jak i negatywnych efektów jest jednak mniejsza, ze względu na z reguły mniejszy stopień redukcji odrzutów w przypadku stosowania większości z nich [16].

Ekonomiczne metody minimalizacji odrzutów polegają na stosowaniu ekonomicznych bodźców, mających skłaniać rybaków do zmniejszania odrzutów. Wpływają więc na decyzje rybaków w kwestii „odrzucić czy zatrzymać i wyładować" przez wpływ na efektywność operacji rybackich (zwiększenie kosztów w wyniku odrzucenia części połowów i/lub zwiększeniu przychodów w wyniku zatrzymania i wyładunku przyłowu). Ograniczony zakres stosowania w rybołówstwie światowym nie pozwala na dokładniejszą analizę efektów wykorzystania tych instrumentów na podstawie dotychczasowej praktyki. Teoretyczne analizy skuteczności ekonomicznych metod minimalizacji odrzutów wskazują jednak, że wywołują one pozytywne efekty środowiskowe oraz pozwalają ograniczyć negatywne skutki ekonomiczne i społeczne. Metody te są jednak trudniejsze do wprowadzenia niż sposoby prawne i techniczne, wiążą się też ze znacznym wzrostem obciążeń administracyjnych i kosztów zarządzania rybołówstwem [15].

W zwalczaniu odrzutów najczęściej wykorzystuje się w praktyce równocześnie wiele różnych sposobów, czyli kombinację narzędzi prawnych, technicznych i ekonomicznych. Najszerzej stosowanymi w światowym rybołówstwie metodami redukcji odrzutów są metody techniczne i prawne (w tym zakaz odrzutów stosowany w państwach wysoko rozwiniętych, z wyjątkiem Unii Europejskiej i Japonii, oraz w kilkunastu krajach rozwijających się). Metody ekonomiczne, w szczególności w postaci instrumentów finansowych (podatków, opłat, rekompensat itd.), są natomiast wykorzystywane w bardzo ograniczonym zakresie (na przykład system opłat za niepożądane połowy jest stosowany tylko w Australii i Islandii) [15, 16].

Wyszczególnione w tabeli 6 sposoby minimalizacji odrzutów nie wyczerpują oczywiście listy narzędzi redukcji odrzutów w światowym rybołówstwie. Większość środków zarządzania rybołówstwem stosowanych w celu ograniczenia zjawiska przełowienia czy przeinwestowania wpływa też oczywiście na wielkość odrzutów (np. systemy limitowania wielkości połowów, transferowalne uprawnienia połowowe, redukcja na-

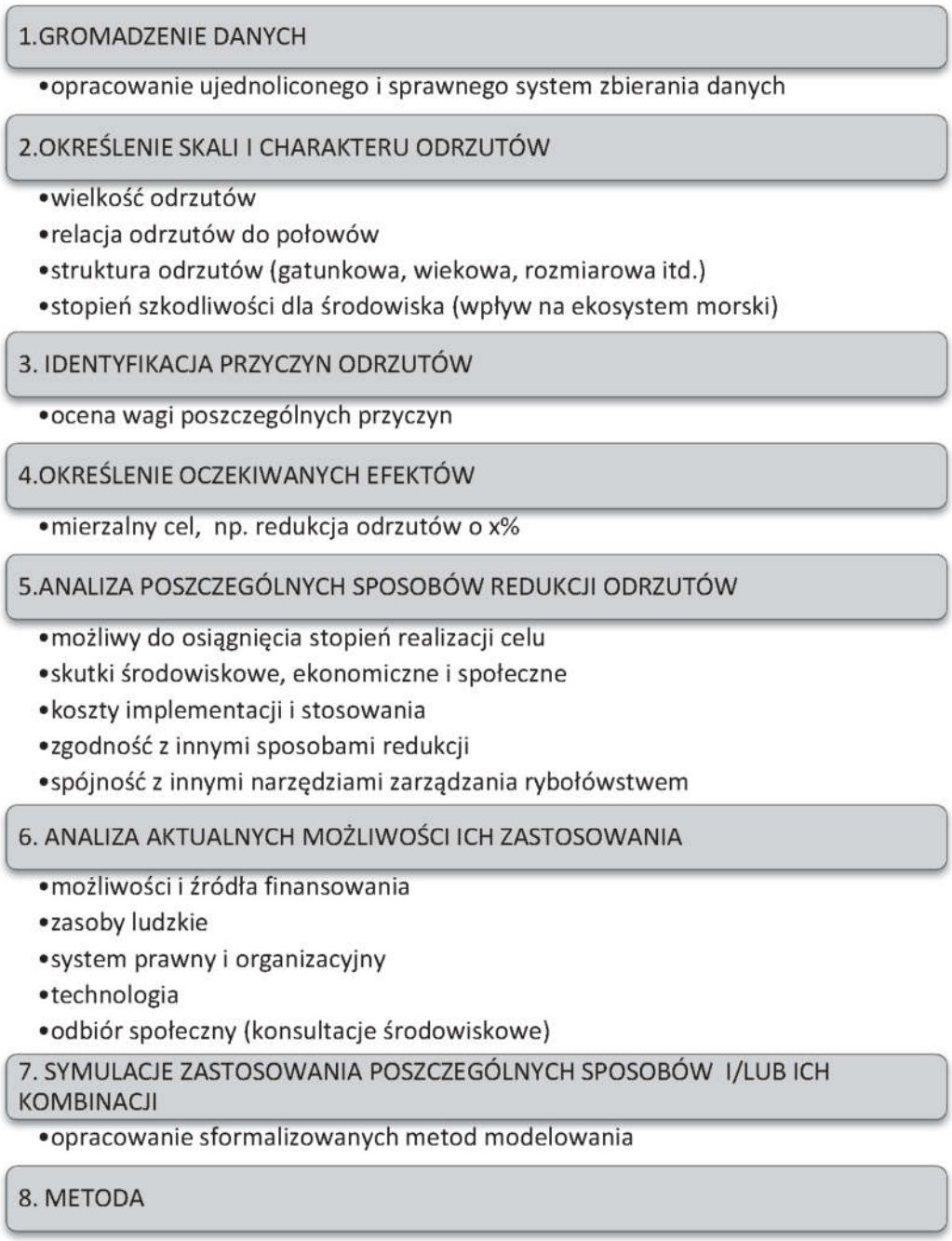
kładu połowowego itd.). Do grupy środków niewymienionych w tabeli 6 należą również działania, których podejmowanie nie leży w gestii administracji rybackiej. Na przykład do ekonomicznych środków zaliczyć można prowadzone przez organizacje pozarządowe ekoznakowanie produktów rybnych, które za pośrednictwem mechanizmu rynkowego wywiera wpływ na przebieg operacji rybackich, w tym na skalę przyłowu i odrzutów. Innym przykładem może być wprowadzenie barier w dostępie do rynku danego kraju dla produktów rybnych pochodzących z połowów o szczególnie niekorzystnym wpływie na środowisko.

Zróżnicowanie skali, przyczyn i skutków zjawiska odrzutów pomiędzy różnymi rodzajami rybołówstwa, jak również w ramach tych rodzajów powoduje, że nie ma jednego, uniwersalnego rozwiązania problemu odrzutów w rybołówstwie światowym. Wybór metod minimalizacji odrzutów wymaga w każdym przypadku rozpoznania całego kompleksu różnorodnych uwarunkowań o charakterze biologicznym, technicznym, ekonomicznym i społecznym (por. rys. 2).

Z punktu widzenia realizacji zasad zrównoważonego rozwoju najważniejszym czynnikiem wyboru sposobu redukcji odrzutów powinien być stopień ich szkodliwości dla ekosystemu morskiego, w tym niekorzystnego wpływu na wielkość i stan zasobów naturalnych rybołówstwa. Im jest on wyższy, tym bardziej skuteczne w realizacji celu ekologicznego metody minimalizacji odrzutów powinny być zastosowane. Negatywne krótkookresowe skutki ekonomiczne i społeczne oraz koszty wprowadzania i egzekwowania tych metod należy uznać w tym wypadku za czynniki o drugorzędnym znaczeniu, które mogą być łagodzone przez równoczesne zastosowanie narzędzi ekonomicznych.

Postawienie na pierwszym planie celu ekologicznego spotyka się niekiedy z zarzutem, że oznacza to realizację polityki ekologicznej, a nie polityki trwałego rozwoju. W świetle problemów współczesnego światowego rybołówstwa, będących konsekwencją realizacji koncepcji nieograniczonego wzrostu ilościowego w poprzednich okresach, zarzut ten należy uznać za nieuzasadniony. Utrzymanie zasobów ryb i innych organizmów wodnych w dobrym stanie jest bowiem warunkiem realizacji celów ekonomicznych i społecznych rozwoju rybołówstwa oraz zasady międzygeneracyjnej sprawiedliwości. Jest to również zgodne z postulowanym przez naukowców ekosystemowym podejściem do rybołówstwa, jako zapewniającym obecnie najlepszą podstawę dla systemu globalnego zarządzania

i podejmowania decyzji, który uwzględnia wszystkie zainteresowane strony i właściwe elementy, ich wymogi i potrzeby, a także przyszły wpływ na system i jego interakcje.



Rys. 2. Etapy i czynniki wyboru metody minimalizacji odrzutów
Fig. 2. Stages and factors to choose the method of minimizing discards
Źródło: opracowanie własne

5. Podsumowanie i wnioski

1. Badanie zjawiska odrzutów w światowym rybołówstwie utrudnia brak jednolitych definicji, metod pomiaru i kwantyfikacji odrzutów oraz niekompletność dostępnych danych.
2. Na podstawie prezentowanych w literaturze szacunków można stwierdzić, że w ostatnich dwóch dekadach wielkość odrzutów w globalnym rybołówstwie charakteryzowała tendencja spadkowa, ale skala zjawiska była nadal bardzo zróżnicowana w zależności od rejonu połowów i/lub rodzaju uprawianego rybołówstwa, utrzymując się w niektórych z nich na bardzo wysokim poziomie.
3. Szacowany wskaźnik odrzutów w rybołówstwie Unii Europejskiej należy obecnie do najwyższych na świecie i przewyższa blisko trzykrotnie średnią w skali świata, natomiast w rybołówstwie Polski wskaźnik ten kształtuje się na relatywnie niskim poziomie – niższym niż średnia w skali świata i około czterokrotnie niższym niż średnia unijna.
4. W zwalczaniu odrzutów stosowane są kombinacje metod regulacyjnych, technicznych i ekonomicznych, wywołujące różne efekty środowiskowe, ekonomiczne i społeczne. Rodzaj i zakres wykorzystywanych metod jest bardzo zróżnicowany w poszczególnych rybołówstwach i zależy od różnorodnych uwarunkowań o charakterze biologicznym, technicznym, ekonomicznym i społecznym.
5. Za najważniejsze kryterium wyboru sposobu minimalizacji odrzutów z punktu widzenia realizacji zasad zrównoważonego rozwoju należy uznać jego wpływ na utrzymanie i poprawę stanu zasobów naturalnych rybołówstwa, warunkujących realizację celów ekonomicznych i społecznych zrównoważonego rozwoju rybołówstwa. Priorytetowe traktowanie szeroko rozumianego celu środowiskowego zapewnia także zgodność wybranej metody z ekosystemowym podejściem do rybołówstwa.

Literatura

1. *A Diagnosis of the EU Fisheries Sector. Commission Staff Working Document.* www.cfp-reformwatch.eu/pdf/oo3.pdf. Dostęp: 5.11. 2012.
2. **Alverson D.L. i in.:** *A Global Assessment of Fisheries Bycatch and Discards*. FAO Fisheries Technical Paper. No. 339. FAO. Rome, 1994.
3. **Boć J., Nowacki K., Samborska-Boć E.:** *Ochrona środowiska.* Kilonia Limited. Kilonia, 2002.
4. **Catchpole T. L., Gray T. S.:** *Reducing Discards of Fish at Sea: A Review of European Pilot Projects*. Journal of Environmental Management. No. 91, 717–723 (2010).

5. *Council Regulation (EC) No 1543/2000 (OJ L176, 15.7.2000).* EC. Brussels, 2002.
6. **Davies R.W.D. i in.:** *Defining and Estimating Global Marine Fisheries Bycatch*. Marine Policy. Volume 33, Issue 4, 537–736 (2009).
7. *EU Policy for Elimination of Discards*. *BirdLife Europe Briefing*. http://www.birdlife.org/eu/pdfs/JointNGOPositionOnDiscards.pdf. Dostęp: 20.12.2012.
8. *EU Proposals for Reform of the Common Fisheries Policy.* House of Commons. London, 2012.
9. *Evaluation of Fishing Effort Regimes in the Baltic Sea (STECF-11-11).* Red. N. Bailey, N. Mitrakis, JSC Scientific and Technical Report 67717. European Union. Luxembourg, 2011.
10. *FAO Fisheries Glossary*. http://www.fao.org/fishery/collection/glossary_fisheries/en. Dostęp: 10.12.2012.
11. **Gilman E., Passfield K., Nakamura K.:** *Performance Assessment of Bycatch and Discards Governance by Regional Fisheries Management Organizations*. IUCN. Gland, Switzerland, 2012.
12. **Hall S.J., Mainprize B.M.:** *Managing By-Catch and Discards: How Much Progress Are We Making and How Can We Do Better*? Fish and Fisheries. No. 6, 134–155 (2005).
13. **Harrington J.M., Myers R.A., Rosenberg A.A.:** *Wasted Resources: Bycatch and Discards in U. S. Fisheries*. OCEANA. Washington D.C., 2005.
14. **Horsten M. B., Kirkegaard E.:** *Bycatch from a Perspective of Sustainable Use*. IUCN. Brussels, 2002.
15. **Hutton T.** i in**.:** *Use of Economic Incentives to Manage Fisheries Bycatch. An Application to Key Sectors in Australia's Southern and Eastern Scalefish and Shark Fisheries*. CSIRO. Cleveland, 2010.
16. *Impact Assessment of Discard Policy for Specific Fisheries.* Studies and Pilot Projects for Carrying Out the Common Fisheries Policy No *FISH/2006/17Lot 1.* EC. Brussels, 2007.
17. *Impact Assessment of Discard Reducing Policies. EU Discard Annex*. EC. Brussels, 2011.
18. *Indicators for Sustainable Development of Marine Capture Fisheries.* FAO Technical Guidelines for Responsible Fisheries. No. 8. FAO. Rome, 1999.
19. **Kelleher K.:** *Discards in the World's Marine Fisheries. An Update.* FAO Fisheries Technical Paper. No. 470. FAO. Rome, 2005.
20. **Matsuoka T.:** *A Review of Bycatch and Discard Issue Toward Solution*. W: *Fisheries for Global Welfare and Environment, 5th World Fisheries Congress 2008*. Red. K. Tsukamoto i in. TERRAPUB. Tokyo, 2008.
21. *Nasza wspólna przyszłość. Raport Światowej Komisji do spraw Środowiska i Rozwoju.* PWE. Warszawa 1991.

22. *Non-Paper on the Implementation of the Policy to Reduce Unwanted Bycatch and Eliminate Discards in European Fisheries.* WWF Summary Paper. WWF. UK 2008.
23. *Reform of the EU Common Fisheries Policy. Briefing on Discards*. http://www.balticsea2020.org/english/images/Bilagor/discards%20final.pdf. Dostęp:25.12.2012.
24. *Reforma Wspólnej Polityki Rybołówstwa (Wpryb).Uwagi do propozycji Rozporządzenia w sprawie Wspólnej Polityki Rybołówstwa zaprezentowanej 13 lipca 2011 r.* http://awsassets.wwfpl.panda.org/downloads/wwf_uwagi_reforma_wspolnej_polityki_rybolowstwa.pdf. Dostęp: 20.12.2012.
25. *Report of the Scientific, Technical and Economic Committee for Fisheries. Discards from Community Vessel.* EC EU. Brussels. 2006.
26. *Report of the Technical Consultation to Develop International Guidelines on Bycatch Management and Reduction of Discards*. FAO Fisheries and Aquaculture Report 957. FAO. Rome, 2010.
27. **Saila S.B.:** *Importance and Assessment of Discards in Commercial Fisheries*. FAO Fisheries Circular No. 765. FAO. Rome, 1983.
28. *The State of World Fisheries and Aquaculture 1998*. FAO. Rome, 1999.
29. *Total Marine Fisheries Extractions by Country in the Baltic Sea: 1950–Present*. Red. P. Rossing, S. Booth, D. Zeller. Fisheries Centre Research Reports 18(1*)*. Fisheries Centre, University of British Columbia. Vancouver, 2010.

Minimization of Discards in Fisheries – a Good Step Towards Sustainable Development

Abstract

The purpose of this article is to assess methods to prevent and minimize discards used in the modern world fisheries and to identify determinants of the choice of method to reduce discards. In the first part of the paper presents the nature, causes and consequences of the phenomenon of discards in the world's marine fisheries, while the second examines the scale estimates of discards in the world's fisheries, and the third rated ways to reduce discards in the modern world fisheries and identifies the most important determinants of their choice.

The conducted considerations that the nature and scope of the methods used to combat discards varies greatly and depends on various conditions of biological, technical, economic and social. The most important criterion for choosing how to minimize discards from the point of view of the principles of sustainable development should be the impact on the maintenance and enhancement of fishery resources, determining the implementation of economic and social objectives of sustainable development of fisheries.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1567–1579

Zmiany zapasów wody w latach o różnych sumach opadów, w śródleśnych oczkach wodnych, na przykładzie Leśnictw Wielisławice i Laski

Mariusz Korytowski, Czesław Szafrański
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań

1. Wstęp

Obserwacje z ostatniego 50-lecia wskazują na nasilanie się na obszarze Polski susz i niedoborów wody, które często są skutkiem zmienności czasoprzestrzennej opadów atmosferycznych [8, 11]. Problem ten dotyczy zarówno zlewni użytkowanych rolniczo, jak i leśnie. W lasach na coraz szerszą skalę realizuje się działania związane z małą retencją, której szczególne znaczenie w kształtowaniu gospodarki wodnej, małych zbiorników wodnych, zarówno naturalnych jak i sztucznych, podkreślane było już w latach 90-tych ubiegłego wieku [14, 18]. Mała retencja wodna jest istotną częścią zarówno środowiska jak i racjonalnej gospodarki człowieka, a duża liczba małych zbiorników wodnych stanowi skuteczny czynnik zachowania równowagi ekosystemów [15]. Zmiany zapasów wody w oczkach i związane z nimi zdolności retencyjne są ważnym elementem w aspekcie bilansów wodnych zlewni, jak i w ogólnym kontekście bilansu wodnego środowiska [17]. W badaniach przeprowadzonych na terenie Leśnego Kompleksu Promocyjnego Lasy Rychtalskie [5] autorzy podkreślali, że znając zmiany zapasów wody w śródleśnych oczkach wodnych można określić zmiany zapasów w przyległych do oczek siedliskach leśnych.

Celem pracy była analiza zmian zapasów wody w dwóch wybranych śródleśnych oczkach wodnych, w latach o różnych sumach opadów.

2. Materiał i metody

W pracy przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych w trzech latach hydrologicznych 2002/2003, 2003/2004 i 2009/2010 w zlewniach śródleśnych oczek wodnych nr 1 i 6 usytuowanych w leśnictwach Wielisławice i Laski na terenie Leśnego Zakładu Doświadczalnego Siemianice Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, który znajduje się około 15 km na południowy wschód od Kępna (rys. 1).

Rys. 1. Lokalizacja śródleśnych oczek wodnych nr 1 i 6 na terenie Leśnego Zakładu Doświadczalnego Siemianice
Fig. 1. Location of pond No 1 and 6 at Siemianice Forest Experimental Farm

Lasy tych leśnictw leżą w zasięgu Niziny Południowo-Wielkopolskiej, na Wysoczyźnie Wieruszowskiej, będącej zdenudowaną równiną morenową przeciętą biegiem górnej Prosny [4]. Omawiane tereny leżą w zlewni Niesobu i Pomianki, które są lewobrzeżnymi dopływami Prosny.

Zlewnia śródleśnego oczka wodnego nr 1, o powierzchni około 7,5 ha (tab. 1) jest w 100% zlewnią leśną. Natomiast zlewnia oczka nr 6, o powierzchni około 37 ha, jest w 40% zlewnią leśną a pozostałe 60% obszaru badanej zlewni stanowią grunty orne. Istotne znaczenie w gospodarce wodnej zlewni oczka nr 6 mają dwa wymokliska, znajdujące się w południowo-wschodniej i wschodniej części zlewni, mające własne mikrozlewnie.

Tabela 1. Podstawowe charakterystyki śródleśnych oczek wodnych nr 1 i 6 i ich zlewni
Table 1. Basic characteristics pond No 1 and 6 and their catchments.

Oczko nr	Powierzchnia oczka (ha)	Głębokość średnia (m)	Pojemność średnia (m^3)	Powierzchnia zlewni (ha)	Spadki terenu w zlewni (‰)	
					maks.	śr.
1	0,13	1,0	1300	7,57	33,6	27,5
6	0,35	1,4	4900	36,85	16,4	10,6

Przeważającym typem siedliskowym lasu w zlewniach analizowanych oczek jest las mieszany świeży (LMśw), który zajmuje około 95% powierzchni, a dominującym gatunkiem drzewostanu jest sosna w wieku około 100 lat. W zlewni oczka nr 1 występują w przewadze gleby bielicowo-rdzawe o uziarnieniu piasku gliniastego z wkładkami utworów mocniejszych a w zlewni oczka nr 6 gleby płowe zbrunatniałe, w których dominującym gatunkiem jest piasek gliniasty zalegający na utworach ilasto-gliniastych

Analizowane w pracy oczka nr 1 i 6 o łagodnych skarpach, mają charakter naturalnych oczek wytopiskowych. Powierzchnia oczka nr 1 wynosi 0,13 ha a oczka nr 6 0,35 ha, przy średnich głębokościach wynoszących odpowiednio 1,0 m i 1,4 m.

W dnach omawianych oczek nr 1 i 6 występuje namuł organiczny o średniej miąższości 30 cm, a w warstwach położonych głębiej i w skarpach przeważa piasek słabogliniasty z wkładkami utworów mocniejszych

Stany wody w oczkach mierzono za pomocą zainstalowanych w nich łat wodowskazowych z częstotliwością raz na tydzień.

Warunki meteorologiczne w omawianych latach hydrologicznych, na tle danych z wielolecia 1974–2010, scharakteryzowano na podstawie uzyskanych wyników pomiarów z własnego posterunku opadowego i obserwacji prowadzonych w stacji meteorologicznej Leśnego Zakładu Doświadczalnego Siemianice. Charakterystykę wilgotnościową dla analizowanych lat hydrologicznych przeprowadzono według krzywych prawdopodobieństwa metodą decyli Dębskiego [1], z uwzględnieniem następujących kryteriów: poniżej 20% – okres mokry, od 20–39% – okres średnio mokry, od 40–59% – okres normalny, od 60–79% okres średnio suchy, od 80% i powyżej – okres suchy [6].

Zmiany zapasów wody w oczkach, w półroczach zimowych i letnich, obliczono na podstawie zmian stanów wody obserwowanych na początku (XI, V) i końcu (IV, X) każdego z analizowanych półroczy hydrologicznych.

Utwory glebowe zalegające w skarpach oraz dnach oczek nr 1 i 6 scharakteryzowano na podstawie odwiertów wykonanych w miejscach reprezentatywnych, z których pobrano próbki gleby do analiz laboratoryjnych. Skład granulometryczny tych utworów określono metodą areometryczną Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego, z podziałem materiału glebowego na grupy granulometryczne według PN-R-04033 [13].

Zasięgi typów siedliskowych lasu w zlewniach omawianych oczek oraz występujące typy i gatunki gleb określono na podstawie operatu glebowo-siedliskowego [12].

3. Wyniki badań i dyskusja

Rok hydrologiczny 2002/2003 był średnio suchy, gdyż suma opadów w tym roku (504 mm) była niższa od średniej z wielolecia o 68 mm (tab. 2). Prawdopodobieństwo wystąpienia takiej sumy opadów, łącznie z niższymi wynosi 35% czyli jeden raz na około trzy lata. Średnia temperatura powietrza w omawianym roku wyniosła 8,0°C i była niższa od średniej z wielolecia o 1,0°C. Półrocze zimowe tego roku, z sumą opa-

dów niższą od średniej o 57 mm i temperaturą powietrza niższą o 2,3°C, było suche i zimne. Natomiast w półroczu letnim suma opadów i średnia temperatura powietrza były zbliżone do średnich z wielolecia.

Tabela 2. Półroczne i roczne sumy opadów atmosferycznych oraz średnie półroczne i roczne temperatury powietrza w latach hydrologicznych 2002/2003, 2003/2004 i 2009/2010 i ich odchylenia od średnich z wielolecia 1974–2010
Table 2. Half-year and yearly precipitation sums and average air temperatures in 2002/2003, 2003/2004 and 2009/2010 hydrological years, and their deviations from averages of multiyear 1974–2010

Wyszczególnienie	Opad [mm]			Temperatura [°C]		
	zima XI–IV	lato V–X	rok XI–X	zima XI–IV	lato V–X	rok XI–X
Średnia z wielolecia	**207**	**365**	**572**	**2,4**	**15,5**	**9,0**
Rok 2002/2003	150	354	504	0,1	15,9	8,0
Odchylenie	-57	-11	-68	-2,3	0,4	-1,0
Rok 2003/2004	272	253	525	3,2	15,0	9,1
Odchylenie	65	-112	-47	1,5	-0,5	0,1
Rok 2009/2010	244	610	853	-2,9	14,4	5,8
Odchylenie	37	245	281	-5,3	-1,1	-3,2

Drugi analizowany rok hydrologiczny 2003/2004 był rokiem zbliżonym do średniego, w którym suma opadów wyniosła 525 mm i była niższa od średniej z wielolecia o 47 mm, przy zbliżonej do średniej temperaturze powietrza. Prawdopodobieństwo wystąpienia takiej sumy opadów wynosi, łącznie z niższymi 40%, czyli raz na około dwa lata. Półrocze zimowe tego roku było mokre i ciepłe, gdyż suma opadów była wyższa od średniej z wielolecia o 65 mm, przy średniej temperaturze powietrza wynoszącej 3,2°C. Natomiast półrocze letnie omawianego roku było suche, gdyż suma opadów była niższa od średniej z wielolecia o 112 mm, przy temperaturze powietrza zbliżonej do średniej.

Ostatni analizowany rok hydrologiczny 2009/2010 był rokiem mokrym i chłodnym. Suma opadów w tym roku wyniosła 853 mm i była wyższa od średniej z wielolecia o 281 mm. Prawdopodobieństwo wystąpienia takiej sumy opadów, łącznie z wyższymi wynosi 4%, czyli raz na około 25 lat. Temperatura powietrza w omawianym roku była niższa od średniej z wielolecia o 3,2°C. Półrocze zimowe tego roku było zbliżone

do średniego, gdyż suma opadów w tym półroczu była wyższa od średniej o 37 mm, przy temperaturze powietrza niższej od średniej o 5,3°C. Natomiast bardzo mokre było półrocze letnie, w którym suma opadów przekroczyła średnią z wielolecia aż o 245 mm, przy temperaturze powietrza niższej od średniej o 1,1°C.

W pierwszym badanym półroczu zimowym 2002/2003 wystąpił wzrost stanów wody w badanych oczkach i na końcu tego półrocza, w dniu 30 kwietnia, stany wody wahały się od 22 cm w oczku nr 6 do 27 cm w oczku nr 1 a przyrosty retencji wyniosły odpowiednio 120 mm i 170 mm (tab. 3).

Natomiast w półroczu letnim, przy wyższych temperaturach powietrza i związanym z nimi dużym parowaniem z powierzchni omawianych oczek, wynoszącym 722 mm, stany wody w tych oczkach obniżyły się. W śródleśnym oczku wodnym nr 1 obniżenie stanów wody wyniosło 27 cm co spowodowało od początku lipca zanik zwierciadła wody. Zwierciadło wody w tym oczku nie wystąpiło już do końca omawianego półrocza letniego. Natomiast w drugim badanym oczku wodnym nr 6 stan wody w omawianym półroczu letnim obniżył się o 17 cm i na końcu tego półrocza wynosił 5 cm.

Stwierdzono, że w półroczu letnim 2002/2003 wystąpiły ubytki zapasów wody w śródleśnych oczkach wodnych, które wahały się od 170 mm w oczku nr 6 do 270 mm w oczku nr 1.

W mokrym pod względem opadów półroczu zimowym 2003/2004 stwierdzono odbudowanie się zwierciadła wody w oczku nr 1, którego stan wody na końcu tego półrocza wyniósł 31 cm. Mniejszym wzrostem stanów wody (7 cm) charakteryzowało się oczko nr 6, w którym na końcu tego półrocza stan wynosił 12 cm.

W omawianym półroczu wystąpiły przyrosty zapasów wody w analizowanych oczkach. W oczku nr 1, które ma mniejszą powierzchnię, przyrost osiągnął wartość 310 mm a w oczku nr 6 wyniósł 70 mm.

W suchym półroczu letnim 2003/2004, przy sumie opadów niższej od średniej z wielolecia o 95 mm i parowaniu z powierzchni oczek wynoszącym 596 mm, stwierdzono obniżenie się stanów wody w analizowanych oczkach. W śródleśnym oczku wodnym nr 1 stany wody obniżyły się o 31 cm i, podobnie jak w półroczu letnim 2002/2003, wystąpił w nim zanik zwierciadła wody. Natomiast w oczku wodnym nr 6 stany

wody w analizowanym półroczu obniżyły się o 9,5 cm i na końcu tego półrocza stan wody wynosił w tym oczku 2,5 cm.

Tabela 3. Stany wody w śródleśnych oczkach wodnych nr 1 i 6 na początku i końcu półroczy i lat hydrologicznych 2002/2003, 2003/2004 i 2009/2010 oraz półroczne i roczne zmiany retencji
Table 3. Water levels in pond in the forest No 1 and 6 at the beginning and end of the 2002/2003, 2003/2004 and 2009/2010 hydrological half-year and year

Okres obliczeniowy	Stany wody (cm)		Zmiany retencji (mm)	
	2002/2003			
	Oczko nr 1	**Oczko nr 6**	**Oczko nr 1**	**Oczko nr 6**
XI–IV	10–27	10–22	170	120
V–X	27–0	22–5	-270	-170
XI–X	10–0	10–5	-100	-50
2003/2004				
XI–IV	0–31	5–12	310	70
V–X	31–0	12–2,5	-310	-95
XI–X	0–0	5–2,5	0	-25
2009/2010				
XI–IV	0–29	5–18	290	130
V–X	29–48	18–39	190	210
XI–X	0–48	5–39	480	340

W omawianym półroczu letnim 2003/2004 ubytki zapasów wody, które wystąpiły w badanych oczkach kształtowały się na poziomie od 95 mm (oczko nr 6) do 310 mm (oczko nr 1).

W półroczu zimowym 2009/2010, podobnie jak w poprzednich omawianych półroczach zimowych wystąpiły przyrosty stanów wody i zapasów w analizowanych śródleśnych oczkach wodnych. W oczku nr 1 stany wody wzrosły w tym półroczu o 29 cm a związany z nimi przyrost retencji osiągnął wartość 290 mm. Natomiast w oczku wodnym nr 6 stany wody wzrosły o 13 cm i na końcu półrocza stan wody wynosił w tym oczku 18 cm a przyrost zapasów wody osiągnął wartość 130 mm.

Natomiast w półroczu letnim 2009/2010, w wyniku opadów wyższych od średniej z wielolecia aż o 245 mm, przy najniższej średniej dla tego okresu temperaturze powietrza (14,4°C) oraz najmniejszym parowaniu wynoszącym 296 mm, stwierdzono dalszy wzrost stanów i zapa-

sów wody w omawianych oczkach. W oczku nr 1 stany wody wzrosły o 19 cm i na końcu omawianego półrocza stan wody wynosił 48 cm. Odpowiadający temu wzrostowi przyrost zapasów wyniósł w oczku nr 1 190 mm. W śródleśnym oczku wodnym nr 6 stany wody wzrosły o 21 cm i na końcu tego półrocza stan wody wyniósł 39 cm a przyrost zapasów wody w oczku osiągnął wartość 210 mm.

Z omówionych powyżej zmian stanów i zapasów wody w poszczególnych półroczach wynika, że uzależnione one były od przebiegu warunków meteorologicznych, a zwłaszcza wysokości opadów atmosferycznych. Wody opadowe są podstawową częścią zasobów wodnych zapewniających odnawialność zarówno wód powierzchniowych, jak i podziemnych [8].

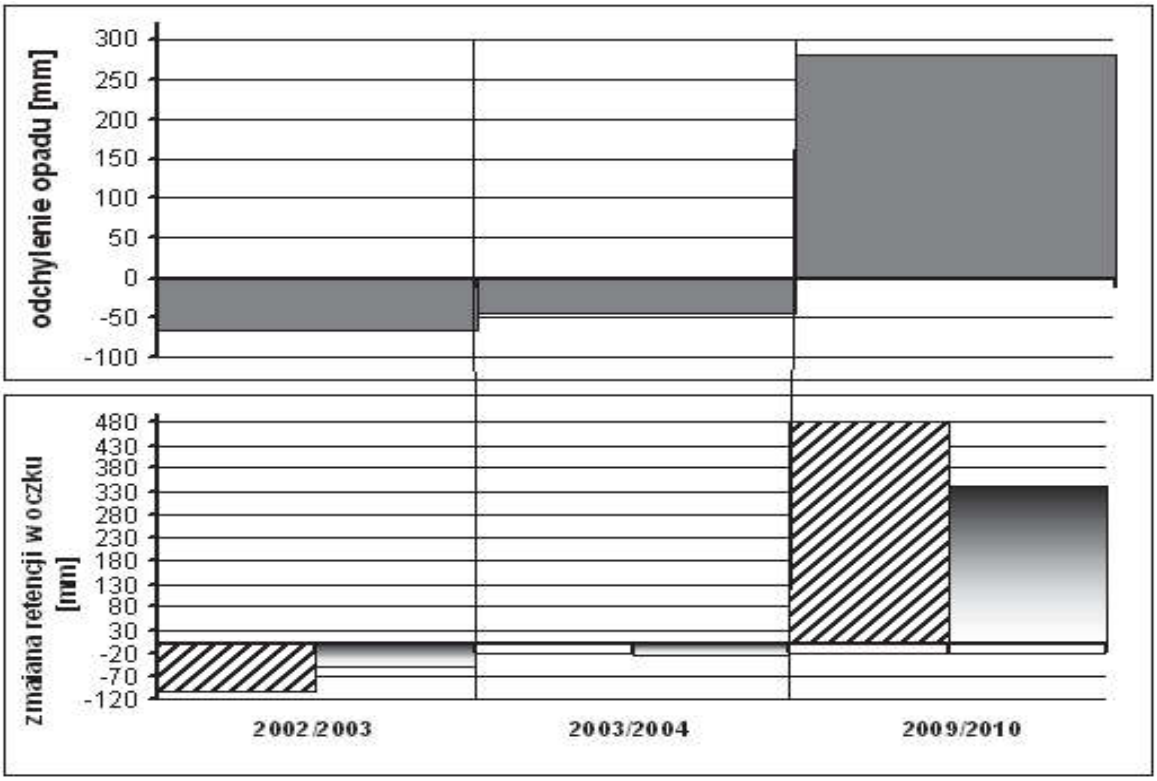
Analizując roczne zmiany zapasów wody w omawianych śródleśnych oczkach wodnych można stwierdzić, że w średnio suchym pod względem opadów roku hydrologicznym 2002/2003 stwierdzono ubytki retencji. W śródleśnym oczku wodnym nr 1 ubytek ten wyniósł 100 mm i spowodował w tym oczku zanik zwierciadła wody. Natomiast w oczku nr 6 ubytek zapasów wody wyniósł w tym roku 50 mm (rys. 2).

Natomiast w średnim pod względem opadów roku hydrologicznym 2003/2004 zmiany zapasów wody w analizowanych oczkach były niższe i kształtowały się od 0 mm w oczku nr 1 do 25 mm w oczku nr 6. W śródleśnym oczku wodnym nr 1 zapasy wody zgromadzone w półroczu zimowym tego roku zostały, całkowicie wyczerpane w półroczu letnim co spowodowało, podobnie jak w roku 2002/2003, zanik w tym oczku zwierciadła wody.

Natomiast w oczku wodnym nr 6, które charakteryzowało się większą powierzchną od oczka nr 1, nie stwierdzono zaniku zwierciadła wody. Uzyskane dla dwóch pierwszych lat hydrologicznych wyniki badań potwierdziły tendencję obserwowaną w różnych regionach [9, 16] dotyczącą zaniku zwierciadła wody w małych oczkach bezodpływowych, przypadającego najczęściej na okres półroczy letnich.

W bardzo mokrym roku hydrologicznym 2009/2010, w którym suma opadów była wyższa od średniej z wielolecia aż o 281 mm, wystąpiły znaczne przyrosty zapasów wody w analizowanych oczkach. Większy przyrost zapasów, wynoszący w tym roku 480 mm, stwierdzono w oczku nr 1. Oczko to, które charakteryzowało się mniejszą o 0,22 ha powierzchnią od oczka nr 6, szybko zareagowało na zmiany warunków

meteorologicznych, w szczególności na wzrost sum opadów w poszczególnych półroczach. Dlatego też zmiana zapasów wody w tym oczku była większa od tych wielkości dla oczka nr 6.



Rys. 2. Zmiany retencji w śródleśnych oczkach wodnych nr 1 i 6 w latach hydrologicznych 2002/2003, 2003/2004 i 2009/2010.
Fig. 2. Retention changes in pond in the forest No 1 and 6 in 2002/2003, 2003/2004 and 2009/2010 hydrological year

Uzyskane w analizowanych latach wyniki badań potwierdziły wcześniejsze badania [7], w których autorzy podkreślali, że zapas wody w oczkach zarówno śródpolnych jak i śródleśnych, podobnie jak zapas wody w glebie, ulega odnawianiu w cyklu rocznym, zależnie od zmienności warunków meteorologicznych. Skutkiem zmienności czasoprzestrzennej opadów atmosferycznych oraz stanu infrastruktury wodnogospodarczej jest również występowanie trwałych lub okresowych deficytów, względnie nadmiarów wody na danym obszarze [8]. Na podstawie wieloletnich badań przeprowadzonych w dorzeczu Parsęty (Pomorze Zachodnie) stwierdzono również, że wpływ na kształtowanie się stanów wód powierzchniowych w oczkach miały warunki meteorologiczne,

a zwłaszcza temperatura powietrza, opady i parowanie [10]. Wykazano istotną zależność pomiędzy stanami wód w oczkach a sumami opadów. Inni badacze stwierdzają także, że oczka wodne pełnią rolę naturalnych regulatorów obiegu wody w swoich zlewniach [2] lub w naturalny sposób regulują poziomy wód gruntowych w terenach przyległych [3].

Wnioski

1. Przeprowadzone badania potwierdziły, że zapasy wody w analizowanych oczkach nr 1 i 6 ulegały odnawianiu w cyklu rocznym zależnie od przebiegu warunków meteorologicznych. Zmiany stanów wody i związane z nimi zmiany zapasów w tych oczkach uzależnione były w szczególności od sum opadów atmosferycznych w poszczególnych półroczach hydrologicznych badanych lat.
2. W półroczach zimowych występowały w badanych oczkach przyrosty stanów i zapasów wody. Przyrosty zapasów wody w tych oczkach były zróżnicowane i wahały się od 170 mm do 310 mm w śródleśnym oczku wodnym nr 1 oraz od 70 mm do 130 mm w oczku nr 6.
3. Badania wykazały, że w półroczach letnich 2002/2003 i 2003/2004, zaliczanych odpowiednio do średniego i suchego, występowało w analizowanych oczkach obniżenie się stanów wody i ubytki zapasów. W oczku nr 1 ubytek zapasów wahał się od 270 mm do 310 mm. Natomiast w oczku nr 6 wielkość ta osiągała wartości od 95 mm do 170 mm. Jedynie w bardzo mokrym półroczu letnim 2009/2010 wystąpiły znaczne przyrosty retencji, które wahały się od 340 mm w oczku nr 6 do 480 mm w oczku nr 1.
4. Wyniki badań, otrzymane w śródleśnym oczku wodnym nr 1, potwierdziły tendencję obserwowaną w różnych regionach dotyczącą zaniku zwierciadła wody w małych oczkach bezodpływowych, przypadający najczęściej na okres suchych półroczy letnich.
5. Stwierdzono, że w analizowanych latach hydrologicznych większe zmiany zapasów wody wahające się od -100 mm do 480 mm wystąpiły w oczku nr 1, które miało mniejszą o 0,22 ha powierzchnię od oczka nr 6. Zmiany zapasów w oczku nr 6 osiągały wartości od -25 mm do 340 mm.

Literatura

1. **Byczkowski A.:** *Hydrologia*. Wydawnictwo SGGW Warszawa, t.1, 1996.
2. **Drwal J., Hryniszak E.:** Obieg *wody w wybranych geoekosystemach Pomorza Zachodniego* [W:] A. Kostrzewski, J. Szpikowski (red.), Funkcjonowanie geoekosystemów w zlewniach rzecznych. Obieg wody –uwarunkowania i skutki w środowisku przyrodniczym. T.3, 127–137 (2003).
3. **Koc J., Cymes I.:** *Retencyjna rola małych zbiorników wodnych włączonych do sieci drenarskiej w warunkach Równiny Sępolskiej*. Rocz. AR Pozn., 357, Melior. Inż. Środ., 25, 25–57 (2004).
4. **Kondracki J.:** *Geografia Fizyczna Polski*. Wyd. III, PWN, Warszawa, 1978.
5. **Korytowski M., Szafrański Cz., Stasik R.:** *Zmiany retencji w zlewni śródleśnego oczka wodnego i możliwości ich szacowania.* Zesz. Nauk. Politechniki Koszalińskiej, Seria: Inżynieria Środowiska, Nr 22, 877–888 (2005).
6. **Kostrzewa S., Pływaczyk A., Nowacki J.:** *Stosunki wodne użytków rolnych w okresie suszy 1992 na Dolnym Śląsku*. Roczniki Nauk Rolniczych (3/4), 7–18 (1994).
7. **Kosturkiewicz A., Musiał W.:** *Wahania stanów wód w śródpolnych oczkach wodnych na terenach zdrenowanych*. PTPN, Pr. Kom. Nauk Rol. Leś., Tom LIII, 159–172 (1982)
8. **Królikowska J., Królikowski A.:** *Wody opadowe. Oprowadzanie, zagospodarowanie, podczyszczanie i wykorzystywanie*. Wydawnictwo Seidel-Przywecki Sp. z o.o., ss. 352 (2012).
9. **Kucharski L.:** *Przyrodnicze znaczenie zagłębień bezodpływowych w rolniczym krajobrazie Pojezierza Kujawskiego*. Przegląd Nauk. Wydz. Melior. i Inż. Środ. SGGW, Warszawa, z.10, 33–38 (1996).
10. **Major M.:** *Funkcjonowanie zagłębień bezodpływowych w zróżnicowanych warunkach morfolitologicznych (dorzecze Parsęty, pomorze Zachodnie)*, Studia i prace z Geografii i Geologii nr 27, Bogucki Wydawnictwo Naukowe, Poznań, 2012.
11. **Mioduszewski W., Pierzgalski E.:** *Zwiększanie możliwości retencyjnych oraz przeciwdziałanie powodzi i suszy w ekosystemach leśnych na terenach nizinnych*. Centrum Koordynacji Projektów Środowiskowych, Warszawa, 1–73 (2009).
12. *Operat glebowo-siedliskowy i fitosocjologiczny LZD Siemianice.* Zakład Usług Ekologicznych i Urządzeniowo Leśnych, Poznań, 1999.
13. Polska Norma PN-R-04033. *Gleby i utwory mineralne – podział na frakcje i grupy granulometryczne*. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa, 1998.

14. Porozumienie zawarte w dniu 21.12.1995 między Ministrem Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej a Ministrem Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa dotyczące współpracy w zakresie małej retencji. Gosp. Wod. Nr 1, 1996.
15. **Radecki-Pawlik A., Kapusta A.:** *Mała retencja wodna i jej znaczenie*. Aura 3, 32–33 (2006).
16. **van der Kamp i Hayashi:** *Groundwater-wetland ecosystem interaction in the samiarid glaciated plains of North America*. Hydrogeol. J. 17, 203–214 (2009).
17. **Wiśniewska M., Rukść S.:** *Zbiornik „Regimin" w powiecie ciechanowskim na rzece Łydni jako przykład realizacji regionalnych programów małej retencji*. Wiad. Mel. i Łąk., t XLIII, nr 4, 158–163 (2000).
18. Zarządzenie nr 11 Dyrektora Generalnego Lasów Państwowych z dnia 14 lutego 1995 w sprawie doskonalenia gospodarki leśnej na podstawach ekologicznych. DGLP, Warszawa.

Water Storage Changes in Years with Different Precipitation Sums, in Ponds Located in the Forest, on the Example of Wielisławice And Laski Forestry

Abstract

The paper presents the results of researches carried in 2002/2003, 2003/2004 and 2009/2010 hydrological year in catchments pond No 1 and 6 located in Wielsiławice and Laski Forestry at Siemianice Experimental Forest Farm of Poznań University of Life Sciences located about 15 km south-east from Kępno. Analysed areas there are situated is a part of Niesób and Pomianka catchments – left-side tributary of Prosna River.

The catchment area of pond No 1 is 7.6 ha, and there is forestation 100%. Whereas the catchment area of pond No 6 is about 37 ha, there is forestation 40% and the rest 60% area investigated catchment is arable lands. Predominance forest habitat in catchments analysis ponds is fresh mixed broadleaved forest, about area 95%, where predominant species of tree stand is 100 years old pine.

Analysis pond No 1 and 6, of mild scarps, are natural pond melting out. Area of pond No 1 is 0.13 ha, whereas pond No 6 is 0.35 ha, and averages depths are properly 1.0 m and 1.4 m.

Hydrological year 2002/2003, in which the rainfall total was 68 mm lower than average multiannual rainfall, was a dry year. In average hydrological year 2003/2004 rainfall total was 47 lower than multiannual rainfall. Whereas

hydrological year 2009/2010, in which the rainfall total was 281 mm higher than average multiannual rainfall, was a wet year.

The researches confirmed, that water storages in pond No 1 and 6 renovation in year cycle was depend of meteorological conditions. Water level changes and related water storage changes were especially connected to precipitation sums in individual half-year analysis year.

The researches show to, that in all analyzed hydrological years higher water storage changes about -100 mm to 480 mm, in pond No 1, were has about 0.22 ha lower area than pond No 6. Whereas changes water storage in pond No 6 reached, in analyzed years, value about -25 mm to 340 mm.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1580–1593

Ekologiczne aspekty związane z efektami wysokociśnieniowego rozdrabniania w prasach walcowych

Daniel Saramak, Tadeusz Tumidajski, Tomasz Gawenda
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza

Zdzisław Naziemiec
Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Kraków

1. Wstęp

Procesy rozdrabniania są podstawą przeróbki mechanicznej surowców mineralnych. Są one zarazem najbardziej energochłonnymi operacjami przemysłowymi w górnictwie i jednymi z najbardziej energochłonnych procesów w ogóle. Według różnych szacunków pochłaniają one ok. 3% światowego zużycia energii elektrycznej. Poprawa efektywności pracy procesów rozdrabniania surowców mineralnych jest bardzo ważnym zagadnieniem przede wszystkim z technologicznego punktu widzenia, uwzględniającego przygotowanie produktu o odpowiednim uziarnieniu i kształcie (produkcja kruszyw) lub z uzyskanie odpowiedniego stopnia odsłonięcia składnika użytecznego pozwalającego na przeprowadzenie operacji wzbogacania z odpowiednio wysoką skutecznością (przeróbka rud). Równie istotne są aspekty ekonomiczne, związane z energochłonnością i kosztochłonnością procesów przeróbczych oraz ekologiczne, dotyczące racjonalnej gospodarki zasobami oraz minimalizacją negatywnego oddziaływania skutków działalności górniczej na środowisko naturalne.

Postępująca eksploatacja złóż powoduje, że wydobywane są rudy z coraz mniejszą zawartością składnika użytecznego, coraz drobniej okruszcowane. Należy zatem zintensyfikować procesy kruszenia i miele-

nia surowców tak, aby zapewnić odpowiedni poziomu odzysku składnika użytecznego z kopaliny, co z kolei skutkuje zwiększeniem energochłonności tych procesów. Z drugiej strony kładzie się coraz większy nacisk na redukcję emisji dwutlenku węgla, który jest jednym z kluczowych czynników zwiększających efekt cieplarniany, a który to związek jest głównym produktem ubocznym w procesach wytwarzania energii.

Proces rozdrabniania rud jest wieloetapowy a w skład technologicznego układu przeróbki mechanicznej wchodzą operacje kruszenia grubego, kruszenia drobnego oraz mielenia i domielania. Środowiska ekspertów zgodnie podkreślają, że w celu poprawienia jakości produktów rozdrabniania należy brać pod uwagę pracę wszystkich etapów kruszenia i mielenia w układzie i optymalizować pracę układu jako całości, nie zaś pracę pojedynczych urządzeń. Dobór odpowiednich urządzeń rozdrabniających na poszczególnych stadiach rozdrabniania oraz ich konfiguracja wraz z odpowiadającymi im strumieniami wielkości przepływów materiału, zawrotami i obejściami determinuje zasadniczo jakość produktów rozdrabniania oraz wydajność i energochłonność pracy układów technologicznych rozdrabniania surowców mineralnych [3, 4, 6, 7, 10, 12, 17, 18]. Aspektem, którego nie należy pomijać w tym zagadnieniu są właściwości materiału, na których zmianę technolog nie ma wpływu a które decydują o przebiegu procesów kruszenia i mielenia. Można zatem stwierdzić, że parametry fizykomechaniczne nadawy, takie jak skład litologiczny, abrazywność, podatność na rozdrabnianie, wilgotność, skład ziarnowy nadawy, wstępnie determinują jakość produktów rozdrabniania oraz wydajność technologicznych układów rozdrabniania surowców. Proces technologiczny powinien być dobrany do właściwości materiału, aby zapewnić osiągnięcie maksymalnych efektów z punktu widzenia technologii, ekonomii oraz ekologii.

Biorąc pod uwagę powyższe względy, celem głównym artykułu jest analiza skutków środowiskowych wynikających z aplikacji wysokociśnieniowych pras walcowych (HPGR) w przemysłowych układach technologicznych rozdrabniania surowców mineralnych. Technologia wysokociśnieniowego rozdrabniania jest aktualnie jedną z najefektywniejszych metod kruszenia drobnego surowców zarówno z punktu widzenia jakości otrzymywanych produktów jak i efektów środowiskowych związanych z niższą uciążliwością dla środowiska naturalnego [5, 15].

2. Technologia wysokociśnieniowego rozdrabniania surowców

Analiza problematyki zawartej w artykule poprzedzona została przyjętymi trzema założeniami ogólnymi, które stanowią punkt wyjścia do dalszych badań oraz porządkują zagadnienie:

- rozważany jest wielostadialny proces rozdrabniania, którego efektywność pracy jest determinowana konfiguracją poszczególnych maszyn, zmierzającą do obniżenia energochłonności całego układu,
- warianty i konfiguracje układów technologicznych decydują o ich przeznaczeniu do wzbogacania danego typu surowca (np. rudy, węgiel, surowce skalne, mączki wapienne),
- oprócz parametrów technicznych urządzenia pod uwagę brane są właściwości fizykomechaniczne materiału.

Przemysłowe aplikacje wysokociśnieniowych pras walcowych w układach przeróbki mechanicznej surowców mineralnych stosowane są od lat 90-tych ubiegłego stulecia. Na początku wykorzystanie pras ograniczało się głównie do przemysłu cementowego i produkcji kruszyw drobnoziarnistych, co związane było z krótką żywotnością okładzin roboczych walców. W miarę rozwoju badań i znaczą poprawą parametrów wytrzymałościowych okładzin walców wysokociśnieniowe prasy walcowe znalazły szerokie zastosowanie w przeróbce rud żelaza, rud metali podstawowych i szlachetnych. Zasada działania prasy walcowej jest analogiczna do pracy kruszarek dwu walcowych. Materiał jest zasypywany od góry i w wyniku przejścia pomiędzy dwoma obracającymi się przeciwbieżnie walcami następuje jego dezintegracja skutkująca zmniejszeniem uziarnienia. Walce są dociskane do siebie hydraulicznie, co umożliwia uzyskanie dużych sił nacisku na warstwę materiału w prasie i powoduje powstawanie mikropęknięć w pojedynczych ziarnach. W wyniku tego struktura ziaren jest naruszona i operacje rozdrabniania w kolejnych etapach procesu technologicznego są bardziej efektywne.

Wysokociśnieniowe prasy walcowe znalazły zastosowanie w układach technologicznych przeróbki mechanicznej rud jako alternatywa dla młynów półsamomielących SAG. Układy oparte na HPGR zużywają niemal 25% mniej energii w porównaniu z analogicznymi ukła-

dami z młynami SAG [13]. Spośród głównych zalet pras walcowych należy wymienić [8, 9, 15]:

- niskie jednostkowe zużycie energii elektrycznej na jednostkę przerabianego surowca (0,8–3 kWh/Mg wg różnych źródeł),
- aktywacja mechaniczna materiału poprzez powstawanie mikropęknięć w materiale obniżających jego podatność na rozdrabnianie w dalszych procesach mielenia i domielania,
- zwiększenie zawartości składnika użytecznego w produktach otrzymywanych na etapie wzbogacania flotacyjnego rud,
- poprawa wskaźników uzysku procesu technologicznego,
- mała emisja wibracji i hałasu,
- niski stopień zapylenia oraz wydzielania ciepła.

Reasumując, zastosowanie pras walcowych generuje wymierne korzyści technologiczne związane z uzyskiwaniem odpowiedniego rozdrobnienia produktów i poprawą efektywności odzysku składnika użytecznego z rudy oraz równie istotne korzyści ekologiczne związane z mniejszą konsumpcją energii, racjonalną gospodarką surowcem poprzez jego efektywniejsze wykorzystanie oraz stosunkowo niską uciążliwością procesu dla środowiska. Zaprezentowane w niniejszym artykule badania dotyczą analizy i oceny skutków ekologicznych zastosowania prasy walcowej w technologicznym układzie rozdrabniania rud. Przedmiotem analizy jest trójstadialny układ rozdrabniania z kruszarką, prasą walcową oraz młynem bębnowym, którego efektywność pracy jest determinowana efektywnością pracy prasy walcowej.

3. Program badań

Program badawczy obejmował testy rozdrabniania polskich rud miedzi w laboratoryjnej prasie walcowej, przeprowadzone w Norwegian University of Science and Technology w Trondheim. Badania miały na celu wyznaczenie regresyjnego modelu pracy prasy walcowej oraz efektywne sterowanie pracą całego układu poprzez dobór wartości zmiennych sterowalnych prasy walcowej.

W pierwszej części badań podjęto próbę efektywnego sterowania składem ziarnowym produktów rozdrabniania poprzez odpowiedni dobór wartości ciśnienia operacyjnego prasy, podstawowej zmiennej sterującej

urządzenia. Wcześniejsze badania wykazały [16], że jest możliwa aproksymacja składu ziarnowego produktów rozdrabniania prasy walcowej za pomocą odpowiednich dystrybuant teoretycznych, których parametry są uzależnione od ciśnienia operacyjnego. Wykorzystano teoretyczną dystrybuantę trójparametrowego rozkładu cenzurowanego Weibulla, daną wzorem [18] (1):

$$\theta(d) = 100 - 100 \cdot exp\left[-c\left(\frac{d}{d_{max}-d}\right)^{n}\right] \tag{1}$$

gdzie:

c, n, d_{max} – parametry.

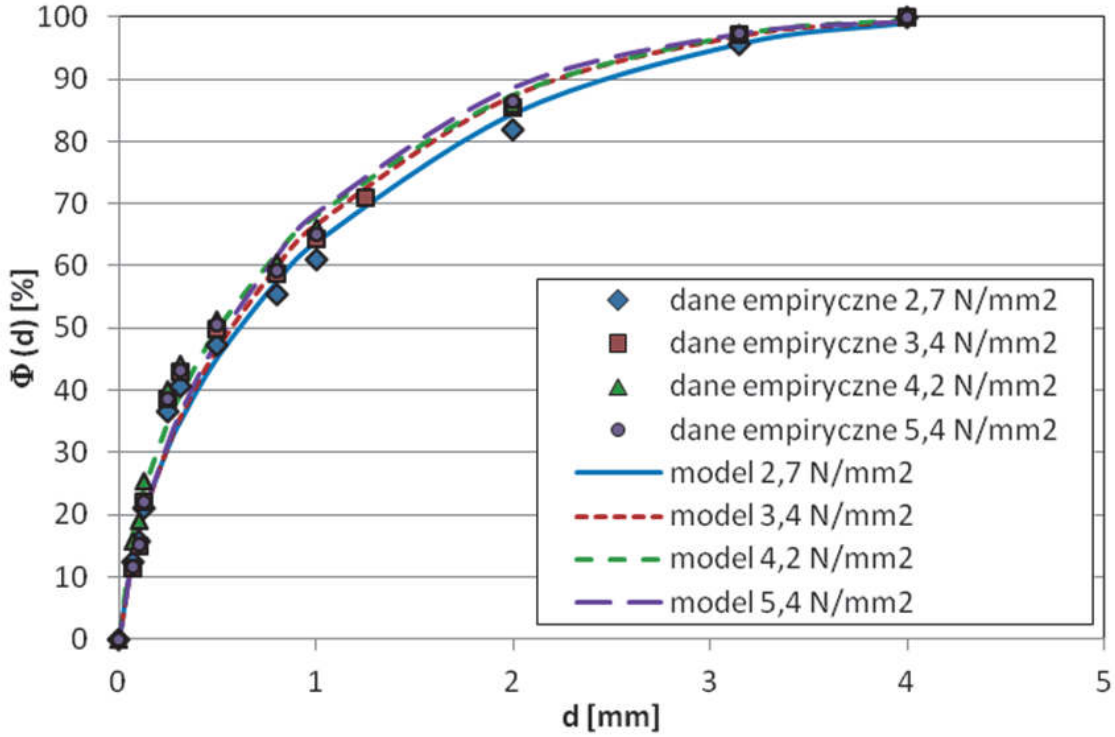
Testy rozdrabniania rudy miedzi w prasie walcowej przeprowadzono dla różnych wartości nacisku właściwego *(F_{sp})* zdefiniowanego następująco [8,15]:

$$F_{sp}\left[\frac{N}{mm^2}\right] = \frac{F_{tot}}{D \cdot l \cdot 1000} \tag{2}$$

gdzie:

D – średnica rolki [mm],
l – długość robocza rolki [mm],
F_{tot} – całkowity nacisk wywierany przez rolki na warstwę materiału [kN].

W doświadczeniach przyjęto następujące wartości ciśnienia operacyjnego: 2,7 N/mm^2, 3,4 N/mm^2, 4,2 N/mm2 oraz 5,4 N/mm^2. Wszystkie testy wykonano w laboratoryjnej prasie walcowej o średnicy roboczej walców 200 mm i szerokości 100 mm. Osobno odbierano produkt centralny (*centre product*) oraz produkt boczny (*edge product*). Do dalszych analiz wykorzystywano tylko produkt centralny, natomiast mniej reprezentatywny produkt boczny wykorzystywano tylko przy wyznaczeniu wydajności urządzenia. Charakterystykę produktów rozdrabniania mierzoną uzyskanymi stopniami rozdrobnienia przedstawia tab. 1, a empiryczne punkty wraz z modelami aproksymacyjnymi przedstawione są na rys 1. Parametry modeli aproksymacyjnych wyznaczonych według wzoru (1) wraz z błędami dopasowania przedstawione są w tab. 2.



Rys. 1. Empiryczne krzywe składu ziarnowego oraz modele dla produktów rozdrabniania w prasie walcowej
Fig. 1. Empirical particle size distribution curves and models for HPGR crushing products

Tabela 1. Stopnie rozdrobnienia (S_x) produktów rozdrabniania w prasie walcowej
Table 1. Reduction ratios (S_x) of HPGR crushing products

Parametr	Ciśnienie robocze [N/mm^2]			
	2,7	**3,4**	**4,2**	**5,4**
S_{10}	1,9	1,7	2,4	1,8
S_{50}	5,5	6,6	7,2	6,8
S_{80}	3,3	3,6	3,6	3,7
S_{90}	2,6	2,9	2,9	3,0

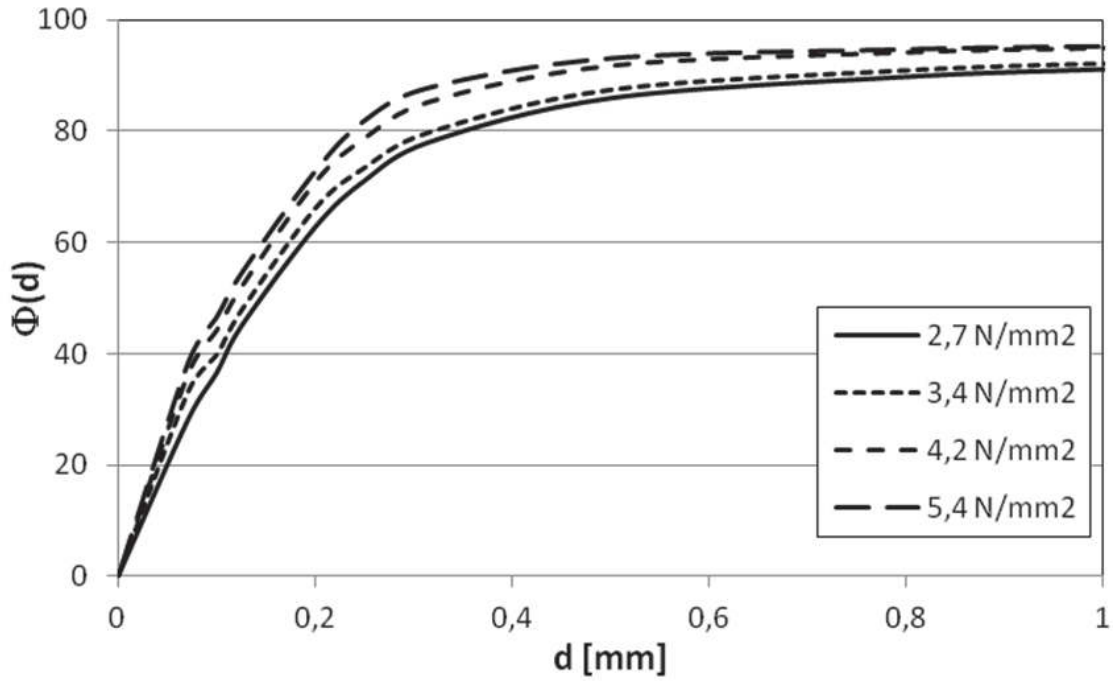
Tabela 2. Parametry modeli regresyjnych produktów rozdrabniania w prasie walcowej
Table 2. Parameters of regressive models for HPGR crushing products

Parametr	Ciśnienie robocze [N/mm^2]			
	2,7	**3,4**	**4,2**	**5,4**
n	0,66	0,71	0,63	0,74
c	2,94	3,69	2,91	4,62
d_{max} [mm]	6,0	6,5	5,4	7,5
s_r [%]	3,47	3,99	2,87	3,98

Analizując wyniki można zauważyć, że efektywność rozdrabniania przy trzech najwyższych wartościach F_{sp} jest porównywalna (tab.1, rys. 1). Można stąd wnioskować, że odpowiednie rozdrobnienie osiągnięto już przy drugiej wartości ciśnienia roboczego w prasie walcowej. Dalsze zwiększanie ciśnienia nie powodowało znaczących przyrostów udziałów klas najdrobniejszych co można zinterpretować jako osiągnięcie rozdrobnienia do poziomu struktur pojedynczych ziaren, bądź powstawanie tzw. flejków, czyli konglomeratów materiału złożonych z drobniejszych ziaren. Z praktycznego punktu widzenia można byłoby więc przyjąć, że stosowanie wyższych wartości ciśnienia w prasie walcowej dla tego materiału jest nieuzasadnione technologicznie i ekonomicznie (zwiększone zużycie energii).

W analizie wyników należy także wziąć pod uwagę zjawisko powstawania mikropęknięć w produktach rozdrabniania w prasach walcowych, o czym była mowa w punkcie 2. Dzięki temu zjawisku w kolejnych etapach rozdrabniania w technologicznym procesie przeróbczym, czyli podczas operacji mielenia, następuje znacznie szybsza dezintegracja spękanych ziaren. Aby zbadać, czy zjawisko to zaszło w powyższych eksperymentach produkty rozdrabniania w prasie walcowej poddano mieleniu w młynie kulowym przez 2 minuty. Wyniki rozdrabniania przedstawia rys. 2.

Na rysunku widać, że produkty rozdrabniania w prasie przy dwóch najwyższych ciśnieniach rozdrobniły się najintensywniej podczas krótkiego procesu mielenia, co wskazuje na zwiększoną liczbę mikropęknięć i spękań powstałych w poprzednim etapie rozdrabniania. Efektywność mielenia produktów rozdrabniania przy wyższych ciśnieniach jest zatem większa, obserwowany jest też szybszy przyrost klas drobnych, które można kierować do flotacji wstępnej.

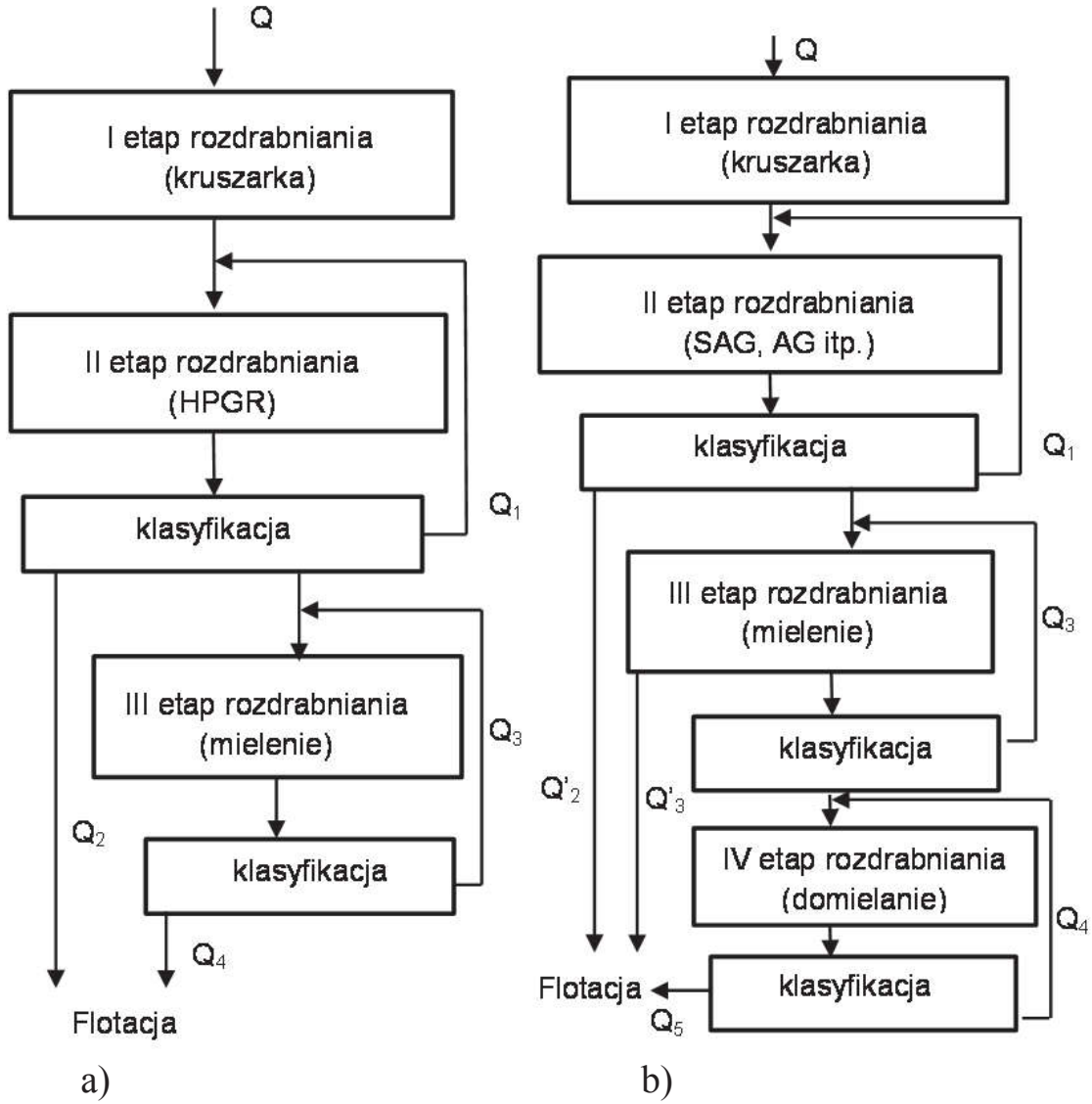


Rys. 2. Krzywe składu ziarnowego produktów mielenia
Fig. 2. Particle size distribution curves of grinding products

4. Optymalizacja pracy układu rozdrabniania

Jak już zostało to wspomniane w punkcie 1, optymalizacja powinna dotyczyć pracy układu rozdrabniania jako całości a nie skupiać się na pojedynczych urządzeniach układu. W tym celu w dalszej analizie został wykorzystany trójetapowy układ rozdrabniania analogiczny do funkcjonujących technologicznych układów przeróbki mechanicznej rud metali podstawowych. W analizowanym układzie technologicznym (rys. 3a) na drugim etapie kruszenia została przewidziana wysokociśnieniowa prasa walcowa, podczas gdy z prawej przedstawiony został układ z konwencjonalnym urządzeniem na II-gim etapie. Aplikacja HPGR pozwala na zredukowanie operacji mielenia do jednego stadium (etapu), podczas gdy dla młynów prętowych, SAG lub AG występują dwa stadia mielenia (rys. 3b).

W oparciu o wyniki badań przedstawionych w punkcie 3. przeanalizowane zostały główne korzyści wynikające z zastosowania prasy walcowej w technologicznym układzie przeróbki mechanicznej. Układem odniesienia był schemat na rys. 3a.



Rys. 3. Przykładowy trój- i czteroetapowy układ rozdrabniania
Fig. 3. An exemplary three and four-stage crushing circuit

Zastosowanie pras walcowych pozwala na odciążenie etapu mielenia i skierowanie części materiału do operacji flotacji wstępnej (strumień Q_2). Wyniki badań pokazują, że ta część materiału – produktu prasy walcowej – osiąga uziarnienie 0,02–0,07, co dla analizowanego typu rudy jest wystarczające, aby skierować go bezpośrednio do wzbogacania [1, 2, 11]. Można więc odciążyć układ mielenia czego efektem będzie niższa energochłonność procesu, skutkująca także mniejszą emisją ciepła i CO_2 do atmosfery:

$$P_I = E_{SP1} \cdot Q + E_{SP2} \cdot (Q + Q_1) + E_{SP3} \cdot (Q - Q_2 + Q_3) \tag{3}$$

gdzie:

P_I – całkowite zużycie energii przez układ rozdrabniania, [kWh/Mg]
E_{SP1} – energochłonność I-go etapu rozdrabniania, [kWh/Mg]
E_{SP2} – energochłonność II-go etapu rozdrabniania (HPGR), [kWh/Mg]
E_{SP3} – energochłonność III-go etapu rozdrabniania (mielenie), [kWh/Mg]
Q – wydajność układu, [Mg/h]
Q_1 – zawrót na II-gim etapie rozdrabniania, [Mg/h]
Q_2 – produkt II etapu rozdrabniania stanowiący nadawę do flotacji, [Mg/h]
Q_3 – zawrót na III-cim etapie rozdrabniania, [Mg/h]
Q_4 – produkt III-go etapu rozdrabniania (rys.3a), [Mg/h]

W przypadku, gdy w II-gim etapie rozdrabniania pracowałoby konwencjonalne urządzenie rozdrabniające (młyn bębnowy, młyn SAG lub AG), będą występować dwa stadia mielenia, a energochłonność takiego układu można skalkulować następująco:

$$\begin{aligned} P_{II} = {} & E_{SP1} \cdot Q + E_{SP2} \cdot (Q + Q_1) + E_{SP3} \cdot (Q - Q'_2 - Q'_3 + Q_3) + \\ & + E_{SP4} \cdot (Q - Q'_2 - Q'_3 + Q_4) \end{aligned} \tag{4}$$

gdzie:

P_{II} – całkowite zużycie energii przez układ, [kWh]
E_{SP4} – energochłonność IV-go etapu rozdrabniania (domielanie), [kWh/Mg]
Q'_2 – produkt II etapu kruszenia stanowiący nadawę do flotacji, [Mg/h]
Q'_3 – produkt III etapu rozdrabniania stanowiący nadawę do flotacji, [Mg/h]
Q_4 – zawrót na IV-tym etapie rozdrabniania, [Mg/h]
Q_5 – produkt IV-go etapu rozdrabniania (rys.3b), [Mg/h]

Liczne przykłady pokazują, że strumienie Q'_2 i Q'_3 są mniejsze niż w przypadku zastosowania wysokociśnieniowej prasy walcowej:

$$Q'_2 + Q'_3 < Q_2 \tag{5}$$

można zatem zapisać:

$$Q'_2 + Q'_3 = \frac{Q_2}{p} \tag{6}$$

gdzie p>1

Całkowity zysk energetyczny (Z) po modernizacji układu można ostatecznie wyrazić jako:

$$Z = P_{II} - P_I = E_{SP3} \cdot \left(Q_2 - \frac{Q_2}{p} \right) + E_{SP4} \cdot \left(Q_2 - \frac{Q_2}{p} + Q_4 \right) \tag{7}$$

Przy zastosowaniu konwencjonalnych urządzeń rozdrabniających (młynów) w drugim etapie, najdrobniejsze frakcje produktu kruszenia są z reguły zbyt grube aby skierować je bezpośrednio do operacji flotacji. Kieruje się je zatem do młyna domielającego, w efekcie czego strumień Q'_2 stanowi niewielki udział. Ponadto liczne badania wykazują [9,10,14], że wskaźnik energochłonności pracy prasy walcowej E_{SP2} będzie niższy od wskaźnika pracy konwencjonalnych młynów na drugim stadium rozdrabniania. Zysk wyrażony wzorem (7) będzie zatem odpowiednio większy. Sposób przygotowania materiału w prasie walcowej do trzeciego etapu w znaczącym stopniu wpływa na zużycie energii mielenia. Powstałe mikropęknięcia oraz naruszenie struktur pojedynczych ziaren powodują, że materiał będzie się łatwiej mielił, a jego część można kierować do stadium domielania lub bezpośrednio do flotacji. W celu optymalizacji pracy wielostadialnego układu technologicznego rozdrabniania rud jako całości należy brać pod uwagę sposób przygotowania nadawy do każdego stadium rozdrabniania, warunki pracy maszyn rozdrabniających (relacje między właściwościami nadawy a parametrami konstrukcyjno-eksploatacyjnymi maszyny) oraz właściwości (parametry) uzyskiwanych produktów.

5. Podsumowanie i wnioski

Zastosowanie prasy walcowej w technologicznych układach przeróbki mechanicznej rud może przynieść wymierne efekty technologiczne, ekonomiczne i ekologiczne. Poprzez intensywniejszy proces dezintegracji ziaren uzyskuje się większe udziały ziaren drobnych, które mogą być

wyprowadzone z układu rozdrabniania bezpośrednio do flotacji wstępnej. Dzięki temu w etapie mielenia zużywa się mniej energii elektrycznej, co przynosi korzyści dla środowiska naturalnego. Mikropęknięcia powodują większe odsłonięcie minerałów użytecznych, podnosząc tym samym uzysk flotacyjny i zmniejszając ich ilość na składowiskach odpadów poprodukcyjnych.

Aby zmaksymalizować efekt należy dokonać pewnej modyfikacji układu technologicznego polegającej na uwzględnieniu dodatkowych urządzeń klasyfikujących, które pomogą w wydzieleniu strumienia materiału Q_2 oraz umożliwią wcześniejszy odbiór drobnego produktu z młyna. W efekcie uzyskuje się także lepsze wykorzystanie surowca, co jest istotne w kompleksowym podejściu do gospodarki surowcami naturalnymi.

Artykuł jest wynikiem projektu badawczego NN 524 466 139 Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego finansowanego ze środków finansowych na lata 2010–2013.

Literatura

1. **Brożek, M., Mlynarczykowska A**.: *Analysis of kinetics models of batch flotation.* Physicochemical Problems of Mineral Processing. Vol. 41, 51–65 (2007).
2. **Brożek M., Młynarczykowska A.:** *Probability of detachment of particle determined according to the stochastic model of flotation kinetics.* Physicochemical Problems of Mineral Processing. Vol. 44, 23–34 (2010).
3. **Gawenda T.:** *Analiza porównawcza mobilnych i stacjonarnych układów technologicznych przesiewania i kruszenia.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 15 (2013).
4. **Gawenda T., Saramak D., Tumidajski T.:** *Modele regresyjne rozdrabniania surowców skalnych w kruszarce szczękowej.* ZN Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej. Nr 22, seria Inżynieria Środowiska, 659–670 (2005).
5. **Gawenda T.:** *Główne aspekty rozdrabniania twardych surowców mineralnych w wysokociśnieniowych prasach walcowych,* Górnictwo i Geoinżynieria Wyd. AGH. Zeszyt 4, 89–100 (2009).
6. **Gawenda T.:** *Wpływ rozdrabniania surowców skalnych w różnych kruszarkach i stadiach kruszenia na jakość kruszyw mineralnych*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi Mineral Resources Management. Tom 29, zeszyt 1 (2013).

7. **Gawenda T., Naziemiec Z., Walerak A.:** *Badania wybranych właściwości kruszyw z odpadów ceramicznych oraz betonu wytworzonego z ich udziałem* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 15. (2013).
8. **Morley C.:** *HPGR in hard rock applications.* Mining Magazine. September, 118–127 (2003).
9. **Morrell S., Lim W., Shi F., Tondo L.:** *Modelling of the HPGR crusher. Comminution Practices (ed. Kawatra K.S.)*. Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc. (SME), Chapter 17, 117–126 (1997).
10. **Napier-Munn T.J., Morrell S., Morrison R.D., Kojovic T.:** *Mineral comminution circuits – their operation and optimization*. Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre, Monograph vol. 2, The University of Queensland, Brisbane, Australia, 1996.
11. **Potulska A.:** *Wpływ drobnego mielenia na flotację krajowych rud miedzi (praca doktorska)*. Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wrocław, 2008.
12. **Saramak D., Tumidajski T., Brożek M., Gawenda T., Naziemiec Z.:** *Aspects of comminution flowsheets design in processing of mineral raw materials.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi Mineral Resources Management. Tom 26, zeszyt 4, 59–69 (2010).
13. **Saramak D.:** *Analiza efektywności pracy technologicznych układów rozdrabniania surowców z wysokociśnieniowymi prasami walcowymi.* Górnictwo i Geologia: kwartalnik. Tom 6 zeszyt 2, 189–200 (2011).
14. **Saramak D.:** *Optimizing the performance of high-pressure grinding roll based ore enrichment circuits.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi Mineral Resources Management. Tom 28 zeszyt 4, 87–99 (2012).
15. **Saramak D.:** *Technologia HPGR.* Magazyn Kruszywa. Nr 2, 66–69 (2011).
16. **Saramak D.:** *Mathematical models of particle size distribution in simulation analysis of High-pressure grinding rolls operation*. Physicochemical Problems of Mineral Processing. Vol. 49(1), 495–512 (2013).
17. **Tumidajski T.:** *Heurystyczne modele procesów rozdrabniania jako podstawa symulacyjnej optymalizacji ich przebiegu* Gospodarka Surowcami Mineralnymi Mineral Resources Management. Tom 28, zeszyt 3, 127–137 (2012).
18. **Tumidajski T., Kasińska-Pilut E, Gawenda T., Naziemiec Z., Pilut R.:** *Badania energochłonności procesu mielenia oraz podatności na rozdrabnianie składników litologicznych polskich rud miedzi.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi Mineral Resources Management. Tom 26, zeszyt 1, 61–72 (2010).
19. **Tumidajski T**., **Saramak D.***:* *Metody i modele statystyki matematycznej w przeróbce surowców mineralnych*. Wydawnictwo AGH. Kraków, 2009.

Environmental Aspects Connected with Effects of High-pressure Comminution in Roller Presses

Abstract

The aim of the paper is an analysis of work effects of HPGR-based technological circuits in industrial mineral processing operations. High-pressure grinding rolls technology is currently one of the most effective methods of raw materials comminution both from the scope of the crushing products quality as well as the environmental effects associated with a lower environmental nuisance.

In the first part of investigations the effective control of the particle size distribution of crushing products through the proper selection of operating pressure in the press. In the next stage the HPGR products were ground in a ball mill. The results showed that the grinding efficiency at higher values of operating pressure is greater, it was also observed a rapid increase in yield of the fine particle fractions, which can be directed to initial flotation operations.

In the next stage, a methodological assumptions for optimization of a multi-stage comminution circuit were presented. In order to optimize the work effects of circuit the feed preparation manner for each stage of crushing should be taken into consideration. Another aspects which should not be missed are the crushing and grinding devices operating conditions (the relationship between the feed properties and the construction and operating parameters of the device) and characteristics of obtained products.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1594–1611

Zmiany stanów wód gruntowych w Puszczy Zielonka w okresie 1970–2009

Sylwester Grajewski, Antoni T. Miler,
Anna Krysztofiak-Kaniewska
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań

1. Wstęp

Analizy dotyczące zmian stosunków wodnych na danym terenie, np. w ekosystemie, czy w siedlisku leśnym, wykonuje się zazwyczaj bazując na pomierzonych zmianach retencji gruntowej, obejmującej zarówno strefę aeracji, jak i strefę saturacji. Retencja gruntowa jest relatywnie duża w porównaniu do innych rodzajów retencji: intercepcji, retencji powierzchniowej (w zbiornikach i ciekach), śnieżnej, lodowej etc. Zmiany retencji (całkowitej) wynikają z bilansu wodnego, są różnicą pomiędzy sumą opadów a ewapotranspiracją oraz wskaźnikiem odpływu. Przykładowo w rolnictwie szczególne znaczenie ma tzw. retencja glebowa, utożsamiana z retencją gruntową strefy aeracji [14]. Jest powszechnie znane, że sposób użytkowania terenu, a w szczególności zalesienie ma znaczący wpływ na retencyjność jego gleb. Generalnie, właściwości fizyko-wodne gleb zależą od ich składu granulometrycznego (gatunku gleb). Niemniej są one w znacznym stopniu modyfikowane zawartością substancji organicznych, głębokością przemarzania, aktualnym stanem wilgotności. Te czynniki modyfikujące właściwości wodne gleb w siedliskach leśnych, kształtowane są pod wpływem rosnących tam właśnie lasów [25]. Miler [10] zauważył, iż stany płytkich wód gruntowych na terenach zalesionych są „opóźnione” w stosunku do stanów na terenach o innym użytkowaniu (szacunkowo co najmniej o ok. 1 tydzień). Wartość zapasu wody w glebie (wskaźnikowo w mm) wykazuje zmienność

krótkoterminową oraz długoterminową. Zmiany krótkoterminowe są reakcją na warunki pogodowe: przyrosty następują po opadach atmosferycznych, a ubytki są związane głównie ze zużyciem wody przez drzewostan na transpirację i parowanie z gleby [20, 21, 23]. Zmiany długoterminowe wiążą się z cechami biometrycznymi drzewostanu, zmieniającymi się w jego kolejnych fazach rozwojowych [22]. Tyszka i Stolarek [25] piszą, że od stopnia przekształceń opadu przez korony i pnie drzew oraz możliwości wchłaniania wody przez podłoże zależy wielkość zasilania zasobów wód glebowych. Zakłócenia w tym procesie stwarza w miesiącach zimowych przemarzanie gleb i retencja śnieżna. W czerwcu i lipcu duży przychód opadów i ich gwałtowny przebieg sprzyjają odnawianiu się zasobów wody glebowej. W sierpniu i wrześniu niewielki stan zasobów uwarunkowany jest wielkością bieżących opadów. Maciaszek [9] pisze, iż gleby leśne, w porównaniu z glebami użytkowanymi rolniczo, nawet przy podobnym składzie granulometrycznym, są biologicznie głębsze, wykazują większą porowatość, a zatem wykazują korzystniejsze właściwości hydrologiczne w zakresie przyjmowania, infiltracji i retencji wody opadowej. Według Pazdro i Kozerskiego [15] przeciętnie w Polsce w głąb profilu glebowego infiltruje ok. 18% opadów. W badaniach ilość wchłoniętego opadu przez gleby leśne przy opadach rocznych na poziomie 700 mm Lambor [8] odnotował, że drzewostany iglaste infiltrują ok. 80% opadów, a liściaste ok. 70%. Poprzez wpływ na prędkość wsiąkania opadu, gleba leśna o wiele skuteczniej, niż gleby użytkowane rolniczo, zapobiega niekorzystnemu procesowi spływu powierzchniowego. Odmienny jest także czas wsiąkania opadu. Przykładowo Kirwald [6] oszacował, że czas wsiąkania 100 mm opadów w drzewostanach kształtuje się od około 30 sekund do około 30 minut, natomiast na łąkach wynosi nawet do około 3 godzin. Kosturkiewicz [7] na podstawie badań prowadzonych w małych zlewniach leśnych stwierdził, że w zlewni o przewadze siedlisk świeżych wartość wskaźnika zdolności retencyjnych opadów o dużej wydajności występujących po okresie suszy była mniej więcej o 30% większa niż w podobnej zlewni o przewadze siedlisk wilgotnych. Dynamika wahań stanów wód gruntowych wykazuje większą zmienność dla terenów użytkowanych rolniczo niż dla terenów leśnych [13]. Miler [11] odnotował największe wahania stanów wód gruntowych na siedliskach olesowych (gdzie wody zalegały najbliżej powierzchni terenu). Badania Tyszki [24] wykazały wpływ nie tyle

wilgotności siedliska, ile jego żyzności, składu gatunkowego drzewostanów i ich wieku na wielkość zużycia wody. Zmiany długookresowe stanów wód gruntowych mogą być związane zarówno z niekorzystnymi zmianami klimatycznymi [2], jak i ze zmianami w użytkowaniu lasu, np. przebudową drzewostanów [19].

Pomiary zapasu wody w glebach w strefie aeracji wymagają, oprócz klasycznej metody grawimetrycznej (niestety „niszczącej profil glebowy"), specjalistycznego sprzętu (np. metoda TDR, metoda spowalniania neutronów ciężkich) i prowadzone są zazwyczaj na powierzchniach eksperymentalnych. Z tej przyczyny obliczenia zasobów wody w glebach wykonuje się w sposób uproszczony, aczkolwiek pragmatyczny, bazując jedynie na zapasie wody w strefie saturacji. Krótko mówiąc, pomiary ograniczają się do monitorowania stanów wód gruntowych. Ograniczenie badań zmian retencji gruntowej do badania zmian stanów wód gruntowych okazuje się w większości przypadków zasadne. Szczególnie dla wód gruntowych stosunkowo płytko zalegających. Przyrosty i ubytki retencji gruntowej strefy saturacji w siedliskach leśnych mogą stanowić dobrą podstawę oceny warunków meteorologicznych w poszczególnych latach (np. [3]). Istnieje generalnie ujemna korelacja pomiędzy zmiennością stanów wody gruntowej a głębokością jej zalegania. Natomiast charakter zmienności stanów wód gruntowych w danym siedlisku nie tyle zależy od samego siedliska, co od głębokości zalegania wody gruntowej [11, 12].

Celem niniejszej pracy jest wykazanie trendów zmian stanów wód gruntowych w Puszczy Zielonka w 40-letnim okresie (1970–2009) na przykładzie Leśnictwa Doświadczalnego Potasze.

2. Metodyka i zakres badań

W listopadzie 1969 roku zainstalowano 11 studzienek – piezometrów (studzienki nr 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 i 13 – numeracja oryginalna) do pomiarów stanów wód gruntowych w Leśnictwie Potasze [18]. Całodobowe pomiary limnigraficzne i cotygodniowe łatą metalową z dokładnością 0,1 cm prowadzone były w nich przez trzy pełne lata hydrologiczne 1970, 1971 i 1972.

W latach 2001–2002 na terenie Puszczy Zielonka zainstalowano kolejne 132 studzienki, 7 z nich (studzienki nr 3, 1up, 2up, 3up, 4up, 5up

i 6up) jest położonych na terenie Leśnictwa Potasze. Standardowe pomiary stanów wód gruntowych prowadzono w nich w latach 2001–2004.

W 2008 roku wznowiono pomiary w ww. studzienkach. Studzienki zainstalowane w latach 2001–2002 wymagały jedynie odmulenia, natomiast studzienki wykonane w 1969 roku uległy zniszczeniu, należało więc je ponownie zainstalować. Pierwotne ich położenie w terenie odtworzono na podstawie planów sytuacyjnych oraz rzędnych n.p.m. [18]. Znalezienie rzędnych wymagało geodezyjnych pomiarów niwelacyjnych w ciągach obustronnie nawiązanych o łącznej długości blisko 18 km.

Podział studzienek na: płytkie (średni roczny stan wody gruntowej w przedziale 0÷100 cm poniżej powierzchni terenu p.p.t.), średnie (101÷200) i głębokie (od 201), przyjęto w sposób arbitralny, kierując się zakresem zmienności zaobserwowanych stanów wód gruntowych, odpowiednio dla siedlisk: olesowych, lasowych i borowych.

Współczynnik zmienności definiowano jako:

$$\delta = \frac{h_{g\max} - h_{g\min}}{h_{gśr}} \cdot 100\% \tag{1}$$

gdzie:

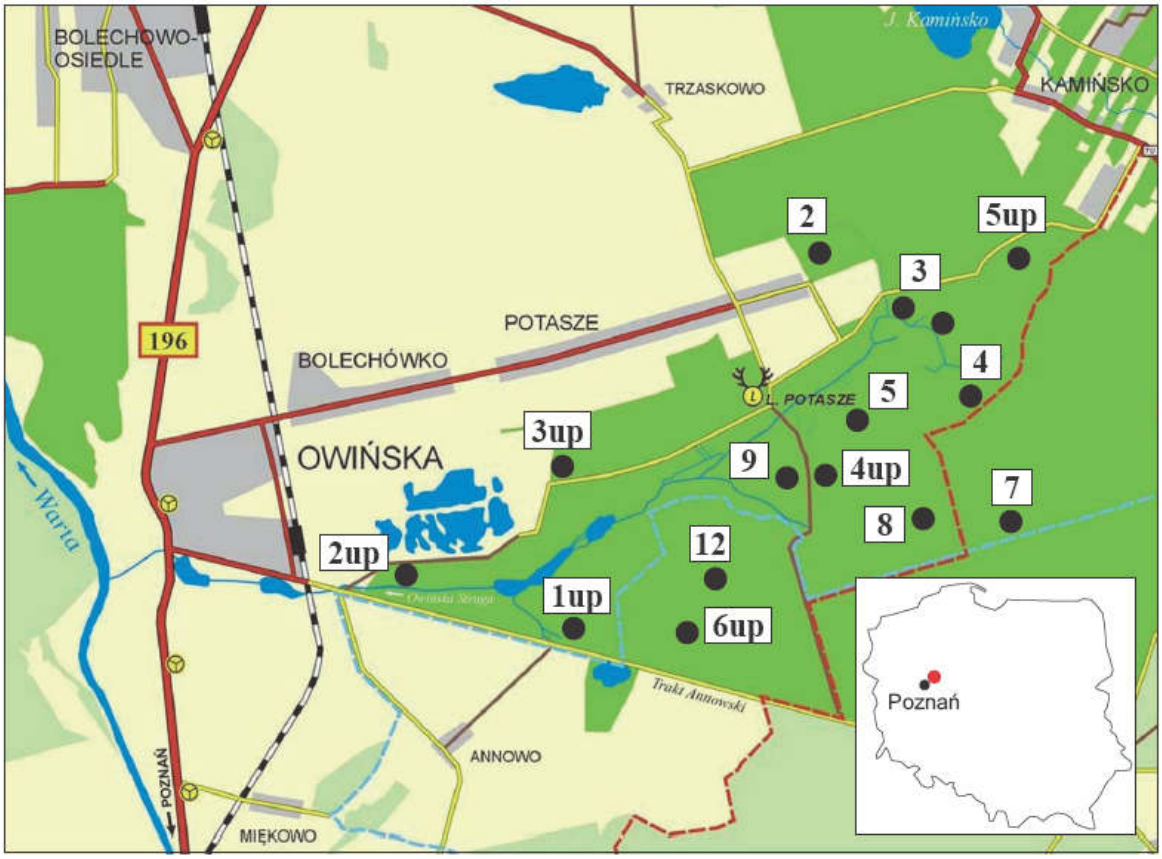
h_{gmax}, h_{gmin}, $h_{gśr}$ – to odpowiednio maksymalny, minimalny i średni stan wody gruntowej p.p.t.

Miesięczne i roczne sumy opadów atmosferycznych oraz średnie miesięczne i roczne temperatury powietrza obliczono w okresie 1986–2009 bezpośrednio na podstawie wyników pomiarów w stacji meteorologicznej Zielonka położonej w centralnej części Puszczy Zielonka [4, 26]. Natomiast dla okresu 1970–1985 na podstawie wyliczonych zależności regresyjnych pomiędzy pomierzonymi wartościami opadów atmosferycznych i temperatur powietrza dla stacji meteorologicznych Zielonka i IMGW Poznań-Ławica oddalonej około 24 km od stacji Zielonka (obserwacje meteorologiczne na stacji meteorologicznej Zielonka prowadzone są od 1986 roku).

Lata hydrologiczne oceniano wg propozycji Kaczorowskiej [5], tzn. lata z wartościami opadów atmosferycznych i temperatur powietrza nieodbiegające od stosownych średnich z wielolecia o więcej niż ±10% kwalifikowano, jako przeciętne.

3. Wyniki i dyskusja

Do analiz przeprowadzonych w ramach niniejszego opracowania wybrano tylko te studnie, które zlokalizowane były na terenach zalesionych nieprzerwanie od 1969 roku. Ich lokalizację w Leśnictwie Doświadczalnym Potasze ilustruje rysunek 1, a podstawowe informacje siedliskowe i drzewostanowe zebrano w tabeli 1.



Rys. 1. Położenie Leśnictwa Doświadczalnego Potasze na tle granic Polski i Poznania oraz lokalizacja powierzchni badawczych
Fig. 1. Localization of Experimental Forest District Potasze vs. borders of Poland and Poznan and location of investigative areas

W okresie 1970–2009 występowało 10 lat suchych, 18 przeciętnych oraz 12 lat mokrych biorąc pod uwagę sumy roczne opadów atmosferycznych w latach hydrologicznych. Natomiast, biorąc pod uwagę średnie roczne temperatury powietrza, to 4 lata z tego okresu można zaliczyć do zimnych, 27 do przeciętnych, a 9 do ciepłych.

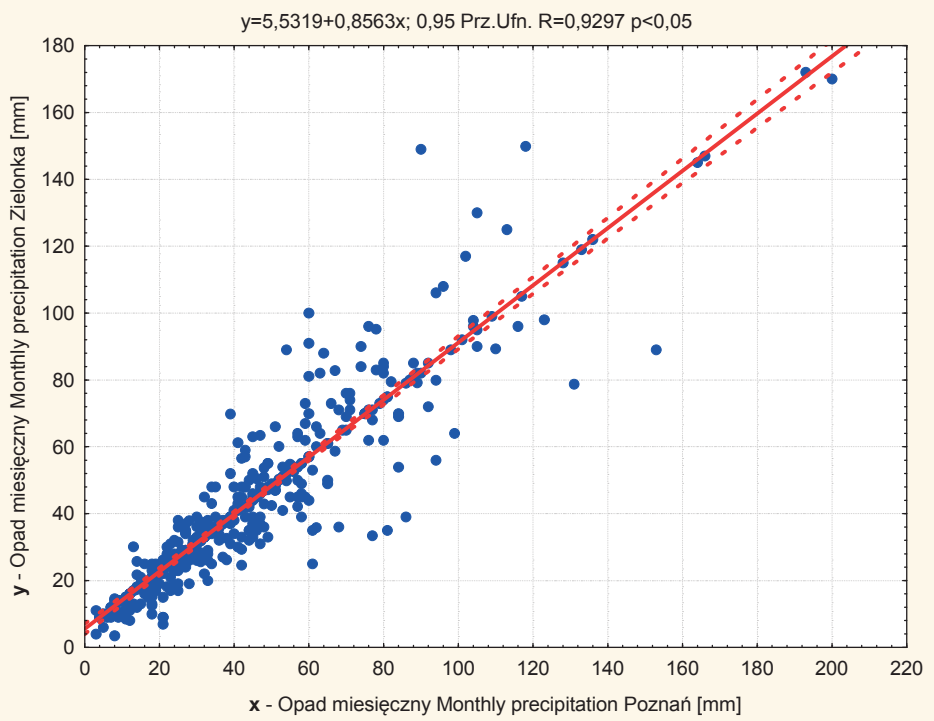
Tabela 1. Podstawowe charakterystyki siedliskowe i drzewostanowe dla powierzchni badawczych
Table 1. Basic characteristics of habitats and stands for investigative areas

Nr studni	Adres leśny	Pow. [ha]	Dane wg Planu… 1965					Dane wg Planu… 2004				
			Skład gat.	TSL	Wiek [lata]	Zd [-]	Gat. gleby	Skład gat.	TSL	Wiek [lata]	Zd [-]	Gat. gleby
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
12	69m	0,84	6Ol3Js 1Brz	BMw	3	0,8	psg	8So2Ol	LMśw	44	1,1	psg
13	74a	9,24	10So	BMśw	58	0,9	psg	8So2Db	LMśw	98	1,1	psg
14	74m	2,95	10Św	BMw	38	1,0	tn	10Św	LMśw	100	–	psg
15	76l	3,35	7Ol3Św	Ol	55	0,7	tn	8So1Brz1 Św	LMśw	68	1,0	psg
17	89i	6,30	10So	BMśw	48	0,7	psg	6So4Bk	LMśw	90	1,0	psg
18	81n	3,17	10So	BMśw	48	0,8	psg	10So	LMśw	88	1,0	pl
19	83k	2,44	10Ol	Ol	–	–	tn	10Ol	Ol	45	0,8	–
12	91c	0,93	10So	Bw	23	0,8	psg	7Brz3Św	LMw	21	0,7	psg
1up	86t	4,65	–	–	–	–	–	10So	Lśw	73	0,9	mu
2up	86k	5,16	–	–	–	–	–	8Ol2Js	OlJ	80	0.8	tn
3up	78j	1,04	–	–	–	–	–	10Ak	LMśw	81	1,1	pl
4up	82d	1,52	–	–	–	–	–	10So	BMśw	75	1,1	psg
5up	73g	0,27	–	–	–	–	–	10Ol	Ol	58	0,8	tn
6up	92a	11,35	–	–	–	–	–	10So	LMśw	68	0,9	pl

Oznaczenia: Skład gat. – skład gatunkowy drzewostanu (Ol – olsza, Js – jesion, Św – świerk, So – sosna, Brz – brzoza); TSL – typ siedliska leśnego (Bw – bór wilgotny, BMśw – bór mieszany świeży, BMw – bór mieszany wilgotny, LMśw – las mieszany świeży, LMw – las mieszany wilgotny, Lśw – las świeży, Ol – ols typowy, OlJ – ols jesionowy); Wiek – wiek drzewostanu; Zd. – wskaźnik zadrzewienia drzewostanu; Gat. gleby – gatunek gleby (mu – mursz, pl – piasek luźny, psg – piasek słabo gliniasty, tn – torf niski

Do dalszych analiz stanów wód gruntowych wybrano lata 1970, 2002 oraz 2009. W ocenie warunków meteorologicznych (opady atmosferyczne, temperatury powietrza) te trzy lata można traktować jako przeciętne (normalne).

Na rysunkach 2 i 3 oraz 4 i 5 przedstawiono zależności regresyjne pomiędzy odpowiednio miesięcznymi i rocznymi sumami opadów atmosferycznych i średnimi temperaturami powietrza na stacjach meteorologicznych w Poznaniu i Zielonce, pomierzonymi w okresie 1986–2009.



Rys. 2. Zależność pomiędzy opadem miesięcznym w Poznaniu i Zielonce
Fig. 2. Relation between monthly precipitation in Poznań and Zielonka

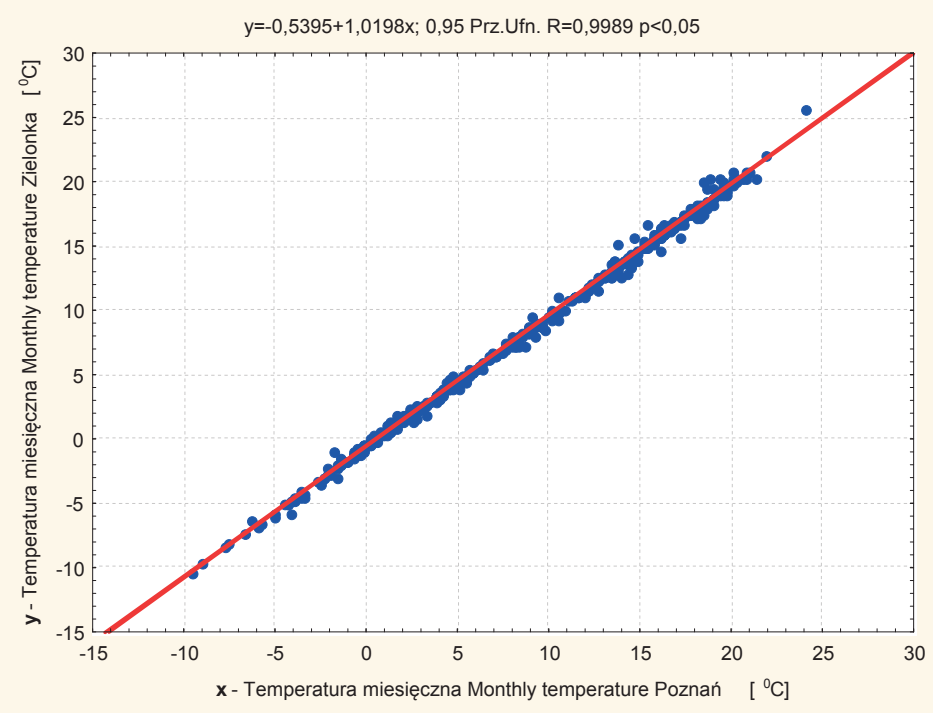
Uzyskane zależności regresyjne są istotne na zwyczajowo przyjmowanym poziomie istotności α=0,05. Obliczone współczynniki korelacji Pearsona są bardzo wysokie. Wskazuje to na zasadność uzupełnienia obserwacji meteorologicznych dla stacji Zielonka w okresie 1970–1985 na podstawie zależności regresyjnych ze stacją w Poznaniu.

Trend czasowy dla sum rocznych opadów atmosferycznych w Puszczy Zielonka (stacja meteorologiczna Zielonka) w okresie 1970–2009 nie jest istotny statystycznie dla α=0,05 (rys. 6).

Natomiast trend czasowy w badanym okresie dla średnich rocznych temperatur powietrza w Puszczy Zielonka jest istotny statystycznie (dla α=0,05) i wynosi około 0,05°C/rok (rys. 7).

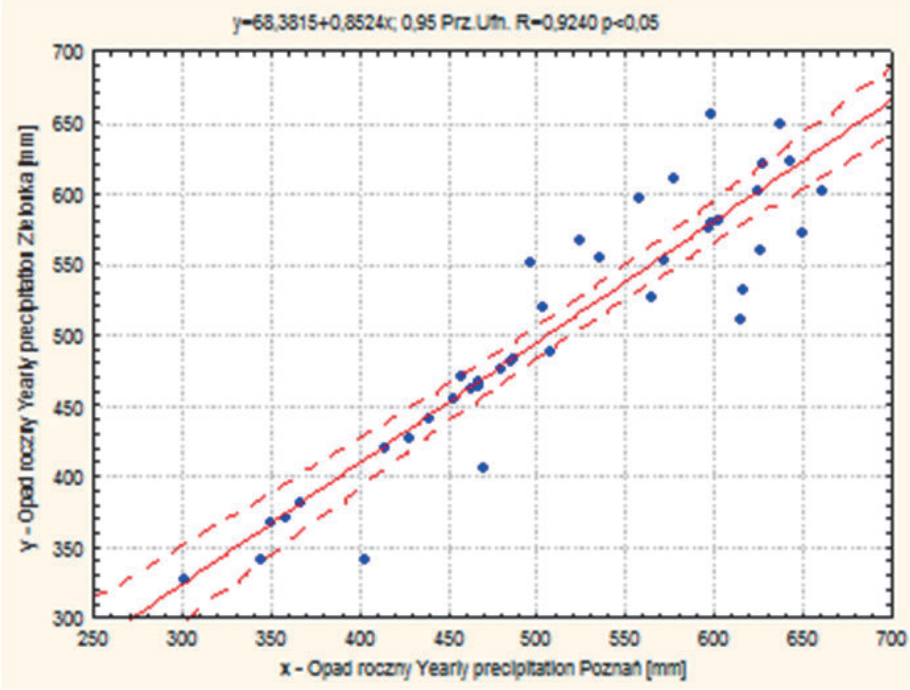
Kierując się wskazaniami Raportu IPCC (2007) [1], który wskazuje na wyraźne przyspieszenie niekorzystnych zmian klimatycznych na świecie w ostatnich latach, policzono ww. trendy czasowe w ostatnich 10-ciu latach (2000–09).

Otrzymano, iż trendy te odpowiednio dla sum rocznych opadów atmosferycznych oraz średnich rocznych temperatur powietrza w Puszczy Zielonka są następujące: -0,28mm/rok i +0,11°C/rok. Ze względu na małą liczebność serii (10 lat) trendy nie są istotne statystycznie na zwyczajowo przyjmowanym poziomie istotności 0,05. Niemniej porównując te wartości z wcześniej wyliczonymi dla 40-lecia wyraźnie zaznacza się wskazana w Raporcie IPCC (2007) [1] tendencja wzrostu niekorzystnych zmian klimatycznych w Puszczy Zielonka.

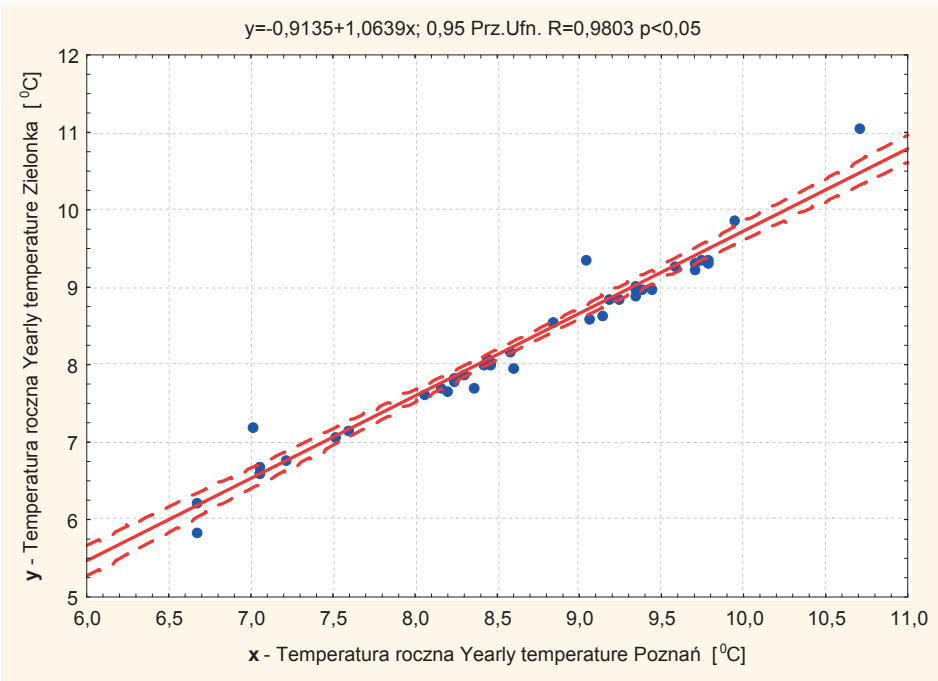


Rys. 3. Zależność między miesięczną temperaturą powietrza w Poznaniu i Zielonce

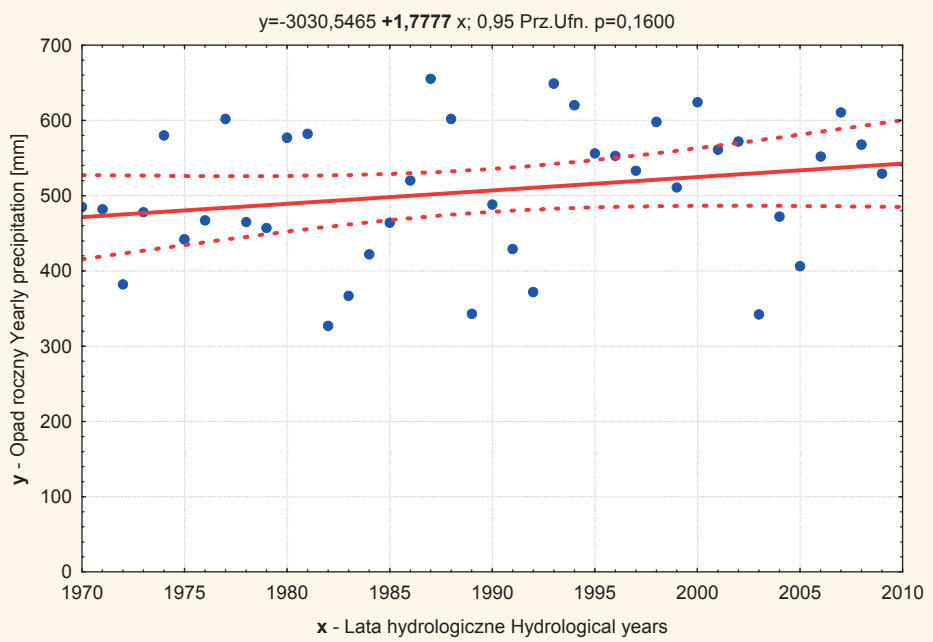
Fig. 3. Relation between monthly air temperature in Poznań and Zielonka



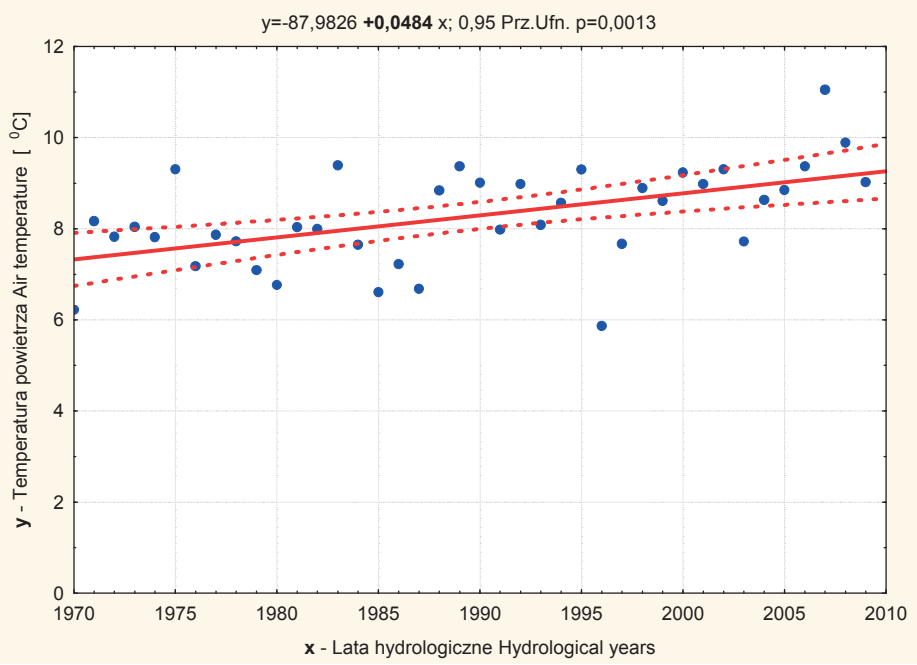
Rys. 4. Zależność pomiędzy opadem rocznym w Poznaniu i Zielonce
Fig. 4. Relation between yearly precipitation in Poznań and Zielonka



Rys. 5. Zależność pomiędzy roczną temperaturą powietrza w Poznaniu i Zielonce
Fig. 5. Relation between yearly air temperature in Poznań and Zielonka



Rys. 6. Trend czasowy opadów atmosferycznych w Zielonce (+1,8 mm/rok)
Fig. 6. Time trend of precipitation in Zielonka (+1,8 mm/year)



Rys. 7. Trend czasowy temperatur powietrza w Zielonce (+0,05°C/rok)
Fig. 7. Time trend of air temperature in Zielonka (+0,05°C/year)

W tabeli 2 zestawiono syntetycznie średnie roczne stany wód gruntowych p.p.t. obliczone na podstawie prowadzonych pomiarów w latach 1970, 2002 i 2009 w studzienkach – piezometrach na terenie Leśnictwa Potasze.

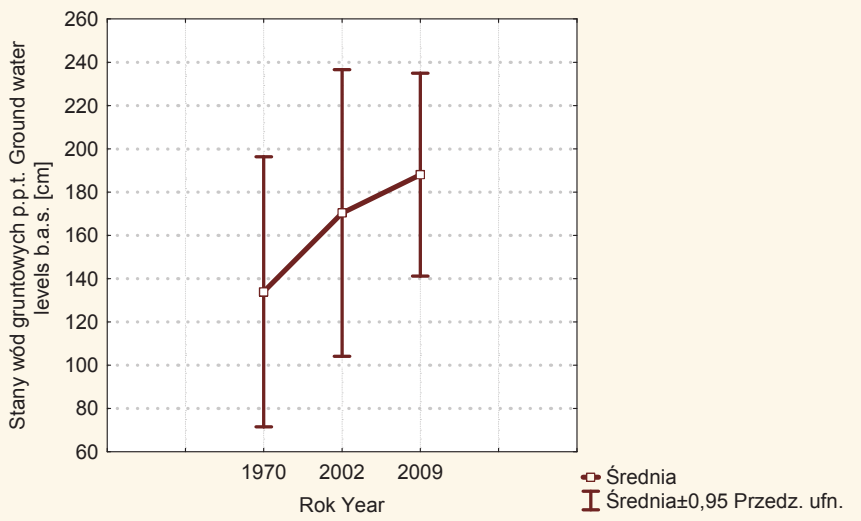
Wyniki pomiarów stanów wód gruntowych dla studzienek nr 6, 10 i 13 odrzucono z dalszych analiz ze względu na niejednorodność wynikającą m.in. ze znacznej zmiany w użytkowaniu terenu.

Ze względu na stosunkowo małą liczebność (8, 7 i 14) dla serii pomiarowych kolejno w latach 1970, 2002 i 2009, dla niżej prezentowanych oraz analizowanych zależności nie oceniano istotności statystycznej, bowiem ta, jak wiadomo, jest bezpośrednio zależna od liczebności danych.

Uśredniona roczna wartość stanów wód gruntowych w Puszczy Zielonka (w Leśnictwie Potasze) w latach 1970, 2002 i 2009 wynosiła odpowiednio: 134, 170 i 188 cm p.p.t. Zatem w ciągu 40-tu lat odnotowano szacunkowo spadek wód gruntowych o około 50 cm (rys. 8, 9). Na podstawie studzienek, w których mierzono stany wód gruntowych w 1970 i 2009 roku, można podać następujące statystyki: średnie stany wód gruntowych odpowiednio 134 i 181 cm p.p.t., spadki zalegania wód gruntowych od 5 do 50% oraz średnia zmienność stanów wód gruntowych odpowiednio 188 i 140%.

Współczynniki zmienności stanów wód gruntowych dla poszczególnych studzienek w trzech latach badań zestawiono w tabeli 3. Współczynniki te są bardzo zróżnicowane, przyjmują wartości od 5,9 do 88,1. Niemniej wartości średnie tychże współczynników dla kolejnych lat 1970, 2002 i 2009 przyjmują malejące wartości, odpowiednio: 42,6 30,2 i 21,4.

Spadek zalegania wód gruntowych, w zależności od ich głębokości, nie wykazuje wyraźnych prawidłowości. Odpowiednio dla płytko, średnio i głęboko zalegających wód gruntowych spadki w badanym 40-leciu wynosiły: 13, 51 i 15 cm. Zatem największe spadki stanów wód gruntowych odnotowano na siedliskach lasowych, zdecydowanie mniejsze na siedliskach borowych i olesowych.



Rys. 8. Zmienność stanów wód gruntowych
Fig. 8. Variability of groundwater levels

Tabela 2. Średnie roczne stany wód gruntowych p.p.t. [cm] w 1970, 2002 i 2009 roku
Table 2. Yearly mean of groundwater levels below area surface (b.a.s.) [cm] in 1970, 2002 and 2009 year

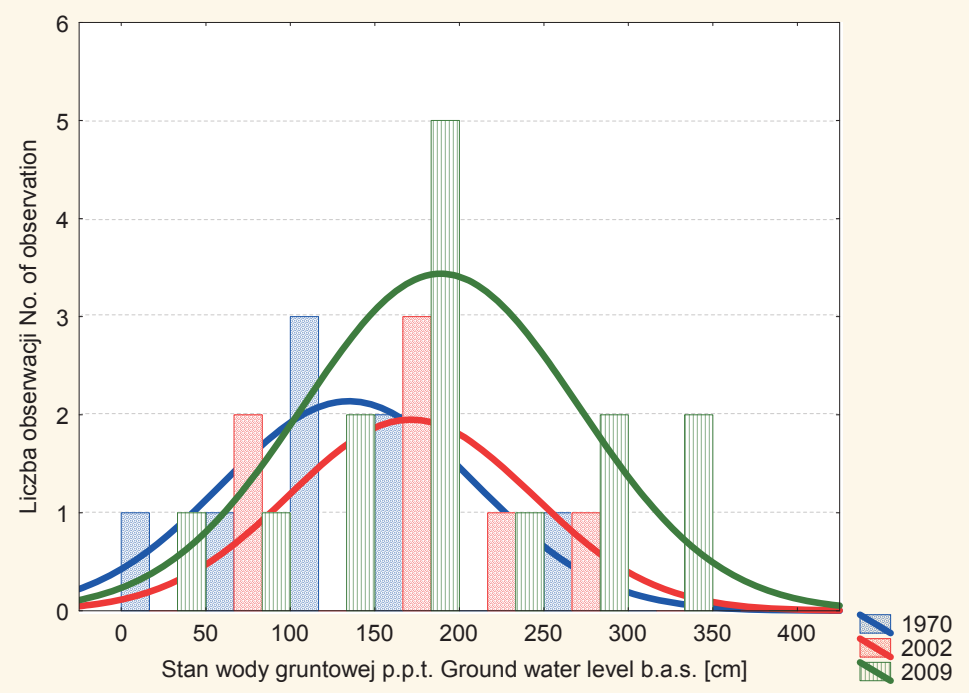
Lp.	Nr studzienki No. of well	Rok 1970 Year	Rok 2002 Year	Rok 2009 Year
1	2	288,1	b.d.	302,5
2	3	131,9	156,5	167,5
3	4	122,5	b.d.	189,7
4	5	36,9	b.d.	49,5
5	7	157,9	b.d.	256,7
6	8	109,7	b.d.	178,7
7	9	69,8	b.d.	116,0
8	12	154,6	b.d.	187,5
9	1up	b.d.	159,9	222,3
10	2up	b.d.	93,0	80,0
11	3up	b.d.	184,7	183,4
12	4up	b.d.	289,1	329,4
13	5up	b.d.	85,1	113,2
14	6up	b.d.	224,3	256,0

b.d. – brak danych lack of data

Tabela 3. Współczynniki zmienności stany wód gruntowych
Table 3. Variability coefficient of groundwater levels

Lp.	Nr studzienki No. of well	Rok 1970 Year	Rok 2002 Year	Rok 2009 Year
1	2	25,7	b.d.	20,2
2	3	28,8	25,4	17,1
3	4	62,2	b.d.	29,0
4	5	35,0	b.d.	36,4
5	7	58,0	b.d.	17,1
6	8	31,1	b.d.	7,8
7	9	70,2	b.d.	30,6
8	12	29,6	b.d.	23,3
9	1up	b.d.	13,8	9,9
10	2up	b.d.	30,1	18,8
11	3up	b.d.	24,4	13,1
12	4up	b.d.	19,4	12,4
13	5up	b.d.	88,1	57,5
14	6up	b.d.	10,3	5,9

b.d. – brak danych lack of data



Rys. 9. Histogram stanów wód gruntowych
Fig. 9. Histogram of groundwater levels

4. Podsumowanie i wnioski

Wydłużenie obserwacji meteorologicznych na stacji Zielonka na okres 1970–1985, bazujące na obserwacjach na stacji meteorologicznej Poznań jest zasadne. Uzyskane zależności regresyjne i współczynniki korelacji dla sum opadów atmosferycznych oraz średnich temperatur powietrza, miesięcznych i rocznych, są istotne statystycznie na zwyczajowo przyjmowanym poziomie istotności α=0,05. Zatem w konsekwencji uzyskano pełne dane dotyczące opadów atmosferycznych i temperatur powietrza dla badanego okresu 1970–2009 dla reprezentatywnej dla Puszczy Zielonka stacji meteorologicznej w Zielonce.

Trend czasowy dla sum rocznych opadów atmosferycznych w Puszczy Zielonka w okresie 1970–2009 nie jest istotny statystycznie. Natomiast trend czasowy w tym okresie dla średnich rocznych temperatur powietrza w Puszczy Zielonka jest istotny statystycznie i wynosi około 0,05°C/rok. Natomiast trendy te dla ostatnich 10-ciu lat w badanym okresie wynoszą odpowiednio -0,28 mm/rok oraz +0,11^{o}C/rok.

Przeciętnie stany wód gruntowych w Puszczy Zielonka (na podstawie badań w Leśnictwie Potasze) w całym 40-letnim okresie badań (1970–2009) spadły o około 50 cm, natomiast w ostatnich 7-miu latach spadły o 20 cm. Przy założeniu przeciętnej porowatości w warstwach wodonośnych na poziomie 34%, odpowiednio w tych okresach spadki retencji gruntowej wynosiły zatem około 160 mm i 60 mm. Zmienność stanów wód gruntowych uległa dwukrotnemu zmniejszeniu (współczynnik zmienności stanów wód gruntowych zmalał o połowę). Największe spadki stanów wód gruntowych odnotowano na siedliskach lasowych, zdecydowanie mniejsze na siedliskach borowych i olesowych.

Można zatem sformułować następujące wnioski:

1. Na terenie Puszczy Zielonka w ostatnim okresie, szczególnie w ostatnim dziesięcioleciu, wystąpiły niekorzystne trendy: wzrost temperatur powietrza oraz malenie sum opadów atmosferycznych. Może to stanowić potwierdzenie niekorzystnych zmian klimatycznych opisanych w Raporcie IPCC (2007) [1], w odniesieniu do badanego terenu.
2. Obniżenie stanów wód gruntowych w Puszczy Zielonka, szczególnie wyraźne w ostatnim dziesięcioleciu można również wiązać z nasilającymi się niekorzystnymi zmianami klimatycznymi. Nie jest to jednak jedyne wytłumaczenie. Drugim czynnikiem, który nie stanowił jed-

nakże przedmiotu niniejszej pracy, wpływającym niekorzystnie na stany wód gruntowych w Puszczy Zielonka i w jej otulinie jest tzw. antropopresja (budownictwo mieszkalne i rekreacyjne, zakłady produkcyjne i przetwórcze etc.).

Literatura

1. ***Climate Change.*** Synthesis Report. An Assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change. 2007 (www.ipcc.ch).
2. **Eckhardt K., Ulbrich U.:** *Potential impacts of climate change on groundwater recharge and streamflow in a central European low mountain range*. Journal of Hydrology, Vol. 284, 1–4: 244–252 (2003).
3. **Grajewski S.:** *Ocena zdolności retencyjnych siedlisk leśnych Parku Krajobrazowego Puszcza Zielonka*. Rozprawa doktorska wykonana w Katedrze Inżynierii Leśnej AR w Poznaniu (maszynopis). Poznań, 2004.
4. **Grodzki M., Zientarski J.:** *Wyniki obserwacji meteorologicznych w Zielonce w 1986 {1987, 1988, 1989, 1990, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001} roku*. Rocz. AR Pozn. 193 {207, 219, 231, 241, 255, 263, 273, 287, 297, 305, 311, 326, 345, 364, 371}, Leśn. 24 {26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 40, 42}, str.: 23–54 {17–45, 3–32, 47–74, 43–74, 87–115, 81–97, 3–20, 19–36, 3–20, 25–42, 47–77, 27–57, 17–36, 3–33, 35–65}. 1988 {1989, 1991a, 1991b, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2002, 2004a, 2004b}.
5. **Kaczorowska Z.**: *Najsuchsze i najwilgotniejsze pory roku w Polsce w okresie 1900–1959*, Prz. Geof., 7/15, 3, 1962.
6. **Kirwald E.:** *Forstlicher Wasserhaushalt und Forschutz gegen.* Wasserschäden, 1950.
7. **Kosturkiewicz A.:** *Zmienność odpływów z małych zlewni o różnych stopniach lesistości.* Pr. Kom. Nauk Roln. Kom. Nauk Leśn. PTPN, 42, Poznań 1976.
8. **Lambor J.:** *Potencjalne możliwości stepowienia w Polsce*. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, PWRiL, Zeszyt 7, Warszawa 1956.
9. **Maciaszek W.:** *Gleba jako naturalny retencyjny zbiornik wodny*. Materiały Międzynarodowej Konferencji „Las i woda". Wyd. Politechniki Krakowskiej, 290–299, Kraków 1998.
10. **Miler A. T.:** *Zmienność stanów wierzchnich wód gruntowych na terenach zalesionych i poza nimi.* PTPN Wydział Nauk Leśnych. Prace Komisji Nauk Rolniczych i Komisji Nauk Leśnych. t. 84, 33–50, Poznań 1997.

11. **Miler A. T.:** *Zmienność stanów wód gruntowych w głównych siedliskach Puszczy Zielonka.* Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych z. 506, 293–301, Warszawa 2005.
12. **Miler A.T., Grajewski S., Okoński B.:** *Jakość i zmienność stanów wód gruntowych w różnych siedliskach Puszczy Zielonka.* PTPN, Wydz. Nauk Roln. i Leś., Prace Komisji Nauk Roln. i Komisji Nauk Leś. Tom 94, 69–82 (2003).
13. **Miler, A. T., Przybyła Cz.:** *Dynamika zmian stanów wód gruntowych pierwszego poziomu wodonośnego.* Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu. CCXCI, Melior. Inż. Środ. 17, str. 77 – str. 92, Poznań 1997.
14. **Mioduszewski W.:** Mała *retencja a ochrona zasobów wodnych.* Zeszyty Naukowe AR we Wrocławiu. Konferencje XI. Nr 289, Wrocław, 1996.
15. **Pazdro Z., Kozerski B.:** *Hydrogeologia ogólna*. Wyd. Geologiczne. Warszawa 1990.
16. ***Plan*** *szczegółowego zagospodarowania lasów Nadleśnictwa Doświadczalnego Zielonka na okres 1.10.1963 – 30.09.1973r.* (1965) Katedra Urządzania Lasu UP w Poznaniu. Maszynopis.
17. ***Plan*** *urządzenia lasu dla Nadleśnictwa Doświadczalnego Zielonka na okres 1.01.2004 – 31.12.2013r.* (2004). Katedra Urządzania Lasu UP w Poznaniu. Maszynopis.
18. **Rapacki L.:** *Badania zmienności poziomu wód gruntowych w środowisku leśnym na przykładzie Leśnictwa Doświadczalnego Potasze*. Maszynopis pracy doktorskiej. Biblioteka UP w Poznaniu, 1974.
19. **Smerdon, B.D., Redding T.E., Beckers J.**: *An overview of the effects of forest management on groundwater hydrology.* BC Journal of Ecosystems and Management 10(1): 22–44, 2009.
20. **Suliński J.:** *Zarys klimatu, rzeźby terenu i stosunki wodne w Puszczy Niepołomickiej.* Studia Ośrod. Dokum. Fizjogr. T. 9, Kraków 1981.
21. **Suliński J.:** *Badanie wymiany wody: atmosfera-drzewostan-grunt w wybranych drzewostanach sosnowych zachodniej części Kotliny Sandomierskiej.* Zesz. Nauk. Akad. Rol. w Krakowie, 232, Kraków, 1989.
22. **Suliński J., Jaworski A.:** *Bilans wodny lasu w praktyce leśnej. Międzynarodowa* Konferencja Naukowa „Las i Woda" (Redaktor: Osuch, Ciepielowski, Kowalik) Politechnika Krakowska, 32–47, Kraków,1998.
23. **Suliński J., Kucza J.:** *The utilization of ground-soil water in selected pine tree stands in the Niepołomice Forest.* Acta Agraria et Silvestria, ser. Silv., Vol. XXVI, Kraków 1987.
24. **Tyszka J.:** *Rola i miejsce lasu w kształtowaniu stosunków wodnych w zlewni rzecznej.* Sylwan Nr 11. CXXXIX, 67–80, Poznań 1995.

25. **Tyszka J., Stolarek A.:** *Sezonowość kształtowania się zależności hydrologicznych w lasach.* (Redaktor: A. T. Miler) Kształtowanie i ochrona środowiska leśnego. Wyd. AR w Poznaniu, 250–260, Poznań 2003.
26. ***Wyniki** obserwacji meteorologicznych na stacji w Zielonce w roku 2002 {2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009}*. 2003 {2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010}. Maszynopis. Zakład Doświadczalno-Dydaktyczny Arboretum Leśne w Zielonce, Zielonka k. Poznania.

Changes of Ground Water Levels in the Zielonka Forest in Period 1970–2009

Abstract

The aim of this study is demonstrate trends of groundwater level changes in Zielonka Forest on the Experimental Forest District Potasze example. The study included a period of 40 years (1970–2009). Variability of groundwater conditions is basis of water relation ratings, or trends of changes on given area, particularly on forest area.

The Zielonka Forest is situated in the middle section of the Warta river catchment, in the central part of the Wielkopolska region, and its western border lies about 6 kilometres north-east of Poznan. The area is situated in the western part of the Wielkopolska-Mazovian climatic region. The natural landscape is of early glacial type of Pleistocene and Holocene formation. Postglacial drifts, deposits from the Poznan stage of the Würm glaciations, are the main parent materials of the soils in this area. The granulometric composition is formed by sands with a low clay content, overlying loose sands with admixture of gravel and slightly sandy clay. Scots pine (*Pinus silvestris L.*) is the dominant tree species but also oak *(Quercus robur. L., Q. petrea (Matt.) Liebl.)*, alder (*Alnus glutinosa (L.) Gaertn., Alnus incana (L.) Moench.)*, larch (*Larix sp. Mill.*) and rarely spruce (*Picea abies (L.) Karst)* occur there. The predominant forest site types are: fresh mixed coniferous forest, fresh coniferous forest, wet coniferous forest and alder swamp forest. The greatest yearly fluctuations in groundwater level were observed in alder/ash swamp forest site types, where groundwater level was the highest (in shallow groundwater).

Extended the meteorological observations on Zielonka station for 1970–1985, based on meteorological observation from Poznan station are reasonable. The resulting regression and correlation coefficients relation for precipitation sum, mean air temperature (monthly and annual) are statistically significant on customarily accepted levels of significance $\alpha = 0.05$. Consequently complete data of precipitation and air temperatures have been obtained for the study peri-

od 1970–2009 for the Zielonka Forest representative meteorological station in Zielonka village. Time trend for annual precipitation sum in Zielonka Forest in the period 1970–2009 is not statistically significant. However, time trend over that period of the average annual air temperature in the Zielonka Forest is statistically significant and amounts to about +0.05°C/year. These trends for the last 10 years during the study period are respectively -0.28 mm/year and +0.11°C/year. These figures can be considered as a confirmation of the adverse climate changes described in the IPCC Report (2007), in relation to the studied area. For the analysis of groundwater conditions selected years 1970, 2002 and 2009. According to the meteorological conditions (precipitation, air temperature), these three years can be regarded as the average (normal).

Average groundwater levels in Zielonka Forest (based on Forest District Potasze analyses) throughout the 40-year study period (1970–2009) fell by about 50 cm, while in the last seven- years, fell by 20 cm. Assuming an average porosity of the aquifer layers to 34%, respectively in these periods decreases the ground retention were thus about 160 mm and 60 mm. Variability of groundwater levels has been reduced twice (variation coefficient of groundwater levels dropped by half). The largest groundwater decreases recorded on forest site types. Much lower on coniferous forest and alder/ash alder swamp forest site type. Groundwater lowering in Zielonka Forest can be associated with intensified adverse climate changes. But this is not the only explanation. The second factor, adversely effect on groundwater conditions in Zielonka Forest and its buffer zone, which was not the subject of this paper, is so-called anthropopressure. For example residential and recreational buildings, manufacture and process plant, etc.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1612–1622

Możliwość namnażania biomasy glonów na bazie odcieku pochodzącego z odwadniania osadów pofermentacyjnych

Marcin Dębowski, Marcin Zieliński, Mirosław Krzemieniewski, Magda Dudek, Anna Grala
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

1. Wstęp

Opracowanie oraz wdrożenie na szeroką skalę czystych, efektywnych i odnawialnych technologii pozyskiwania energii staje się obecnie wyzwaniem zarówno dla naukowców, jak również priorytetem dla eksploatatorów systemów energetycznych. Bezpośrednią przyczyną takiego stanu rzeczy jest konieczność ograniczenia emisji gazów cieplarnianych, co wiązać się musi ze zmniejszeniem wydobycia i wykorzystania konwencjonalnych nośników energii, w tym węgla, gazu ziemnego i ropy naftowej.

W powszechnym przekonaniu cele przedstawione powyżej można w części osiągnąć poprzez stymulowanie rozwoju niekonwencjonalnych systemów energetycznych opartych na wykorzystaniu biomasy o różnej charakterystyce i pochodzeniu [2, 9]. Istnieją jednak analizy, które podważają tę ogólnie panującą opinię. Fargione i Searchinger stwierdzili, iż nieracjonalna gospodarka zasobami typowych roślin energetycznych może w rzeczywistości doprowadzić do negatywnego bilansu ilości gazów wprowadzanych do atmosfery [7, 15]. W publikacjach sugeruje się również, iż intensywne korzystanie z gruntów rolnych do produkcji roślin przeznaczonych na biopaliwa może negatywnie wpłynąć na globalną podaż żywności i istotny wzrost cen [10].

Istnieje zatem uzasadniona potrzeba poszukiwania alternatywnych źródeł biomasy, której wykorzystanie na cele energetyczne będzie uzasadnione z ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia. Biorąc pod uwagę bardzo wysoką efektywność fotosyntetyczną, szybkie tempo przyrostu biomasy, odporność na różnego rodzaju zanieczyszczenia oraz możliwość zagospodarowania terenów, które nie mogą zostać wykorzystane na inne cele, konkurencją dla typowych roślin energetycznych mogą być glony [6, 8, 14, 16].

Obecnie prowadzonych jest wiele programów badawczych oraz wdrożeniowych na całym świecie w tym również na obszarze EU, których celem jest zwiększenie efektywność produkcji biomasy glonowej i jej przetworzenia na biopaliwa. Rocznie rejestrowanych jest kilka tysięcy patentów związanych z technologiami produkcji, separacji i przetwarzania biomasy glonowej na biopaliwa, co świadczy o zainteresowaniu tym zagadnieniem badaczy na całym świecie.

Bardzo istotnym elementem, który w wielu przypadkach decyduje o opłacalności wykorzystania biomasy glonów na cele produkcji energii, jest wybór technologii namnażania i separacji tego rodzaju organizmów roślinnych [5, 17]. Hodowla glonów może być prowadzona przy użyciu różnorodnych metod, począwszy od zaawansowanych technologicznie rozwiązań, w których proces jest szczegółowo monitorowany i kontrolowany, a skończywszy na mniej przewidywalnych technikach bazujących na użyciu zbiorników otwartych [11]. Do systemów otwartych zalicza się między innymi tradycyjne stawy ziemne lub betonowe, stawy kołowe z mieszaniem mechanicznym, stawy typu toru wyścigowego z kołem łopatkowym oraz stawy kaskadowe [1, 14].

Celem prezentowanych badań było określenie efektywności produkcji biomasy mikroglonów w fotobioreaktorze hybrydowym na bazie odcieków pochodzących z odwadniania osadów przefermentowanych pochodzących z zamkniętej komory fermentacyjnej zlokalizowanej na oczyszczalni ścieków komunalnych.

2. Metodyka badań

Badania nad możliwością wykorzystania odcieków pochodzących z zamkniętych komór fermentacyjnych (ZKF) w procesach namnażania biomasy glonowej w skali ułamkowo-technicznej przeprowadzono na

terenie Miejskiej Oczyszczalni Ścieków „Łyna" w Olsztynie. W doświadczeniu testowano odciek pozyskiwany ze zbiornika retencyjnego odcieków pochodzących z odwadniania osadów przefermentowanych. ZKF pracuje przy następujących parametrach technologicznych:

- obciążenie 2,0 kg s.m.o./$m^3 \cdot d$,
- hydrauliczny czas zatrzymania 20 dni,
- temperatura procesu 35ºC.

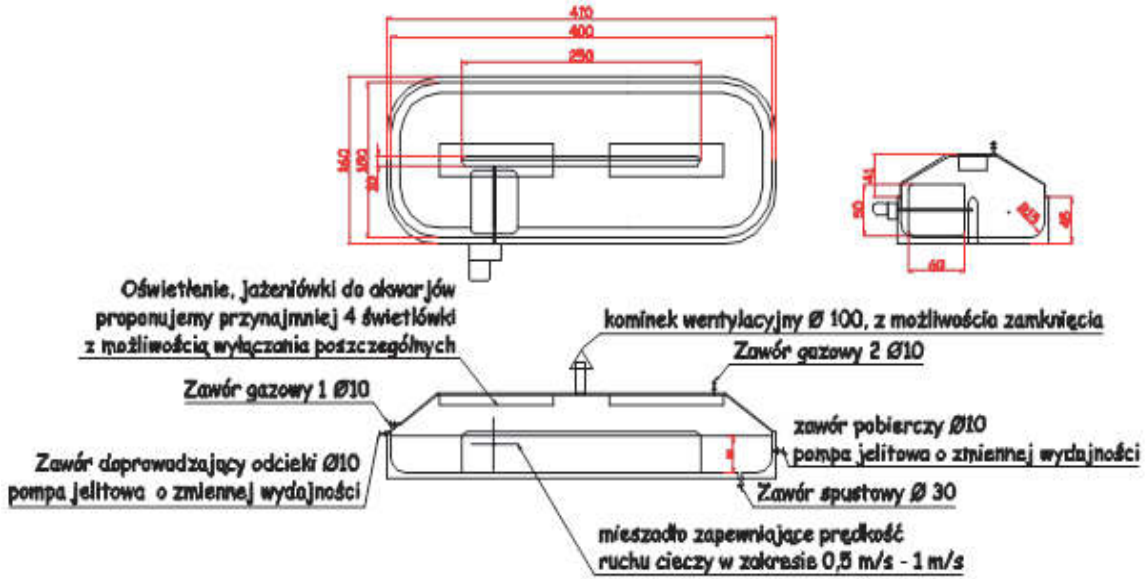
Podstawowe wskaźniki charakteryzujące osad beztlenowy pochodzący z ZKF zlokalizowanych na Miejskiej Oczyszczalni Ścieków „Łyna" w Olsztynie przedstawia tabela 1. Natomiast wartości podstawowych wskaźników odcieku zaprezentowano tabeli 2.

Tabela 1. Parametry osadu beztlenowego pochodzącego z ZKF Miejskiej Oczyszczalni Ścieków „Łyna" w Olsztynie
Table 1. Parameters derived from anaerobic sludge ZKF Municipal Sewage Treatment Plant "Lyna" in Olsztyn

Parametr	Jednostka	wartość min.	wartość max.	Średnia	Odchylenie standardowe
pH	–	7,89	8,08	7,98	0,10
Uwodnienie	[%]	97,40	98,10	97,75	0,49
Sucha masa	[%]	1,90	2,60	2,25	0,31
Substancje lotne	[% s. m.]	47,32	51,04	49,18	2,63
Popiół	[% s. m.]	48,96	52,68	50,82	1,86
CSK	[s]	466	479	472,5	9,2
OWO odcieku	[mg/dm^3]	413,95	681,45	547,7	189,15

W eksperymentach wykorzystano reaktor do namnażania biomasy glonowej typu toru wyścigowego o objętości czynnej 1,0 m^3. Fotobioreaktor został usytuowany w bezpośrednim sąsiedztwie ZKF oraz zbiornika magazynującego odcieki pofermentacyjne. Reaktor został wyposażony w mieszadło łopatkowe zapewniające prędkość przepływu na poziomie 0,5–1,0 m/s, system sztucznego oświetlenia, zawory do dozowania odcieków, wprowadzania powietrza lub dwutlenku węgla oraz spustowe, przegrodę centralną zapewniającą ruch cyrkulacyjny oraz system grzejmy. Powierzchnia reaktora przepuszczalna dla promieni słonecznych (przezroczyste pokrywy) wynosiła około 2,6 m^2. Dodatkowy system oświetleniowy w postaci świetlówek umieszczono w środkowej osi reak-

tora, na powierzchni około 0,6 m^2. Schemat konstrukcyjny fotobioreaktora zaprezentowano na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat konstrukcyjny reaktora eksploatowanego podczas doświadczeń
Fig. 1. Schematic design of the reactor operated during the experiments

Na początku eksperymentu reaktor wypełniono wodą wodociągową w ilości 1,0 m^3 oraz zaszczepiono biomasą glonową pochodząca z hodowli własnej. Wykorzystane do hodowli glony stanowiła mieszanina fitoplanktonu z rodzaju *Chlorella sp.* (70%) oraz *Scenedesmus sp.* (30%). Każdego dnia reaktor służący do namnażania biomasy glonowej zasilano odciekami. W zależności od czasu hodowli oraz koncentracji biomasy glonowej w reaktorze modelowym ilość wprowadzanych do systemu odcieków była zmienna i mieściła się w zakresie od 3,0 dm^3/d do 7,0 dm^3/d (tabela 2). W trakcie realizacji badań z systemu odbierano ilość wody proporcjonalną do ilości wprowadzanego odcieku w celu wykonania analiz ilościowych biomasy oraz jakościowych odpływu. Podczas prowadzenia eksperymentu system oświetleniowy, w który został wyposażony reaktor był eksploatowany w sposób ciągły. W chwili zahamowania przyrostu koncentracji biomasy glonowej w reaktorze, namnożone glony zagęszczano i usuwano poza układ technologiczny. Separację i zagęszczanie biomasy glonowej przeprowadzono z wykorzystaniem mikrosita bębnowego o średnicy oczek 1,0 µm firmy Hydrotech.

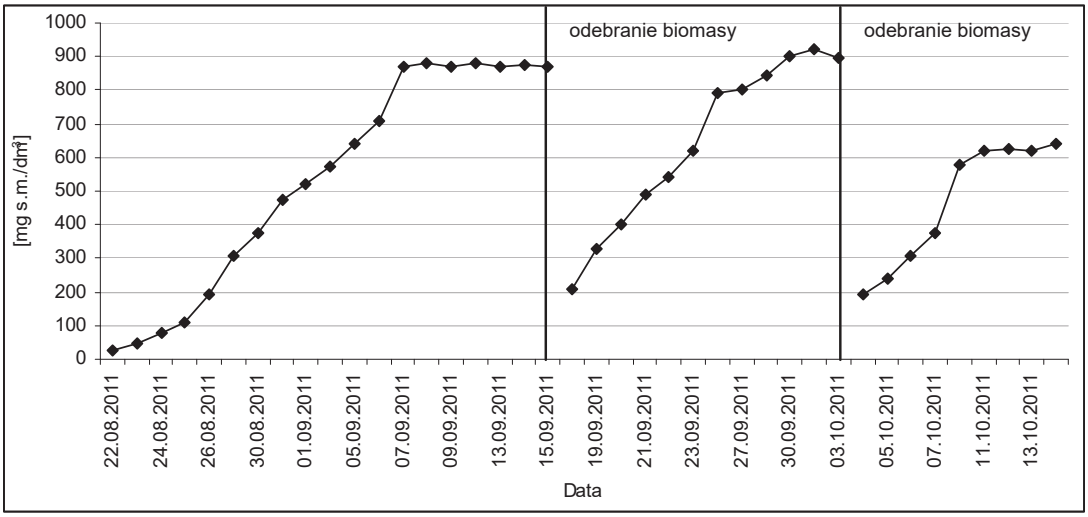
W trakcie badań wykonywano analizy suchej masy w reaktorze, koncentracji związków organicznych charakteryzowanych wskaźnikiem ChZT, stężenia azotu ogólnego, stężenia fosforu ogólnego, odczynu oraz temperatury. Wykonano również pomiary natężenia oświetlenia z wykorzystaniem Luxometru HI 97500 firmy Hanna. Identyfikacji taksonomicznej fitoplanktonu dokonywano na podstawie preparatów nietrwałych lub półtrwałych. Oznaczanymi jednostkami były komórki, cenobia, kolonie i nici lub inne formy glonów, liczone metodą kropelkową, w trzech powtórzeniach. Analizę jakościową biomasy glonów prowadzono również przy użyciu BBE Alage OnLine Analyser firmy Moldaenke. Urządzenie pozwala na określenie klas taksonomicznych glonów należących do *Chlorophyceae, Bacillriophyceae, Cyanoprocariota, Phaeophyceae* poprzez analizę zwartości barwników fotosyntetycznych w analizowanej biomasie glonów.

3. Wyniki i dyskusja

Uzyskane maksymalne wartości koncentracji biomasy glonów oscylowały w granicach od 850 mg s.m./dm^3 do 900 mg s.m./dm^3 przy średniej szybkości wzrostu na poziomie bliskim 50 mg s.m./dm^3·d (rys. 2). Uzyskane wartości nie są wysokie w porównaniu do prezentowanych w literaturze [1, 14]. Prawdopodobnie czynnikami limitującymi intensywniejszy przyrost biomasy glonowej była niska temperatura oraz brak wystarczającej ilości dwutlenku węgla [3, 4]. W przypadku instalacji eksploatowanej na Miejskiej Oczyszczalni Ścieków „Łyna" w Olsztynie dwutlenek węgla pochodził jedynie z dyfuzji z powietrza atmosferycznego. W celu zwiększenia efektywności przyrostu biomasy mikroglonów należy rozważyć kwestię uzupełnienia konstrukcji reaktora w wentylator podający powietrze do przestrzeni gazowej lub sprężarkę wprowadzające powietrze, gazy spalinowe, gazy fermentacyjne lub czysty dwutlenek węgla do medium hodowlanego [3, 4, 14].

W trakcie trwania eksperymentu sukcesywnie zwiększano dawki odcieków wprowadzanych do układu technologicznego. Ten zabieg technologiczny miał na celu określenie wpływu dawki odcieku na tempo przyrostu biomasy glonowej oraz oszacowania maksymalnej możliwej do wprowadzenia dawki odcieku, która nie wpłynie negatywnie na efektywność procesu oczyszczania. Testowano dawki w zakresie od 3,0 dm^3/m^3·d

do 7,0 $dm^3/m^3 \cdot d$. Stwierdzono, iż zwiększanie ładunku zanieczyszczeń wprowadzanych do eksploatowanego systemu w tych granicach nie miało istotnego wpływu na jakość odpływu (tabela 2).



Rys. 2. Zmiany koncentracji suchej masy biomasy glonowej w trakcie trwania eksperymentu
Fig. 2. Changes in concentration of algal biomass dry weight during the experiment

Efektywność eliminowania zanieczyszczeń z odcieku pochodzącego z odwadniania osadu przefermentowanego w okresie objętym badaniami była bardzo wysoka. W przypadku koncentracji związków organicznych charakteryzowanych wskaźnikiem ChZT średnia sprawność usuwania przekraczała 98,5%, w przypadku azotu ogólnego było to 98,7%, natomiast stężenie fosforu ogólnego zostało ograniczane w sposób najbardziej wydajny kształtujący się na średnim poziomie 99,4%. Stężenia monitorowanych wskaźników zanieczyszczeń na odpływie były bardzo niskie. ChZT kształtowało się na poziomie bliskim 11,0 mg O_2/dm^3, stężenie azotu ogólnego nie przekraczało 3,0 mg $N_{og.}/dm^3$, zawartość fosforu ogólnego wynosiła średnio 0,16 mg $P_{og.}/dm^3$ (tabela 2).

Tabela 2. Zestawienie wyników badań
Table 2. Summary of test results

Dzień	Koncentracja biomasy [mg .m./dm^3]	Dawka odcieku [dm^3/d]	Temperatura w reaktorze [ºC]	Parametry odcieku			Parametry odpływu		
				ChZT [mgO$_2$/dm^3]	$N_{og.}$ [mg/dm^3]	$P_{og.}$ [mg/dm^3]	ChZT [mgO$_2$/dm^3]	$N_{og.}$ [mg/dm^3]	$P_{og.}$ [mg/dm^3]
22.08.2011	28,3	3,0	15,1	786,2	59,8	7,3	8,4	1,1	0,12
23.08.2011	48,7	3,0	17,6						
24.08.2011	79,9	3,0	17,8	802,1	56,2	16,3	10,2	1,8	0,09
25.08,2011	110,4	3,0	18,1						
26.08.2011	193,6	9,0	18,6	799,7	60,5	17,6	10,7	1,3	0,13
29.08.2011	306,1	4,0	19,4	719,3	50,9	13,6	9,9	1,1	0,13
30.08.2011	372,8	4,0	21,1						
31.08.2011	472,5	4,0	21,9	758,4	53,3	15,3	10,6	1,6	0,16
01.09.2011	519,1	4,0	21,7						
02.09.2011	574,7	12,0	20,2	746,1	57,8	15,8	11,2	1,8	0,12
05.09.2011	639,0	4,0	16,8	802,4	52,3	16,1	10,7	2,1	0,11
06.09.2011	706,9	4,0	15,1						
07.09.2011	871,2	4,0	16,3	813,2	49,6	17,2	11,3	2,2	0,13
08.09.2011	882,4	4,0	17,1						
09.09.2011	871,5	12,0	17,6	793,5	56,8	15,9	10,9	2,0	0,15
12.09.2011	882,2	4,0	19,1	791,7	46,3	14,6	11,9	1,9	0,17
13.09.2011	871,2	5,0	18,7						
14.09.2011	873,6	5,0	19,1	786,1	45,8	14,9	12,7	2,1	0,21
15.09.2011	869,2	5,0	18,6						
16.09.2011	206,9	18,0	18,1	794,4	44,4	14,4	10,2	2,7	0,19
19.09.2011	326,2	6,0	17,3	906,3	47,6	17,4	11,3	2,1	0,17
20.09.2011	403,1	6,0	18,3						
21.09.2011	489,8	6,0	19,1	892,5	50,9	17,1	12,4	2,2	0,21
22.09.2011	542,3	6,0	19,6						
23.09.2011	618,8	18,0	19,8	871,3	48,2	16,3	10,8	2,6	0,18
26.09.2011	789,3	6,0	22,6	885,8	53,6	19,9	12,5	2,4	0,24
27.09.2011	802,9	6,0	22,0						
28.09.2011	841,3	6,0	20,3	912,6	54,1	20,1	13,0	2,6	0,19
30.09.2011	902,3	6,0	19,1						
31.09.2011	919,4	18,0	18,7	881,4	55,8	19,2	11,7	2,3	0,22
03.10.2011	896,9	6,0	13,1	900,6	52,9	18,3	10,9	2,7	0,19
04.10.2011	191,8	7,0	12,3						
05.10.2011	237,8	7,0	10,5	882,7	51,7	15,8	11,3	2,9	0,17
06.10.2011	306,7	7,0	11,2						
07.10.2011	373,1	21,0	12,1	819,8	53,9	17,6	12,6	3,1	0,21
10.10.2011	577,3	7,0	9,1	799,1	59,1	18,3	11,9	2,9	0,13
11.10.2011	619,1	7,0	8,2						
12.10.2011	623,8	7,0	7,4	812,9	53,2	16,9	12,6	3,2	0,14
13.10.2011	617,4	7,0	7,5						
14.10.2011	638,1	-	7,0	811,1	55,9	17,2	12,1	3,0	0,18

Literatura szeroko opisuje możliwość wykorzystania hodowli glonów w procesach oczyszczania ścieków [12, 13]. Glony asymilują znaczną ilość substancji biogennych zawartych w ściekach, ponieważ wymagają dużych ilości azotu i fosforu niezbędnych w procesach wewnątrzustrojowej syntezy białek, których koncentracja w suchej masie kształtuje się w zakresie od 20% do 60%, w zależności od gatunku. Przyswajane związki biogenne wykorzystywane są również do budowy kwasów nukleinowych i fosfolipidów. Obecnie układy technologiczne oczyszczania ścieków oparte na wykorzystaniu tych organizmów często integrowane są z systemami produkcji biomasy glonów na cele biopaliwowe i energetyczne [6]. Uważa się, iż tego rodzaju rozwiązania są bardziej uzasadnione z ekonomicznego i technologicznego punktu widzenia, bowiem zapewniają jednoczesne usunięcie zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych ze ścieków oraz produkcję biomasy do produkcji biopaliw [12, 13, 17].

W prowadzonych badaniach obserwowano symbiotyczny rozwój biomasy glonów jednokomórkowych i nitkowatych oraz niewielkiej ilości bakterii. Glony stanowiły w tym sztucznym ekosystemie 80% (37% – Chlorella sp., 18% – Scenedesmus Sp., 16% – Sinice, 9% – glony nitkowate), natomiast bakterie 20%. Niewielką ilość stanowiły pierwotniaki. Dzięki takiej proporcji uzyskanej podczas hodowli biomasa miała bardzo dobre właściwości sedymentacyjne i tworzyła zwarte konglomeraty, które w prosty sposób mogły zostać wydzielone z medium hodowlanego na drodze sedymentacji, a ciecz zawrócona do systemu hodowlanego. W fazie zawieszonej pozostawało stężenie biomasy na poziomie około 70 mg s.m./dm^3, co stanowi ilość konieczną do zaszczepienia fotobioreaktora i rozpoczęcia następnego cyklu namnażania.

4. Wnioski

W trakcie prowadzonych eksperymentów stwierdzono średnie tempo wzrostu biomasy glonów na poziomie bliskim 50 mg s.m./dm^3·d. Uzyskane maksymalne wartości koncentracji biomasy mikroglonów mieściły się w zakresie od 850 mg s.m./dm^3 do 900 mg s.m./dm^3. Efektywność usuwania analizowanych wskaźników zanieczyszczeń z testowanego odcieku była bardzo wysoka i zarówno w przypadku związków węgla, jak i substancji biogennych kształtowała się na poziomie powyżej 98%,

niezależnie od ilości wprowadzanych odcieków pofermentacyjnych. W prowadzonych badaniach obserwowano symbiotyczny rozwój biomasy glonów jednokomórkowych (71,0%) i nitkowatych (9,0%) oraz bakterii (20,0%). Taka struktura taksonomiczna pozwalała na uzyskanie odpowiednich właściwości sedymentacyjnych biomasy glonów, co ma istotny wpływ na efektywność procesu zagęszczania.

Prezentowane badania były finansowane z budżetu Zadania Badawczego nr 4 pt. „Opracowanie zintegrowanych technologii wytwarzania paliw i energii z biomasy, odpadów rolniczych i innych" w ramach strategicznego programu badań naukowych i prac rozwojowych pt.: „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii" realizowanego ze środków NCBiR i ENERGA S.A.

Literatura

1. **Borowitzka M.A.:** *Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters*. J. Biotechnol. 70, 313–321 (1999).
2. **Börjesson P., Berglund M.:** *Environmental systems analysis of biogas systems -part I: Fuel-cycle emissions.* Biomass Bioenergy, 30(5), 469–485 (2006).
3. **Brennan L., Owende P.:** *Biofuels from microalgae A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-product.* Renewable and Sustainable Energy Reviews. 14 (2), 557–577 (2010).
4. **Dębowski M., Grala A., Zieliński M., Dudek M.:** *Efficiency of the methane fermentation process of macroalgae biomass originating from puck bay*. Archives of Environmental Protection. 38 (3), DOI: 10.2478/v10265-012-0033-5. 2012.
5. **Dębowski M., Zieliński M., Krzemieniewski M.:** *Wydajność produkcji biomasy glonowej w reaktorze otwartym*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 1743–1752 (2011).
6. **Dębowski M., Zieliński M., Krzemieniewski M., Dudek M., Grala A.:** *Microalgae – cultivation methods.* Polish Journal of Natural Sciences. 27 (2), 151–164 (2012).
7. **Fargione J., Hill J., Tilman D., Polasky S., Hawthorne P.:** *Land clearing and the biofuel carbon debt.* Science. 319, 1235–1238 (2008).
8. **Grala A., Zieliński M., Dębowski M., Dudek M.:** *Effects of hydrothermal depolymerization and enzymatic hydrolysis of algae biomass on yield of methane fermentation process.* Pol. J. Environ. Stud. 21(2), 361–366 (2012).

9. **Goyal H.B., Seal D., Saxena R.C.:** *Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 12(2), 504–517 (2008).
10. **Johansson D., Azar C.:** *A Scenario based analysis of land competition between food and bioenergy production in the us*. Climatic Change. 82 (3), 267–291 (2007).
11. **Molina-Grima E., Belarbi E-H., Acien Fernandez F.G., Robles-Medina A., Chisti Y.:** *Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics*. Biotechnol. Adv. 20, 491–515 (2003).
12. **Mùnoz R., Alvarez T., Mùnoz A., Terrazas E., Guieysse B., Mattiasson B.:** *Sequential removal of heavymetals ions and organic pollutants using an algal–bacterial consortium*. Chemosphere. 63, 903–911 (2006).
13. **Mùnoz R., Guieysse B.:** *Algal-bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: a review.* Water Research. 40 (15), 2799–2815 (2006).
14. **Shen Y., Yuan W., Pei Z., Wu Q., Mao E.:** *Microalgae mass production methods.* Trans. ASABE. 52, 1275–1287 (2009).
15. **Searchinger T., Heimlich R., Houghton R., Dong F., Elobeid A., Fabiosa J., Tokgoz S., Hayes D., Yu T.:** *Use of us croplands for biofuels increases greenhouse gases through emissions from land-use change*. Science. 319, 1238–1240 (2008).
16. **Smith V., Sturm B., deNoyelles F., Billings S.:** *The ecology of algal biodiesel production*. Trends Ecol. Evol. 25 (5), 301–309, 2010.
17. **Zieliński M., Dębowski M., Krzemieniewski M.:** *Ocena wydajności produkcji biomasy glonowej w reaktorze rurowym przy wykorzystaniu jako pożywki odcieków z bioreaktora fermentacji metanowej*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 1577–1589 (2011).

The Possibility of Algae Biomass Production Based on Effluent from Digested Sludge Dewatering Process

Abstract

The study's objective was to determine feasibility of proliferating algae biomass based on eluate from closed fermentation tank of Municipal Wastewater Treatment Plant in Olsztyn. The eluate originated from retention tank of eluates produced from dehydration of fermented sludges. Experiments were run with race track-type reactor (active volume 1.0 m^3) with paddle agitator assuring flow rate of 0.5 m/s, artificial lighting system, valves for eluates dosing, inlet of air or carbon dioxide, and outlet valves, central partition assuring circulation, and heating system. The cultured algae were a mixture of Chlo-

rella sp. (70%) and Scenedesmus sp. (30%) genera phytoplankton. Each day, the reactor was fed with various doses of eluates ranging from 3.0 to 7.0 dm^3/day, depending on culture time and algae biomass concentration in model reactor. Resultant biomass was concentrated and removed outside the system using barrel screen with mesh diameter of 10.0 μm. The maximum values of algae biomass concentration oscillated around 850 to 900 mg d.m./dm^3 with average growth rate approximating 50 mg d.m./day. During experimental period, the effectiveness of contaminants removal from eluate was very high. For organic compounds characterized by COD value the average removal effectiveness exceeded 98.5%, whilst for total nitrogen – 98.7%, whereas for total phosphorus was the highest and reached 99.4%. The study showed symbiotic growth of biomass of unicellular and filamentous algae and a low number of bacteria. In this artificial ecosystem the algae constituted 80% (37% – Chlorella sp., 18% – Scenedesmus sp., 16% – blue-green algae, 9% – filamentous algae), whereas bacteria - 20%, including small contribution of protozoa. Owing to such proportion achieved in the culture, the biomass had very good sedimentation properties and formed compact conglomerates which could be easily isolated from the culture medium through sedimentation.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1623–1644

Wpływ emisji komunikacyjnej na stężenie dwóch form węgla i rozkład ich masy względem wielkości cząstek w aerozolu atmosferycznym obszaru miejskiego

Wioletta Rogula-Kozłowska, Partycja Rogula-Kopiec,
Krzysztof Klejnowski, Jadwiga Błaszczyk
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze

1. Wstęp

Łatwo dostrzegalny przez oko ludzkie dym powstały na skutek spalania jest od tysięcy lat wkładem człowieka do bilansu aerozolu[1] na świecie. Pojęcia „sadza" i „dym", w terminologii środowiskowej, są używane do opisania cząstek aerozolu w większej części zbudowanych z węgla pierwiastkowego, nazywanego częściej węglem elementarnym (EC, ang. Elemental Carbon; [14]). W powietrzu obszarów silnie zurbanizowanych, a zwłaszcza obszarów gęsto zaludnionych stężenia takich cząstek w powietrzu są duże [21, 34, 35, 37, 47]. Problemy z jakością powietrza, związane miedzy innymi z nadmierną emisją związków węglowych związanych z pyłem, które rozpoczęły się po rewolucji przemysłowej w Europie i części Stanów Zjednoczonych, dostrzeżono w połowie dwudziestego wieku. Panowało wtedy powszechne przekonanie, że pierwotna emisja aerozolu węglowego jest jedynym źródłem emisji wpływającym na rosnące stężenie związków węglowych w powietrzu. Na przełomie lat 50-tych i 60-tych udowodniono, że utlenianie par orga-

[1] Synonimicznie używane są pojęcia „cząstki stałe (w powietrzu)", „pył zawieszony (w powietrzu)", w skrócie „pył", jeżeli wiadomo, że mowa jest o aerozolu. Akronimem przyjętym w literaturze dla oznaczenia aerozolu pyłowego (a właściwie jego fazy rozproszonej) jest PM (ang. Particulate Matter).

nicznych może być źródłem mało lotnych związków organicznych, które w powietrzu kondensują do postaci cząstek, a zatem jest źródłem formowania się wtórnego aerozolu organicznego w atmosferze, tzw. SOA, ang. Secondary Organic Aerosol [16, 17, 52].

Obecnie wiadomo, że na materię węglową w powietrzu składa się tysiące związków. Obok organicznych związków węgla, zarówno wtórnych (SOA) jak i pierwotnych (POA, ang. Primary Organic Aerosol) razem klasyfikowanych jako węgiel organiczny (OC, ang. Organic Carbon), węgiel w powietrzu występuje także jako wcześniej wspomniana frakcja węgla elementarnego EC i, pomijany najczęściej w badaniach aerozoli ze względu na niski udział w pyle, węgiel nieorganiczny [19].

Generalnie ocenia się, że suma udziałów węgla organicznego i elementarnego w masie pyłu zawieszonego to około 15–20% dla całkowitego pyłu całkowitego (TSP[2], ang. Total Suspended Particles), 25–35% w przypadku pyłu zawieszonego PM_{10}, i 40–50% dla pyłu zawieszonego $PM_{2,5}$ [42]. W obszarach zurbanizowanych, w których powietrze jest silnie zanieczyszczone pyłem, związki węgla stanowią nawet do 70% masy pyłu zawieszonego [24, 34, 35, 37, 43]. Węgiel jest zatem jednym z najważniejszych, jeśli nie najważniejszym, składnikiem pyłu zawieszonego. Mimo to w Polsce oprócz wyników badań form węgla w obszarze południowej Polski opublikowanych przez autorów tej pracy, dostępne są jedynie wyniki badań OC i EC prowadzonych w zurbanizowanej strefie brzegowej Morza Bałtyckiego przez grupę badaczy z Uniwersytetu Gdańskiego [27].

Stężenie węgla elementarnego w powietrzu pozostaje w ścisłym związku z intensywnością absorpcji światła widzialnego i widzialnością. Nawet niskie stężenia węgla pierwiastkowego w powietrzu na terenach rolniczych i bardzo odległych od źródeł emisji tego pierwiastka mogą znacząco wpływać na obniżenie widzialności [6, 20] oraz powodować zakłócenia w równowadze radiacyjnej atmosfery [5, 7]. Cząstki sadzy, które z uwagi na ich małe rozmiary mogą wnikać głęboko do płuc, mogą

[2] Cząstki aerozolu, z definicji, mają średnicę aerodynamiczną pomiędzy 10^{-3} i 10^{2} μm. Podany przedział obejmuje całość fazy rozproszonej aerozolu atmosferycznego, to znaczy TSP.
W celu określenia wpływu PM na środowisko, rozpatruje się tak zwane frakcje fazy rozproszonej. Najefektywniej badanymi frakcjami fazy rozproszonej aerozolu atmosferycznego są PM_{10} - cząstki fazy stałej o średnicy aerodynamicznej między 10^{-3} a 10 μm. i $PM_{2.5}$ - cząstki zawieszone w powietrzu atmosferycznym o średnicach pomiędzy 10^{-3} a 2,5 μm.

być także nośnikami substancji toksycznych, bądź kancerogennych (np. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, które kondensują na cząstkach sadzy). W ten sposób mogą być inicjowane, między innymi, nowotwory płuc [8]. W szczególności takie kancerogenne, ale również toksyczne i alergiczne działanie stwierdzono w przypadku cząstek sadzy emitowanych z silników samochodowych [8, 10, 22, 29, 50].

Ciągły wzrost natężenia ruchu pojazdów na drogach jest zatem w ścisłej korelacji ze wzrostem narażenia ludzi na negatywne oddziaływanie aerozolu pyłowego, w tym również jego węglowej frakcji [8–13, 41]. Fakt ten tłumaczy brak spadku a nawet wzrost zachorowalności populacji na schorzenia wywoływane zanieczyszczeniem powietrza pyłem pomimo znaczącej redukcji emisji pyłu ze źródeł przemysłowych w ostatnim ćwierćwieczu. Oba zjawiska – spadku emisji ze źródeł przemysłowych i wzrostu emisji ze źródeł komunikacyjnych oraz wzrost narażenia ludzi na działanie emisji z lawinowo rosnącej liczby pojazdów na drogach, obserwuje się również w Polsce [36, 38].

Pył w gazach spalinowych silników zawiera m.in. cząstki węgla pierwiastkowego, węglowodory aromatyczne z niepełnego spalania paliw oraz związki powstałe w wyniku ponownej syntezy pozostałości paliw [15, 32]. Pierson i współpracownicy [33] w latach 1970–1979, Weingartner i współpracownicy [51] w 1993 roku, Kirchstetter i współpracownicy [23] w 1997 roku, Allen i współpracownicy [1] w 1999 roku, a także Geller i współpracownicy [15] w 2004 roku, podczas badań w tunelach zgodnie ustalili, że węgiel ma największy udział w masie pobranego tam pyłu. Jasne jest zatem, że emisja komunikacyjna powinna generalnie wpływać na wzrost stężenia węgla, zwłaszcza węgla elementarnego, w powietrzu. Zjawisko to zostało już dość dobrze zbadane i udokumentowane dla różnych frakcji pyłu w różnych obszarach na świecie. Jednak w Polsce, zwłaszcza w obszarach gdzie głównym źródłem energii jest spalanie węgla i gdzie wciąż zauważalny jest wpływ emisji przemysłowych na jakość powietrza, wpływ komunikacji na stężenie węgla w powietrzu wcale nie musi być tak oczywisty. Wcześniejsze badania pokazały, że obszar Aglomeracji Górnośląskiej jest specyficzny pod tym względem i wpływ emisji komunikacyjnej na parametry fizyko-chemiczne aerozolu atmosferycznego stanowi tu bardziej złożony problem niż w innych obszarach Europy [36, 38]. Ponadto jak dotąd autorzy nie znaleźli wyników badań wpływu emisji komunikacyjnej na stężenia węgla

związanego jednocześnie z kilkunastoma frakcjami pyłu zawieszonego i rozkład masy węgla względem wielkości cząstek pyłu. W kontekście wyżej przedstawionych faktów wyniki takich badań mogą być przydatne zarówno w ustalaniu strategii poprawy jakości powietrza w badanym obszarze [31, 44], w tym w okolicach ruchliwych dróg, jak i w ocenie narażenia ludności tego obszaru na oddziaływanie pyłu zawieszonego.

2. Metodyka badań

Próbki pyłu pobrano w dwóch rejonach miasta Katowice. Jeden z wytypowanych punktów pomiarowych znajdował się w centrum miasta i charakteryzował tzw. tło miejskie [30]. Drugi punkt zlokalizowany był w bezpośrednim zasięgu oddziaływania emisji komunikacyjnej. Punkt tła miejskiego (P_M) leży w zachodniej części Katowic, w odległości ok. 3,2 km na zachód od centrum miasta.

Drugi punkt pomiarowy, tzw. punkt komunikacyjny (P_K) zlokalizowany jest przy autostradzie A4 w Katowicach, około 1,5 km na południe od centrum miasta. Obecnie średnie natężenie ruchu samochodowego na wysokości punktu pomiarowego wynosi około 30 tys. pojazdów na dobę.

W sierpniu i we wrześniu 2011 roku przeprowadzono eksperyment polegający na pobraniu próbek pyłu i oznaczeniu w nich masy węgla organicznego i elementarnego w trakcie dwóch tygodniowych kampanii pomiarowych. Kampania pomiarowa oznacza równoległy pobór pyłu zawieszonego rozseparowanego na trzynaście frakcji w obu wybranych lokalizacjach. Pomiary prowadzono w okresie niegrzewczym po to aby zapobiec występującemu w sezonie grzewczym, maskowaniu wpływu emisji komunikacyjnej przez wzmożoną emisję komunalną pyłu i jego węglowych składników. Początek sierpnia reprezentuje okres zmniejszonego natężenia ruchu na lokalnych i głównych drogach na terenie całego miasta (sezon wakacyjny, urlopowy). Druga połowa września natomiast jest okresem, w którym intensywność ruchu drogowego w Katowicach jest reprezentatywna dla pozostałej części roku. Natężenie ruchu pojazdów na dużych autostradach takich jak A4 nie zależy tak mocno od sezonu urlopowego i na wysokości punktu pomiarowego pozostaje zbliżone w obu okresach pomiarowych.

Do pobierania próbek pyłu wykorzystano dwa trzynastostopniowe niskociśnieniowe impaktory DLPI firmy DEKATI (DLPI, Dekati Low

Pressure Impactor). Średnice odcięcia (D_{50}) na 13 stopniach impaktora podano w tabeli 1. Próbki pyłu na poszczególnych stopniach impaktora zbierano na filtrach kwarcowych (QMA, firmy Whatman).

Analizę zawartości OC i EC w pyle przeprowadzono metodą termiczno-optyczną z wykorzystaniem analizatora węgla OC/EC Sunset Laboratory Inc. Procedurę analityczną i kontrolę jakości stosowaną podczas analizy i przygotowywania próbek opisano w [24].

3. Omówienie wyników i dyskusja

3.1. Stężenia OC i EC i ich różnice w obu punktach pomiarowych

Stężenia węgla związanego z PM_1, $PM_{2,5}$ i PM_{10} notowane w Katowicach, zarówno w punkcie komunikacyjnym jak i w punkcie tła miejskiego w okresie sierpień–wrzesień 2011 roku, były niskie w porównaniu ze stężeniami średnimi mierzonymi w innych latach w tym rejonie Polski (tabela 1; [24, 35, 37]). Jest to spowodowane przede wszystkim tym, że w opisywanym eksperymencie celowo wyłączono z badań okres grzewczy, w którym stężenia te są zazwyczaj kilka razy wyższe niż zmierzone w ramach tej pracy [24, 37].

Tym niemniej stężenia obu form węgla notowane w Katowicach przy autostradzie A4 były zbliżone do wartości odnotowanych w innych okresach pomiarowych, w punktach komunikacyjnych o podobnej charakterystyce, we Francji, Finlandii, Wielkiej Brytanii, Węgrzech, Holandii, Grecji, Włoszech, a nawet Toronto, czy Ohio – tabela 2. Inaczej sytuacja wygląda w dużych azjatyckich miastach (Hong Kong, Tokio). Bardzo wysokie stężenia materii węglowej, zwłaszcza EC związanego z drobnym pyłem ($PM_{2.5}$ lub PM_1) są efektem głównie ogromnego, 5–10-krotnie wyższego niż przy drodze A4, ruchu pojazdów. Spalanie paliw kopalnych w obszarze Azji podobnie jak w środkowo-wschodniej Europie jest dużym problemem jednak jak widać w punktach komunikacyjnych, w dużych miastach stężenia materii węglowej w powietrzu determinuje emisja komunikacyjna, a głównie emisja z przeważających na tamtejszych drogach i autostradach, pojazdów z silnikami Diesla [4, 26].

Tabela 1. Stężenia OC i EC ($\mu g \cdot m^{-3}$) związanych z różnymi frakcjami pyłu zawieszonego w Katowicach w dwóch punktach miasta – w punkcie miejskim (P_M) i w punkcie komunikacyjnym (P_K), w dwóch okresach pomiarowych 2011 roku
Table 1. Ambient concentrations of OC and EC ($\mu g \cdot m^{-3}$) bound to various dust fraction at two sampling points in Katowice – urban background site (P_M) and traffic site (P_K), in two sampling periods of 2011

St.	D_{50}	02.08.2011–10.08.2011				15.09.2011–22.09.2011			
		OC		EC		OC		EC	
		P_K	P_M	P_K	P_M	P_K	P_M	P_K	P_M
13	10	0,381	0,528	0,036	0,012	0,497	0,461	0,057	0,034
12	6,8	0,478	0,389	0,070	0,016	0,360	0,345	0,055	0,054
11	4,4	0,645	0,517	0,114	0,029	0,297	0,414	0,088	0,038
10	2,5	0,690	0,636	0,160	0,043	0,652	0,505	0,149	0,048
9	1,6	0,517	0,387	0,117	0,029	0,633	0,478	0,059	0,052
8	1	0,819	0,669	0,082	0,023	1,386	1,018	0,098	0,069
7	0,65	1,611	1,050	0,160	0,047	2,053	1,522	0,144	0,120
6	0,4	1,358	1,401	0,234	0,076	2,080	2,043	0,345	0,208
5	0,26	0,556	0,854	0,178	0,075	0,832	1,234	0,155	0,069
4	0,17	0,418	0,542	0,253	0,009	0,609	0,497	0,164	0,060
3	0,108	0,442	0,281	0,230	0,023	0,544	0,248	0,238	0,058
2	0,06	0,304	0,179	0,152	0,009	0,273	0,217	0,160	0,033
1	0,03	0,164	0,157	0,043	0,006	0,160	0,103	0,058	0,014
*PM_1		4,853	4,463	1,250	0,245	6,551	5,864	1,265	0,561
$PM_{2,5}$		6,189	5,519	1,449	0,297	8,570	7,360	1,422	0,683
PM_{10}		8,002	7,060	1,794	0,385	9,878	8,624	1,713	0,823
TSP		8,383	7,588	1,830	0,397	10,375	9,086	1,770	0,857

Stężenie OC i EC związanych z PM_1 obliczono poprzez sumowanie ich stężeń we frakcjach 0,03–0,06 µm, 0,06–0,108 µm, 0,108–0,17 µm, 0,17–0,26 µm, 0,26–0,40 µm, 0,40–0,65 µm i 0,65–1,0 µm. W przypadku OC i EC związanych z $PM_{2,5}$ dodatkowo wliczono stężenia związków węgla związanych z frakcjami: 1,0–1,6 µm i 1,6–2,5 µm, a w przypadku PM_{10}, oprócz wcześniej wymienionych, sumowano też stężenia OC i EC związanych z cząstkami z przedziału 2,5–4,4 µm; 4,4–6,8 µm i 6,8–10,0 µm. Obie formy węgla związane z TSP to ich sumaryczne stężenie w 13 frakcjach.

W punkcie komunikacyjnym w Katowicach stężenia węgla organicznego związanego z PM_1, na początku sierpnia i w drugiej połowie września, były na poziomie 4,85 i 6,55 $\mu g \cdot m^{-3}$, a związanego z $PM_{2,5}$ – 6,19 i 8,57 $\mu g \cdot m^{-3}$. Dla OC związanego z PM_{10} stężenia te były znacząco (1,5 w przypadku stosunku stężenia OC w PM_{10} do OC w PM_1 i 1,3 razy

dla stosunku stężenia OC odpowiednio w PM_{10} i $PM_{2,5}$) większe. Podobnie kształtowały się różnice w stężeniach OC związanych z PM_{10} a PM_1 i $PM_{2,5}$, w punkcie miejskim. Zbliżone różnice w stężeniach OC związanego z PM_{10} i OC związanego z pyłem drobnym (PM_1 lub $PM_{2,5}$) obserwuje się w innych rejonach świata (tabela 2).

Tabela 2. Średnie stężenia OC i EC związanych z pyłem oraz średni stosunek stężeń OC/EC w różnych miejscach na świecie narażonych na bezpośrednie oddziaływanie emisji komunikacyjnej
Table 2. Average concentrations of PM-bound EC and OC and average OC/EC ratios at various traffic sites in the world

Miejsce badań	Okres badań	Frakcja pyłu	EC, $\mu g \cdot m^{-3}$	OC, $\mu g \cdot m^{-3}$	OC/EC	Źródło literaturowe
Katowice, Polska	02.VII–22.IX.2011	PM_1 $PM_{2,5}$ PM_{10} TSP	1,3 1,4 1,8 1,8	5,7 7,4 8,9 9,4	4,5 5,1 5,1 5,2	wyniki z tej pracy
Helsinki, Finlandia	VII.2000–VII.2001	PM_{10} $PM_{2,5}$	1,3 1,2	4,2 3,0	3,2[A)] 2,5[A)]	[49]
Budapeszt, Węgry	23.IV–5.V.2002, pora nocna	TSP PM_{10} $PM_{2,5}$	4,3[B)] 3,3[B)] 3,2[B)]	19,0[B)] 11,0[B)] 6,9[B)]	– – –	[40]
	23.IV–5.V.2002, pora dzienna	TSP PM_{10} $PM_{2,5}$	4,7[B)] 3,6[B)] 3,4[B)]	24,0[B)] 11,0[B)] 6,8[B)]	– – –	
Chamonix, Alpy, Francja	21.II.2001–3.VII.2003	PM_{10}	1,89	8,97	4,97	[2]
Birmingham, Wielka Brytania	16.V–20.XI.2005	PM_{10}	3,8	4,6	1,21[A)]	[54]
Birmingham, Wielka Brytania	lato 2005	PM_{10} $PM_{2,5}$ PM_1	3,0 2,8 2,5	4,0 2,8 2,7	1,3[A)] 1,0[A)] 1,1[A)]	[18]
	jesień 2005	PM_{10} $PM_{2,5}$ PM_1	4,6 4,3 3,7	5,3 4,0 3,4	1,1[A)] 0,9[A)] 0,9[A)]	
Amsterdam, Holandia	lato 2005	$PM_{2,5}$	1,9	3,9	2,8	[48]
	zima 2006		1,7	6,7	4,7	
Saloniki, Grecja	XII.2006–II.2007	PM_{10}	2,93	8,73	2,98[A)]	[46]
	VI–IX.2007		2,91	6,40	2,20[A)]	
Mediolan, Włochy	2007	PM_{10}	6,7	16	2,39[A)]	[25]
Mediolan, Włochy	2009	$PM_{2,5}$	4,1	15	3,66[A)]	
Hongkong, Chiny	6.XI.2000–26.X.2001	$PM_{2,5}$	20,2	16,7	0,83[A)]	[28]
	zima 2000/2001	$PM_{2,5}$	19,2	22,6	1,18[A)]	
	wiosna 2001		18,9	11,9	0,63[A)]	
	lato 2001		21,8	14,3	0,66[A)]	
	jesień 2001		19,9	12,4	0,62[A)]	

Tabela 2. cd
Table 2. cont.

Miejsce badań	Okres badań	Frakcja pyłu	EC, $\mu g \cdot m^{-3}$	OC, $\mu g \cdot m^{-3}$	OC/EC	Źródło literaturowe
Hongkong, Chiny	I–II.2002	PM_{10} $PM_{2,5}$	7,0 6,1	12,7 10,6	1,8 1,7	[4]
Tokio, Japonia	IV.2003–III.2004	$PM_{2,1}$ $PM_{2,1–7}$	8,10 0,75	4,60 1,60	0,57 A) 2,13 A)	[45]
Hongkong, Chiny	I–II.2004	$PM_{2,5}$ PM_1	11,0 9,0	13,2 8,3	1,2 A) 0,9 A)	[26]
	III–V.2004	$PM_{2,5}$ PM_1	12,7 9,7	10,0 6,4	0,8 A) 0,7 A)	
Toronto, Kanada	III.1998	$PM_{2,5}$	1,5	4,4	2,3	[3]
	VII.1998		2,1	5,1	2,4	
	II.1999		2,2	4,7	2,1	
Covington 1, Ohio, USA	2002–2006	$PM_{2,5}$	1,0	4,8	4,8 A)	[39]
Norwood 2, Ohio, USA			0,8	4,0	5,0 A)	
Newport, Ohio, USA			0,5	3,0 a	6,0 A)	

A) stosunek stężeń średnich OC i EC (ang. ratio of average OC and EC concentration); B) mediana (ang. median)

Interesujące jest natomiast, że w przypadku pomiarów w Katowicach, również stosunek stężeń EC związanego z PM_{10} do stężeń EC związanego z PM_1 był w zbliżony do 1,5 (1,3 w przypadku EC związanego odpowiednio z $PM_{2,5}$ i PM_{10}) w obu okresach i w obu punktach pomiarowych. Sytuacja taka jest wyjątkiem na tle danych z innych obszarów (tabela 2). Oznacza to, że w Katowicach, w przeciwieństwie do innych lokalizacji, EC nie był skoncentrowany głównie w pyle drobnym ($PM_{2,5}$ i PM_{10}) nawet w lokalizacji bezpośrednio narażonej na oddziaływanie emisji komunikacyjnej. Wydaje się, że możliwym wyjaśnieniem sytuacji, w której cząstki grube ($PM_{2,5–10}$), wzbogacone są w EC w znaczącym stopniu, tłumaczy możliwy wkład emisji komunalnej do bilansu EC w Katowicach nawet w okresie niegrzewczym. Niskosprawne, przestarzałe piece węglowe do gotowania, czy podgrzewania wody są używane przez ludność Śląska cały rok i są emitorami dużych aglomeratów sadzy z niezupełnego spalania. Efektem obserwowanych różnic pomiędzy punktem komunikacyjnym w Katowicach i innymi punktami komunikacyjnymi na świecie może być również park samochodowy. Po polskich drogach poruszają się w większości pojazdy kilkunastoletnie, często benzynowe lub pojazdy z silnikami Diesla z niesprawnym systemem odpylania spalin. Zatem realna jest emisja dużych aglomeratów sadzy.

W Europie Zachodniej większość używanych pojazdów to samochody nowe z silnikami Diesla wyposażonymi w wysokosprawne filtry stąd emitowane cząstki EC to niewielki ułamek powstającej podczas spalania paliwa sadzy, emitowanej do powietrza w postaci bardzo drobnych cząstek.

Wysunięte wyżej wnioski potwierdza też wysoki stosunek OC/EC w Katowicach, który jak się wydaje może wskazywać iż natężenie ruchu na autostradzie i związana z nim emisja sadzy są na tyle duże aby wpływać na zmianę wartości tego stosunku, tak jak ma to miejsce w innych tego typu lokalizacjach. W większości rejonów, gdzie komunikacja kształtuje stężenia pyłu i jego składników w miastach, bliskość drogi powoduje zmniejszenie stosunku OC/EC (tabela 2) w porównaniu do wartości notowanych w punktach odległych od dróg. W miastach Górnego Śląska mniejszy stosunek OC/EC obserwuje się natomiast w sezonie grzewczym, niezależnie od lokalizacji punktu pomiarowego [24, 35, 37].

Pomimo specyficznej sytuacji obserwowanej w Katowicach, stężenia OC i EC, w punkcie komunikacyjnym w obu okresach badań były wyższe niż stężenia w punkcie tła miejskiego (tabela 1). Stężenia węgla organicznego związanego z PM_1, $PM_{2,5}$, PM_{10} i TSP w obu okresach pomiarowych były o około 10% wyższe w punkcie komunikacyjnym niż w punkcie tła miejskiego. Generalnie niezależnie od tego, z którą z badanych 13 frakcji związany był OC w Katowicach, jego stężenia przy autostradzie były wyższe niż w tle miejskim nie więcej niż dwukrotnie (zazwyczaj 1,1–1,4). Największe różnice pomiędzy stężeniami OC przy autostradzie i w tle miejskim dotyczą frakcji $PM_{0,06–0,108}$, $PM_{0,108–0,17}$ oraz frakcji $PM_{1,6–2,5}$, $PM_{1–1,6}$ i $PM_{0,65–1}$.

Największe różnice pomiędzy stężeniami EC przy autostradzie i w tle miejskim odnotowano natomiast dla frakcji $PM_{0,06–0,108}$, $PM_{0,108–0,17}$ i $PM_{0,17–0,26}$. Różnice te były jednak kilku- a nawet kilkunastokrotnie większe niż w przypadku OC. Stosunek stężeń EC przy autostradzie i w punkcie tła miejskiego wynosił 17, 10 i 28 kolejno dla $PM_{0,06–0,108}$, $PM_{0,108–0,17}$ i $PM_{0,17–0,26}$ w pierwszej połowie sierpnia i 5, 4, 3 w drugiej połowie września (tabela 1). W przypadku EC kilkukrotnie wyższe stężenia w punkcie komunikacyjnym odnotowano również dla pozostałych frakcji. Widać zatem, że wpływ emisji z silników samochodów poruszających się po autostradzie objawił się głównie podwyższonymi, w stosunku do tła miejskiego, stężeniami EC. Łącznie dla PM_1, $PM_{2,5}$ i PM_{10} stężenie węgla elementarnego było wyższe niż w punkcie miejskim pięciokrotnie na początku sierpnia i dwukrotnie w drugiej połowie września

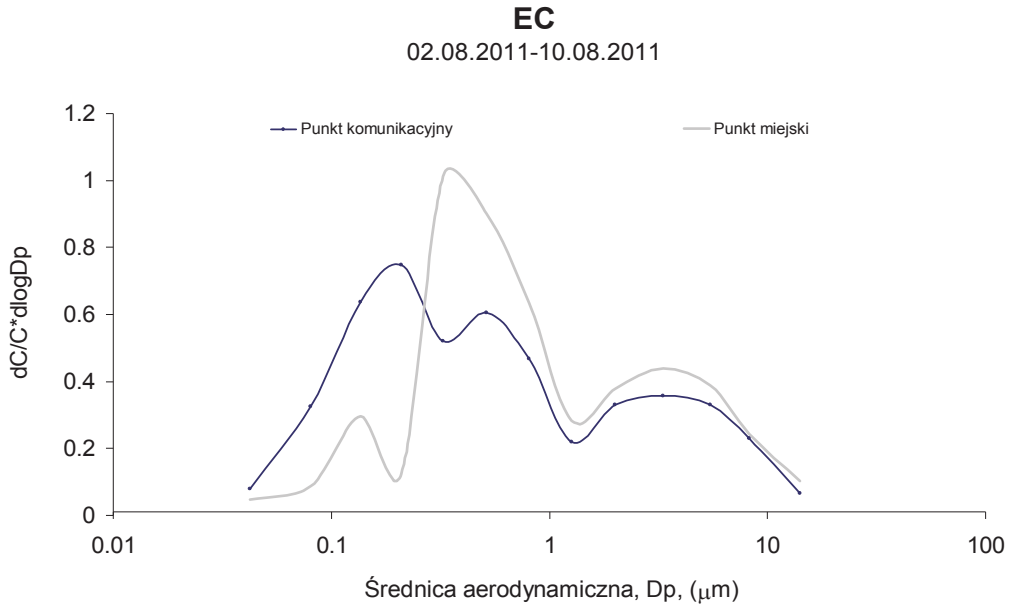
(tabela 1). Różnice te pokazują, że okres pomiarowy ma wpływ na kształtowanie się wniosków o wpływie emisji komunikacyjnej na stężenia węgla w powietrzu typowego obszaru miejskiego. W sezonie urlopowym emisja z poruszających się po autostradzie pojazdów powoduje kilkukrotny wzrost stężenia EC w powietrzu terenu przyległego do drogi. Natomiast wraz z rozpoczęciem się typowego okresu roboczego, natężenie ruchu pojazdów wzrasta na terenie całego miasta, co przy zbliżonym natężeniu ruchu pojazdów na autostradzie w obu okresach, wpływa na obniżenie znaczenia jej udziału w kształtowaniu stężeń substancji węglowej w powietrzu. Widać to zwłaszcza w przypadku frakcji rozmiarowej odpowiadającej sadzy emitowanej z silników ($PM_{0,17–0,26}$).

3.2. Rozkład masy OC i EC względem wielkości cząstek w P_K i P_M

W obu punktach pomiarowych w Katowicach, w pierwszej połowie sierpnia, rozkład masy węgla elementarnego EC był trzymodalny (rys. 1). Maksima rozkładów występowały w przedziałach średnic 0,108–0,17, 0,26–0,40 i 2,5–4,4 μm w punkcie tła miejskiego i 0,17–0,26, 0,40–0,65 i 2,5–4,4 μm w punkcie przy autostradzie. Odnotowano zatem typowe maksima charakteryzujące frakcję akumulacji i frakcję cząstek grubych w obu punktach pomiarowych [53]. W przypadku punktu komunikacyjnego, w przeciwieństwie do punktu tła miejskiego odnotowano typowe maksimum, które charakteryzuje frakcję rozmiarową charakterystyczną dla cząstek sadzy emitowanej z silników Diesla (0,17–0,26 μm). Odnotowane w obu punktach maksima w przedziale cząstek grubych, a także maksima w przedziale 0,26–0,65 μm pozostają w zgodzie z wyciągniętym wcześniej wnioskiem o obecności dużych aglomeratów sadzy w obu punktach pomiarowych.

W drugim okresie pomiarowym rozkłady EC w obu punktach również miały trzy mody (rys. 2). Dwa maksima tych rozkładów, w obu punktach, występowały w tych samych przedziałach wielkości cząstek: 0,108–0,17 i 0,40–0,65 μm. Pierwsze z tych maksimów jest jednak szczególnie wyraźne dla punktu komunikacyjnego. Zgodnie z wcześniejszą dyskusją w drugim okresie pomiarowym zanieczyszczenie powietrza EC kształtowane jest przez różne źródła emisji na terenie całego miasta, a więc również w punkcie komunikacyjnym. Zatem w typowym obszarze miejskim na Śląsku, w typowym okresie pomiarowym (poza urlopowym) wpływ jednego, nawet bardzo znaczącego komunikacyjnego źródła emisji, na stężenia EC jest mniejszy aniżeli w sezonie wakacyjnym również

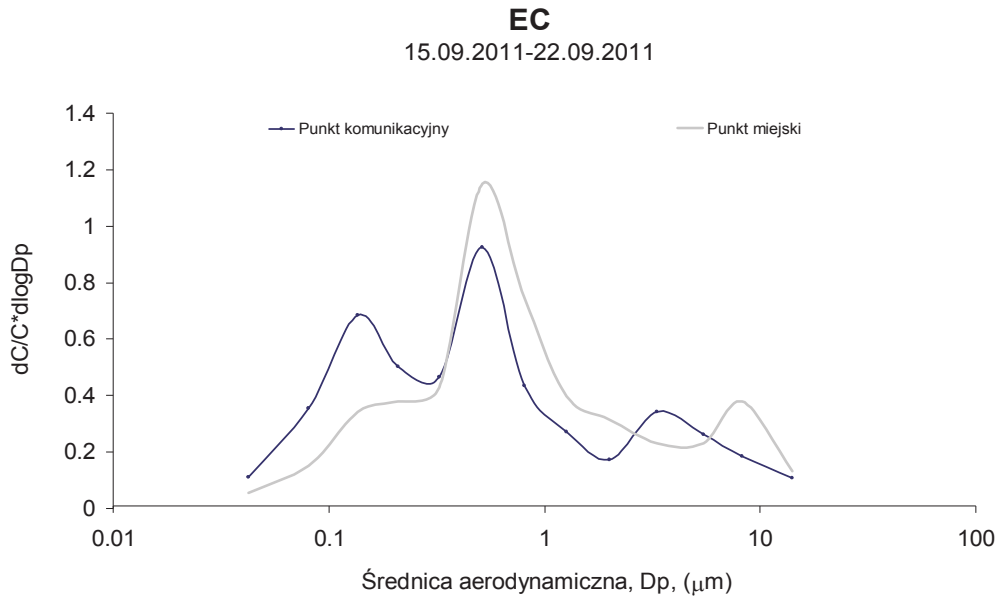
w jego bezpośrednim sąsiedztwie. Wpływ emisji z pojazdów poruszających się po autostradzie zaznacza się w typowym okresie pomiarowym (druga połowa września) jedynie wyraźną obecnością populacji bardzo drobnych (0,108–0,17 μm), prawdopodobnie „świeżych", cząstek sadzy.



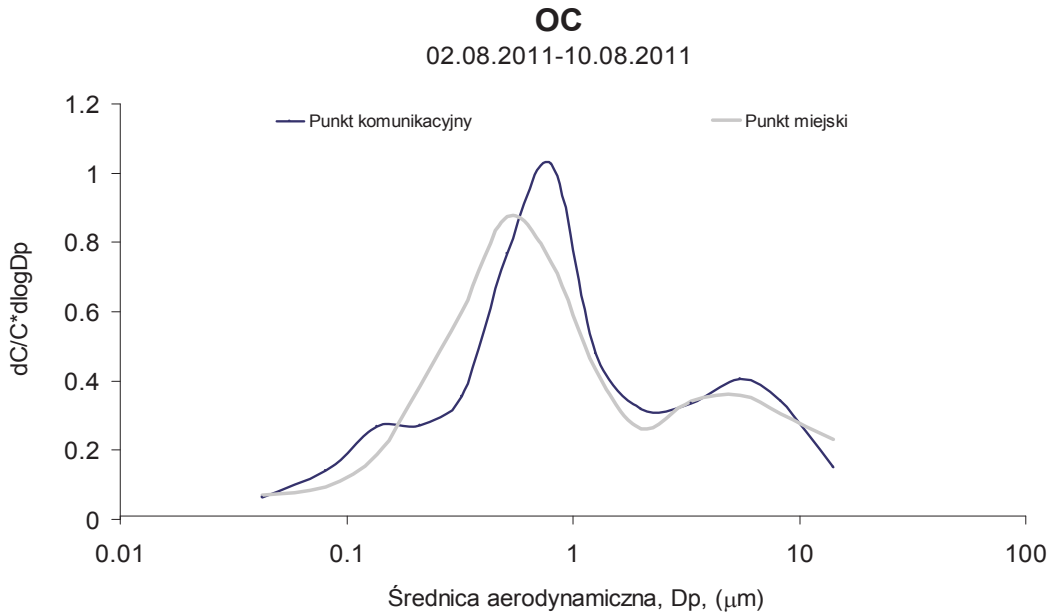
Rys. 1. Rozkład EC związanego z pyłem względem średnicy aerodynamicznej pyłu w okresie 02.08–10.08.2011
Fig. 1. Mass size distribution of PM-bound EC in the period: 02.08–10.08.2011 (black line – urban traffic site; grey line – urban background site)

Moda rozkładu populacji cząstek grubych w punkcie komunikacyjnym, podobnie jak na początku sierpnia, wystąpiła w przedziale 2,5–4,4 μm. W punkcie tła miejskiego maksimum to odnotowano w przedziale 6,8–10 μm.

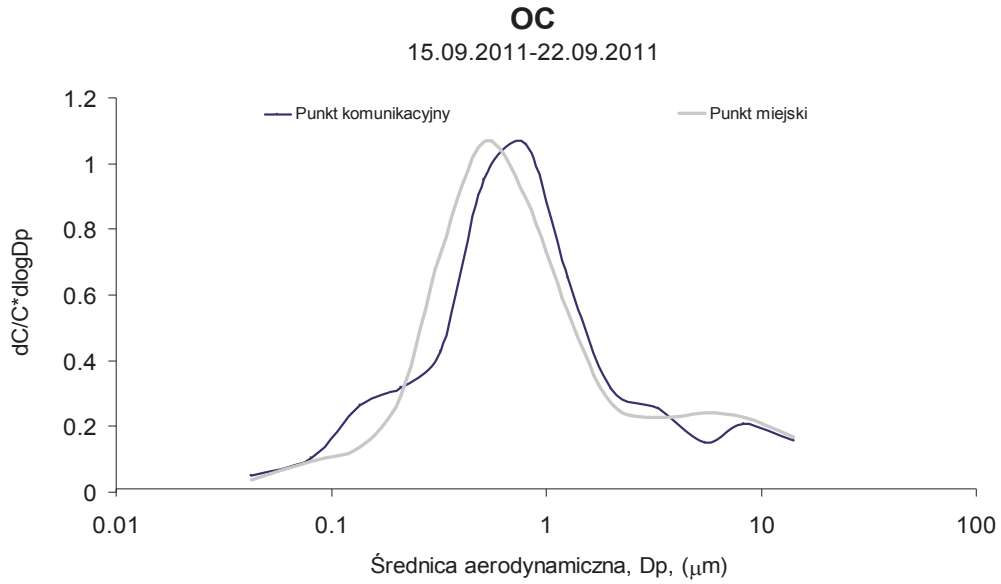
Rozkład OC w punkcie tła miejskiego w Katowicach w obu okresach pomiarowych był bimodalny – z jednym maksimum w przedziale 0,4–0,65 μm i drugim w przedziale 2,5–4,4 μm (rys. 3 i 4). W punkcie komunikacyjnym, w obu okresach pomiarowych wystąpiły dwie mody frakcji akumulacji, w przedziałach 0,108–0,17 i 0,65–1 μm. Natomiast typowe maksimum dla populacji cząstek grubych wystąpiło w przedziale 4,4–6,8 μm w pierwszym okresie pomiarowym; w drugim okresie odnotowano dwa maksima dla tego zakresu wielkości cząstek – w przedziałach 2,5–4,4 i 6,8–10 μm.



Rys. 2. Rozkład EC związanego z pyłem względem średnicy aerodynamicznej pyłu w okresie 15.09–22.09.2011
Fig. 2. Mass size distribution of PM-bound EC in the period: 15.09–22.09.2011 (black line – urban traffic site; grey line – urban background site)



Rys. 3. Rozkład OC związanego z pyłem względem średnicy aerodynamicznej pyłu w okresie 02.08–10.08.2011
Fig. 3. Mass size distribution of PM-bound OC in the period: 02.08–10.08.2011 (black line – urban traffic site; grey line – urban background site)



Rys. 4. Rozkład OC związanego z pyłem względem średnicy aerodynamicznej pyłu w okresie 15.09–22.09.2011
Fig. 4. Mass size distribution of PM-bound OC in the period: 15.09–22.09.2011 (black line – urban traffic site; grey line – urban background site)

W przypadku OC maksima rozkładów jego masy względem wielkości cząstek, dla odpowiednich punktów, były podobne. Jednak wnioskowanie o pochodzeniu OC, na podstawie położenia tych maksimów, nie jest możliwe tak jak w przypadku EC, gdyż OC występuje w powietrzu w postaci setek związków związanych z cząstkami różnej wielkości. W procesach spalania paliw w silnikach samochodowych większość materii węglowej emitowana jest do powietrza w postaci węglowodorów [15, 32, 33]. Związki te zaraz po wyemitowaniu z rury wydechowej wraz z gorącymi spalinami, zawierającymi cząstki stałe, szybko (po schłodzeniu) ulegają kondensacji na powierzchni tych cząstek (np. aglomeratów sadzy, czy cząstkach soli). Potwierdza to takie samo dla OC i EC maksimum rozkładu w przedziale bardzo drobnych cząstek (0,108–0,17 μm) i cząstek grubych (2,5–4,4 μm) punkcie komunikacyjnym.

Niemniej w okresie kiedy temperatury powietrza są wysokie związki organiczne obecne w powietrzu występują głównie w postaci (fazie) gazowej. Ich możliwe przemiany do postaci cząstek (wtórny aerozol organiczny) w punkcie komunikacyjnym utrudnia wysokie stężenie EC absorbującego, niezbędne do tych przemian, promieniowanie. W punkcie tła miejskiego związki organiczne obecne w powietrzu mogą

łatwiej ulegać przemianom pod wpływem ozonu i promieniowania słonecznego (słabiej absorbowanego przez EC, którego stężenia są niskie). Wydaje się to prawdopodobnym wyjaśnieniem niewielkich różnic w stężeniach OC w obu punktach pomiarowych, w obu okresach. Aby sprawdzić tę hipotezę obliczono udział wtórnego i pierwotnego węgla organicznego (oznaczone symbolami odpowiednio: SOC i POC, tabela 3) z zależności opisanej w [24, 37].

Tabela 3. Udział wtórnego (SOC) i pierwotnego (POC) węgla organicznego (%) związanego z różnymi frakcjami pyłu zawieszonego w Katowicach w dwóch punktach miasta – w punkcie miejskim (P_M) i w punkcie komunikacyjnym (P_K), w dwóch okresach pomiarowych 2011 roku
Table 3. Percentage of secondary (SOC) and primary (POC) organic carbon (%) bound to various dust fractions at two sampling points in Katowice – urban background site (P_M) and traffic site (P_K), in two sampling periods of 2011

stopnie	D_{50}	02.08.2012–10.08.2011				15.09.2011–22.09.2012			
		P_K		P_M		P_K		P_M	
		SOC	POC	SOC	POC	SOC	POC	SOC	POC
13	10	85	15	90	10	82	18	68	32
12	6,8	76	24	82	18	76	24	32	68
11	4,4	72	28	76	24	53	47	61	39
10	2,5	63	37	71	29	63	37	59	41
9	1,6	64	36	68	32	85	15	53	47
8	1	84	16	85	15	89	11	71	29
7	0,65	84	16	81	19	89	11	66	34
6	0,4	72	28	77	23	73	27	56	44
5	0,26	49	51	62	38	70	30	76	24
4	0,17	3	97	93	7	57	43	48	52
3	0,108	17	83	65	35	30	70	0	100
2	0,06	20	80	79	21	6	94	34	66
1	0,03	58	42	84	16	42	58	41	59

Na początku sierpnia zdecydowanie większy niż w punkcie komunikacyjnym udział SOC występował we frakcjach pyłu w punkcie tła miejskiego. W drugiej połowie września, kiedy m.in. niższa była temperatura powietrza w Katowicach, SOC jest formowany, w obu punktach, w podobnych udziałach. Tym niemniej wydaje się, że w punkcie komunikacyjnym udział całkowitego węgla organicznego w powietrzu może

być znacznie wyższy niż OC związanego z pyłem i związki organiczne przy autostradzie występują głównie z formie gazowej.

4. Wnioski

Stężenia OC i EC związanych z PM_1, $PM_{2,5}$ i PM_{10} w powietrzu obszaru przy autostradzie A4, w sezonie niegrzewczym, są generalnie zbliżone do wartości notowanych na świecie w innych okresach pomiarowych w różnych punktach komunikacyjnych. Zbliżone do innych lokalizacji są również stosunki stężeń OC związanych z PM_{10} i $PM_{2,5}$ (lub PM_1). Ze względu na występującą również w sezonie ciepłym, emisję komunalną oraz ze względu na złą jakość pojazdów poruszających się po drogach Katowic, wzbogacona w EC jest tu również frakcja pyłu grubego. Sytuacja taka jest ewenementem na tle danych z innych rejonów.

Stężenia węgla organicznego związanego zarówno z PM_1 jak i z $PM_{2,5}$, PM_{10} i TSP, w obu okresach pomiarowych w Katowicach, mogą być o około 10% wyższe w punkcie komunikacyjnym niż w punkcie tła miejskiego. Największe różnice pomiędzy stężeniami OC przy autostradzie i w tle miejskim dotyczą cząstek w przedziałach 0,06–0,17 i 1,0–2,5 μm. Maksima rozkładów masy OC względem wielkości cząstek pyłu, zarówno w punkcie miejskim jak i w punkcie tła, są zbliżone niezależnie od wybranego okresu pomiarowego.

Niewielka różnica w stężeniach węgla organicznego w obu punktach jest prawdopodobnie związana z mniejszą, niż w punkcie tła miejskiego, intensywnością procesu tworzenia wtórnego aerozolu organicznego.

Wpływ emisji z silników samochodów poruszających się po autostradzie przejawia się w Katowicach głównie poprzez podwyższone, w stosunku do tła miejskiego, stężenia EC. Łącznie stężenie EC związanego z pyłem całkowitym było wyższe niż w punkcie miejskim pięciokrotnie na początku sierpnia i dwukrotnie w drugiej połowie września. Jednak w przypadku frakcji charakterystycznych dla cząstek sadzy emitowanej z silników Diesla ($PM_{0,108–0,17}$ i $PM_{0,17–0,26}$) stosunek stężeń EC w obu punktach może być kilka razy wyższy. Dotyczy to jednak wyłącznie okresu wakacyjnego. W punkcie komunikacyjnym w Katowicach niezależnie od okresu pomiarowego maksima rozkładu masy EC względem wielkości cząstek występują w przedziałach średnic charakterystycznych dla sadzy emitowanej z silników Diesla (0,108–0,26 μm).

W typowym obszarze miejskim Aglomeracji Górnośląskiej, w typowym okresie pomiarowym (okres całego roku z wyłączeniem wakacji) wpływ jednego, nawet bardzo znaczącego komunikacyjnego źródła emisji, na stężenia związków węgla, zwłaszcza węgla elementarnego, jest mniejszy aniżeli w sezonie wakacyjnym. Dotyczy to nawet obszaru bezpośredniego sąsiedztwa takiego źródła.

Wykazano, że w celu uchwycenia wpływu emisji komunikacyjnej na stężenie OC i EC związanych z pyłem w obszarze o tak skomplikowanej strukturze emisji pyłu i jego prekursorów jak Aglomeracja Górnośląska, niezbędne jest prowadzenie jednoczesnych pomiarów, stężeń kilku frakcji rozmiarowych węgla, w porównywanych punktach.

Praca była realizowana w ramach projektu badawczego Nr N N523 564038 Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz projektu badawczego własnego (Nr C.1.2.) finansowanego ze środków IPIŚ PAN

Literatura

1. **Allen J.O., Mayo P.R., Hughes L.S. Salmon, L.G. Cass, G.R.:** *Emission of Size-Segregated Aerosols from On-Road Vehicles in the Caldecott Tunnel*. Environmental Science and Technology 35, 4189–4197 (2001).
2. **Aymoz G., Jaffrezo J.L., Jacob V., Colomb A., George C.:** *Evolution of organic and inorganic components of aerosol during Saharan dust episode observed in the French Alps*. Atmospheric Chemistry and Physics 4, 2499–2512 (2004).
3. **Blanchard P., Brook J.R., Brazal P.:** *Chemical characterization of the organic fraction of atmospheric aerosol at two sites in Ontario, Canada*. Journal of Geophysical Research 107, ICC 10-1-ICC, 10–8 (2002).
4. **Cao J.J., Lee S.C., Ho K.F., Zou S.C., Fung K., Li Y., Watson J.G., Chow J.C.:** *Spatial and seasonal variations of atmospheric organic carbon and elemental carbon in Pearl Delta Region, China*. Atmospheric Environment 38, 4447–4456 (2004).
5. **Cess R.D.:** *Arctic aerosols: model estimates of interactive influences upon the surface-atmosphere clear-sky radiation budget*. Atmospheric Environment 17, 2555–2564 (1983).
6. **Charlson R.J., Waggoner A.P., Thielke J.F.:** *Visibility protection for class I areas: the theoretical basis. Report No: PB-288842*. US Department of Commerce, 1978.

7. **Chylek P., Ramaswamy V., Srivastava V.:** *Graphitic carbon content of aerosols, clouds, and snow, and its climatic implication*. The Science of the Total Environment 37, 117–120 (1984).
8. **Cuiddihy R.C., Griffith W.C., McClellan O.:** *Health risk for light duty diesel vehicles*. Environmental Science and Technology 18, 14–21 (1984).
9. **Ćwiklak K., Pastuszka J.S., Rogula-Kozłowska W.:** *Influence of Traffic on Particulate-Matter Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Atmosphere of Zabrze, Poland*. Polish Journal of Environmental Studies 18, 579–585 (2009).
10. **de Kok T.M.C.M., Driece H.A.L., Hogervorst J.G.F., Briedé J.J.:** *Toxicological Assessment of Ambient and Traffic-Related Particulate Matter: A Review of Recent Studies*. Mutation Research 613, 103–122 (2006).
11. **Dockery D.C., Pope A, Xu X., Spengler J.D., Ware J.H., Fay M.E., Ferris B.G., Speizer F.E.:** *An association between air pollution and mortality in six US cities*. The New England Journal of Medicine 329, 1753–1759 (1993).
12. **Dockery D.W., Pope III C.A.:** *Acute Respiratory Effects of Particulate Air Pollution*. Annual Review of Public Health 15, 107–132 (1994).
13. **Dudzińska M.R.:** *Lotne związki organiczne w prywatnych i publicznych środkach transportu.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 101–116 (2011).
14. **Friedlander S.K.:** *Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics.* Oxford University Press, 2000.
15. **Geller M.D., Sardar S.B., Phuleria H., Fine P.M., Sioutas C.:** *Measurements of Particle Number and Mass Concentrations and Size Distributions in Tunnel Environment*. Environmental Science and Technology 39, 8653–8663 (2005).
16. **Grosjean D, Friedlander S.K.:** *Formation of organic aerosol from cyclic olefins and diolefins*, Advances in Environmental Science & Technology 9, 435–473 (1980).
17. **Haagen-Smit A.J.:** *Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog*. Industrial and Engineering Chemistry 44, 1342–1346 (1952).
18. **Harrison R.M., Yin J.:** *Sources and processes affecting carbonaceous aerosol in central England*. Atmospheric Environment 42, 1413–1423 (2008).
19. **Heintzenberg J.:** *Fine particles in the global troposphere: A review*. Tellus B 41, 149–160 (1989).
20. **Horvath H.:** *Atmospheric light absorption – a review*. Atmospheric Environment 27A, 293–317 (1993).

21. **Jacobson M.C., Hansson H.-C., Noone K.J., Charlson R.J.:** *Organic atmospheric aerosols: Review and state of science*. Reviews of Geophysics 38, 267–294 (2000).
22. **Kinney P.L., Aggarwal M., Northridge M.E., Janssen N.A.H., Shepard P.:** *Airborne concentrations of PM2.5 and diesel exhaust particles on Harlem sidewalks: A community-based pilot study*. Environmental Health Perspectives 108, 213–1218 (2000).
23. **Kirchstetter T.W., Harley R.A., Kreisberg N.M., Stolzenburg M.R., Herring S.V.:** *On-Road Measurement of Fine Particles and Nitrogen Oxide Emission from Light- and Heavy-Duty Motor Vehicles*. Atmospheric Environment 33, 2955–2968 (1999).
24. **Klejnowski K., Rogula-Kozłowska W., Błaszczyk J., Rogula-Kopiec P.:** *Węgiel organiczny i elementarny w submikronowych cząstkach pyłu zawieszonego w województwie śląskim*. Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce Tom 1. IPIŚ PAN. Zabrze 2012.
25. **Larsen B.R., Gilardoni S., Stenström K., Niedzialek J., Jimenez J., Belis, C.A.:** *Sources for PM air pollution in the Po Plain, Italy: II. Probabilistic uncertainty characterization and sensitivity analysis of secondary and primary sources*. Atmospheric Environment 50, 203–213 (2012).
26. **Lee S.C., Cheng Y., Ho K.F., Cao J.J., Louie P.K.-K., Chow J.C.:** *PM1.0 and PM2.5 characteristics in the roadside environment of Hong Kong*. Aerosol Science and Technology 40, 157–165 (2006).
27. **Lewandowska A., Staniszewska M., Falkowska L., Witkowska A., Bełdowska M., Machuta M, Mróz D.:** *Węgiel elementarny i organiczny, benzo(a)piren oraz alkilofenole w funkcji rozmiarów cząstek aerozoli w zurbanizowanej strefie brzegowej Zatoki Gdańskiej*. Ochrona Powietrza w Teorii i Praktyce Tom 2. IPIŚ PAN. Zabrze 2012.
28. **Louie P.K.K., Chow J.C., Chen L.-W.A., Watson J.G., Leung G., Sin D.W.M.:** *PM2.5 chemical composition in Hong Kong: urban and regional variations*. Science of the Total Environment 338, 267–281 (2005).
29. **Pakkanen T.A., Kerminen V.M., Loukkola K., Hillamo R.E., Aarnio P., Koskentalo T., Maenhaut W.:** *Size distributions of mass and chemical componens in street-level and rooftop PM1 particles in Helsinki.* Atmospheric Environment 37, 1673–1690 (2003).
30. Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej *Dyrektywa 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystszego powietrza dla Europy* (źródło: http://eur-lex.europa.eu/).
31. **Pawłowski L.:** *Rola monitoringu środowiska w realizacji zrównoważonego rozwoju*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 333–346 (2012).

32. **Piątkowski P., Bohdal T.:** *Badanie właściwości ekologicznych silnika samochodowego o zapłonie iskrowym zasilanego mieszanką propan-butan*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 607–618 (2012).
33. **Pierson W.R., Brachaczek W.W.:** *Particulate Matter Associated with Vehicles on the Road. II*. Aerosol Science and Technology 2, 1–40 (1983).
34. **Rogula P., Klejnowski K., Krasa A., Rogula-Kozłowska W.:** *Wstępne badania zawartości węgla organicznego i węgla elementarnego w PM10 w Zabrzu*. Ochrona powietrza w teorii i praktyce Tom 2. IPIŚ PAN. Zabrze 2008.
35. **Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Rogula-Kopiec P., Mathews B., Szopa S.:** *A study on the seasonal mass closure of ambient fine and coarse dusts in Zabrze, Poland*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 88, 722–729 (2012).
36. **Rogula-Kozłowska W., Pastuszka J.S., Talik E.:** *Influence of vehicular traffic on concentration and particle surface composition of PM10 and PM2.5 in Zabrze, Poland*. Polish Journal of Environmental Studies 17, 539–548 (2008).
37. **Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K.***: Submicrometer Aerosol in Rural and Urban Backgrounds in Southern Poland: Primary and Secondary Components of PM1*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, w druku (2013).
38. **Rogula-Kozłowska W., Pastuszka J.S., Talik E.:** *Właściwości aerozolu ze źródeł komunikacyjnych*. Prace i Studia Nr 80. IPIŚ PAN. Zabrze 2011.
39. **Sahu M., Hu S., Ryan P.H., Le Masters G., Grinshpun S.A., Chow J.C., Biswas P.:** *Chemical compositions and source identification of $PM_{2.5}$ aerosols for estimation of a diesel source surrogate*. Science of the Total Environment 409, 2642–2651 (2011).
40. **Salma I., Chi X., Maenhaut W.:** *Elemental and organic carbon in urban canyon and background environments in Budapest, Hungary.* Atmospheric Environment 38, 27–36 (2004).
41. **Seaton A., Mac Nee W., Dolandson K., Godden D.:** *Particulate air pollution and acute health effects*. Lancet 345, 176–78 (1995).
42. **Seinfeld J.H., Pandis S.N.:** *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Inc. New York 1998.
43. **Sillanpää M., Hillamo R., Saarikoski S., Frey A., Pennanen A., Makkonen U., Spolnik Z., Van Grieken R., Braniš M., Brunekreef B., Chalbot M.C., Kuhlbusch T., Sunyer J., Kerminen V.M., Kulmala M., Salonen R.O.:** *Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe*. Atmospheric Environment 40, 212–223 (2006).

44. **Szałata Ł., Zwoździak J.:** *Analiza SWOT jako podstawowe narzędzie w zarządzaniu środowiskiem*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1105–1114 (2011).
45. **Takahashi K., Minoura H., Sakamoto K.:** *Chemical composition of atmospheric aerosols in the general environment and around a trunk road in the Tokyo metropolitan area*. Atmospheric Environment 42, 113–125 (2008).
46. **Terzi E., Argyropoulos G., Bougatioti A., Mihalopoulos N., Nikolaou K., Samara C.:** *Chemical composition and mass closure of ambient PM_{10} at urban sites*. Atmospheric Environment 44, 2231–2239 (2010).
47. **Viana M., Kuhlbusch T.A.J., Querol X., Alastuey A., Harrison R.M., Hopke P.K., Winiwarter W., Vallius W., Szidat S., Prévôt A.S.H., Hueglin C., Bloemen H., Wåhlin P., Vecchi R., Miranda A.I., Kasper-Giebl A., Maenhaut W., Hitzenberger R.:** *Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results.* Journal of Aerosol Science 39, 827–849 (2008).
48. **Viana M., Maenhaut W., ten Brink H.M., Chi W., Weijers E., Querol X., Alastuey A., Mikuska P., Vecera Z.:** *Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities*. Atmospheric Environment 41, 5972–5983 (2007).
49. **Viidanoja J., Kerminen V.-M., Hillamo R.:** *Measuring the size distribution of atmospheric organic and black carbon using impactor sampling coupled with thermal carbon analysis: Method development and uncertainties*. Aerosol Science and Technology 36, 607–616 (2002).
50. **Vogt R., Kirchner U., Scheer v., Hinz K.P., Trimborn A., Spengler B.:** *Identification of diesel exhaust particles at an autobahn, urban and rural location using single-particle mass spectrometry*. Journal of Aerosol Science 34, 319–337 (2003).
51. **Weingartner E., Keller C., Stahel W.A., Burtscher H., Batenspelger U.:** *Aerosol Emission in a Road Tunnel*. Atmospheric Environment 31, 451–462 (1997).
52. **Went F. W.:** *Blue hazes in the atmosphere*. Nature 187, 641–643 (1960).
53. **Whitby E.R., McMurry P.H.:** *Modal Aerosol Dynamics Modeling*. Aerosol Science and Technology 27, 673–688 (1997).
54. **Yin J., Harrison R.M.:** *Pragmatic mass closure study for PM1.0, PM2.5 and PM10 at roadside, urban background and rural sites*. Atmospheric Environment 42, 980–988 (2008).

Influence of Vehicular Traffic on Concentration and Mass Size Distribution of Two Fractions of Carbon in an Urban Area Atmospheric Aerosol

Abstract

Ambient particulate matter (PM) is a component of the natural environment and a certain number of particles that varies with time, having many different properties which also change over time, is constantly present in the air. It can be assumed that the scope of environmental effects of PM is the broadest among all air pollutants: it affects the human health, climate, ecological conditions and visibility. Organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) are the two most important components of suspended dust. The continuously increasing road traffic intensity is highly correlated with increasing concentrations of both of these components in the air of urbanized areas all over the world. In spite of this, the amount of data on OC and EC concentrations in Poland is still insufficient, especially in the case of areas located close to busy roads.

The aim of this study was to determine the influence of vehicular traffic on ambient concentrations of PM-related OC and EC, and their mass size distribution in a typical urban area of the Upper Silesia.

PM samples were collected simultaneously at two sites located in the Katowice city. One of the selected measurement points was situated in the city centre and characterized so-called urban background. The second measurement point, located near the A4 motorway, was in the area directly exposed to the influence of traffic emission. Dust was sampled during two measurement periods (2–10 August and 15–22 September 2011) using thirteen-stage impactors – DEKATI Ltd. (DLPI, Dekati Low Pressure Impactor).

Analysis for the content of OC and EC in the collected dust samples was carried out by means of a thermo-optical method with the use of a Sunset Laboratory OC/EC carbon analyzer. During the entire measurement program strict adherence to the rigorous requirements for quality control of the obtained results was ensured.

Concentrations of PM_1-, $PM_{2.5}$- and PM_{10}-related OC and EC in Katowice, near the A4 motorway, were close to values obtained in other parts of the world in different measurement periods, at traffic sites of similar characteristics. Also values of the concentration ratio of OC bound to PM_{10} and $PM_{2.5}$ (or PM_1) were similar to quantities determined in different locations. In Katowice, due to municipal emission and poor quality of vehicles travelling the roads, also the coarse fraction of dust was enriched in EC. This situation is unusual in comparison to other regions.

The effect of emission from engines of the cars travelling the motorway manifested itself mainly by elevated EC concentrations compared to the urban background site. For TSP the EC concentration was higher, five times in the beginning of August and two times in the second half of September. The largest differences between EC concentrations in the location near the motorway and in the urban background area were observed for the $PM_{0.06–0.108}$, $PM_{0.108–0.17}$ and $PM_{0.17–0.26}$ fractions. In both measurement periods, at the traffic site in Katowice, the maxima of mass size distribution of EC were in the diameter range characteristic for soot emitted from Diesel engines (0.108–0.26μm). The fact that the influence of exhaust emission from vehicles travelling the motorway on EC concentrations was more pronounced in the second half of September than in the first half of August, was caused by larger EC emission from various sources in Katowice during the period following summer holidays.

Concentrations of organic carbon bound to TSP in both measurement periods in Katowice was only 10% higher in the urban traffic site than in the urban background site. The largest differences between OC concentrations near the motorway and in the urban background are observed in the ranges 0.06–0.17 and 1.0–2.5 μm. Maxima of the mass size distribution of PM-related OC, both at the urban traffic site and at the background site, were similar in both measurement periods. It was inferred that the small differences between OC concentrations in the traffic and the background site are caused by the process of secondary aerosol formation, less intensive near the motorway than in the urban site.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1645–1657

Analiza parametrów reologicznych wstępnie kondycjonowanych osadów ściekowych poddanych fermentacji

Paweł Wolski, Iwona Zawieja
Politechnika Częstochowska

1. Wstęp

Osady ściekowe są naturalnym produktem oczyszczania ścieków. Ich gospodarowanie jest bardzo istotnym elementem procesu oczyszczania, wymuszającym poszukiwanie nowych technik i rozwiązań intensyfikujących proces stabilizacji czy też odwadniania [1, 5].

W Polsce zgodnie z Dyrektywą UE od 1 stycznia 2013 roku nie będzie można składować osadów ściekowych na składowisku. Wymusza to konieczność poszukiwania bardziej efektywnych metod ich końcowego zagospodarowania, nie traktując osadów ściekowych jako typowego odpadu, lecz produktu wykorzystywanego w procesie spalania, współspalania, czy też w budownictwie.Skład ficzyno-chemiczny osadów ściekowych jest różny w zależności od rodzaju, miejsca powstania ścieków, a także sposobu ich oczyszczania. Głównym jednak problemem w ich zagospodarowaniu jest ich ilość oraz uwodnienie. Odwadnianie to podstawowy proces przeróbki osadów ściekowych [16]. W celu uzyskania jak najlepszych efektów tego procesu, osady poddawane są wstępnemu przygotowaniu, mającego na celu zmianę właściwości fizykochemicznych i struktury celem uzyskania optymalnych warunków do przeprowadzenia odwadniania [3, 13, 15]. Zmniejszenie objętości osadów wpływa na obniżenie kosztów transportu, przeróbki, a także utylizacji [11].

Dotychczas najczęściej stosowaną metodą kondycjonowania osadów ściekowych jest dodawanie środków chemicznych (polielektrolitów) [10]. Metoda ta skutecznie zwiększa efektywność odwadniania, powodu-

jąc tym samym możliwość dostawania się do środowiska niebezpiecznych związków chemicznych. Zastosowanie fizycznych metod kondycjonowania (termiczne, pole ultradźwiękowe) to alternatywa do chemicznych metod preparowania osadów. Ich zastosowanie przed procesem stabilizacji, wykazało pozytywny wpływ na wartości ChZT oraz LKT w cieczach nadosadowych, jak również parametry charakteryzujące stopień ich odwadniania [2, 6, 8, 14]. Zastosowanie powyższych metod wpływa tym samym na przebieg krzywych płynięcia i lepkości, co do tej pory nie zostało przedstawione w literaturze.

Każda ingerencja w strukturę osadów wpływa na ich właściwości i parametry. Wśród nich należą parametry reologiczne, których znajomość ma znaczenie przy projektowaniu rurociągów służących do transportu osadów [4, 9]. Istotą ich przeróbki jest polepszenie odwadniania, prowadząca do zmniejszania objętości, a tym samym lepkość osadów (rośnie opór tarcia). Można powiedzieć, że istnieje pewna wartość uwodnienia, która minimalizuje straty energetyczne ruchu osadów w rurociągach [7]. Właściwości reologiczne są także ważnym parametrem kontrolnym takich procesów, jak stabilizacja czy odwadnianie. Pominięcie ich może prowadzić do błędów projektowych, czego konsekwencją będą trudności w eksploatacji całego systemu. W określonych warunkach ciśnienia i temperatury lepkość osadów ściekowych nie jest wartością stałą, lecz zmienia się w zależności od innych czynników np. gradientu prędkości [12]. Płynięcie osadów należy zatem przedstawić za pomocą modeli, w których rolę lepkości spełniają parametry reologiczne.

Celem prowadzonych badań było określenie wpływu wstępnego kondycjonowania polem ultradźwiękowym oraz termicznie osadów ściekowych poddanych fermentacji na ich parametry reologiczne. Badania miały charakter rozpoznawczy przebiegu krzywych płynięcia, lepkości i granic płynięcia osadów ściekowych wstępnie kondycjonowanych wyżej wymienionymi metodami, przed procesem fermentacji.

2. Część doświadczalna

2.1. Substrat badań

Do badań wykorzystano osady nadmierne pochodzące z Oczyszczalni Ścieków „WARTA” S.A w Częstochowie. Osady nadmierne wymieszano z osadem przefermentowanym, który pełnił role zaszczepu, a następnie poddano procesowi stabilizacji beztlenowej. Objętość doda-

wanego osadu przefermentowanego wynosiła 10% całej objętości osadu umieszczanego w bioreaktorze. Przefermentowane osady pobrano z tej samej oczyszczalni co osad nadmierny, po procesie fermentacji metanowej z zamkniętych komór fermentacyjnych (WKF_z).

2.2. Metodyka badań

Proces stabilizacji przeprowadzono na osadach wstępnie kondycjonowanych polem ultradźwiękowym o amplitudach 60%, 80% i 100%, jak również osadach kondycjonowanych termicznie temperaturami 60°C, 70°C, 80°C. Zarówno osady poddawane kondycjonowaniu polem UD, jak i termicznie przed poddaniem fermentacji zostały zmieszane z osadami przefermentowanymi w stosunku 10:1.

Na podstawie wcześniejszych badań w modelowych bioreaktorach dokonano doboru najkorzystniejszych parametrów kondycjonowania. Do kondycjonowania polem UD wykorzystano procesor ultradźwiękowy VCX 1500 firmy Sonics. Dezintegrator ten posiada maksymalną moc wyjściową 1500 W, częstotliwość fali 20 kHz oraz amplitudę 100% odpowiadającą długości fali 39,42 μm. Czas ekspozycji badanych prób polem UD wynosił 5 minut. Każda z prób osadu poddana nadźwiękawianiu posiadała objętość 500 cm^3. Proces sonifikacji prowadzono dla amplitud fali ultradźwiękowej: 60% odpowiadającej długości fali 23,65 μm; 80% odpowiadającej długości fali 31,54 μm oraz 100%odpowiadajacej długości fali 39,42 μm.

Procesowi kondycjonowania termicznego osadów poddawano próby o objętości 500 cm^3 umieszczane w łaźni wodnej. W badaniach wykorzystywano trzy temperatury tj. 60°C, 70°C, 80°C, a czas działania wynosił 90 minut.

Celem porównania wartości parametrów reologicznych osadów wstępnie kondycjonowanych, z wartościami osadów wstępnie niekondycjonowanych poddanych działaniu polielektrolitów, przeprowadzono oznaczenia na osadach ustabilizowanych kondycjonowanych polielektrolitami: Praestol 610 (słabo kationowy), Preastol 853 (silnie kationowy), a także Praestol średnio kationowe 852 i 851. Wymienione polielektrolity stosowano w postaci roztworów. Dawki polielektrolitów wyznaczono na podstawie suchej masy organicznej, a dobór najkorzystniejsze dawki wyznaczono na podstawie testu czasu ssania kapilarnego (CSK). Do preparowania osadów użyto dawkę obniżoną, optymalną i podwyższoną,

które wynosiły odpowiednio 2 mg/g s.m.o (dawka obniżona), 2,5 mg/g s.m.o (dawka optymalna), 3 mg/g s.m.o (dawka podwyższona).

Proces fermentacji metanowej prowadzono w bioreaktorach modelowych o objętość 7 dm^3 w temperaturze 36°C przez 28 dni.

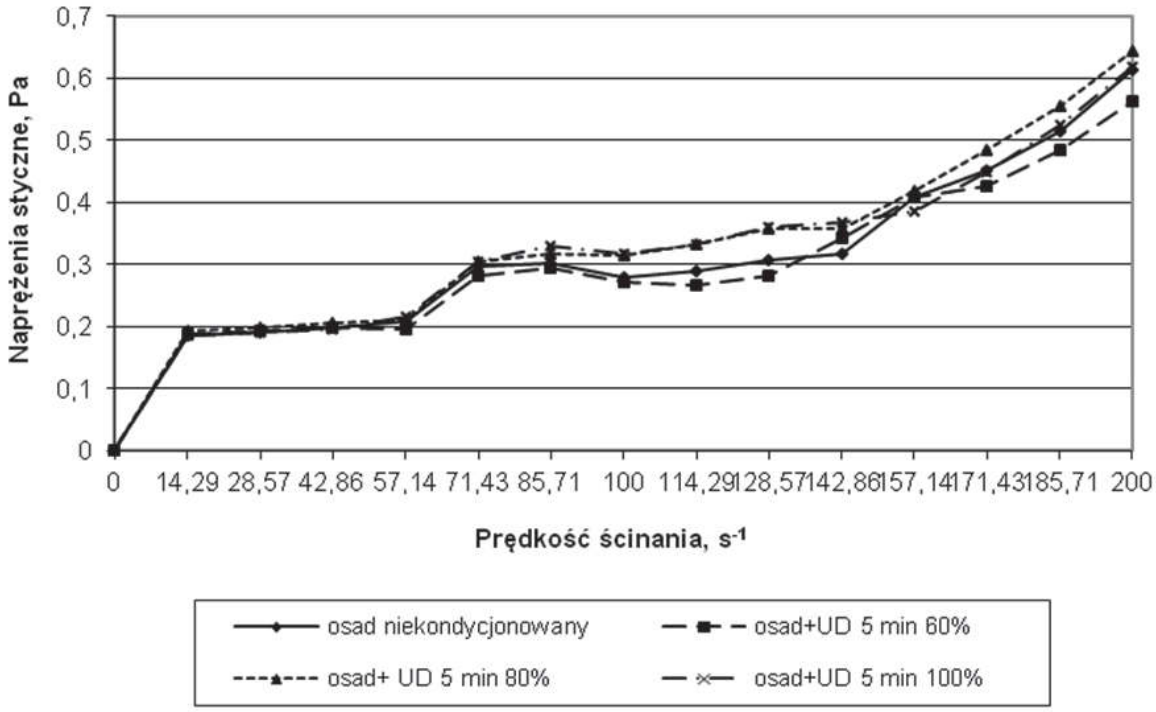
Badania reologiczne przeprowadzono z użyciem Reometru RC 20. Reometr składał się z cylindrów współosiowych, w tym z cylindrów zakończonych konstrukcją stożek płyta. Badaną próbkę umieszczono w szczelinie pierścieniowej pomiędzy wewnętrznym i zewnętrznym cylindrem. Urządzenie to może pracować z komputerem wyposażonym w program RHEO 2000, lub samodzielnie. Reometr pozwala na pomiar naprężeń stycznych i lepkości przy różnych gradientach prędkościach. Błąd pomiarowy wynosi ±1% maksymalnej wartości pomiaru. Badania prowadzono dla prędkości ścinania wynoszącej 0–200 s^{-1}, przy czasie pomiaru 120 s. Wykorzystując ultratermostat, oznaczenia przeprowadzono w stałej temperaturze 20°C.

3. Wyniki badań

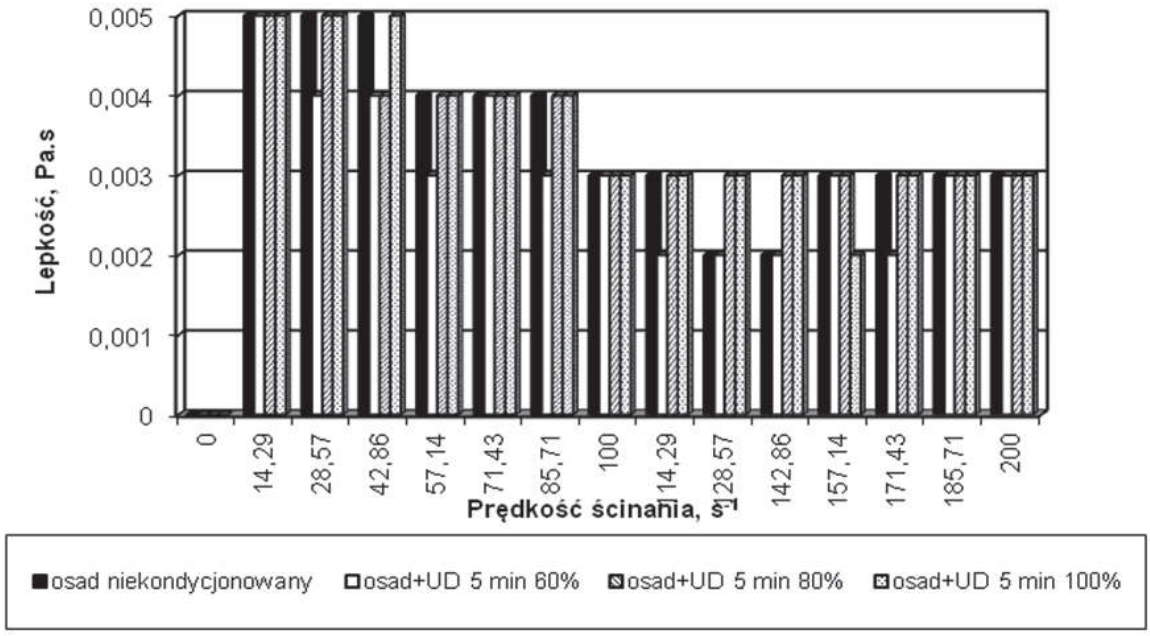
Wpływ kondycjonowania osadów ściekowych na parametry reologiczne określono w oparciu o krzywe płynięcia, a także zależności lepkości od gradientu prędkości wyznaczane doświadczalnie za pomocą Reometru RC 20.

Analiza krzywych płynięcia wykazała, że wzrost gradientu prędkości powodował zwiększenie wartości naprężeń stycznych. Zaobserwowano, że największe wartości otrzymano przy najwyższych prędkościach deformacji tj. 200 s^{-1}. Naprężenia styczne wzrastały proporcjonalnie wraz ze wzrostem gradientu prędkości. Zastosowanie pola ultradźwiękowego jako wstępnej metody kondycjonowania, nie wpłynęło na zmianę wartości omawianego parametru w odniesieniu do osadu niekondycjonowanego (rys. 1).

Drugim badanym parametrem reologicznym była lepkość (rys. 2). Na podstawie otrzymanych wyników odnotowano, że lepkość osadów niepreparowanych malała wraz ze wzrostem prędkości. Z analizy parametrów reologicznych wynika, że im cząstki osadów ściekowych były większe i bardziej zbite wartości naprężeń były wyższe, natomiast lepkość malała wraz ze wzrostem gradientu prędkości.

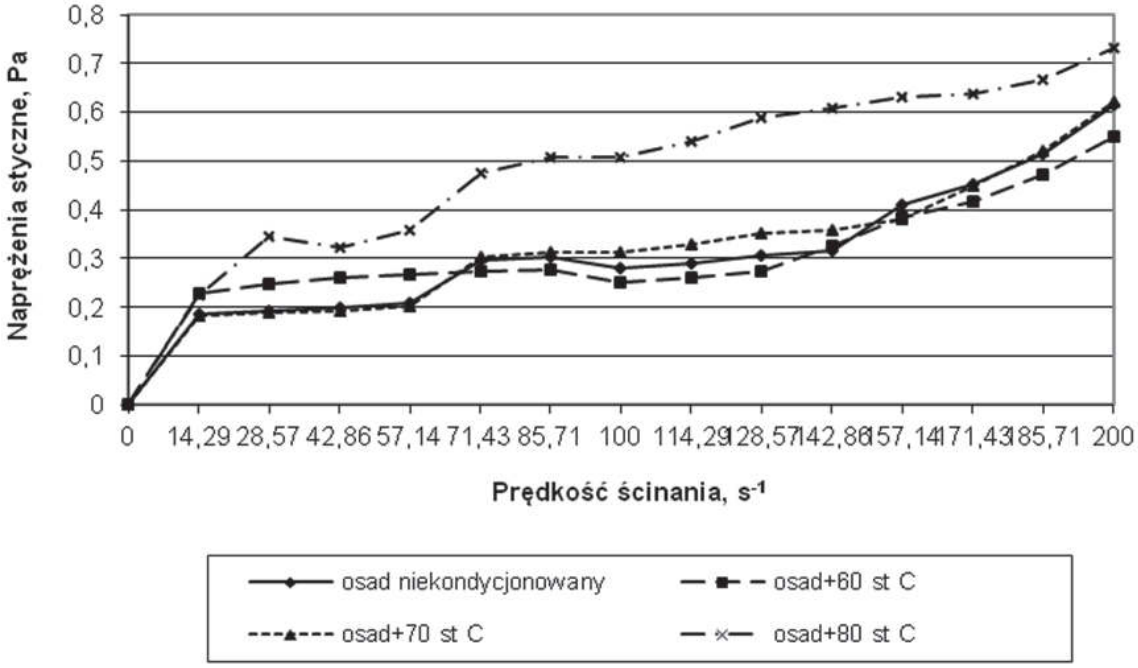


Rys. 1. Krzywe płynięcia osadów ściekowych przy różnych wartościach amplitudy pola ultradźwiękowego
Fig. 1. Sludge flow curves at different amplitudes of the ultrasonic field



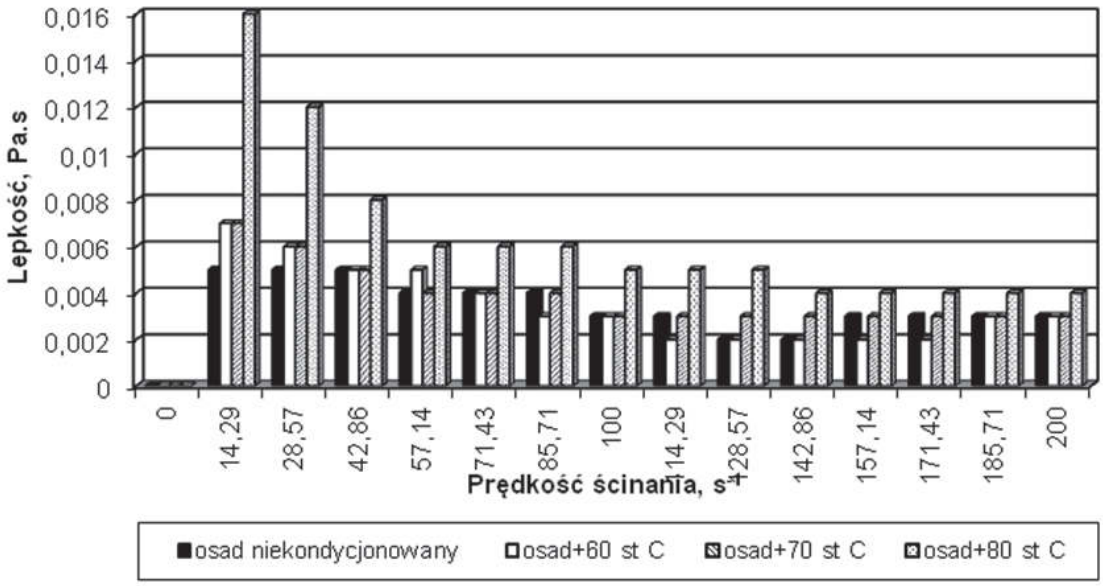
Rys. 2. Lepkość osadów ściekowych przy różnych wartościach amplitudy pola ultradźwiękowego
Fig. 2. The viscosity of sludge at different values of ultrasonic field amplitude

Analiza krzywych płynięcia osadów ściekowych kondycjonowanych termicznie wykazała wzrost wartości naprężeń stycznych już przy najniższych wartościach prędkość, utrzymując stałą tendencje wzrostową do badanej prędkości końcowej 200 s^{-1} (rys. 3).

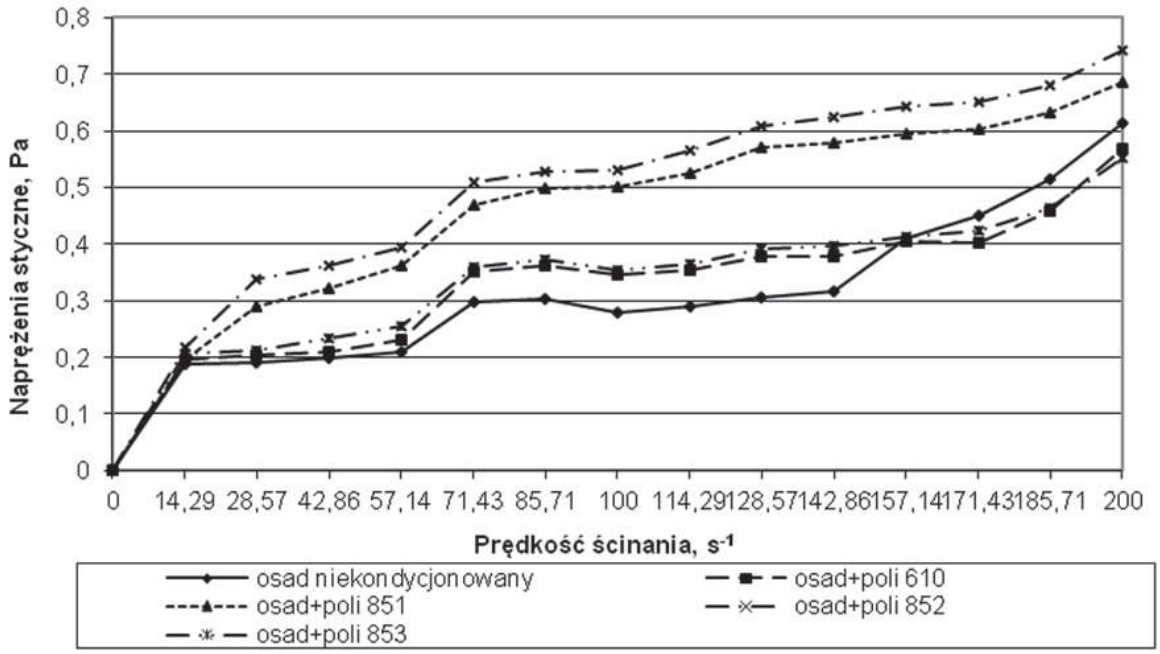


Rys. 3. Krzywe płynięcia osadów ściekowych kondycjonowanych termicznie
Fig. 3. Flow curves of thermally conditioned sludge

Wstępne kondycjonowanie termiczne powodowało zwiększenie wartości naprężeń stycznych. Najwyższy wzrost omawianego parametru odnotowano dla osadów ściekowych wstępnie poddanych działaniu temperaturą 80°C. Również przy tej temperaturze odnotowano najwyższą lepkość, co przedstawiono na rys. 4. Naprężenia styczne posiadały zbliżone wartości dla osadów niekondycjonowanych i kondycjonowanych termicznie temperaturą 60°C i 70°C, natomiast w przypadku osadów kondycjonowanych temperaturą 80°C były one wyższe.



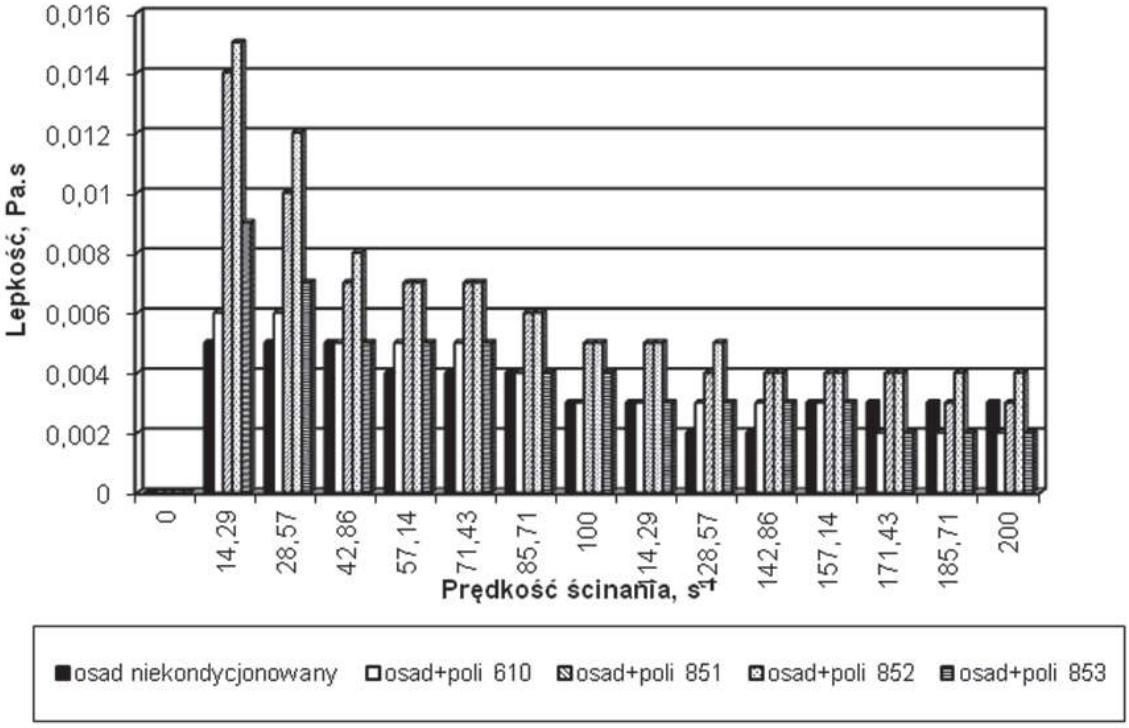
Rys. 4. Lepkość osadów ściekowych kondycjonowanych termicznie
Fig. 4. Viscosity of thermally conditioned sludge



Rys. 5. Krzywe płynięcia osadów ściekowych kondycjonowanych polielektrolitami
Fig. 5. Flow curves of sewage sludge conditioned polyelectrolytes

Analogicznie jak w przypadku osadów kondycjonowanych termicznie i polem ultradźwiękowym, również dla osadów kondycjonowa-

nych polielektrolitami wartości naprężeń rosły wraz ze wzrostem wartości prędkości ścinania. Najniższe wartości naprężeń odnotowano dla osadów ściekowych poddawanych działaniu polielektrolitu Praestol 852, natomiast najwyższe dla osadu kondycjonowanego polielektrolitem Praestol 853 (rys. 5). Również i w tym przypadku krzywe lepkości osadu miały podobny przebieg do krzywych osadów kondycjonowanymi innymi sposobami. Zaobserwowano, że lepkość malała wraz z wzrostem gradientu prędkości. Najniższe wartości odnotowano dla osadu kondycjonowanego polielektrolitem 853 i 610 (0,002 Pa·s), natomiast najwyższą odnotowano dla osadów preparowanych polielektrolitem 852 (0,004 Pa·s) (rys. 6).



Rys. 6. Lepkość osadów ściekowych kondycjonowanych polielektrolitami
Fig. 6. The viscosity of sludge conditioned polyelectrolytes

Z analizy wszystkich krzywych wynika, że niezależnie od metody kondycjonowania osadów ściekowych naprężenia styczne wzrastały wraz ze wzrostem prędkością ścinania, natomiast lepkość malała.

Tabela 1. Wartości parametrów wybranych modeli reologicznych badanych osadów ściekowych dla $\gamma = 0–200\ s^{-1}$; k – współczynnik konsystencji, n – wykładnik potęgi, τ_0 – granica płynięcia, η – lepkość, R – współczynnik korelacji, S – odchylenie standardowe

Table 1. The parameter values of selected rheological models studied sewage sludge for $\gamma = 0–200\ s^{-1}$, k – coefficient of consistency, n – exponent, τ_0 – yield stress, η – viscosity, R – correlation coefficient, S – standard deviation

Rodzaj osadu	Model Ostwalda			Model Binghama			Model Herschela-Bulkleya			
	k	n	R S	τ_0 $N \cdot m^{-2}$	η_{pl} $N \cdot s \cdot m^{-2}$	R S	τ_0 $N \cdot m^{-2}$	K_h	n	R S
Osad niekondycjonowany	0,008	0,785	0,790 0,0601	0,061	0,003	0,912 0,0627	0,257	0,000	4,547	0,990 0,013
osad+ UD 100%	0,018	0,631	0,857 0,0471	0,017	0,003	0,910 0,0576	0,237	0,000	2,562	0,922 0,0348
osad+80°C	0,044	0,529	0,972 0,0252	0,118	0,003	0,883 0,0813	0,343	0,218	0,298	0,977 0,0231
osad+polielektrolit 610	0,000	1,815	0,982 0,0145	0,111	0,002	0,781 0,0843	0,130	0,000	3,224	0,989 0,0111
osad+polielektrolit 851	0,061	0,456	0,976 0,0229	0,182	0,003	0,871 0,0697	0,217	0,189	0,291	0,981 0,0206
osad+polielektrolit 852	0,057	0,457	0,963 0,0235	0,129	0,003	0,838 0,0842	1,130	0,912	0,124	0,972 0,0204
osad+polielektrolit 853	0,000	1,754	0,977 0,015	0,105	0,002	0,781 0,0801	0,142	0,000	3,522	0,988 0,0107

4. Podsumowanie i wnioski końcowe

Osady ściekowe są produktem ubocznym oczyszczania ścieków. O ich charakterystyce decyduje szereg czynników tj. zawartość substancji organicznych i mineralnych, uwodnienie, skład chemiczny oraz właściwości reologiczne. Osady są płynami nie newtonowskimi, dlatego przeprowadzając badania dąży się do wyznaczenia tzw. krzywych płynięcia. Podstawowymi parametrami są: lepkość osadu i granica płynięcia. Lepkość jest właściwością fazy stałej i ciekłej, natomiast granica płynięcia to wartość naprężeń ścinających powyżej której układ zachowuje się jak ciecz, natomiast poniżej jak ciało stałe. Ze względu na liczbę czynników wpływających na właściwości reologiczne nie ma możliwości określenia ich teoretycznie – konieczne jest przeprowadzenie odpowiednich badań.

Z dotychczas przeprowadzonych badań wiadomo, że kondycjonowanie chemiczne i fizyczne wpływa na zmianę przebiegu krzywych płynięcia i wartości granic płynięcia badanych osadów ściekowych. Różne polimery (kationowe, anionowe, niejonowe) wykazują w tym samym ośrodku zróżnicowaną skuteczność działania. Wraz ze wzrostem ich dawek, zwiększa się granica płynięcia osadów, w wyniku czego przesuwa się obszar, w którym zachowują się one bardziej jako ciało stałe niż ciecz. Wszystko to wpływa na prawidłowy przebieg procesów technologicznych, jak np. pompowalność, mieszanie czy też odwadnianie osadów.

Przedstawione w artykule wyniki badań wykazały, że najwyższe wartości naprężeń stycznych otrzymano dla osadów ściekowych wstępnie kondycjonowanych termicznie (80°C) oraz osadów kondycjonowanych polielektrolitami silnie kationowymi przy prędkości ścinania 200 s^{-1}. Naprężenia styczne osadów kondycjonowanych polem ultradźwiękowym, niezależnie od długości fali, posiadały zbliżony przebieg. Dla osadów preparowanych polielektrolitami zaobserwowano tendencje wzrostową naprężeń w zależności od zastosowanej mocy polielektrolitu.

Dla wszystkich zastosowanych w badaniach metod kondycjonowania odnotowano spadek wartości lepkość osadów wraz ze wzrostem prędkości ścinania. Najniższe wartości lepkości posiadały osady ściekowe poddane ekspozycji polem ultradźwiękowym.

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Wartości naprężeń stycznych osadów ściekowych poddanych kondycjonowaniu polem ultradźwiękowym rosną wraz z prędkością ścinania, natomiast lepkość maleje. Najwyższe wartości naprężeń odnotowano w przypadku osadów ściekowych kondycjonowanych polem UD amplitudą 80%, dla których wartość wzrosła do 0,643 Pa przy prędkości ścinania 200 s^{-1}. Wartość lepkości przy największej prędkości ścinania była w granicach 0,002–0,003 Pa·s.
2. Dla osadów ściekowych kondycjonowanych termicznie najwyższe wartości naprężeń stycznych wykazywały osady poddane działaniu temperatury 80°C. Przy tej temperaturze odnotowano również najwyższe wartości lepkości.
3. Wartości parametrów reologicznych osadów ściekowych zależą od rodzaju zastosowanych polielektrolitów. Najwyższe wartości naprężeń stycznych odnotowano w przypadku zastosowania polielektrolitu Praestol 852 (0,743 Pa), natomiast najniższą lepkość stwierdzono dla osadów z dodatkiem polielektrolitu Praestol 853, która wyniosła 0,002 Pa·s.

Badania finansowane z projektu badawczego BS-PB-401/303/12

Literatura

1. **Bień J.:** *Osady ściekowe – teoria i praktyka.* Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2007.
2. **Bień J., Wolny L. Zawieja I., Barański M., Worwąg M.:** *Wpływ termicznej dezintegracji osadów nadmiernych na generowanie lotnych kwasów tłuszczowych. Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych.* Monografia pod red. Z. Sadeckiej, Zielona Góra, 63–69 (2010).
3. **Dieudé-Fauvel, E., Dentel, S.K.:** *Sludge conditioning: Impact of Polymers on Floc structure.* Journal of Residuals Science and Technology 8 (3), 101–108 (2011).
4. **Dong, Y., Wang, Y.:** *Steady rheological characteristics of the concentrated water treatment residuals (CWTR).* Huanjing Kexue Xuebao/Acta Scientiae Circumstantiae 32 (3), 678–682 (2012).
5. **Li, Z., Li, W.:** *Technological parameters of exceed sludge anaerobic digestion in industrial wastewater treatment plant.* Electronic Journal of Geotechnical Engineering 14 K, 1–11 (2009).

6. **Li, T., Wang, Y.-L., Feng, J., Xu, M.:** *Relationship between physicochemical characteristics of activated sludge and polymer conditioning dosage.* Huanjing Kexue/Environmental Science 33 (3), 889–895 (2012).
7. **Malmur R.:** *Analiza hydraulicznego działania zbiornika retencyjno-przerzutowego.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 2001–2013 (2011).
8. **Małkowski M., Wolski P.:** *Wpływ termicznego kondycjonowania na efektywność odwadniania osadów ściekowych poddanych stabilizacji beztlenowej.* Inżynieria i Ochrona Środowiska, 13, nr 2, 103–109 (2010).
9. **Sozański M.M., Kempa E.S., Grocholski K., Bień J.:** *The rheological experiment in sludge properties research*. Wat. Sci. Tech., Vol. 36, No. 11, 69–78 (1997).
10. **Tuan P.-A., Sillanpää M.:** *Effect of freeze/thaw conditions, polyelectrolyte addition, and sludge loading on sludge electro-dewatering process.* Chemical Engineering Journal 164 (1), 85–91 (2010).
11. **Wielgórka D.:** *New Financial Instruments in Managing Ecogrowth in the Aspect of Globalisation's Processes.* [w] Ekonomika: problemi teorii ta praktiki. Zbirnik naukovich prac'. Vip.235 T. 2, Wyd. DNU, Dniepropietrowsk, 449–457 (2008).
12. **Wolny L. Wolski P., Zawieja I.:** *Rheological Parameters of Dewatered Sewage Sludge After Conditioning.* Desalination 222, 382–387 (2008).
13. **Wolski P., Zawieja I.:** *Effect of Ultrasound Field on Dewatering of Sewage Sludge*. Arch.Environ.Prot., Vol. 38, nr 2, 25–31.
14. **Zawieja I., Wolny L.:** *Effect of sonicator power on the biodegradability of sewage sludge.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1719–1730 (2011).
15. **Zhou C., Chu Q., Tang S., Zhang C.:** *Experiment of dehydration capability of municipal sludge.* 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, iCBBE 2010, art. no. 5517451, 2010.
16. **Zhou C., Kong H., Chen J., Chang J.:** *Study on sludge dewatering ability by ultrasound pretreatment.* 5th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, iCBBE 2011, art. no. 5781483, 2011.

Analysis of the Rheological Parameters of the Preconditioned Sewage Sludge Submitted to Fermentation

Abstract

Deposits of water and wastewater treatment are dispersed systems of a very complex structure. The properties of this structure are mainly dependent of the phenomena occurring in the processes of the formation of deposits, under the influence of several factors. The use of rheology in water and wastewater treatment technologies associated with the nonnewtonian nature of the flow of sewage produced mainly in the processes of coagulation and sedimentation. A large number of physical, chemical and biological theory excludes the possibility of determining the rheological parameters, and therefore knowledge of the rheological characteristics of sludge from water and wastewater treatment must be based on experimental studies using appropriate viscometers. This paper presents a study to determine the rheological parameters undergone initial sludge conditioning and fermentation. The study was conducted on excess sludge undergone initial ultrasonic field conditioning, heat, and polyelectrolytes. Conditioned sludge is subjected to the stabilization process in the bioreactor, and determines the rheological parameters (shear stress, viscosity, yield point).

The use of pre-conditioning resulted in an increase of shear stress tested sewage sludge. This dependence has been in particular for sludge conditioned polyelectrolytes. Experimentally determined values correlated with the values set out in the rheological models.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1658–1672

Analiza wybranych czynników kształtujących zużycie wody w budynkach wielorodzinnych

Rafał Pasela, Marcin Gorączko
Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

1. Wstęp

Zużycie wody w mieszkalnych budynkach wielorodzinnych charakteryzuje się zmiennością w czasie. Wykazuje ono wahania roczne, sezonowe, miesięczne, tygodniowe, dobowe oraz godzinowe. Roczne zmiany zużycia wody wynikają przede wszystkim z: rozwoju jednostek osadniczych, wyrażającego się przede wszystkim wzrostem liczby odbiorców wody oraz podnoszeniem standardu wyposażenia sanitarnego mieszkań [5]. Nierównomierność sezonowej i miesięcznej konsumpcji wody jest spowodowana głównie migracją ludności w okresach urlopowych, czynnikami meteorologicznymi (temperatura powietrza, wysokość opadu atmosferycznego) [10]. Z kolei zmiany poboru wody w cyklu tygodniowym, dobowym i godzinowym zależą od przyzwyczajeń i trybu życia ludności oraz organizacji czasu pracy [3, 9]. Na wielkość rzeczywistego zużycia wody w budynkach i osiedlach mieszkaniowych istotny wpływ ma również wielkość strat wody powodowanych nieszczelną lub niesprawną armaturą sanitarną [1]. Istotnym czynnikiem, który wpływa na zużycie wody jest świadomość mieszkańców oraz wzrost opłat za wodę [4].

Wymienione czynniki są zmiennymi, którymi można opisać zjawisko poboru wody na potrzeby bytowo gospodarcze. Na etapie projektowania budynków mieszkalnych wielorodzinnych projektanci w celu ustalenia zapotrzebowania na wodę sięgają do Rozporządzenia Ministra Infrastruktury z dnia 14 stycznia 2002 r. w sprawie określania przeciętnych norm zużycia wody [7], w którym w tabeli 1 określono przeciętne

normy zużycia wody na jednego mieszkańca w gospodarstwach domowych. Według Rozporządzenia jedynym kryterium przyjęcia projektowanej wartości wskaźnika zużycia wody jest standard wyposażenia mieszkań w instalacje sanitarne, co w konfrontacji z faktycznym zużyciem wody ustalonym na podstawie odczytów z wodomierzy, wydaje się założeniem zbyt powierzchownie opisującym rzeczywistość. W efekcie w ostatnich latach w literaturze krajowej pojawiło się szereg opracowań, w których oprócz samego zakwestionowania przyjętych w Rozporządzeniu wytycznych, podejmowano próby ich udoskonalenia np. [2, 6, 8, 11, 12, 13].

Prezentowane w niniejszej pracy badania, wpisując się w przywołany wyżej nurt rozważań, miały na celu ustalenie zależności pomiędzy rzeczywistymi wartościami wskaźników zużycia wody a liczbą osób zamieszkujących lokal mieszkalny, typem i powierzchnią mieszkania – parametrami znanymi na etapie sporządzania dokumentacji projektowej.

2. Metodyka badawcza

W celu przeprowadzenia prac badawczych wytypowano ogółem 15 obiektów (budynków mieszkalnych wielorodzinnych) na terenie miasta Torunia. Charakterystykę obiektów objętych badaniami zużycia wody zestawiono w tabeli 1.

Informacje o poborze zimnej i ciepłej wody użytkowej w gospodarstwach domowych uzyskano w oparciu o dane zebrane przez Spółdzielnię Mieszkaniową dokonującą rozliczeń odczytów stanów wodomierzy mieszkaniowych w cyklu kwartalnym lub półrocznym z mieszkańcami. Badaniami objęto okres sześciu lat tj. od 1 stycznia 2000 roku do 31 grudnia 2005 roku. Liczbę lokali mieszkalnych (**m**) oraz mieszkańców normatywnych (**Mn)** ustalono w oparciu o dokumentację techniczną budynków. Natomiast liczbę mieszkańców zameldowanych (**Mz**) na podstawie danych gromadzonych przez administrację uaktualnianych zwykle co miesiąc. Średni wskaźnik zasiedlenia budynków wyniósł 0,82. Ogólna liczba mieszkań poddana analizie wynosiła 503, w których średnia liczba osób zameldowanych w mieszkaniu w badanym okresie była równa 2,90.

Wyposażenie sanitarne mieszkań odpowiadało obecnym standardom i obejmowało w pomieszczeniu łazienki wannę i umywalkę, w pomieszczeniu wc miskę ustępową i umywalkę oraz w kuchni zlewozmywak. Mieszkania o mniejszej powierzchni posiadające wspólne pomieszczenie łazienki i wc, wyposażone były w wannę bądź natrysk, miskę ustępową i umywalkę. Dostawa ciepłej wody użytkowej realizowana była przez kotłownie osiedlowe. Wszystkie instalacje posiadały wodomierze mieszkaniowe zimnej i ciepłej wody użytkowej umożliwiające przeprowadzenie badań.

Tabela 1. Charakterystyka analizowanych obiektów
Table 1. Parameters of investigated objects

Budynek	Liczba mieszkań m	Liczba mieszkańców normatywnych M_n	Liczba mieszkańców zameldowanych M_z	Liczba osób zameldowanych w mieszkaniu M_z/m	Wskaźnik zasiedlenia budynku M_z/M_n
A	40	140	126	3,15	0,90
B	20	40	36	1,80	0,90
C	30	65	54	1,80	0,83
D	40	155	127	3,18	0,82
E	40	145	129	3,23	0,89
F	16	56	29	1,81	0,52
G	17	58	42	2,47	0,72
H	40	145	112	2,80	0,77
I	20	70	51	2,55	0,73
J	60	225	209	3,48	0,93
K	30	105	99	3,30	0,94
L	25	86	65	2,60	0,76
M	30	140	105	3,50	0,81
N	30	115	92	3,07	0,80
O	65	194	185	2,85	0,95
Ogółem	**503**	**1729**	**1461**	**2,90**	**0,82**

3. Wyniki badań

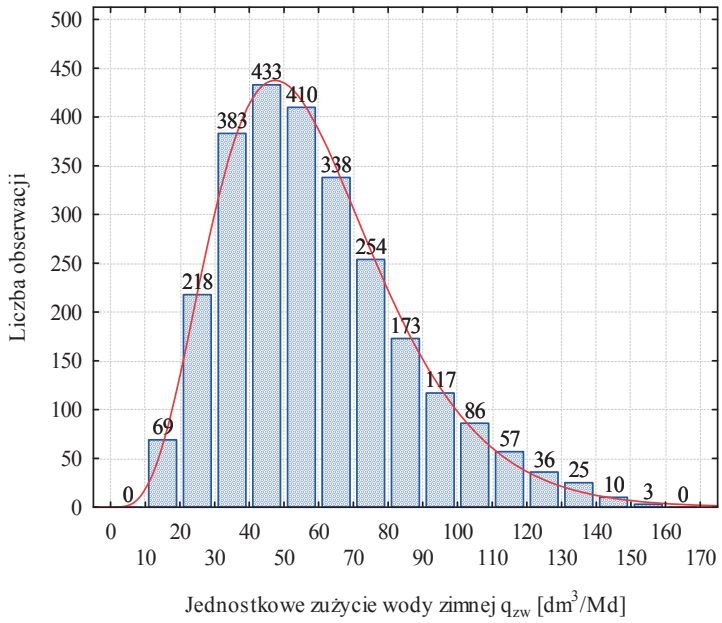
W przyjętym okresie badawczym wskaźniki jednostkowego zużycia wody w poszczególnych latach utrzymywały się na zbliżonym poziomie ±3%. Średnia wartość zużycia wody wyniosła: zimnej 58,91 dm^3/Md, ciepłej 39,11 dm^3/Md oraz ogólnej 98,02 dm^3/Md. Uzyskane wskaźniki poboru wody poddano analizie statystycznej, której wyniki zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Podstawowe elementy statystyczne opisujące wskaźniki zużycia wody dm^3/Md
Table 2. Basic statistical parameters concerned the water consumption dm^3/Md

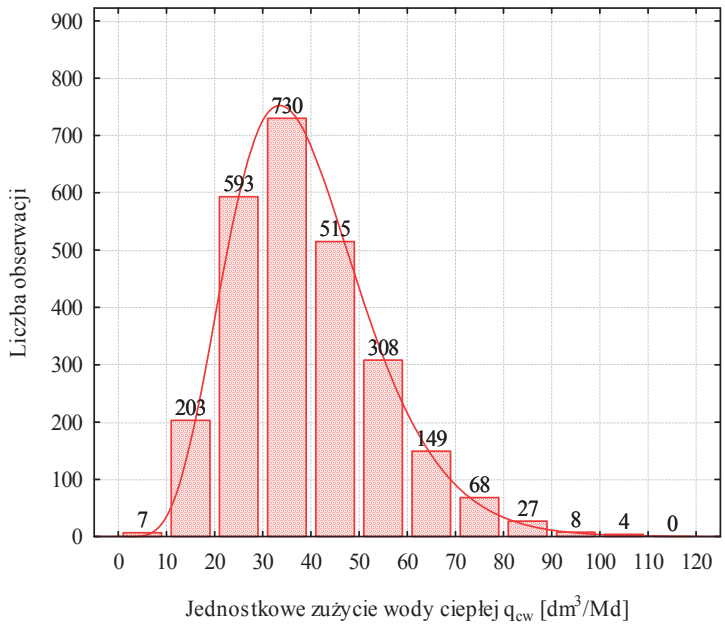
Zużycie wody		Średnia	Przedział ufności średniej		Mediana	Wariancja	Odchylenie Standardowe	Przedział ufności odchylenia standardowego		Współczynnik zmienności	Błąd standardowy średniej
			-95%	+95%				-95%	+95%		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
zimnej	q_{zw}	58,91	57,92	59,92	54,79	682,22	26,12	25,43	26,85	44,33	0,51
ciepłej	q_{cw}	39,11	38,53	39,69	36,99	226,98	15,07	14,67	15,49	38,52	0,29
ogólnej	q_{wo}	98,02	97,81	98,64	94,91	1369,69	37,01	36,03	38,04	37,17	0,72

Otrzymane wartości odchyleń standardowych w zestawieniu do wartości średnich poborów potwierdzają znaczącą nierównomierność dobowych poborów wody a zaniżone w stosunku do nich mediany wskazują na asymetrię rozkładu. Jednak relatywnie mała wartość błędu standardowego średniej wskazuje, że otrzymane wartości średniodobowego zużycia wody stanowią precyzyjną miarę jej zapotrzebowania w badanym okresie w odniesieniu do 15 budynków mieszkalnych wielorodzinnych wyposażonych w wodomierze. Przedstawiona wartość wskaźnika zapotrzebowania na wodę zimną świadczy o tym, że jej zużycie w znacznym stopniu przekracza konsumpcję ciepłej wody użytkowej (stanowi około 66% zużycia wody ogólnej).

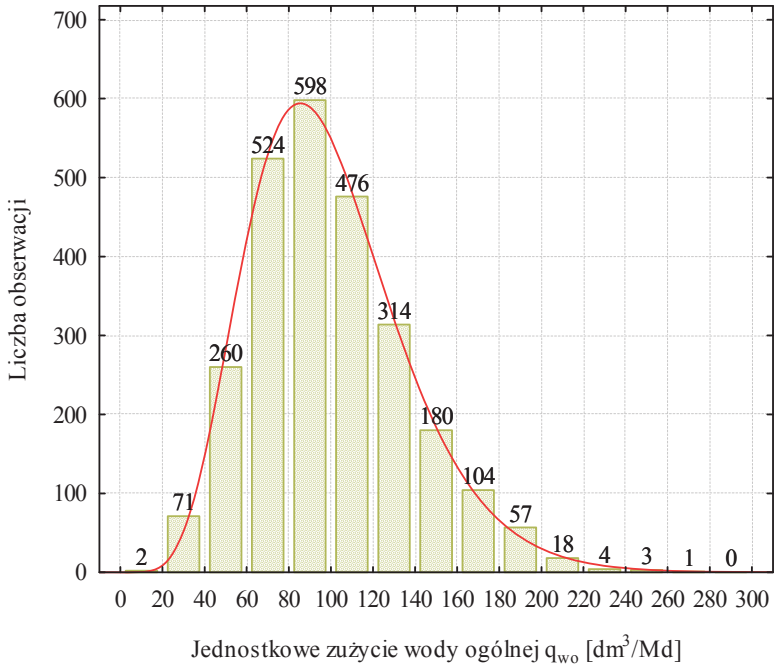
Rysunki 1–3 przedstawiają histogramy częstości obserwacji wskaźników jednostkowych zużycia wody zimnej, ciepłej i ogólnej oraz wykresy funkcji gęstości dobranego dla nich rozkładu gamma. Wartości wyestymowanych parametrów wraz z oceną istotności hipotezy o zgodności rozkładów teoretycznego i empirycznego zestawiono w tabeli 3. Najlepsze rezultaty oceny jakości dopasowania rozkładu przy pomocy testu χ^2 uzyskano dla poboru wody ogólnej p = 0,279.



Rys. 1. Histogram jednostkowego zużycia wody zimnej oraz wykres funkcji gęstości rozkładu gamma
Fig. 1. Histograms of the cold water specific consumption correlated by gamma distribution density



Rys. 2. Histogram jednostkowego zużycia ciepłej wody użytkowej oraz wykres funkcji gęstości rozkładu gamma
Fig. 2. Histograms of the hot water specific consumption correlated by gamma distribution density



Rys. 3. Histogram jednostkowego zużycia wody ogólnej oraz wykres funkcji gęstości rozkładu gamma
Fig. 3. Histograms of the global water specific consumption correlated by gamma distribution density

Tabela 3. Wyniki estymacji parametrów rozkładu gamma wskaźników dobowego zapotrzebowania na wodę
Table 3. Parameters of the gamma distribution function proper to the daily required water

Zmienna	*Wartości parametrów rozkładu*		X^2	*Poziom istotności testu* X^2	*Wariancja*
	α	λ			
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
q_{zw}	11.489	5.128	19.03	p = 0.122	682.22
q_{cw}	7.035	5.559	12.30	p = 0.090	226.98
q_{wo}	13.992	7.115	10.94	p = 0.279	1369.69

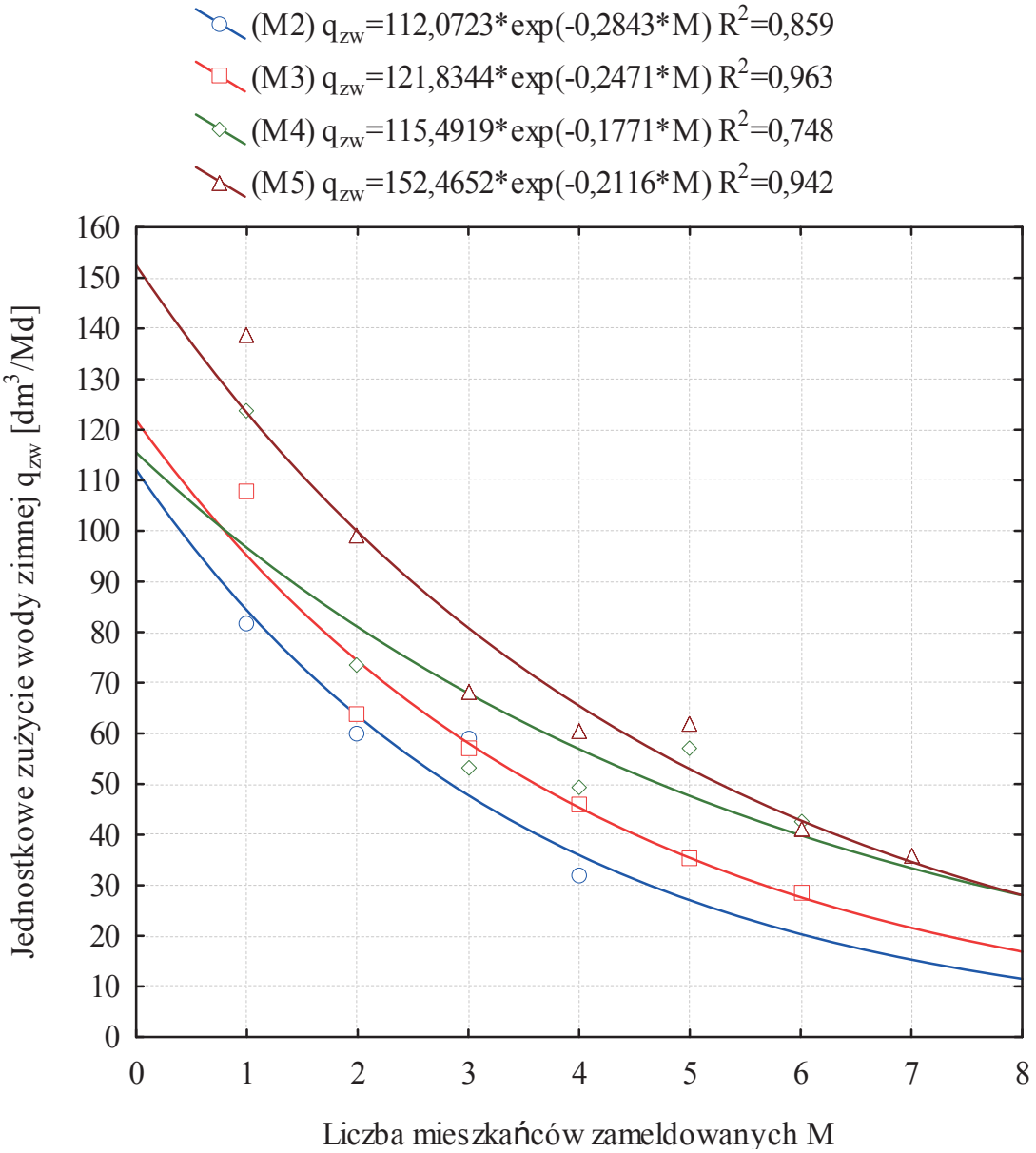
Wyniki badań wpływu stopnia zasiedlenia mieszkań na jednostkowe zużycie wody w poszczególnych typach mieszkań zostały zesta-

wione w tabeli 4 oraz przedstawione graficznie na rysunkach 4–6. Zależność między zużyciem wody a liczbą osób zamieszkujących lokal mieszkalny najlepiej opisują modele wykładnicze. Wysokie współczynniki determinacji świadczoną o dobrym dopasowaniu funkcji wykładniczej do zebranych danych empirycznych. Wyjaśniają od 75% do 96% liczby obserwacji. Na podstawie uzyskanych modeli wyznaczono wartości teoretyczne zmiennej objaśnianej i zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wpływ stopnia zasiedlenia mieszkania na jednostkowe zużycie wody
Table 4. Flat occupation level versus the water specific consumption in selected flats

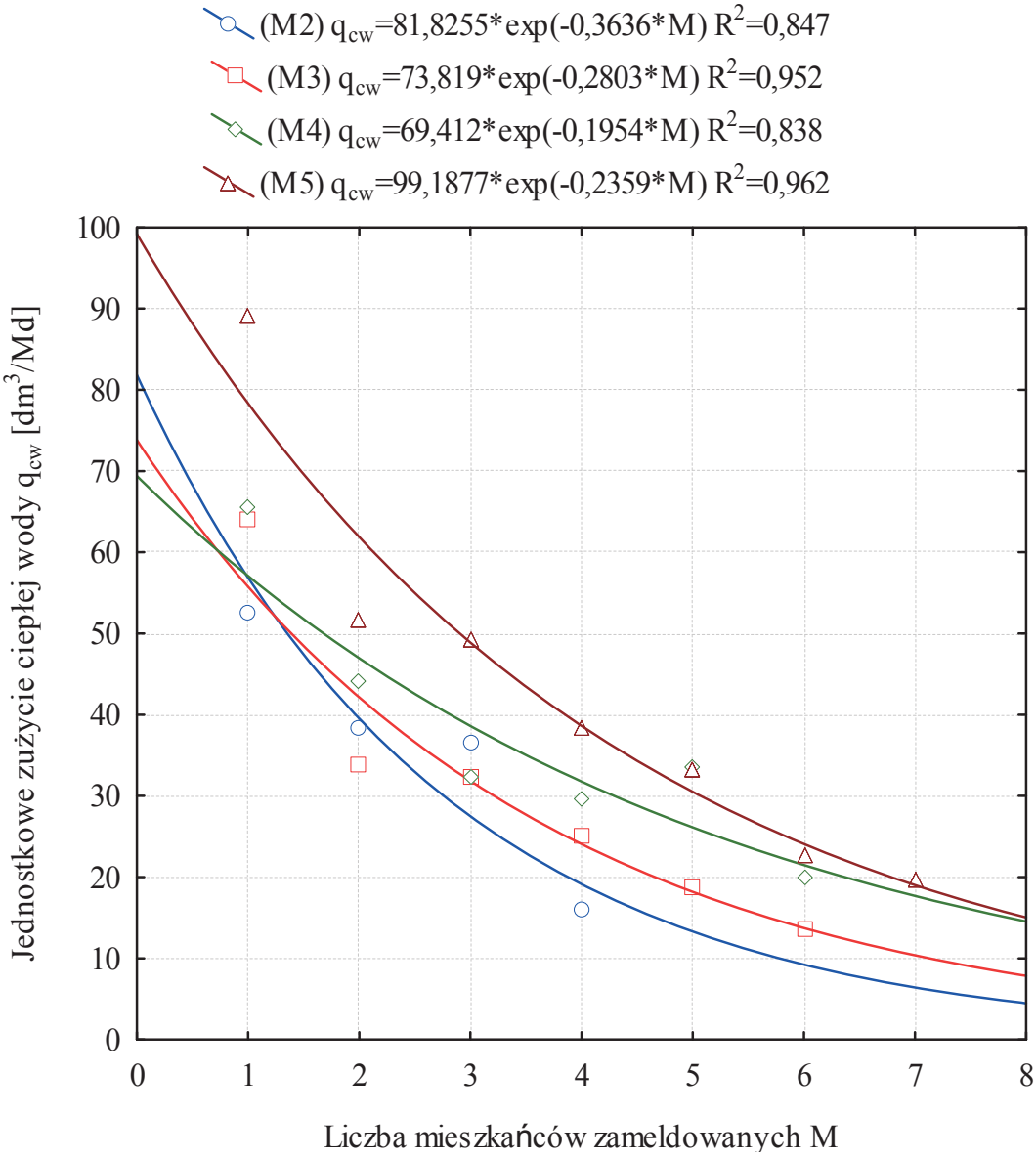
Typ mieszkania	*Liczba obserwacji*	*Liczba osób*	*Jednostkowe zużycie wody zimnej dm³/Md Dane empiryczne*			*Jednostkowe zużycie wody zimnej dm³/Md Wartości teoretyczne*		
			q_{zw}	q_{cw}	q_{wo}	q_{zw}	q_{cw}	q_{wo}
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*
M2	114	1	81,50	52,70	134,20	84,28	56,88	140,99
	120	2	60,00	38,50	98,50	63,43	39,54	103,07
	64	3	59,22	36,48	95,70	47,73	27,49	75,35
	34	4	31,73	15,97	47,69	35,92	19,11	55,08
	średnia		***64,34***	***40,68***	***105,02***	***57,84***	***35,76***	***93,62***
M3	205	1	108,00	64,20	172,10	95,16	55,77	150,87
	290	2	63,90	34,00	98,00	74,33	42,14	116,48
	327	3	57,20	32,30	89,50	58,05	31,84	89,93
	226	4	45,71	25,13	70,84	45,34	24,06	69,43
	74	5	35,39	18,64	54,03	35,42	18,18	53,60
	4	6	28,55	13,61	42,16	27,66	13,73	41,38
	średnia		***64,33***	***36,14***	***100,48***	***55,99***	***30,95***	***86,95***
M4	63	1	123,80	65,60	189,40	96,75	57,09	153,71
	171	2	73,30	44,10	117,30	81,04	46,96	127,97
	306	3	53,40	32,20	85,60	67,89	38,62	106,53
	338	4	49,20	29,50	78,60	56,87	31,77	88,69
	1072	5	56,95	33,51	90,47	47,64	26,13	73,84
	43	6	42,38	20,04	62,42	39,91	21,49	61,47
	średnia		***58,29***	***34,26***	***92,53***	***65,02***	***37,01***	***102,03***
M5	20	1	138,80	89,21	228,01	123,39	78,34	202,04
	23	2	98,87	51,73	150,60	99,86	61,88	162,01
	89	3	68,12	49,20	117,32	80,81	48,88	129,92
	123	4	60,31	38,34	98,65	65,40	38,61	104,18
	85	5	61,88	33,31	95,20	52,93	30,49	83,54
	32	6	41,13	22,61	63,74	42,83	24,09	66,99
	4	7	35,70	19,52	55,23	34,67	19,02	53,71
	średnia		***67,15***	***41,76***	***108,91***	***71,41***	***43,04***	***114,63***

Analiza rysunków 4–6 pozwala wysunąć wniosek, iż wielkość jednostkowej konsumpcji wody maleje wraz ze wzrostem liczebności gospodarstwa domowego. Najwyższy wskaźnik zużycia wody ogólnej zanotowano w lokalach typu M5 zasiedlonych przez jedną osobę 202,04 dm^3/Md, najniższy w mieszkaniach typu M3 zamieszkałych przez cztery osoby 41,38 dm^3/Md.

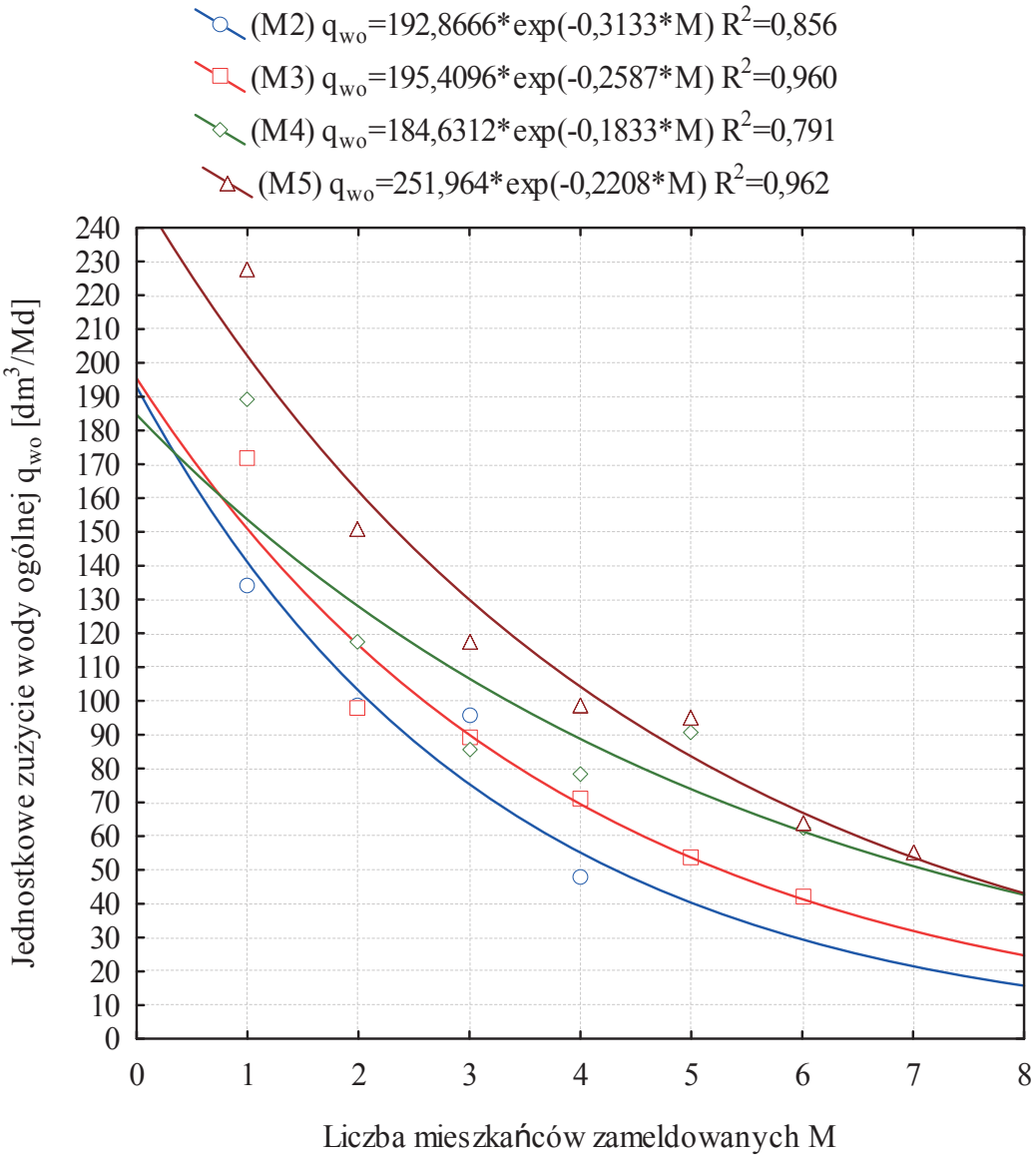


Rys. 4. Kształtowanie się zużycia wody zimnej w lokalach mieszkalnych o zmiennym stopniu zasiedlenia
Fig. 4. Cold water consumption in flats of variable occupation

Biorąc pod uwagę normatywną liczbę osób w danym lokalu mieszkalnym należałoby przyjąć na etapie projektowania do obliczeń zapotrzebowania na wodę następujące wartości: M2 – 103,07 dm^3/Md, M3 – 89,93 dm^3/Md, M4 – 88,69 dm^3/Md, M5 – 83,54 dm^3/Md. Przy dużej rozbieżności w stopniu zasiedlenia mieszkań bezpieczniej jest przyjąć wartość średnią poboru wody. Dotyczy to w szczególności lokali typu M4 i M5.



Rys. 5. Kształtowanie się zużycia wody ciepłej w lokalach mieszkalnych o zmiennym stopniu zasiedlenia
Fig. 5. Hot water consumption in flats of variable occupation

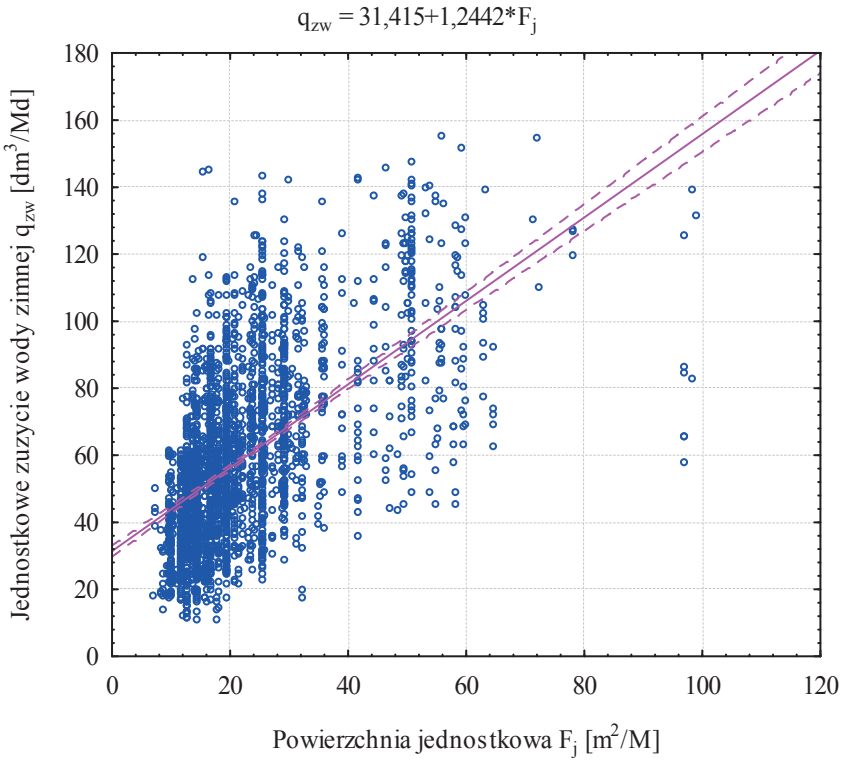


Rys. 6. Kształtowanie się zużycia wody ogólnej w lokalach mieszkalnych o zmiennym stopniu zasiedlenia
Fig. 6. Global water consumption in flats of variable occupation

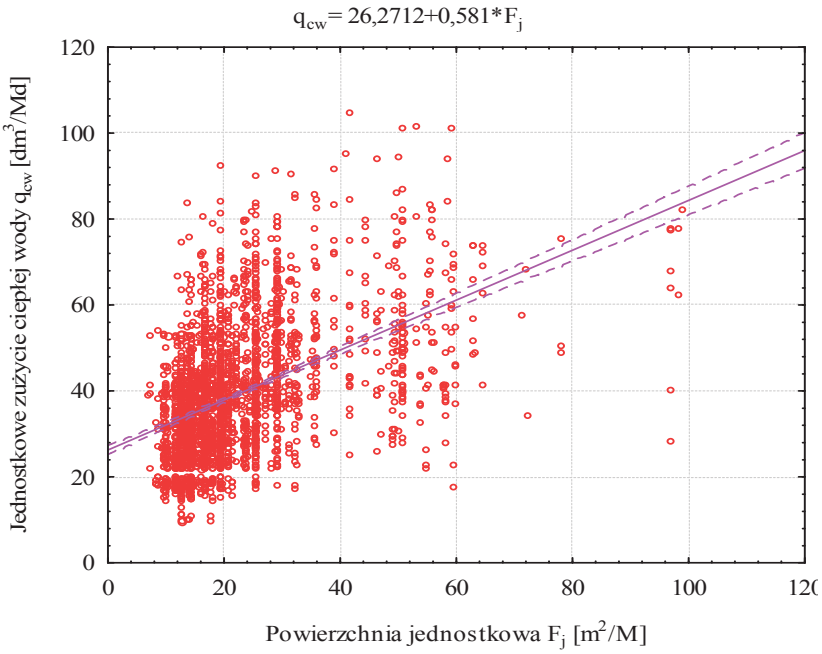
Otrzymane wskaźniki zużycia wody są znacznie niższe od przeciętnej normy zużycia wody zawartej w RMI [7], która nakazuje przyjmować dla piątej klasy wyposażenia mieszkań budynków podłączonych do kanalizacji sanitarnej 160,0 dm^3/Md.

W celu oszacowania zależności między powierzchnią jednostkową mieszkania przypadającą na jednego mieszkańca a wskaźnikami zużycia wody wykonano wykresy rozrzutu (rys. 7–9) oraz przedstawiono

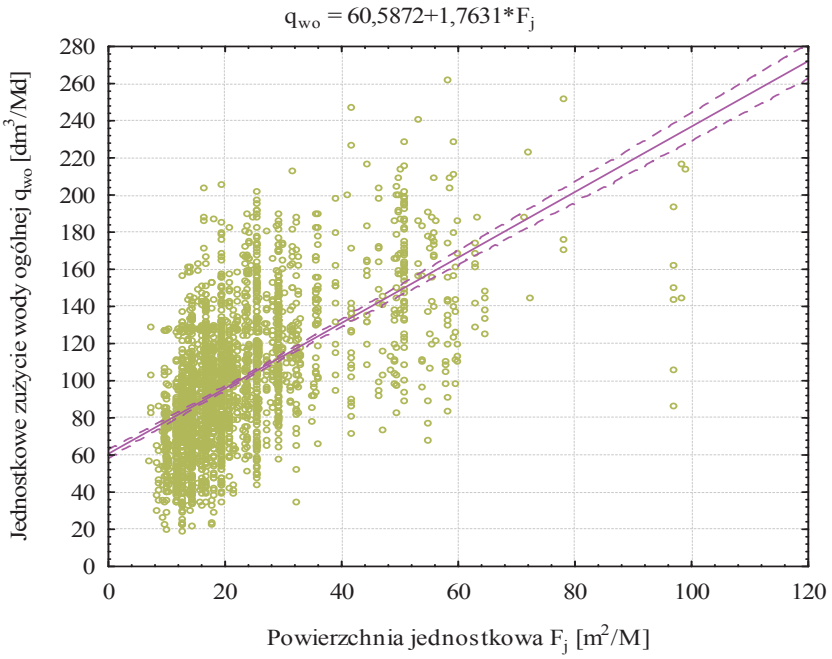
związek statystyczny liniowy między badanymi zmiennymi. Dodatnie wartości korelacji wskazują, że wraz ze wzrostem powierzchni jednostkowej mieszkania przypadającej na jednego mieszkańca, następuje wzrost poboru wody z instalacji budynku. Tendencja wzrostowa obserwowana jest zarówno dla ogólnego wskaźnika konsumpcji jak również dla konsumpcji zimnej i ciepłej wody użytkowej. Wzrost poboru wody wiążący się z jednostkową powierzchnią przypadającą na mieszkańca wynika z faktu, że ilość wody niezbędnej do utrzymania czystości mieszkania jest wielkością zależną od wielkości lokalu mieszkalnego, a nie ilości osób go użytkujących.



Rys. 7. Rozrzut jednostkowego zużycia wody zimnej względem powierzchni jednostkowej
Fig. 7. Cold water consumption differentiation versus flats specific habitable area



Rys. 8. Rozrzut jednostkowego zużycia wody ciepłej względem powierzchni jednostkowej
Fig. 8. Hot water consumption differentiation versus flats specific habitable area



Rys. 9. Rozrzut jednostkowego zużycia wody ogólnej
Fig. 9. Global water consumption differentiation

4. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. W przyjętym okresie badawczym, 6 lat, stwierdzono stabilizację jednostkowego wskaźnika zużycia wody. W analizowanym obszarze miasta Torunia wartość jego wyniosła 98,02 dm^3/Md.
2. Rozkład gamma właściwie obrazuje zmienności poboru ciepłej wody użytkowej, zimnej i ogólnej w analizowanych budynkach mieszkalnych.
3. Modele wykładnicze odzwierciedlają zależność między stopniem zasiedlenia mieszkania a wartością wskaźnika jednostkowego zużycia wody. Wielkość konsumpcji wody maleje wraz ze wzrostem liczebności gospodarstwa domowego.
4. Wraz ze wzrostem powierzchni jednostkowej mieszkania przypadającej na jednego mieszkańca następuje wzrost zużycia wody. Zależność tą potwierdzają wysokie wartości współczynników determinacji.
5. Przeprowadzone badania wyjaśniają jedną z przyczyn, dla której spadkowi populacji mieszkańców nie towarzyszy odpowiedni spadek konsumpcji wody.
6. Przeprowadzone badania potwierdzają celowość poszukiwania modeli opisujących proces poboru wody w gospodarstwach domowych, które mogą być istotną pomocą dla projektantów w prognozowaniu wartości zapotrzebowania na wodę.

Literatura

1. **Koral W.:** *Wpływ metod regulacji ciśnienia w sieciach wodociągowych na straty wody*. Rozprawa doktorska, Gliwice, 2005.
2. **Orłowska-Szostak M.:** *Wyznaczanie przepływów obliczeniowych dla instalacji wodociągowych w budynkach mieszkalnych wielorodzinnych.* Rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, 2010.
3. **Orłowska-Szostak M.:** *Wyznaczanie przepływów obliczeniowych przy doborze wodomierzy głównych i projektowaniu średnic instalacji wodociągowych w budynkach mieszkalnych wielorodzinnych.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna, Nr 6, 27–33 (2006).
4. **Pasela R.:** *Kształtowanie się opłat za wodę i odprowadzanie ścieków w gospodarstwach domowych*, Instal, Nr 12, 57–60 (2006).
5. **Pasela R., Klugiewicz J.:** *Struktura zużycia wody w największych miastach woj. kujawsko-pomorskiego*, Instal, Nr 1, 49–52 (2006).

6. **Podwójci P. i in.:** *Jednostkowe zużycie wody oraz straty pozorne w budownictwie wielorodzinnym na przykładzie Mazowieckiej Spółdzielni Mieszkaniowej w Płocku.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 11, 1143–1153 (2009).
7. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 14 stycznia 2002r. w sprawie określania przeciętnych norm zużycia wody (Dz. U. Nr 8, poz. 70)
8. **Tuz P.K.:** *Analiza metod określania natężenia przepływów maksymalnych w budynkach wielorodzinnych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 7, 279–293 (2005).
9. **Tuz P.K., Królikowski A.:** *Wskazania wodomierzy domowych i mieszkaniowych – przyczyny rozbieżności i metody ich bilansowania.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna, Nr 2, 9–17 (2005).
10. **Usidus D., Żuchowicki A.W.:** *Rozbiory wody w nadmorskiej gminie Mielno.* I Konferencja Naukowo-Techniczna Instalacje wodociągowe i kanalizacyjne – projektowanie, wykonawstwo, eksploatacja, Instytut Zaopatrzenia w Wodę i Budownictwa Wodnego Politechniki Warszawskiej, Warszawa-Dębe, 2004.
11. **Żuchowicki A.W., Gawin R.:** *Pobory wody przez mieszkańców budynku wielorodzinnego.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 12, 479–488 (2010).
12. **Żuchowicki A.W., Kuczyński W.:** *Analiza porównawcza zmian w rozbiorach wody z uwzględnieniem sposobu jej dostarczania do odbiorców.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 11, 781–786 (2009).
13. **Żuchowicki A.W. Majczyna R.:** *Analiza zużycia wody w budynkach wielorodzinnych zlokalizowanych na terenie Koszalińskiej Spółdzielni Mieszkaniowej „Nasz Dom”.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 11, 663–674 (2009).

Analysis of Selected Factors Characterizing Water Consumption in Multi-family Buildings

Abstract

In the paper the water consumption level is correlated with some flats conditions. The study based on the 6 years data of more 500 comfortable flats located in multi-familiar buildings in Torun. The water consumption is hardly predicted, because belongs on many parameter, e.g. time, actual population and his periodical fluctuations, technical equipment, weather conditions meteorolog-

ical. The individual habits, the organization of the day and the work mode are some important fast variable parameters too.

The individual average factors for cold, hot and integral water consumption were estimated. The highest observed value was 228 dm^3/Md (1 person in M-5 flat) and the minimal one 42 dm^3/Md (6 person in M-3 flat). The average water consumption level recommended for projects are: 103 dm^3/Md for M-5 flat, 90 dm^3/Md for M-4, 89 dm^3/Md for M-2 and at last 83,5 dm^3/Md for M-2. The propositions are obviously less than the officially recommended (160 dm^3/Md).

The described time 6 years the water consumption in investigated urban area of Torun goes to stabilization on level 98 dm^3/Md. The value was calculated on more 3500 observations. The gamma distribution can be applied for studies of the water consumption (cold, hot or global). The exponential model appears to be good for correlations of the flats occupations and water consumption level. The parameter values decreases to the flat occupation enhancement.

The relations of water usage and a flat occupational level, it's inside area and standard were estimated too. The increasing of the average individual flat area effects the water consumption too. The feature is confirmed by high values of correlation factors. Perhaps the flat existence needs some water volume, independently on flat occupation level. Presented investigations explain because the decreasing of flat occupation not effects by proper downing of the water consumption.

The modeling of water consumption processes investigations appears to be suitable in urban projects, separately for the water requirement predictions.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1673–1688

Wpływ zbiornika lateralnego Pakosław na położenie zwierciadła wód gruntowych terenów przyległych

Czesław Przybyła
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań

Piotr Kozdrój
Wielkopolski Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych, Poznań
Rejonowy Oddział, Leszno

1. Wstęp

Zbudowany w 2007 roku zbiornik retencyjny Pakosław jest zbiornikiem lateralnym, zlokalizowanym poza ciekiem, jednak w bezpośrednim jego sąsiedztwie. Zasilanie wodą zbiornika następuje z koryta rzeki Orli poprzez ujęcie zlokalizowane przed jazem. Natomiast zrzut wody do koryta następuje poprzez budowlę spustowa poniżej jazu (rys. 1). W ten sposób przepływy w większości prowadzone są naturalnym korytem rzeki, a zbiornik nie stanowi sztucznego elementu w rzece, zmieniającego warunki środowiskowe [3]. Obserwowane zwiększenie amplitudy ekstremalnych zjawisk przyrodniczych w połączeniu z niewłaściwym gospodarowaniem zasobami wodnymi, nieuwzględnieniem naturalnych zmienności zasobów wodnych w przestrzeni i w czasie powoduje wzrost zagrożeń powodowanych czynnikiem wodnym [7, 8]. Najbardziej widocznym i odczuwalnym zagrożeniem są powodzie. Ocenia się, że w dorzeczu Odry większe powodzie pojawiają się co 7–10 lat, a katastrofalne zanotowano między innymi w latach 1953, 1965, 1977 oraz najgroźniejszą w lipcu 1997 roku [10, 13]. W środowisku przyrodniczym woda to niezastąpiony, odnawialny, a przy tym szczególnie wrażliwy zasób, który powinien być nie tylko aktywnie i efektywnie wykorzysty-

wany, lecz także chroniony i odpowiednio kształtowany [9]. Możliwości retencjonowania wód w zlewni rzeki Orli są niewystarczające ze względu na mało zróżnicowaną rzeźbę terenu, niedostateczną powierzchnię lasów, niewielką ilość jezior [1] i zbiorników wodnych, co uniemożliwia sterowanie odpływem w rzekach i kanałach. W konsekwencji poważnie ograniczone są przeciwdziałania prawie corocznym wiosennym, a często także letnim powodziom, powodującym wylewy wód na dużych obszarach użytków rolnych [10, 13, 19].

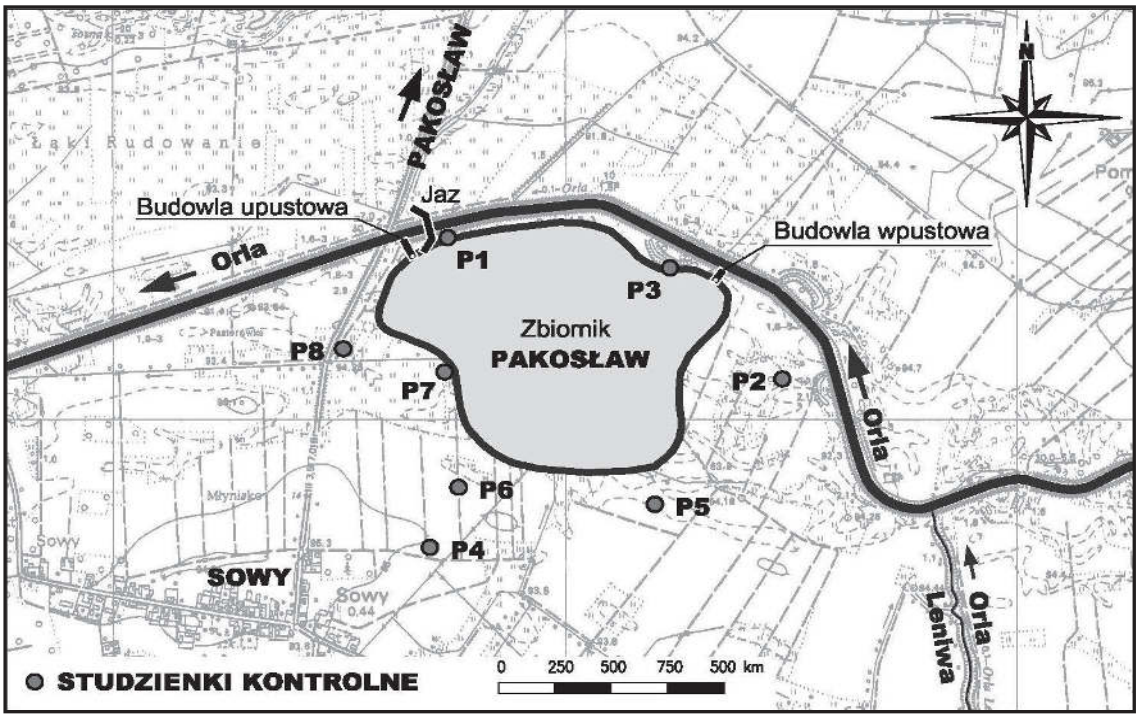
2. Materiał i metody badań

W pracy przedstawiono wpływ piętrzenia wód zbiornika wodnego Pakosław w zlewni rzeki Orli na poziom wód gruntowych w jego obrębie. W ramach eksploatacji zbiornika prowadzony jest od czerwca 2010r. stały monitoring poziomów wód powierzchniowych. Analizie poddany został okres od czerwca 2010 r. do października 2012 r. Odczytów ww. poziomów dokonuje się na wlocie do budowli upustowej zbiornika oraz w bezpośrednim jego sąsiedztwie na jazie zlokalizowanym w km 31+900 rzeki Orli. Rejestracja odczytów odbywa się w cyklu dobowym. Natomiast monitoring stanów wód gruntowych w sieci studzienek kontrolnych odbywa się w cyklu tygodniowym. W skład sieci wchodzi 8 studzienek zlokalizowanych w bezpośrednim sąsiedztwie zbiornika lateralnego Pakosław (rys. 1).

W pracy wykorzystano również materiały Zakładu Doświadczalnego Instytutu Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich w Starym Sielcu, które obejmują rejestrację opadów oraz temperatur. Stacja badawcza zlokalizowana jest od obszaru badań w odległości 10 km w kierunku północno-wschodnim.

W ramach prowadzonego monitoringu zbiornika wodnego Pakosław dodatkowo raz na kwartał pobierane są próby wód gruntowych i powierzchniowych na potrzeby oceny ich parametrów fizyko-chemicznych [15, 16, 18].

W niniejszym opracowaniu korzystano także z pracy Kondrackiego [2], projektu wykonawczego zbiornika wodnego Pakosław [6], instrukcji eksploatacji zbiornika [5], innych prac badawczych [14, 17] oraz materiałów źródłowych [4, 11, 18].



Rys. 1. Mapa zbiornika Pakosław z lokalizacją studzienek kontrolnych
Fig. 1. Map of Pakoslaw reservoir and the localizationlization of control wells

3. Charakterystyka obszaru badań

Zbiornik Pakosław położony jest na wysokości 32 kilometra rzeki Orli na lewostronnym jej brzegu (rys. 1 i 2). Rzeka ta o długości 88 km jest prawobrzeżnym dopływem Baryczy o powierzchni zlewni 1545 km^2 [18]. Jest rzeką IV rzędu ze źródłem na wschód od Koźmina Wlkp. Uchodzi natomiast do rzeki Baryczy w miejscowości Wąsosz. Posiada kilka dużych dopływów takich jak Masłówka, Dąbrocznia, Radęca, Stara Orla, czy Borownica [20].

Według podziału Polski na regiony fizycznogeograficzne [2] rejon prac badawczych położony jest na Nizinie Środkowopolskiej (318), na skraju południowo-zachodniej części Wysoczyzny Kaliskiej (318.12), która z kolei stanowi część Niziny Południowowielkopolskiej. Natomiast na południowej stronie znajduje się Kotlina Żmigrodzka (318.33) wchodząca w skład Obniżenia Milicko-Głogowskiego. Pod względem administracyjnym obszar badań położony jest na pograniczu obrębów Pakosław oraz Sowy w gminie Pakosław w powiecie rawickim, województwie wielkopolskim (rys. 2).

Rys. 2. Lokalizacja zbiornika retencyjnego Pakosław
Fig. 2. Localizationtion of Pakoslaw reservoir

Powierzchnia zlewni rzeki Orli w przekroju zbiornika wynosi 792,40 km^2. Powierzchnia zalewu dla normalnego poziomu piętrzenia w wysokości 1,3 m wynosi 26,6 ha. Natomiast dla maksymalnego poziomu piętrzenia w wysokości 3,40 m powierzchnia ta wzrasta do 29,8 ha. Całkowita pojemność zbiornika wynosi 1,01 mln m^3 z pojemnością powodziową stałą 0,68 mln m^3. Budowlę upustową stanowią dwa rurociągi o średnicy ø1000 mm z żelbetową komorą zasuw o konstrukcji monolitycznej. Budowla wpustowa wyposażona została w jeden rurociąg ø1000 mm również z żelbetową komorą zasuw. W celu ograniczenia infiltracji wody ze zbiornika do rzeki Orli (dno rzeki jest średnio o 0,5 m niżej w stosunku do dna zbiornika) skarpę akwenu wzdłuż rzeki uszczelniono moletowaną folią PCV o grubości 1,5 mm na długości 866 m [6].

Główną funkcją zbiornika Pakosław jest retencjonowanie nadmiaru wód rzeki Orli i uwalnianie ich w okresach niedoborów [6]. Niezależnie od tych celów obiekt ten należy do zakresu przedsięwzięć melioracji podstawowych i z punktu widzenia zadań gospodarki wodnej, retencjonuje on nie tylko wodę dla potrzeb rolnictwa, ale także przyczynia się do poprawienia warunków wodnych w glebie w obrębie zbiornika. Stwarza też warunki rozwoju flory i fauny związanej z ekosystemem jeziornym [5, 8, 9].

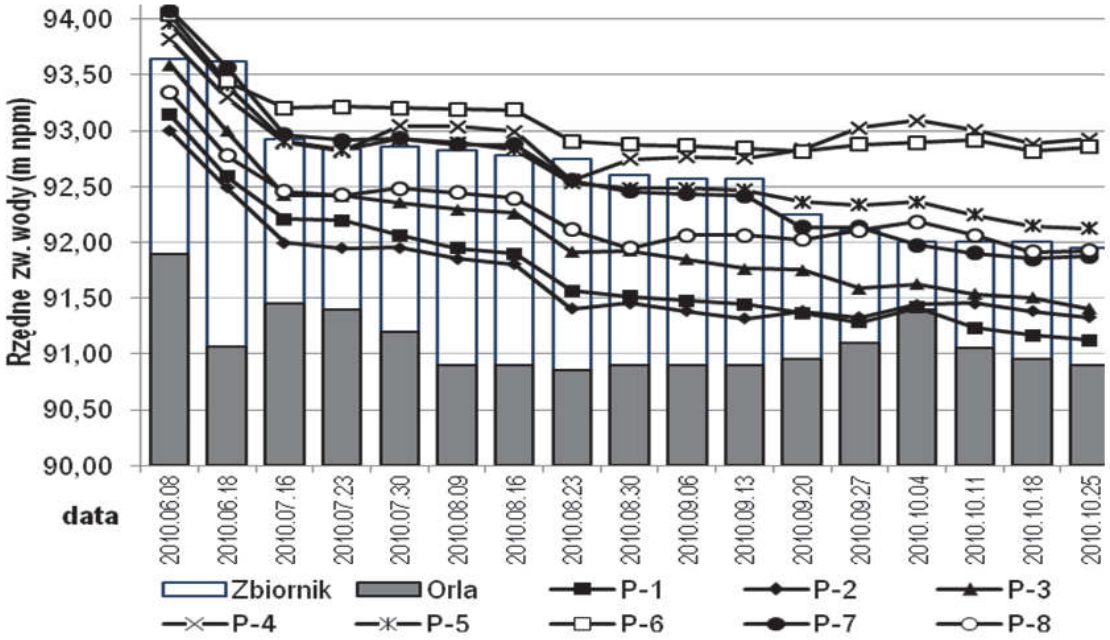
W obrębie przedmiotowego zbiornika w wiosną 2010 roku na podstawie zatwierdzonego decyzją Starosty Rawickiego opracowania [11] wykonano sieć, na którą składa się zespół 8 studzienek kontrolnych o głębokościach od 5,5 do 7,0 m p.p.t. Otwory zostały nawiercone ręcznie w rurach wiertniczych ø168 mm, w których wykonano i zabudowano kolumny filtrowe z rur PCV DN 50 mm z częścią roboczą filtra o długości 1,0 m [4].

4. Wyniki i dyskusja

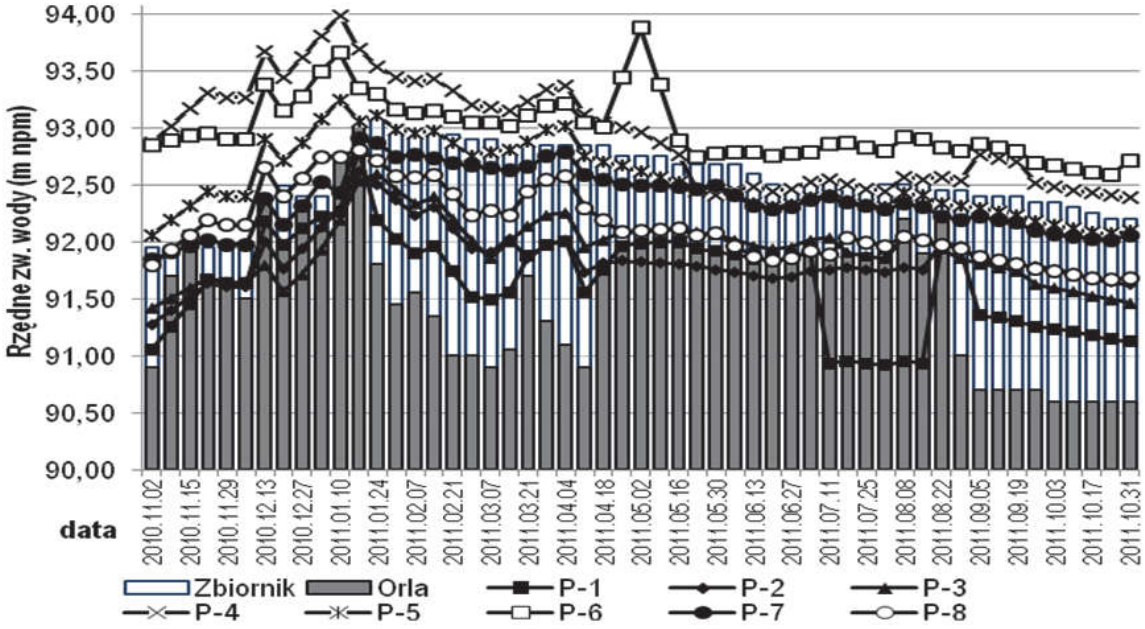
Prowadzone w okresie od letniego półrocza hydrologicznego 2010 do końca roku hydrologicznego 2012 obserwacje stanów wód gruntowych wykazały zróżnicowaną zmienność reakcji zarówno na zmagazynowane wody w zbiorniku Pakosław jak i wody spiętrzone w rzece Orli, na jazie (retencja korytowa). Bezpośredni wpływ na poziom zwierciadła wody gruntowej w poszczególnych studzienkach kontrolnych ma poziom zwierciadła wody w zbiorniku.

Rysunki nr 3–5 przedstawiają kolejno lata hydrologiczne 2010–2012 z przebiegiem zmian zwierciadła wód gruntowych na tle poziomu piętrzenia wody w zbiorniku Pakosław oraz w rzece Orli. Wysokie stany wód gruntowych i powierzchniowych na początku badanego okresu (rys. 3) są podyktowane ponadnormatywnymi opadami atmosferycznymi, które wystąpiły w maju 2010 r. Na tak wysokie stany wód gruntowych miały też wpływ roztopy wiosenne po bardzo śnieżnej zimie, które likwidowały niedobory wody w glebie z okresu wcześniejszego.

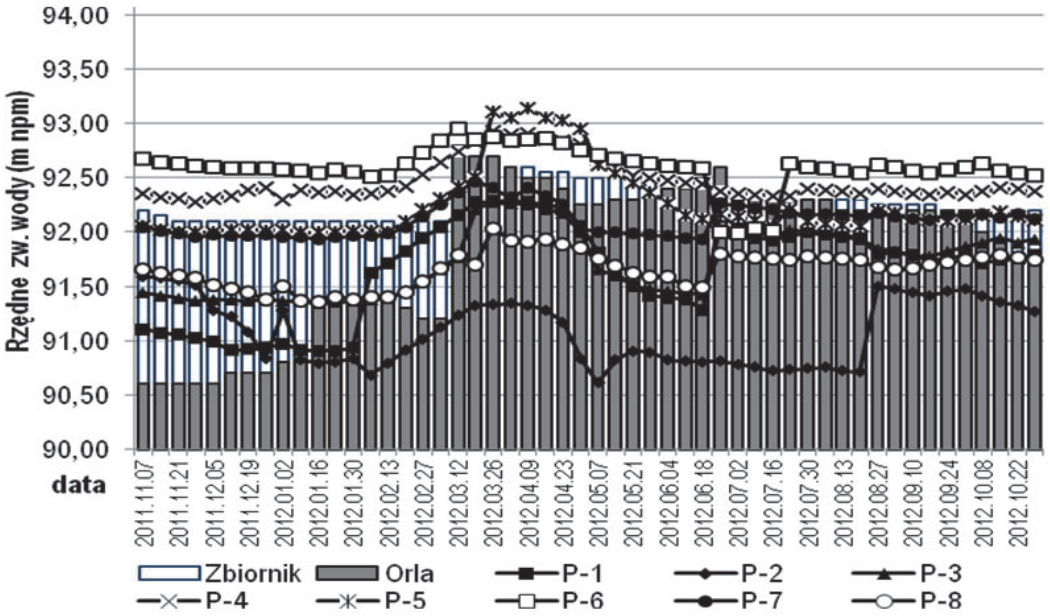
Należy także stwierdzić, iż w następnych analizowanych okresach hydrologicznych, zarówno w roku 2011 jak i 2012 zbiornik Pakosław spełnił swoją funkcję przeciwpowodziową i skutecznie złagodził szczyt fali powodziowej w rzece Orli (rys. 4 i 5). Zretencjonowana w nim woda została wykorzystana w późniejszych okresach do nawodnień użytków rolnych. W latach 2002–2012 przeprowadzono modernizację rzeki Orli wraz z obwałowaniami na długości 26 km, tj. na całej jej długości w powiecie rawickim. Wybudowano i zmodernizowano przy tym 9 jazów, dzięki czemu wodę ze zbiornika bez przeszkód można kierować na przystosowane do tego obiekty celem prowadzenia racjonalnej gospodarki wodnej [7, 10, 12, 19].



Rys. 3. Przebieg zmian zwierciadła wód gruntowych na tle poziomu piętrzenia wody w zbiorniku Pakosław i w rzece Orli w roku 2010
Fig. 3. Groundwater dynamics in relation to Pakoslaw reservoir and Orla river water levels in the year 2010



Rys. 4. Przebieg zmian zwierciadła wód gruntowych na tle poziomu piętrzenia wody w zbiorniku Pakosław i rzece Orli w roku hydrologicznym 2011
Fig. 4. Groundwater dynamics in relation to Pakoslaw reservoir and Orla river water levels in the year 2011

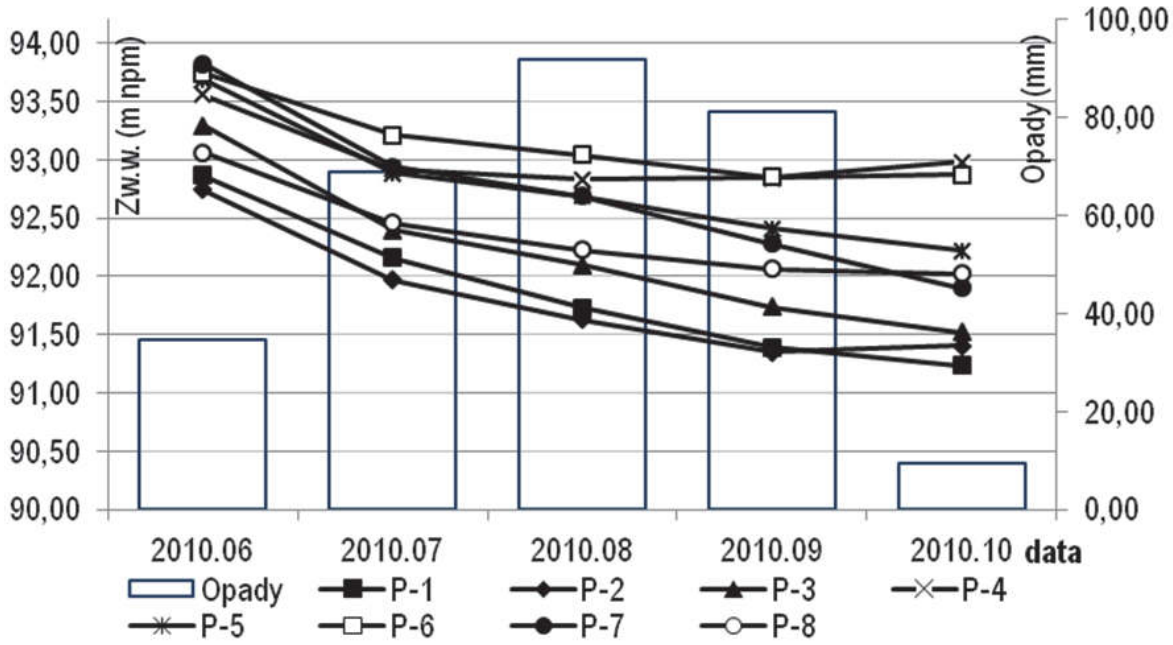


Rys. 5. Przebieg zmian zwierciadła wód gruntowych na tle poziomu piętrzenia wody w zbiorniku Pakosław i rzece Orli w 2012 roku
Fig. 5. Groundwater dynamics in relation to Pakoslaw reservoir and Orla river water levels in the year 2012

Najwyższe rzędne zwierciadła wód obserwowano 8 czerwca 2010 r. w studzience P-7, który wynosił 94,08 m npm, przy poziomie wody w zbiorniku na rzędnej lustra wody 93,64 m npm (rys. 3). Natomiast najniższy poziom zanotowano 7 maja 2012 r. w studzience P-2, tj. 90,62 m npm, przy poziomie wody w zbiorniku na rzędnej 92,50 m npm (rys. 5). Na niski stan wody w analizowanej studzience oraz w zbiorniku miały wpływ warunki atmosferyczne w pierwszej połowie 2012 r., tj. bardzo małe opady deszczu (rys. 8). Największy wpływ piętrzenia wody w zbiorniku zaobserwowano w studzienkach P-3 i P7, które bezpośrednio do niego przylegają. Z pośród całej badanej grupy w studzienkach tych poziom wód był najbardziej związany z poziomem wody w zbiorniku (rys. 9 i 10). Potwierdzeniem tych wniosków jest obliczona korelacja związku stanów wód gruntowych z lustrem wody w zbiorniku, a jej wartości przy poziomie istotności 0,05 wyniosły odpowiednio: 0,7137 i 0,8266. Odmiennie jest w przypadku pozostałych studzienek. Studzienka P-1 pomimo bezpośredniego sąsiedztwa ze zbiornikiem nie reaguje na poziom zwierciadła wody w zbiorniku. Jest to spowodowane wykonanym uszczelnieniem skarpy zbiornika od strony studzienki, które sku-

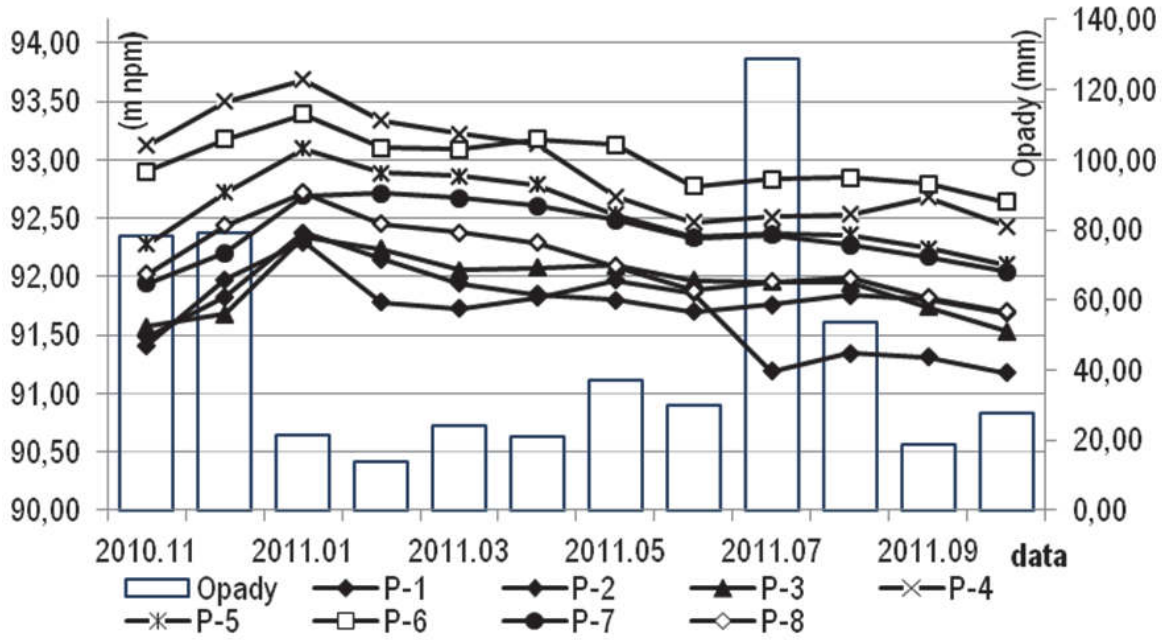
tecznie uniemożliwia infiltrację wód do rzeki Orli. Brak zależności w oddziaływaniu zbiornika wykazywały także studzienki P-4, P-5 i P-6 (rys. 3, 4 i 5), które zlokalizowane są kolejno w odległości 250 m, 90 m i 115 m od linii brzegowej zbiornika. Pozostałe analizowane studzienki wykazują w różnym stopniu reakcję na poziom wód w zbiorniku (rys. 9 i 10).

We wszystkich studzienkach kontrolnych poziom wód zmieniał się w sposób cykliczny. Obserwuje się spadek zwierciadła wód gruntowych związany z okresem wegetacyjnym, w którym pobór wody przez rośliny znacznie wzrasta. Cykliczność ta jest związana głównie z relacją pomiędzy opadem a ewapotranspiracją, która w okresie letnim przy niedoborze opadów w stosunku do parowania terenowego prowadzi do przesychania gleb i obniżenia zwierciadła wód gruntowych, natomiast w okresach pozawegetacyjnych, kiedy opad przewyższa ewapotranspirację do odbudowy retencji glebowej oraz zwierciadła wód gruntowych (rys. 6–8).

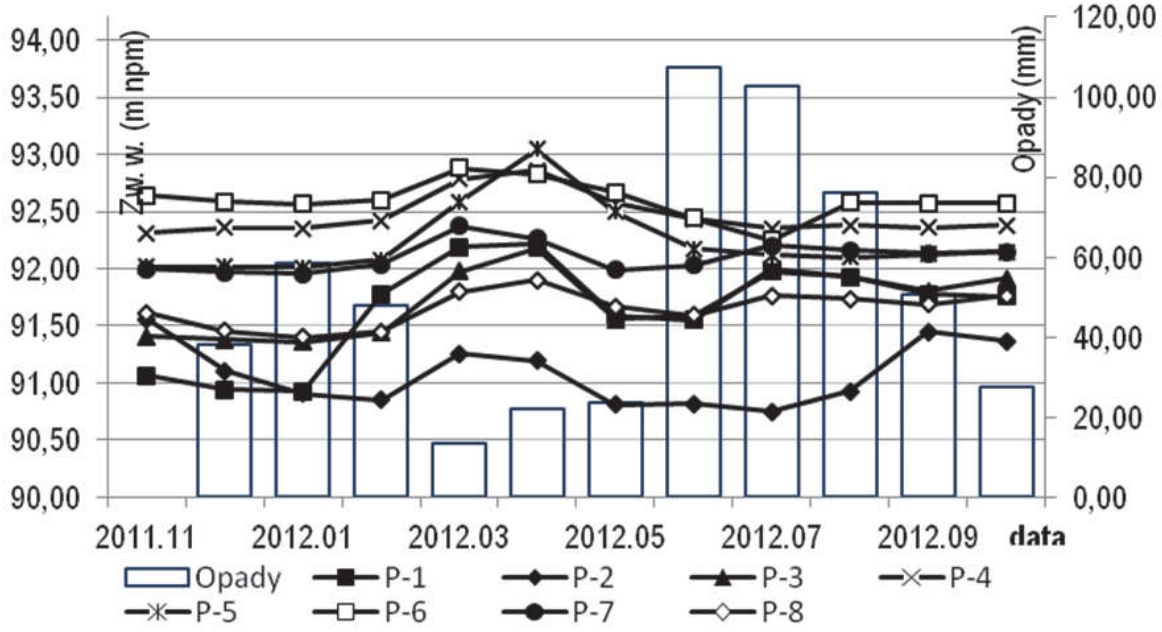


Rys. 6.Średnie miesięczne stany wód gruntowych na tle opadów atmosferycznych w 2010 roku

Fig. 6. Average monthly groundwater levels in relation to monthly precipitation in the year 2010



Rys. 7.Średnie miesięczne stany wód gruntowych na tle miesięcznych sum opadów atmosferycznych w 2011 roku
Fig. 7. Average monthly groundwater levels in relation to monthly precipitation in the year 2011



Rys. 8.Średnie miesięczne stany wód gruntowych na tle miesięcznych sum opadów atmosferycznych w 2012 roku
Fig. 8. Average monthly groundwater levels in relation to monthly precipitation in the year 2012

Średnie głębokości zalegania zwierciadła wód gruntowych w studzienkach kontrolnych w latach 2010–2012 wahało się w granicach 2,08 do 5,54 m. Minimalne zmiany stanów wód gruntowych odnotowano w studzience P-4 i wyniosło tylko 0,83 m, a maksymalne zanotowano w studzience P-6 aż 5,99 m. Jednak amplitudy w okresie prowadzenia badan wahań były mało zróżnicowane i wahały się od 1,71 do 2,12 m (tab. 1).

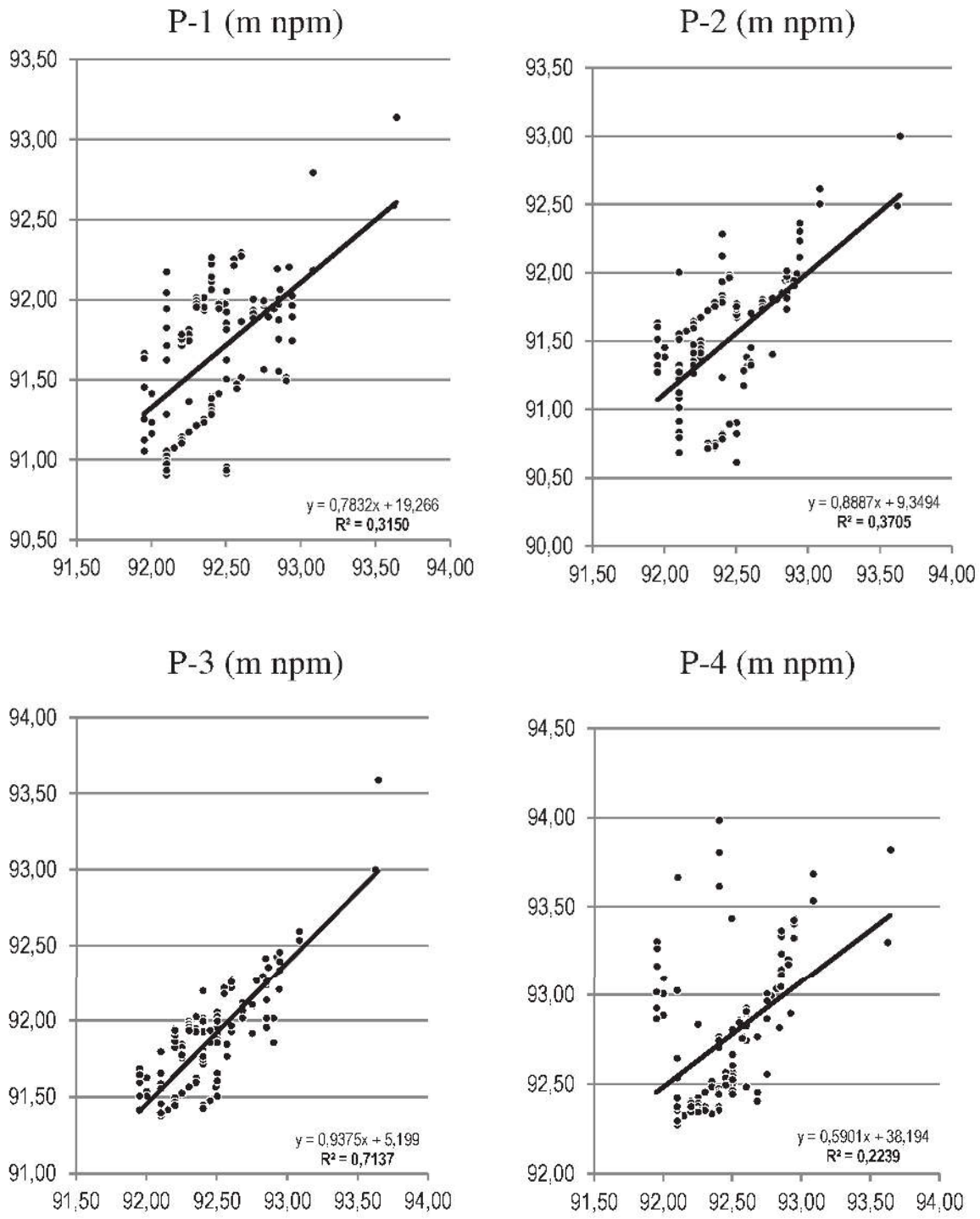
Tabela 1. Charakterystyczne stany wód gruntowych
Table 1. Data set referring to the water levels in the control wells

Lp.	Oznaczenie studzienki	Głębokość studzienki (m)	Odległość studzienki od zbiornika (m)	Rzędna terenu (m npm)	Zwierciadło wody w okresie badań 2010–2012 (m)		
					min	śr.	maks.
1.	P-1	6,5	10	96,14	3,55	4,76	5,52
2.	P-2	6,0	210	94,29	1,80	3,04	3,92
3.	P-3	6,1	10	96,19	3,19	4,66	5,17
4.	P-4	5,5	250	94,56	0,83	2,08	2,54
5.	P-5	7,0	90	97,68	4,27	5,54	5,97
6.	P-6	6,0	115	97,64	4,10	5,15	5,99
7.	P-7	6,0	10	97,59	2,22	3,75	4,19
8.	P-8	6,7	90	96,60	3,83	4,95	5,54

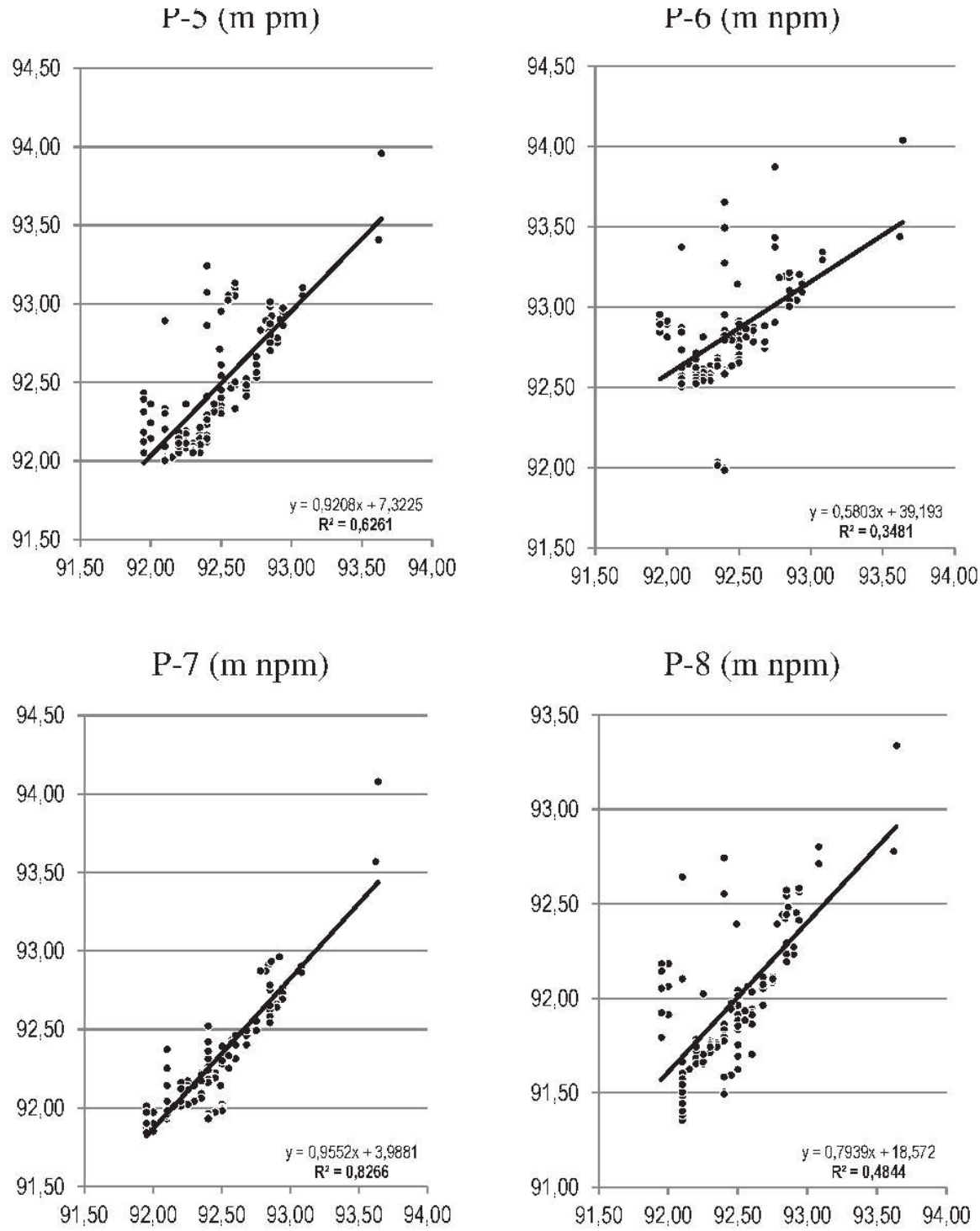
Dla wyliczenia korelacji i oddziaływania zbiornika na wody gruntowe wody w jego zasięgu oddziaływania sporządzono wykresy związku stanów wód dla analizowanych studzienek (rys. 9 i 10). Wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Współczynniki korelacji stanów wód gruntowych i stanów wody w zbiorniku Pakosław – przy poziomie istotności 0,05
Table 2. Correlation coefficient of water levels in the control wells against the water levels in Pakoslaw reservoir – critical value 0,05

Nr studzienki	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8
Współczynnik korelacji	0,315	0,371	0,714	0,224	0,626	0,348	0,826	0,484



Rys. 9. Związek stanów wód w zbiorniku Pakosław ze stanami wody gruntowej w studzienkach: P-1, P-2, P-3 i P-4
Fig. 9. Water levels in Pakoslaw reservoir against the groundwater levels in the control wells: P-1, P-2, P-3 and P-4



Rys. 10. Związek stanów wód w zbiorniku Pakosław ze stanami wody gruntowej w studzienkach: P-5, P-6, P-7 i P-8
Fig. 10. Water levels in Pakoslaw reservoir against the groundwater levels in the control wells: P-5, P-6, P-7 and P-8

5. Wnioski

Potwierdzono przydatność zbiornika do celów przeciwpowodziowych i wykorzystanie jego zasobów w okresach niedoboru opadów. Woda retencjonowana w okresach wiosennych roztopów wykorzystana została do pokrycia deficytów wód w późniejszych okresach. Zatem główne funkcje zbiornika oraz założenia projektowe zostały w badanym okresie spełnione.

Stwierdzić można, że zwierciadło wód gruntowych w strefie potencjalnego wpływu zbiornika Pakosław układało się w sposób zróżnicowany. Średnia amplituda wahań stanów wód gruntowych w badanym okresie wyniosła 1,88m. Najmniejsze zmiany stanów wód gruntowych zaobserwowano w studzience P-5 i wynosiły one 1,70 m. W wysokości 2,12 m wynosiły zmiany stanów wód w studzience P-2, co stanowi o podobnej dynamice i zmienności poziomów wód w terenie przyległym do zbiornika Pakosław.

Wszystkie studzienki zlokalizowano na terenach zbudowanych z dobrze przepuszczalnych warstw piaszczystych, tworzących dobre warunki filtracji wód ze zbiornika. Dynamika zmian stanów wód gruntowych determinowana jest głównie przez warunki meteorologiczne: opady atmosferyczne i temperatury powietrza. Zaobserwowano większą zmienność stanów wód gruntowych na terenach użytkowanych rolniczo, niż w bezpośrednim sąsiedztwie zbiornika.

Świadczy to również o tym, że rzeka Orla w okresie niskich stanów wody zasilana jest drenującymi wodami pierwszego poziomu wodonośnego natomiast w okresach wezbrań zasila swoimi wodami ten poziom.

Literatura

1. **Choiński A.:** *Katalog jezior Polski.* Wyd. Naukowe UAM, Poznań, 2006.
2. **Kondracki J.:** *Geografia regionalna Polski*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, 2000.
3. **Król P. Brandyk A., Dobrzelewski B.:** *Analiza wpływu retencyjnego zbiornika lateralnego na poziom wód gruntowych terenów przyległych.* Przegląd Naukowy Inżynieria i Kształtowanie Środowiska 2(48), 49–59 (2010).
4. **Lachiewicz J., Samsel-Śniatała A., Salwa M.:** *Dokumentacja hydrogeologiczna określająca warunki hydrogeologiczne w związku z projektowaniem inwestycji mogących zanieczyścić wody podziemne w rejonie zbiornika wodnego Pakosław.* Firma Geotechniczno-Wiertnicza Józef Lachiewicz. Leszno, 2010.

5. **Lipiński A., Kalbarczyk J., Franczak D., Pelczyk H.:** *Instrukcja gospodarowania wodą dla zbiornika wodnego „Pakosław”.* Biuro Studiów i Projektów Budownictwa Wodnego „HYDROPROJEKT” Poznań Sp. z o.o. Poznań, 2004.
6. **Lipiński A., Kalbarczyk J., Franczak D., Pelczyk H.:** *Projekt wykonawczy zbiornika wodnego „Pakosław”.* Biuro Studiów i Projektów Budownictwa Wodnego „HYDROPROJEKT” Poznań Sp. z o.o. Poznań, 2004.
7. **Marcinek J., Komisarek J.:** *Wpływ naturalnych warunków drenażu gleb na ich reżim wodny.* Rocz. AR Poznań 317, Roln. 56, 89–101. (2000).
8. **Mioduszewski W.:** *Gospodarka Wodna w małych zlewniach rolniczych elementem ochrony zasobów wodnych.* IMUZ, Falenty, 1997.
9. **Mioduszewski W.:** *Mała retencja, ochrona zasobów wodnych i środowiska naturalnego.* IMUZ, Falenty, 2003.
10. **Mosiej K., Ciepielewski A.:** *Ochrona przed powodzią.* IMUZ, Falenty, 1992.
11. **Pleczyński J., Jankowiak J.**: *Projekt prac geologicznych na wykonanie piezometrów w celu wdrożenia lokalnego monitoringu wód gruntowych wokół zbiornika wodnego Pakosław.* GEOKOM Sp. z o.o. Poznań, 2009.
12. *Program małej retencji do 2015 roku dla woj. leszczyńskiego.* Biuro Projektów Wodnych Melioracji i Inżynierii Środowiska BIPROWODMEL Sp. z o.o. Poznań, 1996.
13. **Przybyła Cz., Bykowski J., Mrozik K., Napierała M.:** *Znaczenie polderu Zagórów w ochronie przeciwpowodziowej.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 801–813 (2011).
14. **Przybyła Cz., Kozłowski M., Sosiński M.:** *Wstępna ocena wpływu zbiornika retencyjnego Jeżewo na głębokości zalegania zwierciadła wód gruntowych terenów przyległych*. Rocz. AR Pozn. 365, Melior. Inż. Środ. 26, 339–344 (2005).
15. **Przybyła Cz., Kozłowski M.:** *Kształtowanie się wód gruntowych oraz ich jakość w zlewni budowanego zbiornika retencyjnego Jeżewo*. w: *Kształtowanie i ochrona środowiska leśnego*. A.T. Miler (red.). Wyd. AR, Poznań, 217–225 (2003).
16. **Przybyła Cz., Mrozik K**., **Sosiński M.:** *Wstępne wyniki badań jakości wód gruntowych i powierzchniowych w obszarze zbiornika retencyjnego Jeżewo*. Zesz. Nauk. Wydz. Bud. i Inż. Środ. Politechniki Koszalińskiej. Inżynieria Środowiska, 23, 761–773 (2007).
17. **Przybyła Cz., Sosiński M.:** *Zmiany wód gruntowych w zlewni zbiornika retencyjnego Jeżewo*. Zesz. Nauk. AR w Krakowie. Z. 28. Inż. Środ., 177–184 (2006).

18. **Szoszkiewicz K., Jusik Sz., Gebler D.:** *Ekspertyza w zakresie oceny oddziaływania przedsięwzięcia pn. „Budowa zbiornika wodnego Jutrosin" na cele ochrony wód w rozumieniu art. 4.1. w związku z art. 4.7. Ramowej Dyrektywy Wodnej*. Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań, 2012.
19. **Tymczuk Z., Przybyła Cz., Sosiński M.:** *Priorytetowe kierunki działań w realizacji programu małej retencji wodnej w latach 2005–2015 w województwie wielkopolskim*. Roczniki AR w Poznaniu 365, Melior. i Inż. Środ. 26, 461–467 (2005).
20. *Załącznik nr 2 do Rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 17 grudnia 2002 r. w sprawie śródlądowych wód powierzchniowych lub ich części stanowiących własność publiczną* (Dz. U. Nr 16 z dnia 4 lutego 2003 r., poz. 149).

Impact of Pakoslaw Lateral Reservoir on Groundwater Levels in Adjacent Areas

Abstract

The paper presents a preliminary study of the surface waters and groundwater levels in the basin of Pakoslaw lateral reservoir.

The storage reservoir, built in the year 2007 represents a lateral reservoir placed outside of the water course, but in its direct neighbourhood. The reservoir is filled by the water of Orla river from the water intake localized before the weir, while the water discharge into the river bed takers place through a discharge construction localized below the weir.

The results described in this paper contain an excerpt from a long-term study on the depth to a groundwater table in the area adjacent to Pakoslaw reservoir for 2010–2012. A direct influence on the groundwater table in the particular control wells has been exerted by the water levels in the reservoir. Analysis of nearly three years of observationshas indicated that the groundwater table in the zone of potential influence of Pakoslaw reservoir is highly varied. In all control wells, the shallow water table changed in a cyclical way. The observations of the decreasing groundwater tables have shown a direct connection to rainfalls and evapotranspiration. Excessive evapotranspiration during the summer periods with shortages of rainfalls led to soil drying and lowering the groundwater table. Contrary, during the autumn-spring periods, rainfalls exceeded evapotranspiration and resulted in refilling the soil retention storage and rising groundwater levels.

The usefulness of the reservoir for anti-flood purposes and its utilization in the periods of water shortage has been confirmed. Water gained during spring

thaw replaces water shortage in the spring period. Therefore, the main function of the reservoir and its purpose has fulfilled its expected task.

One can state that the table of the groundwater in the zone of Pakoslaw reservoir has been realized in a differentiated way. The average groundwater oscillation amplitude is 1.88 m. The smallest change of groundwater level was observed in the well P-5 and it amounted to 1.70 m, while the highest level was 2.12 m in the P-2 well indicating a high variability of the groundwater level in the particular localities of the reservoir activity.

All wells are built on permeable sand layers providing good water filtration conditions. The dynamics of changes in the groundwatrer levels is mainly determined by meteorological conditions and by ait temperature. A higher variability of groundwater has been observed on agriculturally utilized areas, but in the direct neighbourhood of the reservoir.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1689–1704

Emisja pyłów ze spalania węgla kamiennego z ciepłowni o mocy nominalnej mniejszej niż 50 MW w świetle obowiązujących standardów emisyjnych

Katarzyna Stala-Szlugaj
Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków

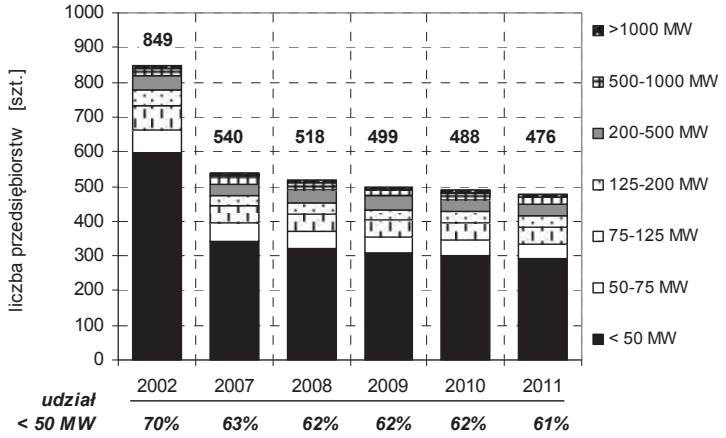
1. Wstęp

Sektor ciepłowniczy w Polsce cechuje się dużym rozdrobnieniem, przez co rynek ciepłowniczy ma charakter lokalny. Połowę zapotrzebowania na energię cieplną wytwarzają koncesjonowane przedsiębiorstwa ciepłownicze, nad którymi nadzór pełni Urząd Regulacji Energetyki – URE. Natomiast koncesję na działalność w zakresie: wytwarzania, przesyłania i dystrybucji oraz obrotu ciepłem wydaje Prezes URE [10, 11].

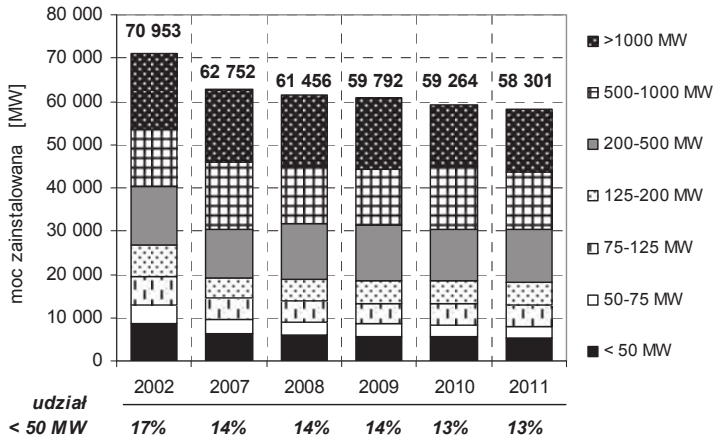
W roku 2011 łączna moc zainstalowana w przedsiębiorstwach ciepłowniczych w Polsce wyniosła 58 301 MW [11]. W porównaniu z rokiem 2002 – w którym URE rozpoczął prowadzenie sprawozdawczości w sektorze ciepłowniczym – zmniejszyła się o 12 652 MW (spadek o 18%). Łączna liczba koncesjonowanych przedsiębiorstw kształtowała się na poziomie 476 zakładów i względem roku 2002 zmniejszyła się o 44% (tj. o 373 szt.).

Wśród koncesjonowanych wytwórców ciepła najliczniej reprezentowaną grupą są małe ciepłownie o mocy do 50 MW. W latach 2002–2011 ich przeciętny udział w ogólnej liczbie koncesjonowanych przedsiębiorstw kształtował się na poziomie 63%. W bazowym roku 2002 łączna liczba przedsiębiorstw zaklasyfikowanych do tego przedziału wynosiła 595 zakładów, a w 2011 r. – zmniejszyła się o połowę i spadła do

272 szt. (rys. 1). Przekłada się to również na zmniejszenie łącznej mocy zainstalowanej w tej grupie ciepłowni. Jeszcze w 2002 r. łącznie zainstalowanych było 8 680 MW, a w 2011 – ich moc zmniejszyła się o 37% (spadek o 3 237 MW). Pod względem zainstalowanej mocy przeciętny udział tej grupy ciepłowni w latach 2002–2011 wynosił 14% (rys. 2).



Rys. 1. Liczba przedsiębiorstw ciepłowniczych z wyszczególnieniem grupy ciepłowni o mocy < 50 MW, lata 2002–2011
Fig. 1. Number of heating plants with specification groups of heat generation capacity lower than 50 MW, years 2002–2011
Źródło: opracowanie własne na podst. [8–11]

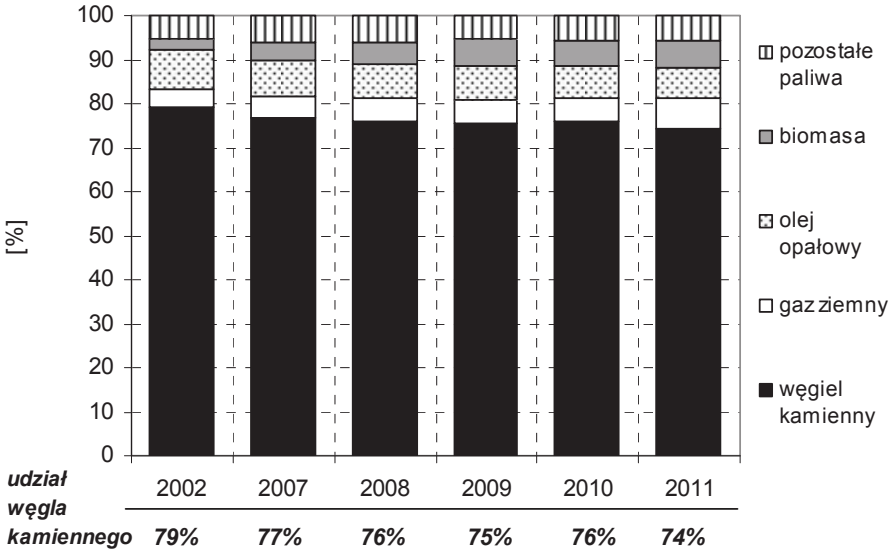


Rys. 2. Moc zainstalowana w przedsiębiorstwach ciepłowniczych z wyszczególnieniem ciepłowni o mocy < 50 MW, lata 2002–2011
Fig. 2. The installed heating power in heating plants with specification groups of heat generation capacity lower than 50 MW, years 2002–2011
Źródło: opracowanie własne na podst. [8–11]

Dominującą pozycję wśród paliw stosowanych do produkcji ciepła oraz ciepłej wody użytkowej w Polsce zajmuje węgiel kamienny [3, 8–11]. Celem niniejszego artykułu jest oszacowanie, dla jakich zakresów parametrów węgla kamiennego wskaźnik emisji pyłu spełniłby standardy emisji wyznaczone na lata 2013–2016 [14] dla grupy ciepłowni o mocy nominalnej mniejszej niż 50 MW.

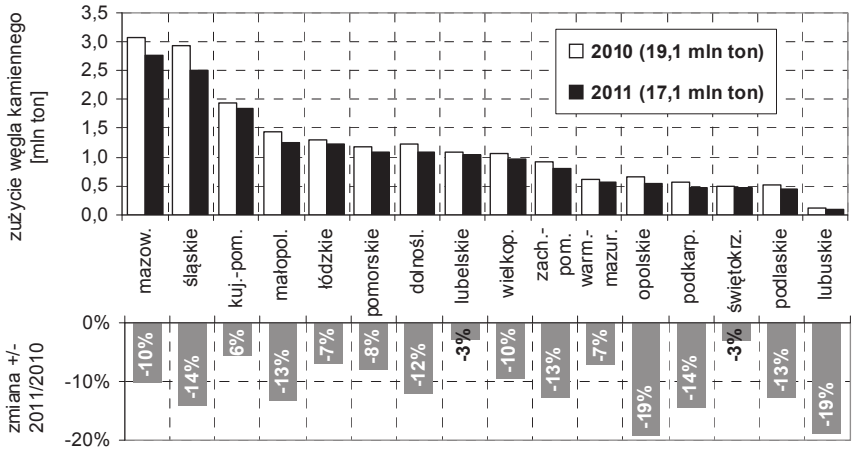
2. Pozycja węgla kamiennego w produkcji ciepła w Polsce

Produkcja ciepła oraz ciepłej wody użytkowej w przedsiębiorstwach ciepłowniczych w Polsce powstaje w oparciu o paliwa: stałe, ciekłe, gazowe, odpadowe oraz inne odnawialne źródła energii. Szczegółową strukturę produkcji ciepła w latach 2007–2011 według stosowanych paliw ilustruje rysunek 3. Od lat dominującą pozycję w produkcji ciepła (przeciętnie 76%) zajmuje węgiel kamienny. Na uwagę zasługują również dwa inne paliwa: gaz ziemny i biomasa. W bazowym roku 2002 udział tych dwóch paliw w produkcji ciepła kształtował się na poziomie (odpowiednio) 4% i 3%, a w 2011 – wzrósł do 7% i 6%.



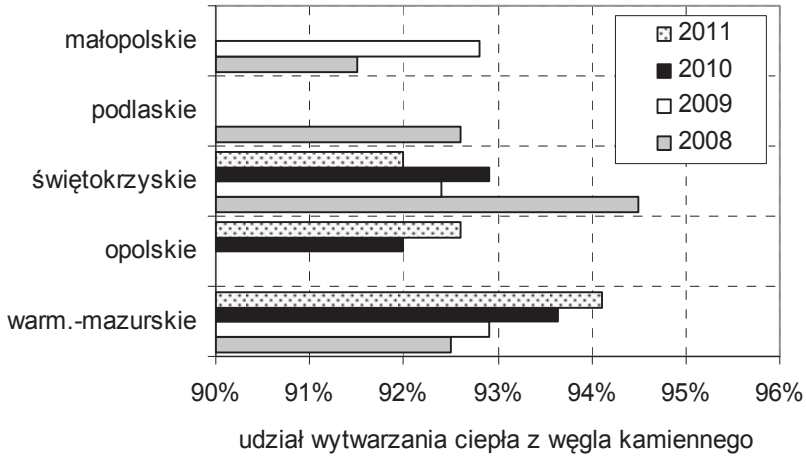
Rys. 3. Struktura produkcji ciepła w Polsce według stosowanych paliw, lata 2002–2011
Fig. 3. Structure of heat generation by the fuels in Poland, years 2002–2011
Źródło: opracowanie własne na podst. [8–11]

Według statystyk publikowanych przez Agencję Rynku Energii [15] w roku 2011 do produkcji ciepła w Polsce zużyto 17,1 mln ton węgla kamiennego (o 2,0 mln ton mniej niż w 2010 r. – spadek o 10%). W układzie wojewódzkim największe zużycie tego surowca wystąpiło w woj. mazowieckim i śląskim (po 3 mln ton) oraz kujawsko-pomorskim (2 mln ton). Natomiast największe zmniejszenie zużycia węgla względem roku 2010 wystąpiło w woj. opolskim i lubuskim (po 19%). Szczegółową dynamikę zużycia węgla kamiennego w poszczególnych województwach kraju w latach 2010–2011 zilustrowano na rysunku 4. Dane o jego zużyciu zostały uszeregowane malejąco względem wielkości zużycia z roku 2011.



Rys. 4. Zużycie węgla kamiennego do produkcji ciepła w układzie wojewódzkim, lata 2010–2011
Fig. 4. Hard coal consumptions in heat generation by voivodeships, years 2010–2011
Źródło: opracowanie własne na podst. [15]

Biorąc pod uwagę udział wszystkich paliw w strukturze produkcji ciepła w poszczególnych województwach, to znaczący – ponad 90% – udział węgla kamiennego we wspomnianych latach 2010–2011 wystąpił w województwach: warmińsko-mazurskim, opolskim i świętokrzyskim (rys. 5). W roku 2008 dominujący udział węgla kamiennego odnotowano w województwach: świętokrzyskim, warmińsko-mazurskim, podlaskim i małopolskim.



Rys. 5. Województwa z ponad 90% udziałem węgla kamiennego w produkcji ciepła, lata 2008–2011
Fig. 5. Voivodeships with over 90% share in heat generation from hard coal, years 2008–2011
Źródło: opracowanie własne na podst. [8–11]

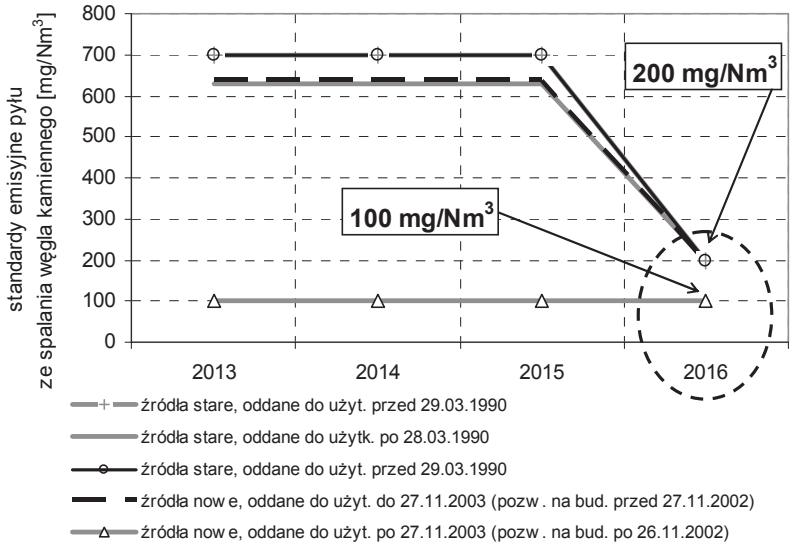
3. Standardy emisyjne pyłu ze spalania węgla kamiennego dla źródeł o nominalnej mocy cieplnej mniejszej niż 50 MW

Standardy emisyjne z instalacji dotyczące wprowadzania do powietrza gazów lub pyłów powstałych w wyniku spalania różnego rodzaju nośników energii – w tym węgla kamiennego – zamieszczone są w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. [14]. We wspomnianym Rozporządzeniu określone są granice przedziałów mocy stacjonarnych urządzeń technicznych (zwanych źródłami), dla których podano wielkość dopuszczalnej emisji pyłu wyrażoną w mg/Nm^3, przy zawartości 6% tlenu w gazach odlotowych. Wielkość dopuszczalnej emisji pyłu uzależniona jest również od daty złożenia wniosku na budowę źródła lub daty oddania źródła do użytkowania.

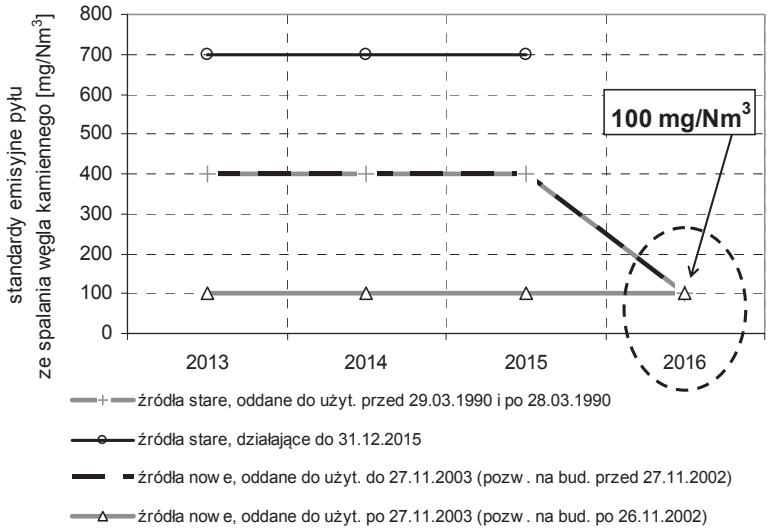
Zgodnie z Rozporządzeniem [14] do źródeł „starych" zaklasyfikowano stacjonarne urządzenia techniczne, które oddano do użytkowania przed 29.03.1990 r. lub po 28.03.1990 r., lub działające do 31.12.2015 r. Natomiast do źródeł „nowych" zaszeregowano urządzenia oddane do użytkowania przed lub po 27.11.2003 r.

Chcąc przyjrzeć się dopuszczalnym normom emisji pyłu ze spalania węgla ze źródeł zarówno „starych", jak i „nowych", których nominalna moc cieplna nie przekracza 50 MW, należało wziąć pod uwagę dwa przedziały: pierwszy – poniżej 5 MW oraz drugi – w granicach ≥ 5 i < 50 MW. Dopuszczalne standardy emisji określone na lata 2013–2016 dla wspomnianych dwóch przedziałów przedstawiono odpowiednio na rysunkach 6 i 7.

Kluczowym staje się rok 2016, w którym dla stacjonarnych urządzeń technicznych o nominalnej mocy cieplnej poniżej 5 MW dopuszczalne normy emisji pyłu ze spalania węgla kamiennego dla źródeł „nowych" oddanych do użytkowania po 27.11.2003 r. – wyniosą 100 mg/Nm^3. W przypadku pozostałych wyróżnionych grup urządzeń stacjonarnych wyniesie ona 200 mg/Nm^3. Natomiast emisja pyłów ze stacjonarnych urządzeń technicznych o nominalnej mocy cieplnej zawartej w granicach ≥ 5 i < 50 MW nie może przekroczyć 100 mg/Nm^3 bez względu na rodzaj źródła.



Rys. 6. Standardy emisyjne pyłu pochodzącego ze spalania węgla kamiennego dla źródeł o nominalnej mocy cieplnej < 5 MW, lata 2013–2016
Fig. 6. Dust emission standards from hard coal combustion for sources with thermal power lower than 5 MW, years 2013–2016
Źródło: opracowanie własne na podst. [14, 12]



Rys. 7. Standardy emisyjne pyłu pochodzącego ze spalania węgla kamiennego dla źródeł o nominalnej mocy cieplnej ≥ 5 i < 50 MW, lata 2013–2016
Fig. 7. Dust emission standards from hard coal combustion for sources with thermal power higher and equal than 5 MW and lower than 50 MW, years 2013–2016
Źródło: opracowanie własne na podst. [14, 12]

4. Oszacowanie wartości wskaźnika emisji pyłu dla wybranych zakresów wartości opałowych oraz zawartości popiołu w węglu kamiennym

Wielkość emisji pyłu może być oceniana różnymi metodami. Jedną z nich są modele matematyczne rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń powietrza [6] lub też – wzory empiryczne (np. [2, 1, 7]). Natomiast do analizy przestrzennej stężeń zanieczyszczeń powietrza pyłami PM2.5 i PM10 można zastosować techniki geoinformacyjne GIS [np. 5].

W niniejszym artykule wielkość wskaźnika emisji pyłu ($WE_{pył}$) obliczono za pomocą wzoru empirycznego (1) za [2, 1]:

$$WE_{pył} = \frac{A}{Q} \cdot u_p \cdot \left(1 - \frac{\eta_0}{100}\right) \cdot 10^7 \text{ [g/GJ]} \tag{1}$$

gdzie:

A – zawartość popiołu w paliwie [%],
Q – wartość opałowa węgla [kJ/kg],
u_p – unos pyłu [%],
η_0 – skuteczność urządzeń odpylających [%].

Na podstawie analizy list przedsiębiorstw ciepłowniczych zamieszczonych w literaturze [12, 13] stwierdzono, że dominującym typem kotłów zainstalowanych w ciepłowniach o mocy mniejszej niż 50 MW są kotły rusztowe. Skuteczność urządzeń odpylających przyjęto za [2] na poziomie 70%. Natomiast ze względu na rodzaj rusztu – dla kotłów z rusztem stałym za [2] unos pyłu przyjęto na poziomie 15%, a z rusztem mechanicznym – 30%.

Bezpośredni wpływ na wielkość emisji pyłu powstającego podczas spalania węgla kamiennego mają dwa parametry węgla: jego wartość opałowa (Q) oraz zawartość popiołu (A). Aby oszacować, dla jakich parametrów Q i A poziom emisji pyłu spełniane są normy wytyczone na lata 2013–2016 [14], wzięto pod uwagę szeroki zakres parametrów węgla kamiennego: dla wartości opałowej (Q) od 18 000 do 28 000 kJ/kg, a zawartości popiołu (A) – od 2 do 20 %. Uzyskane wartości oszacowanego wskaźnika emisji pyłu – wyrażone w [g/GJ] przeliczono na mg/Nm^3 przelicznikiem: 100 mg/Nm^3 ≈ 37 g/GJ. Wyniki obliczeń dla kotłów z rusztem stałym zaprezentowano w tabeli 1, a z rusztem mechanicznym – w tabeli 2.

Przedstawione tabele umożliwiają szybką ocenę spodziewanej wielkości emisji powstałej ze spalania węgla o określonych parametrach jakościowych Q i A.

Dodatkowo w tabeli 1 i 2 (poprzez różne rodzaje szarości pól) zamieszczono zakresy standardów emisji pyłu, dla których – przy zastosowaniu odpowiednich par: Q i A – zostaną dotrzymane lub przekroczone normy podane w Rozporządzeniu [14] określone dla źródeł („starych" i „nowych") o mocy cieplnej mniejszej niż 50 MW.

Przeciętnie parametry węgla spalanego w sektorze ciepłowniczym oscylują wokół 20 000–23 000 kJ/kg i zawartości popiołu rzędu 15–20% A [13, 15]. Przytoczone tabele (tab. 1 i 2) pozwalają stwierdzić, że ze spalania węgla o wspomnianych parametrach Q i A nie jest możliwe spełnienie standardów emisji pyłu określonych na lata 2013–2016 w Rozporządzeniu [14] bez zastosowania wysokosprawnych instalacji odpylających.

Od roku 2016 zostaną zaostrzone normy emisyjne. Wówczas ciepłownie dysponujące źródłami, które nie posiadają odpowiednich instalacji oczyszczania spalin, będą musiały zostać wyłączone.

Tabela. 1. Szacunkowe wartości wskaźnika emisji pyłu dla wybranych zakresów Q i A w węglu kamiennym, mg/Nm^3
Table 1. Estimated value of dust emissions index for selected range of hard coal calorific value and ash content, mg/Nm^3

*unos pyłu – ruszt stały **15%*** *skuteczność odpylania **70%*** Źródło: obliczenia własne

A [%]	**wartość opałowa Q [kJ/kg]**										
	18 000	**19 000**	**20 000**	**21 000**	**22 000**	**23 000**	**24 000**	**25 000**	**26 000**	**27 000**	**28 000**
5	447	423	402	383	365	350	335	322	309	298	287
6	536	508	482	459	439	420	402	386	371	357	345
7	625	592	563	536	512	489	469	450	433	417	402
8	715	677	643	613	585	559	536	515	495	476	459
9	804	762	724	689	658	629	603	579	557	536	517
10	893	846	804	766	731	699	670	643	619	596	574
11	983	931	884	842	804	769	737	708	680	655	632
12	1 072	1 016	965	919	877	839	804	772	742	715	689
13	1 161	1 100	1 045	995	950	909	871	836	804	774	747
14	1 251	1 185	1 126	1 072	1 023	979	938	901	866	834	804
15	1 340	1 270	1 206	1 149	1 096	1 049	1 005	965	928	893	861
16	1 429	1 354	1 286	1 225	1 170	1 119	1 072	1 029	990	953	919
17	1 519	1 439	1 367	1 302	1 243	1 189	1 139	1 094	1 051	1 013	976
18	1 608	1 523	1 447	1 378	1 316	1 259	1 206	1 158	1 113	1 072	1 034
19	1 697	1 608	1 528	1 455	1 389	1 328	1 273	1 222	1 175	1 132	1 091
20	1 787	1 693	1 608	1 532	1 462	1 398	1 340	1 286	1 237	1 191	1 149
21	1 876	1 777	1 689	1 608	1 535	1 468	1 407	1 351	1 299	1 251	1 206
22	1 965	1 862	1 769	1 685	1 608	1 538	1 474	1 415	1 361	1 310	1 264
23	2 055	1 947	1 849	1 761	1 681	1 608	1 541	1 479	1 423	1 370	1 321

dotrzymanie normy emisji pyłu < **400 mg/Nm^3**

dotrzymanie normy emisji pyłu < **635 mg/Nm^3**

przekroczenie normy emisji pyłu < **700 mg/Nm^3**

Tabela. 2. Szacunkowe wartości wskaźnika emisji pyłu dla wybranych zakresów Q i A w węglu kamiennym, mg/Nm^3
Table 2. Estimated value of dust emissions index for selected range of hard coal calorific value and ash content, mg/Nm^3

*unos pyłu – ruszt mechaniczny **30%*** *skuteczność odpylania **70%*** Źródło: obliczenia własne

A [%]	wartość opałowa Q [kJ/kg]										
	18 000	**19 000**	**20 000**	**21 000**	**22 000**	**23 000**	**24 000**	**25 000**	**26 000**	**27 000**	**28 000**
5	368	349	331	315	301	288	276	265	255	245	236
6	441	418	397	378	361	345	331	318	306	294	284
7	515	488	464	441	421	403	386	371	357	343	331
8	589	558	530	505	482	461	441	424	407	392	378
9	662	627	596	568	542	518	497	477	458	441	426
10	736	697	662	631	602	576	552	530	509	490	473
11	809	767	728	694	662	633	607	583	560	540	520
12	883	836	795	757	722	691	662	636	611	589	568
13	956	906	861	820	783	749	717	689	662	638	615
14	1 030	976	927	883	843	806	773	742	713	687	662
15	1 104	1 046	993	946	903	864	828	795	764	736	709
16	1 177	1 115	1 059	1 009	963	921	883	848	815	785	757
17	1 251	1 185	1 126	1 072	1 023	979	938	901	866	834	804
18	1 324	1 255	1 192	1 135	1 084	1 036	993	954	917	883	851
19	1 398	1 324	1 258	1 198	1 144	1 094	1 048	1 006	968	932	899
20	1 471	1 394	1 324	1 261	1 204	1 152	1 104	1 059	1 019	981	946
21	1 545	1 464	1 391	1 324	1 264	1 209	1 159	1 112	1 070	1 030	993
22	1 619	1 533	1 457	1 387	1 324	1 267	1 214	1 165	1 121	1 079	1 041
23	1 692	1 603	1 523	1 450	1 385	1 324	1 269	1 218	1 172	1 128	1 088

dotrzymanie normy emisji pyłu < **400 mg/Nm^3**

dotrzymanie normy emisji pyłu < **635 mg/Nm^3**

przekroczenie normy emisji pyłu < **700 mg/Nm^3**

Tabela. 3. Kotły z rusztem stałym – wymagana skuteczność urządzeń odpylających dla WEpył < 100 mg/Nm3, %
Table 3. Stoker fired boilers – required effectiveness of dust removal plants for WEpył < 100 mg/Nm3, %

*unos pyłu – ruszt stały **15%***

Źródło: obliczenia własne

A [%]	wartość opałowa Q [kJ/kg]										
	18 000	**19 000**	**20 000**	**21 000**	**22 000**	**23 000**	**24 000**	**25 000**	**26 000**	**27 000**	**28 000**
5	84,3	83,5	82,6	81,7	80,8	80,0	79,1	78,2	77,4	76,5	75,6
6	86,9	86,2	85,5	84,8	84,0	83,3	82,6	81,9	81,1	80,4	79,7
7	88,8	88,2	87,6	86,9	86,3	85,7	85,1	84,5	83,8	83,2	82,6
8	90,2	89,7	89,1	88,6	88,0	87,5	86,9	86,4	85,9	85,3	84,8
9	91,3	90,8	90,3	89,8	89,4	88,9	88,4	87,9	87,4	86,9	86,5
10	92,2	91,7	91,3	90,9	90,4	90,0	89,6	89,1	88,7	88,2	87,8
11	92,9	92,5	92,1	91,7	91,3	90,9	90,5	90,1	89,7	89,3	88,9
12	93,5	93,1	92,7	92,4	92,0	91,7	91,3	90,9	90,6	90,2	89,8
13	94,0	93,6	93,3	93,0	92,6	92,3	92,0	91,6	91,3	91,0	90,6
14	94,4	94,1	93,8	93,5	93,2	92,8	92,5	92,2	91,9	91,6	91,3
15	94,8	94,5	94,2	93,9	93,6	93,3	93,0	92,7	92,5	92,2	91,9
16	95,1	94,8	94,6	94,3	94,0	93,7	93,5	93,2	92,9	92,7	92,4
17	95,4	95,1	94,9	94,6	94,4	94,1	93,9	93,6	93,3	93,1	92,8
18	95,6	95,4	95,2	94,9	94,7	94,4	94,2	94,0	93,7	93,5	93,2
19	95,9	95,6	95,4	95,2	95,0	94,7	94,5	94,3	94,0	93,8	93,6
20	96,1	95,9	95,6	95,4	95,2	95,0	94,8	94,6	94,3	94,1	93,9
21	96,3	96,1	95,9	95,6	95,4	95,2	95,0	94,8	94,6	94,4	94,2
22	96,4	96,2	96,0	95,8	95,6	95,4	95,3	95,1	94,9	94,7	94,5
23	96,6	96,4	96,2	96,0	95,8	95,6	95,5	95,3	95,1	94,9	94,7

przeciętne parametry węgla z importu

przeciętne parametry węgla krajowego

Tabela. 4. Kotły z rusztem mechanicznym – wymagana skuteczność urządzeń odpylających dla $WE_{pył} < 100$ mg/Nm^3, %
Table 4. Mechanical stoker fired boilers – required effectiveness of dust removal plants for $WE_{pył} < 100$ mg/Nm^3, %
unos pyłu – ruszt mechaniczny **30%** Źródło: obliczenia własne

A [%]	wartość opałowa Q [kJ/kg]										
	18 000	**19 000**	**20 000**	**21 000**	**22 000**	**23 000**	**24 000**	**25 000**	**26 000**	**27 000**	**28 000**
5	81,0	79,9	78,9	77,8	76,7	75,7	74,6	73,6	72,5	71,5	70,4
6	84,1	83,3	82,4	81,5	80,6	79,7	78,9	78,0	77,1	76,2	75,3
7	86,4	85,7	84,9	84,1	83,4	82,6	81,9	81,1	80,4	79,6	78,9
8	88,1	87,4	86,8	86,1	85,5	84,8	84,1	83,5	82,8	82,2	81,5
9	89,4	88,8	88,3	87,7	87,1	86,5	85,9	85,3	84,7	84,1	83,6
10	90,5	90,0	89,4	88,9	88,4	87,8	87,3	86,8	86,3	85,7	85,2
11	91,4	90,9	90,4	89,9	89,4	88,9	88,5	88,0	87,5	87,0	86,5
12	92,1	91,6	91,2	90,8	90,3	89,9	89,4	89,0	88,5	88,1	87,7
13	92,7	92,3	91,9	91,5	91,1	90,6	90,2	89,8	89,4	89,0	88,6
14	93,2	92,8	92,4	92,1	91,7	91,3	90,9	90,6	90,2	89,8	89,4
15	93,7	93,3	93,0	92,6	92,2	91,9	91,5	91,2	90,8	90,5	90,1
16	94,1	93,7	93,4	93,1	92,7	92,4	92,1	91,7	91,4	91,1	90,8
17	94,4	94,1	93,8	93,5	93,2	92,8	92,5	92,2	91,9	91,6	91,3
18	94,7	94,4	94,1	93,8	93,5	93,2	93,0	92,7	92,4	92,1	91,8
19	95,0	94,7	94,4	94,2	93,9	93,6	93,3	93,0	92,8	92,5	92,2
20	95,2	95,0	94,7	94,5	94,2	93,9	93,7	93,4	93,1	92,9	92,6
21	95,5	95,2	95,0	94,7	94,5	94,2	94,0	93,7	93,5	93,2	93,0
22	95,7	95,4	95,2	95,0	94,7	94,5	94,2	94,0	93,8	93,5	93,3
23	95,9	95,6	95,4	95,2	94,9	94,7	94,5	94,3	94,0	93,8	93,6

przeciętne parametry węgla z importu

przeciętne parametry węgla krajowego

Dlatego – dla przyjętych parametrów węgla Q i A – oszacowano również, jaką skutecznością odpylania muszą dysponować urządzenia odpylające, aby emisja pyłu nie przekroczyła 100 mg/Nm^3. Przytoczony standard emisji pyłu jest wielkością wspólną wyznaczoną w Rozporządzeniu [14] zarówno dla źródeł o mocy nominalnej < 5 MW oraz mieszczących się w granicach ≥ 5 i < 50 MW. Wyniki wymaganej skuteczności urządzeń odpylających dla kotłów z rusztem stałym zaprezentowano w tabeli 3, a dla kotłów z rusztem mechanicznym – w tabeli 4.

Biorąc pod uwagę przeciętny węgiel krajowy (o parametrach Q: 20 000–23 000 kJ/kg i zawartości A: 15–20%) spalany w kotłach z rusztem stałym, to wymagana skuteczność urządzeń odpylających powinna wynosić około 93–96% (zaznaczony obszar linią ciągłą w tab. 3), a dla kotłów z rusztem mechanicznym – około 92–95% (zaznaczony obszar linią ciągłą w tab. 4).

Od kilku lat na krajowi odbiorcy mogą również spotkać się z ofertą węgla z importu – głównie pochodzącego z państw WNP. Przy spalaniu importowanego węgla o przeciętnych parametrach Q: 22 000–25 000 kJ/kg i zawartości A: 11–12% [4], w przypadku kotłów z rusztem stałym wymagana skuteczność urządzeń odpylających powinna wynosić 90–92% (zaznaczony obszar linią przerywaną w tab. 3), a z rusztem mechanicznym: 88–90% (zaznaczony obszar linią przerywaną w tab. 4).

5. Podsumowanie

Wśród koncesjonowanych przedsiębiorstw ciepłowniczych najliczniejszą grupę stanowią ciepłownie o nominalnej mocy cieplnej mniejszej niż 50 MW. Z punktu widzenia typu paleniska najpopularniejszymi w tej grupie przedsiębiorstw są kotły rusztowe (z rusztem stałym lub mechanicznym).

Ze względu na zaostrzające się normy emisji pyłu ze spalania węgla kamiennego, zagadnienie emisji pyłu oceniono pod względem parametrów jakościowych węgla. Mianowicie – przy jakich wartościach opałowych (Q) oraz zawartościach popiołu (A) zostaną dotrzymane normy emisji pyłu według Rozporządzenia [14] obowiązujące w latach 2013–2016.

Według przeprowadzonych badań stwierdzono, że świetle obowiązujących standardów emisyjnych w latach 2013–2016, spalanie na przykład węgla krajowego (o przeciętnych parametrach Q: 20 000–23 000 kJ/kg oraz A: 15–20%) nie pozwala na dotrzymanie standardów

emisji pyłu przedstawionych w Rozporządzeniu [14] bez zastosowania wysokosprawnych instalacji odpylających.

Zaprezentowane w tabelach wyniki obliczeń (dla szerokiego zakresu parametrów węgla Q: od 18 000 do 28 000 kJ/kg, i zawartości popiołu w zakresie od 2 do 20% A) w szybki sposób pozwalają ocenić, jakiej wielkości emisji pyłu można się spodziewać spalając węgiel o określonej wartości opałowej (Q) i zawartości popiołu (A).

Szczególna sytuacja nastąpi od roku 2016 – wówczas by móc sprostać zaostrzonym normom emisji pyłu – już teraz ciepłownie dysponujące przestarzałą infrastrukturą muszą podjąć odpowiednie inwestycje w modernizację kotłów węglowych oraz w wyposażenie w instalacje odpylające. Dlatego – by móc sprostać wspomnianym standardom emisyjnym – obliczono również, jaką skutecznością odpylania powinny dysponować urządzenia odpylające, spalając węgiel o określonych parametrach jakościowych Q i A.

Dla typowych parametrów węgla krajowego spalanego w kotłach z rusztem stałym – aby dotrzymać standardów emisji pyłu poniżej 100 mg/Nm^3 – urządzenia odpylające powinny posiadać skuteczność na poziomie 93–96%, a w kotłach z rusztem mechanicznym: 92–95%. Odnośnie węgla z importu, skuteczność urządzeń odpylających powinna wynosić: 90–92% – dla kotłów z rusztem stałym i 88–90% – z rusztem mechanicznym.

Lata 2016–2017 mogą okazać się kluczowymi dla polskiego systemu ciepłowniczego. Dla jednostek o krótkim czasie żywotności technicznej najprawdopodobniej inwestowanie w instalacje odpylające nie będzie opłacalne. Może to doprowadzić do sytuacji, w której w niektórych częściach Polski może nastąpić deficyt mocy wytwórczych.

Literatura

1. **Lorenz U.:** *Metoda oceny wartości węgla kamiennego energetycznego uwzględniająca skutki jego spalania dla środowiska przyrodniczego*. Studia, Rozprawy, Monografie nr 64. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, s. 84, 1999.
2. **Radović U.:** *Zanieczyszczenie atmosfery. Źródła oraz metodyka szacowania wielkości emisji zanieczyszczeń*. Wyd. Centrum Informatyki Energetyki, Warszawa, s. 162, 1997.
3. **Olkuski T.:** *Charakterystyka wytwarzania ciepła w elektrowniach i elektrociepłowniach zawodowych*. Polityka Energetyczna t. 9, z. specjalny, Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, 621–631 (2006).

4. **Stala-Szugaj K.:** *Polish imports of steam coal from the East (CIS) in the years 1990–2011*. Studia, Rozprawy, Monografie nr 179. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, s. 92, 2012.
5. **Sówka I., Łągiewka A, Zwoździak A., Skrętowicz M., Nych A., Zwoździak J.:** *Zastosowanie GIS do analizy przestrzennej stężeń pyłu PM2.5 oraz PM10 na terenie województwa dolnośląskiego*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1667–1678 (2011).
6. **Tumidajski T., Foszcz D., Niedoba T.:** *Modele stochastyczne zanieczyszczeń powietrza w aglomeracjach przemysłowych*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 11, 543–553 (2009).
7. Ministerstwo Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa.,: „Wskaźniki emisji substancji zanieczyszczających wprowadzanych do powietrza z procesów energetycznego spalania paliw". Materiały informacyjno–instruktażowe, seria 1/96, Warszawa, kwiecień 1996.
8. Energetyka cieplna w liczbach – 2008. Wyd. Urząd Regulacji Energetyki, Warszawa, sierpień 2009, s. 148.
9. Energetyka cieplna w liczbach – 2009. Wyd. Urząd Regulacji Energetyki, Warszawa 2010, s. 155.
10. Energetyka cieplna w liczbach – 2010. Wyd. Urząd Regulacji Energetyki, Warszawa, sierpień 2011, s. 106.
11. Energetyka cieplna w liczbach – 2011. Wyd. Urząd Regulacji Energetyki, Warszawa, wrzesień 2012, s. 111.
12. Emitor 2011. Emisja zanieczyszczeń środowiska w elektrowniach i elektrociepłowniach zawodowych. Wyd. Agencja Rynku Energii SA, Warszawa, wrzesień 2012, s. 69.
13. Katalog elektrowni i elektrociepłowni zawodowych – stan na 31.12.2009. Wyd. Agencja Rynku Energii SA, Warszawa, kwiecień 2010. s. 264.
14. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji. Dz.U. Nr 95, poz. 558, s. 5606–5659.
15. Statystyka ciepłownictwa polskiego 2011. Wyd. Agencja Rynku Energii SA, Warszawa, listopad 2012, s.78.

PM Emission from Hard Coal Combustion in Heating Plants of Thermal Power Under 50 MW According to Obligatory Standards Emission

Abstract

The thermal energy generation plant sector is quiet dispersed and heat generation market in Poland is regional. Half of demand for thermal power is generated in licensed heat-generating plants. The most numerous groups are sources with heat generation capacity lower than 50 MW. In the years of 2007–2011 their average share in general number of licensed heat generation plants amounted to 62%. In 2011 the total number of enterprises classified to this group amounted to 272. According to the installed thermal energy generation capacity, the average share of those companies amounted to about 14%. In 2011 the total thermal energy generation capacity installed in this group amounted to 5 443 MW.

Hard coal is one of main fuel used in heat and warm water production in Poland. In consideration of pointed rules of dust emission coming from hard coal combustion, author look at it trough the quality parameters of hard coal. What value of hard coal calorific value (Q) and ash content (A) can abide standards of dust emission oblige in 2013–2016.

Dust emission factor ($WE_{pył}$) was calculated using an empirical formula. For the analysis the author has chosen hard coal with 18 000–28 000 kJ/kg of calorific value and 5–23% of ash content. There was an assumption, that combustion is held in stoker fired boilers (with or without mechanical stoker). The smoker fired boilers are mainly operated in local or industrial heat generating plants.

Results of calculations were presented in tables. These tables can be helpful when someone want to estimated dust emission factor from combustion hard coal with specified quality parameters: calorific value (Q) and ash content (A).

Since 2016 standards of dust emission will be more restrictive. The dust emission standards for the heat generation plant with thermal power lower than 50 MW will be lower than 100 mg/Nm^3. Required effectiveness of dust removal in these plants for dust emission factor lower than 100 mg/Nm^3 was calculated and results of calculations were presented in tables.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1705–1718

Wykorzystanie analizy semiwariancji w ocenie zanieczyszczenia wód rzecznych w krajobrazie rolniczym

Małgorzata Krasowska, Piotr Banaszuk
Politechnika Białostocka

1. Wstęp

Ocena stopnia zanieczyszczenia wód rzecznych, ich degradacji oraz przewidywanie ewentualnych zagrożeń możliwe jest poprzez monitorowanie stanu środowiska [8], natomiast identyfikacja, modelowanie i prognozowanie stanu skażenia możliwe jest dzięki zastosowaniu metod geostatystycznych [11]. Metody te pozwalają na precyzyjny opis zjawisk zachodzących w środowisku i przede wszystkim ich lepsze zrozumienie. Wykorzystują zależność, że cechą charakterystyczną większości zjawisk przyrodniczych, które opisywane są za pomocą pomiarów wybranych parametrów fizykochemicznych jest istnienie autokorelacji, która zwana jest zależnością przestrzenną (*spatial dependency*). Zjawisko autokorelacji należy powiązać z tzw. „Pierwszym Prawem Geografii Toblera", który w 1970 roku stwierdził, że w „*przestrzeni wszystko jest związane ze wszystkim innym, przy czym bliższe rzeczy są bardziej związane niż rzeczy odległe"* [9]. W związku z tym zależność przestrzenna (autokorelacja) występuje wtedy, gdy badane zjawiska w jednej jednostce przestrzennej powodują zwiększanie się lub zmniejszanie prawdopodobieństwa występowania tych zjawisk w sąsiednich jednostkach [2]. Innymi słowy celem analizy przestrzennej (*spatial analysis*) jest wydobycie informacji o zależności między danymi oraz interakcjach pomiędzy wartościami badanych zmiennych [20].

W ostatnich latach metody geostatystyczne są szeroko stosowane w naukach przyrodniczych, wszędzie tam, gdzie konieczne jest badanie zjawisk przestrzennych [20]. O ich wykorzystaniu w badaniach środowiskowych świadczą między innymi prace: [4, 10, 12, 15, 16, 17, 19]. Wskazali oni sposoby zastosowania metod geostatystycznych do modelowania i prognozowania stanu zanieczyszczeń różnych elementów środowiska przyrodniczego. W pracach swych zajmowali się wykorzystaniem badań geostatystycznych między innymi do oceny poziomu zanieczyszczenia gleb, identyfikacji ukrytej struktury czasowej wybranych serii pomiarowych zintegrowanego monitoringu środowiska.

W niniejszej pracy, do wykonania statystycznej analizy przestrzennej wykorzystano parametry fizykochemiczne wód uzyskane w trakcie profilowania hydrochemicznego cieku w różnych warunkach przepływu. Analizy te posłużyły do wykrycia struktur przestrzennych leżących u podstaw obserwowanej zmienności jakościowej wód. Podsumowując celem badań był opis przestrzennej zmienności zasilania cieku i przemieszczania ładunku związków rozpuszczonych ze zlewni przy użyciu analizy semiwariancji.

2. Materiał i metody badań

2.1. Badania terenowe i laboratoryjne

Profilowanie hydrochemiczne cieku wykonano trzykrotnie: w grudniu 2009, marcu 2010 i styczniu 2012 roku, w różnych warunkach uwilgotnienia zlewni. W regularnych odstępach co 10 m pomierzone zostały i przewodnictwo elektryczne (EC), za pomocą urządzenia Hach Lange HQ40D. Założono, że pomiar EC może posłużyć do przybliżonego określenia zawartości substancji rozpuszczonych w wodzie [18]. Ponadto przyjęto, że czynnikiem, który istotnie modyfikuje naturalny rytm zmian przewodności wód rzecznych jest dopływ związków soli wraz z wodami doprowadzanymi ze zlewni [5], a zmienność mineralizacji wód określana wzdłuż biegu rzeki jest głównie efektem dopływu wody, nie zaś przemian zachodzących w korycie [17].

W marcu 2010 roku w trakcie kartowania hydrochemicznego, co 50 m pobrano próbki wody rzecznej oraz potencjalnych zlewniowych źródeł zanieczyszczeń (odcieków drenarskich, spływu powierzchniowego i dopływów powierzchniowych) w celu wykonania analizy fizyko-

chemicznej. W próbkach oznaczono: EC, NO^{3-}, Cl^{-}, $Si_2O_3^{2-}$. Badania wybranych jonów wykonano metodą spektrofotometryczną przy użyciu Slandi LF 300.

2.2. Analiza semiwariancji

Profile hydrochemiczne sporządzone w trakcie badań terenowych w różnych warunkach przepływu posłużyły do wykonania analizy semiwariancji, w celu opisu przestrzennej zmienności zasilania cieku i przemieszczania ładunku związków rozpuszczonych ze zlewni. W metodzie tej wykorzystuje się zależność, że cechą charakterystyczną większości zjawisk przyrodniczych, które opisywane są za pomocą pomiarów wybranych parametrów fizykochemicznych jest istnienie autokorelacji. Oznacza to, że wyniki pomiarów, które sąsiadują ze sobą w czasie lub przestrzeni są zazwyczaj bardziej do siebie podobne, niż wyniki pomiarów odległych [2, 4, 17].

Wartość semiwariancji obliczono jako połowę średniej kwadratów różnic między sparowanymi danymi:

$$\gamma = \frac{1}{2N(h)} \sum_{\alpha=1}^{N(h)} [z(u_\alpha) - z(u_\alpha + h)]^2 \qquad (1)$$

gdzie:

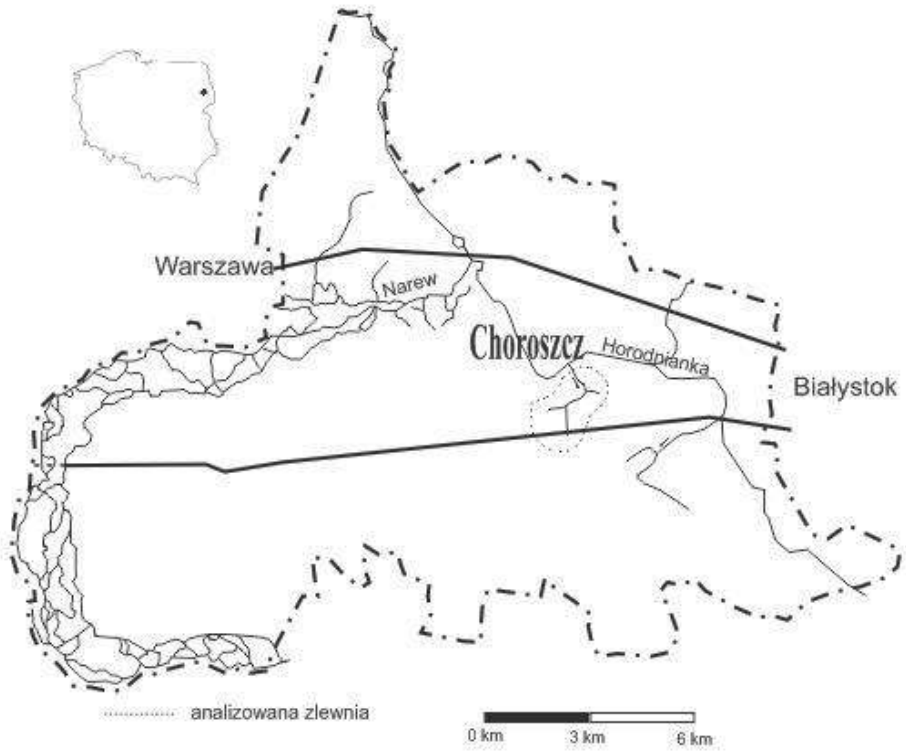
N(h) – liczba par danych dla danej odległośći *h* między nimi,
$Z(u_\alpha)$ – dla α=1,2,…,n oznaczają zbiór n pomiarów danego parametru,
u_α – jest wektorem terminów wykonanych pomiarów [6, 13, 17, 20].

Ponadto wykonano semiwariogramy empiryczne dla trzech okresów badawczych, które przedstawiały charakterystykę ciągłości przestrzennej występującej w analizowanym zbiorze danych. Modele semiwariogramów wykonano w programie Surfer 9 i scharakteryzowano za pomocą trzech parametrów:

- zakresu oddziaływania (*range*), który określa odległość, powyżej której nie istnieją korelacje przestrzenne,
- efektu samorodków (*nugget effect*), na który składa się wartość błędu pomiarowego,
- progu (*sill*), który określa wartość nasycenia semiwariogramu [3, 20].

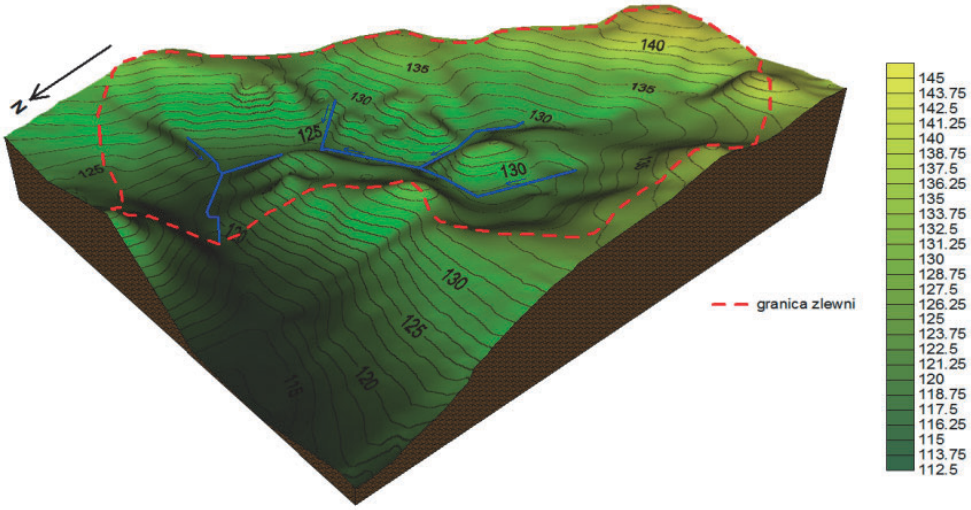
3. Charakterystyka obszaru badań

Prace badawcze prowadzono w zlewni niewielkiego bezimiennego cieku, lewostronnego dopływu rzeki Horodnianki. Analizowana zlewnia ma powierzchnię 187 ha i obwód wynoszący ok. 6 km. Według regionalizacji fizyczno-geograficznej omawiany obszar znajduje się w południowej części Wysoczyzny Białostockiej. Pod względem administracyjnym zlewnia położona jest w północno-wschodniej Polsce, w województwie podlaskim, w gminie Choroszcz (rys. 1).



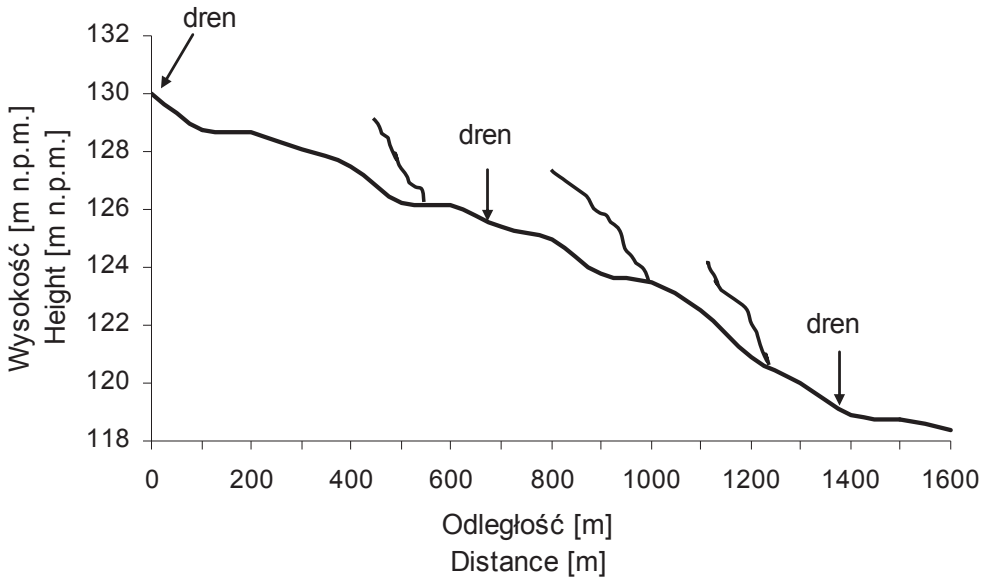
Rys. 1. Lokalizacja analizowanej zlewni
Fig. 1. Lacation of the catchment

W przeważającej części analizowanej zlewni występuje falista i pagórkowata morena denna. Dominują tu długie ponad 100 m, łagodne stoki o nachyleniu nieprzekraczającym 3–5%. Większe spadki, dochodzące miejscami do 15–20% spotyka się lokalnie w dolnych partiach zboczy w północnej części zlewni. Natomiast wysokości bezwzględne w jej obrębie zmieniają się od 118 do 144 m n.p.m. (rys. 2).



Rys. 2. Model wysokościowy zlewni
Fig. 2. High altitude model

Ciek od wypływu z drenu do przekroju badawczego mierzy około 1550 m. Na badanym odcinku zlokalizowano trzy dopływy powierzchniowe i dwa dodatkowe wyloty drenarskie (rys. 3).



Rys. 3. Profil podłużny cieku z dopływami powierzchniowymi i zaznaczonymi wylotami systemów drenarskich
Fig. 3. Long profile with tributaries and tiles drain outflow

4. Wyniki badań

Badania prowadzono w miesiącach zimowych, jednak okresy w jakich wykonano profilowanie hydrochemiczne charakteryzowały się zmiennymi warunkami pogodowymi (tab. 1). Najzimniejszy był grudzień 2009, natomiast najcieplejszy marzec 2010 roku. W obu przypadkach stwierdzono wystąpienie roztopów, charakterystycznych dla okresu wczesnowiosennego. Styczeń 2012 roku był mroźny, a uwilgotnienie zlewni niewielkie.

Tabela 1. Warunki meteorologiczne okresu badań
Table 1. Meteorological conditions during the study period

Okres	Temperatura [°C]			Opad [mm]	
	Średnia miesięczna	Max.	Min.	Suma miesięczna	Max. dobowy
Grudzień 2009	-2,1	6,1	-17,4	33,0	16,4
Marzec 2010	1,1	10,9	-6,3	18,0	5,4
Styczeń 2012	-2,0	5,3	-14,9	38,0	6,6

Dni, w których wykonywano badania terenowe, charakteryzowały się zróżnicowanymi warunkami hydrologicznymi w zlewni. Grudzień 2009 roku charakteryzował się średnim natężeniem przepływu. 27 grudnia 2009 roku, w dniu kartowania cieku natężenie przepływu wynosiło około 4 $dm^3 \cdot s^{-1}$. W zlewni tylko miejscami zalegał śnieg, dreny zlokalizowane na tym obszarze były aktywne. Ponadto miejscami formował się spływ powierzchniowy, który wykorzystując obniżenia terenowe, bruzdy, rowy, koleiny, dostawał się bezpośrednio do cieku. Marzec 2010 roku to okres tuż po roztopach wczesnowiosennych, charakteryzujący się wysokimi stanami wody w cieku. Natężenie przepływu w dniu badań terenowych (24 marca 2010) wynosiło około 40 $dm^3 \cdot s^{-1}$. Zlewnia była wilgotna, obserwowano intensywny spływ powierzchniowy i odpływ siecią drenarską. Natomiast niskimi stanami wody odznaczał się styczeń 2012 roku. Natężenie przepływu 15 stycznia 2012 roku wynosiło około 0,3 $dm^3 \cdot s^{-1}$. Zlewnia była sucha, a miejscami w korycie rzecznym zalegał lód.

W grudniu 2009 roku, podczas tajania pokrywy śnieżnej średnia wartość przewodnictwa elektrycznego była większa niż po roztopach w marcu 2010 roku i podczas niskich stanów wody w styczniu 2012 roku (tab. 2).

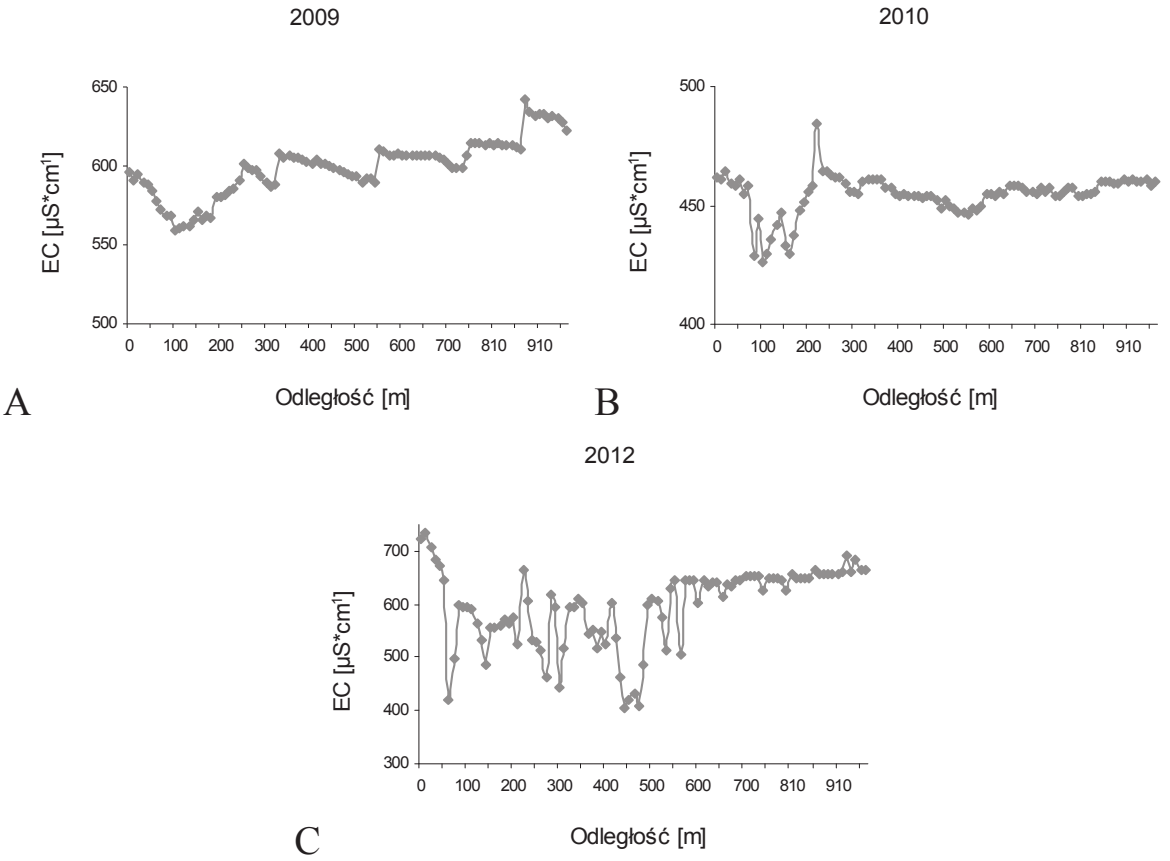
Tabela 2. Statystyki pomiarów przewodnictwa elektrolitycznego (EC)
Tabele 2. Statistics of electric conduction (EC)

Okres	Średnia	Minimum	Maksimum
	EC [μS cm^{-1}]	EC [μS cm^{-1}]	EC [μS cm^{-1}]
Grudzień 2009	600	559	642
Marzec 2010	457	426	484
Styczeń 2012	576	235	734

Wartości przewodnictwa elektrycznego (EC) wody w cieku różniły się znacznie w trzech okresach badawczych (rys. 4). W dniu badań 2009 roku wartość EC mierzona wzdłuż biegu cieku wykazywała tendencję wzrostową, przy czym najniższą wartość zanotowano na około 100 m analizowanego cieku. Przebieg zmian EC był skokowy, co 100–200 m następował wzrost wartości przewodnictwa o około 20 μS·cm^{-1}. Odmiennie wyglądała dynamika wartości EC wzdłuż biegu cieku 24 marca 2010 roku. Pomimo, że najniższą wartość zanotowano również na 100 m długości cieku, to maksymalna wystąpiła już na jego 250 m. Dalszy odcinek nie wykazywał tendencji wzrostowej, a wahania wartości EC były niewielkie. Największą dynamiką przewodnictwa wody w cieku charakteryzował się okres mroźny, podczas niskich stanów wody 15 stycznia 2012 roku. Do około 600 m długości cieku, wahania EC były bardzo dynamiczne. Najniższe wartości notowano na około 100, 300 i 450 m. Na odcinku powyżej 650 m obserwowano stabilny przebieg wartości EC.

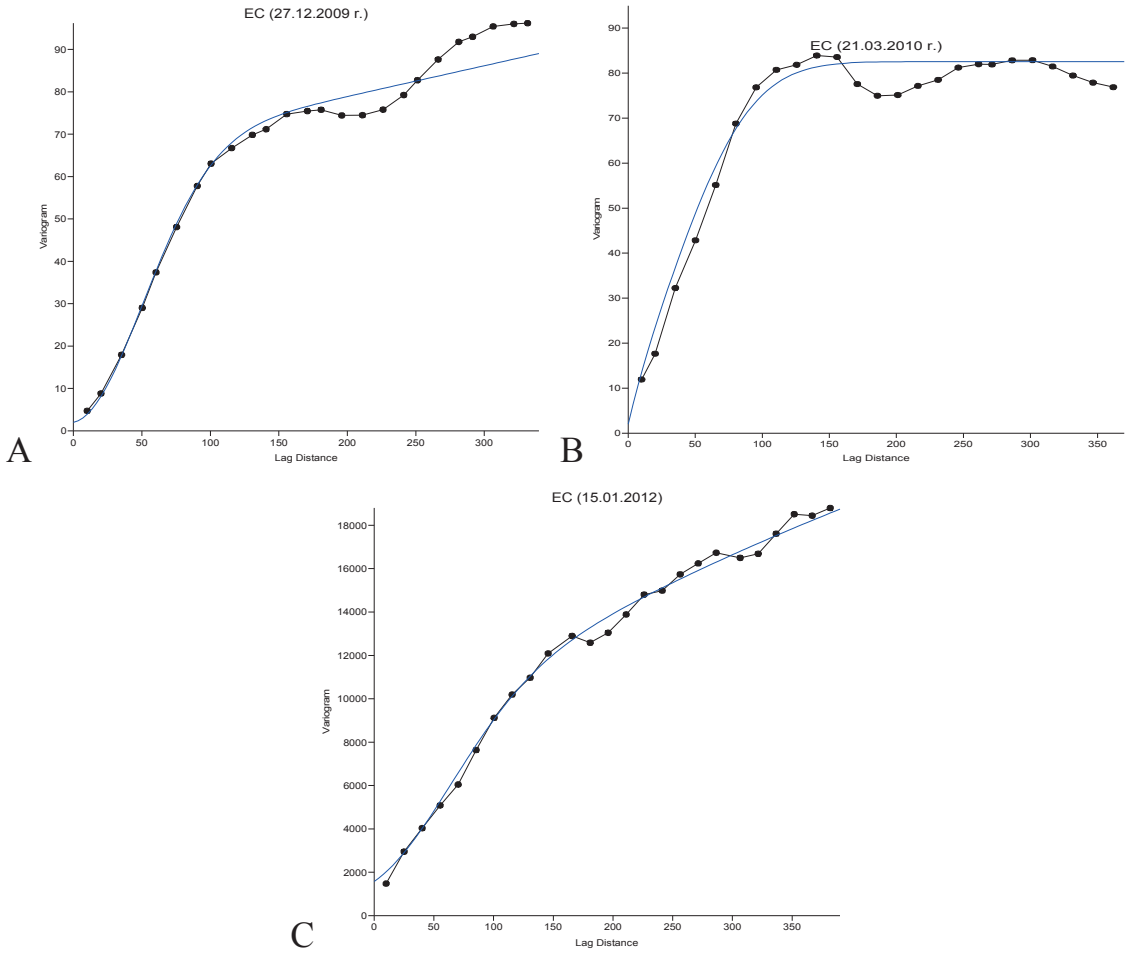
Profile hydrochemiczne sporządzone w trakcie badań terenowych w różnych warunkach przepływu posłużyły do wykonania analizy semiwariancji (rys. 5). Semiwariogramy wykonane dla wyników pomiaru przewodnictwa elektrycznego wskazały, iż wartość semiwariancji wyraźnie rośnie w zakresie odległości do około 100–120 m. Przy tej wartości krzywe wykazują przegięcie, po którym następuje względna stabilizacja semiwariancji. Dwa pierwsze semiwariogramy cechowały się zbliżo-

nymi przebiegami wartości γ(h) oraz zaznaczał się niewielki efekt samorodków, czyli wielkość błędu pomiarowego.



Rys. 4. Zmienność przewodnictwa elektrycznego (EC) wzdłuż koryta cieku w poszczególnych latach (A – 27.12.2009, B – 24.03.2010, C – 15.01.2012)
Fig. 4. Variation in the electric conduction down the stream channel in each year (A – 27.12.2009, B – 24.03.2010, C – 15.01.2012)

Odmienny obraz przedstawiał przebieg semiwariogramu dla okresu niskich stanów wody, notowanych w styczniu 2012 roku. Jednak i w tym przypadku można zaobserwować wzrost semiwariancji do około 120 m, po czym niewielkie przegięcie, lecz w dalszym ciągu obserwowany jest wyraźny wzrost. Najlepiej dopasowanym modelem charakteryzował się okres wezbrania wiosennego (marzec 2010 roku). W związku z tym profil hydrochemiczny wykonany dla tego okresu przeanalizowano dokładniej.

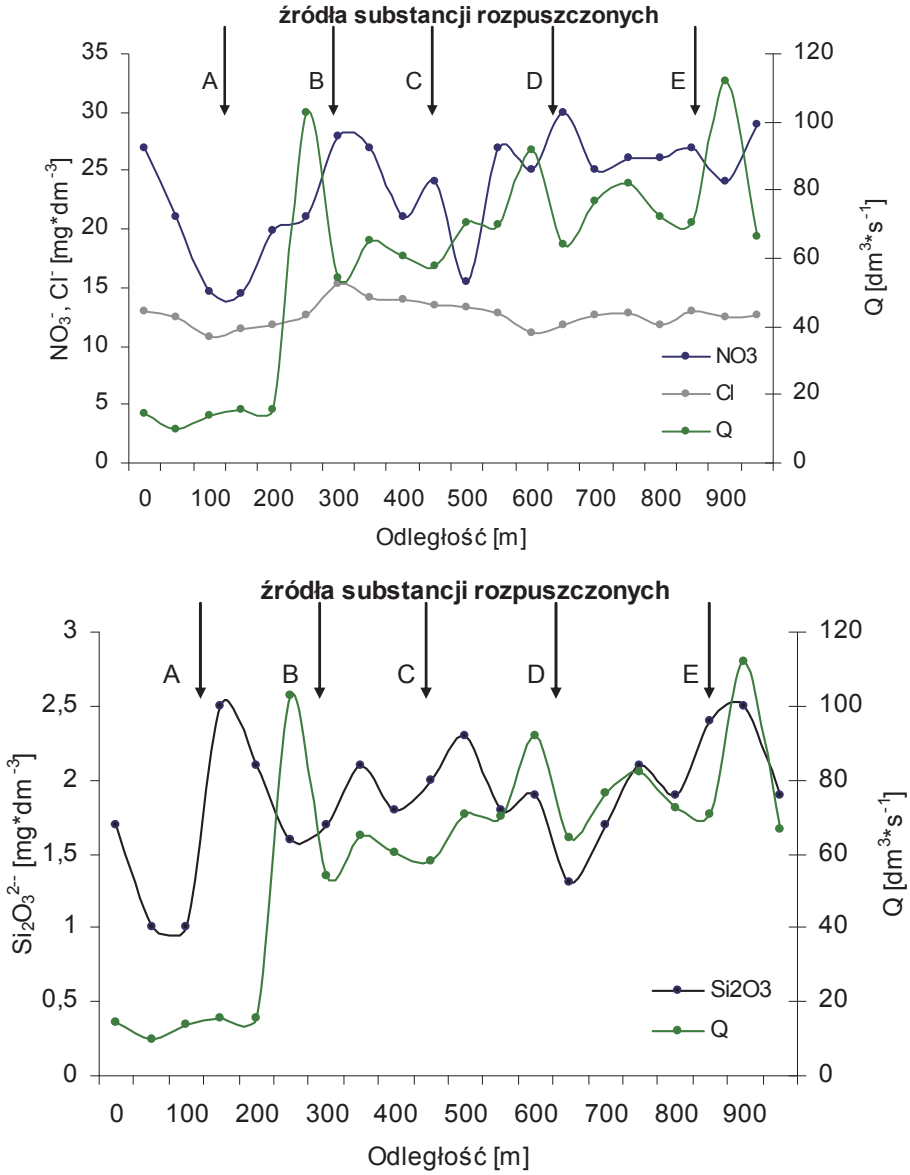


Rys. 5. Semiwariogramy oraz ich modele dla analizowanych serii pomiarowych przewodnictwa elektrolitycznego (A – 27.12.2009, B – 24.03.2010, C – 15.01.2012)
Fig. 5. Semivariograms with theirs models for analysed electric conduction (A – 27.12.2009, B – 24.03.2010, C – 15.01.2012)

Analizując dynamikę składników rozpuszczonych, stwierdzono, że wraz ze wzrostem wartości Q rośnie stężenie NO_3^-, $Si_2O_3^{2-}$ oraz EC. Ponadto stwierdzono, że na zmianę natężenia przepływu i stężenia wybranych substancji rozpuszczonych analizowanych wzdłuż biegu cieku miały wpływ źródła substancji rozpuszczonych znajdujących się w analizowanej zlewni.

Podczas badań terenowych 24.03.2010 roku stwierdzono funkcjonowanie:

- dopływów powierzchniowych (na rys.6 zaznaczone symbolami A, B, D),
- odpływów sieci drenarskiej, z których odcieki bezpośrednio uchodziły do cieku (na rys.6 zaznaczone symbolami C i E).



Rys. 6. Dynamika natężenia przepływu i stężenia wybranych składników rozpuszczonych wzdłuż biegu cieku (24.03.2010): A, B, D – dopływ powierzchniowy; C, E – dreny
Fig. 6. Dynamics of the stream discharge and concentration of dissolved components down the stream channel (24.03.2010): A, B, D – surface flow; C, E – drains

Ponadto na całym odcinku analizowanego cieku zaobserwowano spływ powierzchniowy, który dostawał się bezpośrednio do koryta. Analizy chemiczne potencjalnych zlewniowych źródeł zanieczyszczeń pokazują, że miały one duży wpływ na skład chemiczny wody w cieku (tab. 3).

Tabela 3. Stężenia wybranych jonów w potencjalnych zlewniowych źródłach zanieczyszczeń (24.03.2010)
Tabele 3. Concentrations of selected ions in the potential sources of pollution (24.03.2010)

Źródła substancji rozpuszczonych	NO_3^- [mg·dm^{-3}]	$Si_2O_3^{2-}$ [mg·dm^{-3}]	Cl^- [mg·dm^{-3}]
Dopływ powierzchniowy (A)	7,4	2,1	12,2
Dopływ powierzchniowy (B)	46,0	13,1	2,1
Dren (C)	17,3	17,8	2,5
Dopływ powierzchniowy (D)	31,0	13,9	1,9
Dren (C)	100,1	16,1	2,2

5. Dyskusja wyników

W niniejszej pracy wykorzystano analizę semiwariancji jako jedną z metod geostatystycznych, która posłużyła do wykrycia struktur zasilania cieku. Do wykonania analizy użyto danych z profilowania hydrochemicznego w różnych warunkach przepływu. Okresy badań terenowych charakteryzowały się różnymi warunkami uwilgotnienia zlewni, jednak dotyczyły miesięcy zimowych, podczas gdy wykluczone jest funkcjonowanie czynnika biotycznego, ponieważ roślinność w tym czasie jest w fazie spoczynku. Należy pamiętać, że półrocze zimowe w warunkach hydroklimatycznych Europy środkowo-wschodniej charakteryzuje się najintensywniejszą denudacją chemiczną, a dotyczy to przede wszystkim okresu roztopowo-opadowego [1, 7, 14, 16, 18]. Najtrafniej, fakt ten odzwierciedlał semiwariogram sporządzony dla danych z 24 marca 2010 roku, charakteryzował się najlepiej dopasowanym modelem semiwariancji z najwyraźniejszym przegięciem krzywej i progiem (*sill*), który określił wartość nasycenia semiwariogramu. W związku z tym, dane uzyskane w marcu 2010 roku z profilowania hydrochemicznego przeanalizowano dokładniej. Podczas badań terenowych zidentyfikowani funkcjonowanie różnych źródeł migracji. Rozmieszczenie ich zmierzono dokładnie wzdłuż biegu cieku. Stwierdzono, że w dniu badań wody pochodzące z tych źródeł dostawały się do koryta cieku wpływając na przepływ i parametry fizyko-chemiczne wody rzecznej, a ich udział w kształtowaniu składu chemicznego cieku potwierdziła analiza semiwariancji.

Wyniki analizy semiwariancji, dla wszystkich okresów badawczych pokazują, że korelacja przestrzenna między próbkami wody

w cieku jest czytelna na odcinku do około 140 m. W tym miejscu „zatrzymany" zostaje wzrost wartości semiwariancji. Jest to maksymalny zasięg autokorelacji, czyli rzeczywistego podobieństwa między próbkami [17]. Powyżej tej odległości sygnał chemiczny tworzony przez źródło związków rozpuszczonych zanika, a woda przestaje swoim składem nawiązywać do chemizmu źródła. W przypadku analizowanej zlewni potencjalnymi źródłami zanieczyszczeń, rozmieszczonymi dokładnie co 130–140 m są wyloty systemów drenarskich. Ponadto na podstawie semiwariogramów zaobserwowano, oprócz przypadkowych różnokierunkowych wahań krzywej, zmienność cykliczną o okresie rzędu około 150–200 m. Zjawisko to można tłumaczyć dostawą wody nowej, z różnych źródeł występujących na terenie zlewni. Podobne wyniki uzyskał Stach (2003), przy czym w przypadku górnej Parsęty, którą analizował, długość głównych odcinków zasilania cieku w wodę i substancje rozpuszczone wynosiły 40–50 m, a maksymalny zasięg autokorelacji to 17–21 m.

Podsumowując można stwierdzić, że analiza semiwariancji, pozwala na identyfikację źródeł zanieczyszczeń rozpuszczonych w zlewni, szczególnie zdrenowanych zlewni rolniczych. W związku z tym analiza ta jest przydatna do modelowania i prognozowania stanu zanieczyszczeń wód rzecznych, w tym identyfikacji ukrytych struktur przestrzennych.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki

Literatura

1. **Banaszuk P., Krasowska M., Kamocki A.:** *Modeling hydrological flow paths during snowmelt induced high flow event in a small agricultural catchment.* (w:) Świątek D., Okruszko T. (red.) Modelling of hydrological processes in the Narew catchment. Springer-Verlag Berlin, 63–77 (2011).
2. **Bivand R.:** *Autokorelacja przestrzenna a metody analizy statystycznej w geografii.* (w:) Chojnicki Z. (red.) Analiza regresji w geografii, PWN, Poznań, 23–28 (1980).
3. **Fortin M.-J., Dale M.R.T.:** *Spatial Analysis. A Guide for ecologists.* Cambridge University Press, 2005.
4. **Goovaerts P.:** *Geostatistics for natural resources evaluation.* Oxford University Press, New York, 1997.
5. **Gordon A.D., McMahon, Finlayson B.L., Gippel Ch. J., Nathan R.J.:** *Stream Hydrology. An Introduction for Ecologists*. Second Edition. England, 2004.

6. **Gringarten E., Deutsch C.V.:** *Teacher's aide variogram interpretation and modeling*. Mathematical Geology. Springer Berlin, vol.33 no. 34, 507–534 (2001).
7. **Klein M.:** *Dissolved material transport – the flushing effect in surface and subsurface flow*. Earth Surface Processes and Landforms, 6, 173–178 (1981).
8. **Kupiec J.:** *Porównanie wyników bilansu fosforu w aspekcie monitorowania zanieczyszczeń ze źródeł rolniczych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 12, 785–804 (2010).
9. **Miller H.J.:** *Tobler's First Law and Spatial Analysis*. Annals of the Association of American Geographers, vol. 94, no. 2, 284–289 (2004).
10. **Morga R.:** *Struktura zmienności zawartości fosforu w eksploatowanych pokładach węgla kamiennego KWK Pniówek*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, tom 23, zeszyt 1, 29–48 (2007).
11. **Namysłowska-Wilczyńska B., Wilczyński A.:** *Geostatistical modeling of soils pollution with heavy metals in Upper Silesia*. Porc. Of World Congres of Industry Leaders and Educators Fair Engineering Innovations and Unesco-Unispar Seminar Engin'96 Łódź, 1996.
12. **Namysłowska-Wilczyńska B., Wilczyński A.:** *Badania geostatyczne zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi w wybranych rejonach Górnego Śląska*. Ochrona Środowiska 2 (65), 9–18 (1997).
13. **Namysłowska-Wilczyńska B.:** *Geostatystyka. Teoria i zastosowania*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2006.
14. **Sojka M.:** *Ocena ładunków związków biogennych wymywanych ze zlewni cieku Dębina.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 11, 1225–1234 (2009).
15. **Stach A.:** *Struktura czasowa wybranych serii pomiarowych Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego*. Regionalny Monitoring Środowiska Przyrodniczego Nr 3/02, 61–68 (2002).
16. **Stach A.:** *Geostatystyczna identyfikacja mechanizmów transportu roztworów w ciekach*. Przegląd Naukowy Inż. i Kszt. Środ. Wyd. SGGW Warszawa, vol. 11, no. 2 (25), 130–143 (2003).
17. **Stach A.:** *Uwarunkowania i funkcjonowanie procesów denudacji chemicznej mikrozlewni na obszarze młodoglacjalnym i ich wpływ na morfodynamikę stoków*. Wyd.Naukowe UAM w Poznaniu, 2003.
18. **Stolarska M.:** *Sezonowe zmiany zasobów i podstawowych właściwości fizykochemicznych wód w małej zlewni nizinnej*. Wyd. Łódzkie Towarzystwo Naukowe Łódź, Acta Geographica Lodzienisa Nr 94, 2008.
19. **Zawadzki J.:** *Wykorzystanie metod geostatystycznych do analizy danych przestrzennych.* Wiadomości Statystyczne Głównego Urzędu Statystycznego, 12, 23–37 (2002).

20. **Zawadzki J.:** *Metody geostatystyczne dla kierunków przyrodniczych i technicznych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2011.

The Use of Semivariance Analysis in the Assessment of Pollution of River Waters in the Agricultural Landscape

Abstrakt

Geostatistical analysis are used in the natural sciences to the study of spatial dependency. In this study, an analysis of semivariance was used to describe the spatial variability of stream power and movement of dissolved compounds from the catchment. This method allowed for the identification of pollution sources in the catchment, especially in drained agricultural catchments.

Research carried out in the agricultural catchment near Bialystok. Hydrochemical profile was performed under different conditions of flow at low, medium and high water levels of the river. Although each period was characterized by different hydrological conditions, but a common characteristic was the fact that the study was conducted in the winter season, during the period of plant dormancy. Hydrochemical profile made by measuring the electrical conductivity values measured every 10 m along the river. That was used for the analysis of semivariance. On this basis, it was found that the spatial correlation between samples of water in the stream is readable over a distance of about 140 meters. Above the distance the signal created by the source of the dissolved chemical compounds disappears, and the water stops its composition refer to the chemistry of the source. In the case of the analyzed catchment potential sources of pollution, were drainage systems. Because, they are arranged exactly as 130–140 m. Therefore, the analysis of semivariance allowed the identification pollution sources in a catchment.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1719–1737

Właściwości geotechniczne mieszaniny popiołowo-żużlowej ze spalania węgla kamiennego w aspekcie jej przydatności do celów budownictwa ziemnego

Andrzej Gruchot, Tymoteusz Zydroń
Uniwersytet Rolniczy, Kraków

1. Wstęp

Jednym z głównych współczesnych zagadnień gospodarczych krajów o rozwiniętym przemyśle jest gospodarka odpadami. Dużą grupę odpadów stanowią mieszanki popiołowo-żużlowe z mokrego odprowadzania odpadów paleniskowych ze spalania węgla kamiennego lub brunatnego, których tylko w roku 2010 wytworzono blisko 9 mln ton, a 253,7 mln ton jest wciąż nagromadzonych na składowiskach [12] stanowiąc tym samym obciążenie dla środowiska [18, 21]. Dlatego istotne znaczenie ma ich utylizacja, a jednym z jej kierunków jest wykorzystanie w szeroko rozumianym budownictwie. Odpady poenergetyczne powszechnie stosuje się, jako komponent służący do produkcji materiałów budowlanych oraz w budownictwie ziemnym [3, 11, 22].

W budownictwie ziemnym mieszaniny popiołowo-żużlowe dopuszcza się do wbudowania w dolne warstwy nasypów drogowych pod warunkiem, że zalegają w miejscach suchych lub są izolowane od wody [19]. Wyniki wielu prac [7, 15] wskazują, że odpady paleniskowe mogą być stosowane jako wartościowy materiał konstrukcyjny do wznoszenia nasypów ziemnych. Biorąc pod uwagę właściwości popiołów lotnych i mieszanin popiołowo-żużlowych, unika się ich stosowania do budowy konstrukcji ziemnych lub też ich elementów zlokalizowanych w sąsiedztwie zwierciadła wody gruntowej. Wynika to głównie z dużej wrażliwości odpadów paleniskowych na zmiany uwilgotnienia [14, 17, 24] oraz

wysokiej ich podatności na deformacje filtracyjne [4]. Dlatego też istotne jest określenie charakterystyki wytrzymałościowej tego typu materiałów w kontekście zmian ich uwilgotnienia.

Celem pracy było określenie wpływu wilgotności mieszaniny popiołowo-żużlowej pochodzącej z Elektrowni „Skawina" na jej wytrzymałość na ścinanie i parametry ją charakteryzujące oraz określenie stateczności nasypów ziemnych wykonanych z tego typu materiału poddanych infiltracji wywołanej opadami deszczu. Zagadnienie to wydaje się autorom interesujące na względu na znaczną zmienność właściwości geotechnicznych mieszanin na skutek zmiany wilgotności oraz niewielką ilość publikacji dotyczących wpływu procesu infiltracji na kształtowanie się warunków równowagi nasypów wykonanych z tego typu materiałów.

2. Zakres i metodyka pracy

W ramach badań laboratoryjnych określono podstawowe właściwości geotechniczne (skład granulometryczny, gęstość właściwą, maksymalną gęstość objętościową szkieletu i wilgotność optymalną) oraz wytrzymałość na ścinanie i wodoprzepuszczalność mieszaniny popiołowo-żużlowej. Badania wytrzymałości na ścinanie przeprowadzono w aparacie bezpośredniego ścinania w skrzynce o wymiarach w przekroju poprzecznym 12 x 12 cm i wysokości próbki 7,7 cm z ramkami pośrednimi tworzącymi strefę ścinania o wysokości 10 mm. Do badań wykorzystano materiał o uziarnieniu poniżej 10 mm. Próbki do badań formowano bezpośrednio w skrzynce aparatu przy trzech wskaźnikach zagęszczenia, tj. I_S = 0,90, 0,95 i 1,00. Wilgotność mieszaniny w trakcie formowania próbek odpowiadała wilgotności optymalnej (30,6%) oraz o 5% mniejszej (26%) i większej (36%) od optymalnej [10]. Badania wodoprzepuszczalności przeprowadzono w aparacie ZWk2 na próbkach o wysokości 6,1 cm i średnicy 11,3 cm. Próbki były formowane bezpośrednio w aparacie, przez zagęszczenie materiału o wilgotności zbliżonej do optymalnej do uzyskania wskaźnika zagęszczenia I_S = 0,90 i 1,00.

Uzyskane wyniki badań parametrów wytrzymałościowych w aparacie bezpośredniego ścinania odnoszą się do warunków uwzględniających naprężenia całkowite panujące w ośrodku gruntowym:

$$\tau = c + \sigma \cdot tg\phi \tag{1}$$

gdzie:

τ – wytrzymałość na ścinanie [kPa],
c – spójność [kPa],
σ – naprężenia normalne [kPa],
ϕ – kąt tarcia wewnętrznego [°].

Badania te najczęściej wykonywane są na próbkach o niepełnym nasyceniu, dla których opis wytrzymałości ośrodka gruntowego powinien uwzględniać fazę stałą – szkielet gruntowy, ciekłą – wodę i gazową – powietrze [6]:

$$\tau = c' + (\sigma - u_a) \cdot tg\phi' + (u_a - u_w) \cdot tg\phi^b \tag{2}$$

gdzie:

c’ – efektywna spójność [kPa],
σ_n – składowa normalna [kPa],
u_a – ciśnienie powietrza w porach [kPa],
u_w – ciśnienie wody w porach [kPa],
ϕ’ – efektywny kąt tarcia wewnętrznego [°],
ϕ^b – kąt określający wzrost wytrzymałości na ścinanie w związku ze wzrostem ciśnienia ssania [°],
$(\sigma_n - u_a)$ – naprężenie netto [kPa],
$(u_a - u_w)$ – ssanie gruntu [kPa].

W przypadku gruntu nasyconego wartości ciśnienia u_a i u_w są równa zeru i formuła powyższa przybiera postać klasycznego równania Coulomba-Mohra:

$$\tau = c' + (\sigma - u_w) \cdot tg\phi' \tag{3}$$

W literaturze można się spotkać z uproszczonymi (empirycznymi) postaciami równania wytrzymałości na ścinanie gruntów nienasyconych. Jedną z takich propozycji stanowi formuła podana przez Ho i Fredlunda [13]:

$$\tau = (\sigma - u_a) \cdot tg\phi' + c_d + c' \tag{4}$$

gdzie:

c_d – spójność gruntu nienasyconego, uzyskana z badań z drenażem [kPa].

Z kolei, z punktu widzenia typowych rozwiązań inżynierskich, zamiast pojęcia ciśnienia ssania najczęściej używa się pojęcia wilgotności wagowej i wówczas interesująca wydaje się propozycja Matsushi i Matsukuury [16]:

$$\tau_f = C \cdot e^{-\mu\theta} + \sigma \cdot \tan\phi' \tag{5}$$

gdzie:

C – maksymalna wartość spójności pozornej przy θ = 0 [kPa],
θ – wilgotność objętościowa [-],
e – podstawa logarytmu naturalnego [-],
μ – parametr redukcyjny [-],
ϕ’ – kąt tarcia wewnętrznego [°].

W równaniu tym kąt tarcia wewnętrznego dobierany jest arbitralnie, tak aby otrzymane wyniki badań wytrzymałości na ścinanie były jak najlepiej skorelowane z wilgotnością badanych próbek, a pozostałe parametry równania uzyskuje się na podstawie linearyzacji równania (5).

Charakterystykę wytrzymałościową opisaną modelem Matsushi-Matsukury [16] wykorzystano do obliczeń stateczności nasypów wykonanych z przedmiotowej mieszaniny popiołowo-żużlowej. Obliczenia te przeprowadzono dwuetapowo. W pierwszym etapie porównano stateczność skarpy o nieograniczonej długości, przyjmując parametry wytrzymałości na ścinanie mieszaniny uzyskane z badań w aparacie bezpośredniego ścinania oraz obliczone na podstawie propozycji Matsushi-Matsukury (wzór 5) (równanie dla płaskiej powierzchni poślizgu). W drugim etapie przeprowadzono analizę stateczności skarpy nasypu w układzie dwuwymiarowym stosując metodę Janbu. Celem analizy było określenie wpływu oddziaływania procesu infiltracji na zmiany uwilgotnienia w obrębie skarpy nasypu i co za tym idzie na jej stateczność. Charakterystykę retencyjną mieszaniny popiołowo-żużlowej określono wykorzystując model Aubertina i in. [1] oraz pomiary ciśnienia ssania próbek mieszaniny popiołowej-żużlowej z wykorzystaniem tensjometrów. Model Aubertina zasadniczo jest dedykowany gruntom naturalnym, ale jak wykazały wyniki badań Fourie i in. [5] charakterystyka retencyjna odpadów paleniskowych jest zbliżona do charakterystyki retencyjnej gruntów piaszczystych.

3. Wyniki badań i ich analiza

Podstawowe parametry geotechniczne mieszaniny popiołowo-żużlowej z Elektrowni „Skawina" przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka geotechniczna mieszaniny popiołowo-żużlowej [10]
Table 1. Geotechnical properties of ash-slag mixture [10]

Lp.	Parametr		Wartość
1	Zawartość frakcji [%]: - żwirowa Gr: 63 ÷ 2 mm - piaskowa Sa 2 ÷ 0,063 mm - pyłowa Si 0,063 ÷ 0,002 mm - iłowa Cl < 0,002 mm		 13,7 63,5 21,1 1,7
2	Nazwa wg [19]		Piasek pylasty (siSa)
3	Zawartość cząstek [%]: ≤ 0,075 mm ≤ 0,02 mm		 24,5 12,0
4	Wskaźnik jednorodności uziarnienia, C_u [-]		13,5
5	Gęstość właściwa szkieletu, ρ_s [g·cm^{-3}]		2,54
6	Wilgotność optymalna, w_{opt} [%]		30,6
7	Maksymalna gęstość objętościowa szkieletu, ρ_{ds} [g·cm^{-3}]		1,263
8	Współczynnik filtracji, k_{10} [m·s^{-1}] przy wskaźniku zagęszczenia I_S [-]	0,90	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$
		1,00	$4{,}5 \cdot 10^{-6}$

Na podstawie otrzymanych wyników badań wytrzymałości na ścinanie (tab. 2) stwierdzono, że wartości kąta tarcia wewnętrznego są wysokie, mieszczą się w przedziale od około 31 do 47^o i są to wartości typowe dla tego rodzaju odpadów [8]. Wartości spójności są również wysokie, mieszczą się w przedziale od 9,0 do około 42 kPa, co wydaje się być nietypowe dla gruntów, w których dominującą frakcja jest frakcja piaskowa ze żwirową (por. tab. 1). Wartości te wynikają z efektu klinowania się ziaren i niskiej wilgotności badanej mieszaniny, przede wszystkim w odniesieniu do próbek o wilgotności równej lub mniejszej

od optymalnej. Wilgotność optymalna odpowiada wagowej zawartości wody w gruncie i jest powszechnie stosowaną jednostką miary. Z kolei z punktu widzenia modelowania zjawisk fizycznych zachodzących w gruncie bardziej uniwersalną jednostką miary jest wilgotność objętościowa, która określa jednostkową objętość porów zajmowaną przez wodę. Dlatego w dalszej części pracy przyjęto, że do opisu uwilgotnienia gruntu stosowaną miarą będzie wilgotność objętościowa.

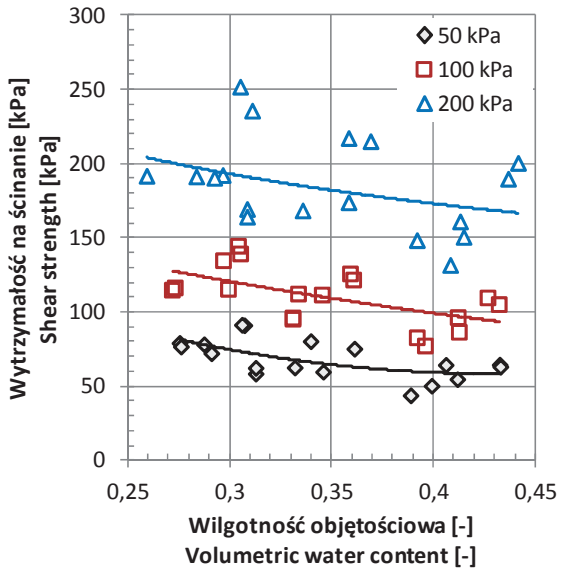
Tabela 2. Parametry charakteryzujące wytrzymałość na ścinanie mieszaniny popiołowo-żużlowej [10]
Table 2. Shear-strength parameters of tested ash-slag mixture [10]

Prędkość ścinania, v_s	Wskaźnik zagęszczenia, Is [-]	Wilgotność, w			Kąt tarcia wewnętrznego, ϕ [^{o}]	Spójność, c [kPa]
		oznaczenie	wagowa [%]	objętościowa [-]		
0,1 mm·min^{-1}	0,90	w_{opt} - 5%	26	0,296	37,2	39,6
	0,95			0,312	37,2	41,8
	1,00			0,328	45,5	39,9
	0,90	w_{opt}	30,6	0,348	35,4	23,4
	0,95			0,367	35,5	31,2
	1,00			0,386	42,7	31,2
	0,90	w_{opt} + 5%	36	0,409	31,6	16,7
	0,95			0,432	32,7	25,0
	1,00			0,455	41,2	19,6
1,0 mm·min^{-1}	0,90	w_{opt} - 5%	26	0,296	37,7	25,6
	0,95			0,312	41,3	30,6
	1,00			0,328	44,2	48,4
	0,90	w_{opt}	30,6	0,348	39,1	14,8
	0,95			0,367	40,1	21,3
	1,00			0,386	43,4	25,3
	0,90	w_{opt} + 5%	36	0,409	32,1	9,0
	0,95			0,432	34,3	13,4
	1,00			0,455	35,6	23,5

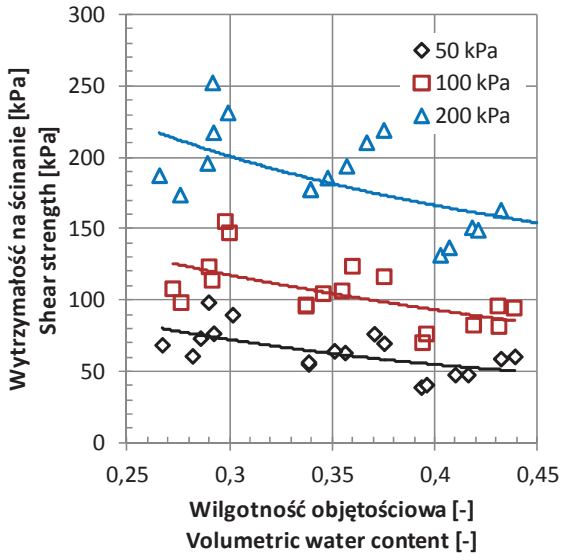
Z danych przedstawionych na rysunku 1 wynika, że wytrzymałość na ścinanie analizowanej mieszaniny zależy od wilgotności objętościowej i zagęszczenia. Zależność ta jest szczególnie widoczna dla próbek poddanych ścięciu z prędkością 1,0 mm/min (rys. 1b), co może wy-

nikać z krótkiego czasu ścięcia próbek, który ogranicza wielkość odkształceń pionowych próbek.

a) v_s=0,1 mm/min



b) v_s= 1,0 mm/min



Rys. 1. Wytrzymałość na ścinanie mieszaniny popiołowo-żużlowej w zależności od wilgotności objętościowej, prędkości ścinania i naprężeń normalnych
Fig. 1. Shear strength of ash-slag mixture vs volumetric water content, shearing velocity and normal stress

Na podstawie wyników badań wytrzymałości na ścinanie określono parametry równania Matsushi-Matsukury. Parametry te zróżnicowano ze względu zagęszczenie i prędkość ścinania (tab. 3). Uzyskane z obliczeń wartości efektywnego kąta tarcia wewnętrznego przy wskaźniku zagęszczenia mieszaniny I_S = 0,90, 0,95 i 1,00 wyniosły odpowiednio 31,3; 34,4 i 41,4^o w przypadku próbek poddanych ścinaniu z prędkością 0,1 mm/min oraz 32,7; 35,4 i 37,4^o dla próbek ścinanych przy prędkości 1,0 mm/min. Należy nadmienić, że wartości efektywne kąta tarcia wewnętrznego określone w badaniach trójosiowego ściskania mieszaniny popiołowo-żużlowej wynosiły 36,4° [9]. Porównując wartości parametrów μ i C równania (5) można zauważyć, że znacząco większe wartości parametrów uzyskano dla próbek poddanych badaniu przy większej prędkości ścinania. Na rysunku 2 porównano wartości wytrzymałości na ścinanie określone bezpośrednio z badań oraz obliczone z wykorzystaniem równania (5). Można stwierdzić, że lepsze dopasowanie rezultatów

obliczeń i wyników badań uzyskano w przypadku próbek ścinanych z prędkością 0,1 mm/min. Dlatego w obliczeniach stateczności przyjęto parametry uzyskane z badań próbek poddanych ścięciu z prędkością 0,1 mm·min^{-1}.

Tabela 3. Parametry równania Matsushi-Matsukury (5) dla mieszaniny popiołowo-żużlowej
Table 3. Parameters of Matsushi-Matsukura equation (5) for ash-slag mixture

Wskaźnik zagęszczania I_s [-]	Prędkość ścinania, v_s [mm·min^{-1}]	Kąt tarcia wewnętrznego, ϕ [^{o}]	Parametr, μ [-]	Parametr, C [kPa]
0,90	0,1	31,3	9,84	824,7
0,95		34,4	7,04	384,1
1,00		41,5	8,56	753,7
0,90	1,0	32,7	14,03	2625,4
0,95		35,4	12,54	2360,2
1,00		37,4	9,94	1592,4

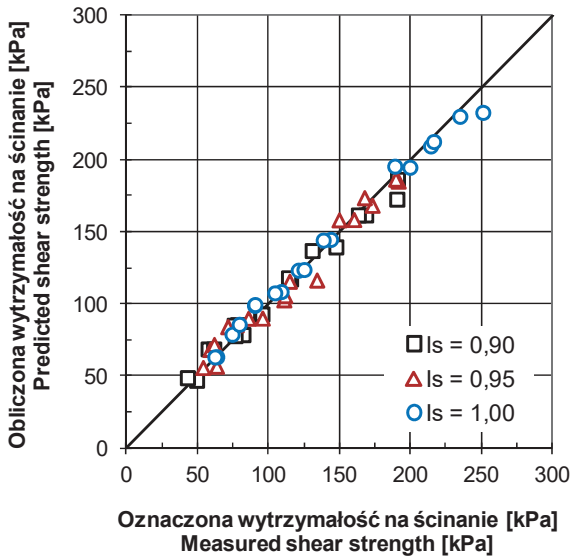
Obliczenia stateczności przeprowadzono dla skarp nasypu o nachyleniu 1:1,5 zakładając zsuw translacyjny warstwy o miąższości 2,0 m. Obliczenia wykonano wykorzystując klasyczne równanie stateczności dla modelu zbocza o nieograniczonej długości oraz modyfikację tego równania zaproponowaną przez Matsushi-Matsukure [16]:

$$F_S = \frac{tg\phi'}{tg\alpha} + \frac{C \cdot e^{-\mu\theta}}{\left(\gamma_d + \theta \cdot \gamma_w\right) \cdot Z \cdot \sin\alpha \cdot \cos\alpha} \tag{6}$$

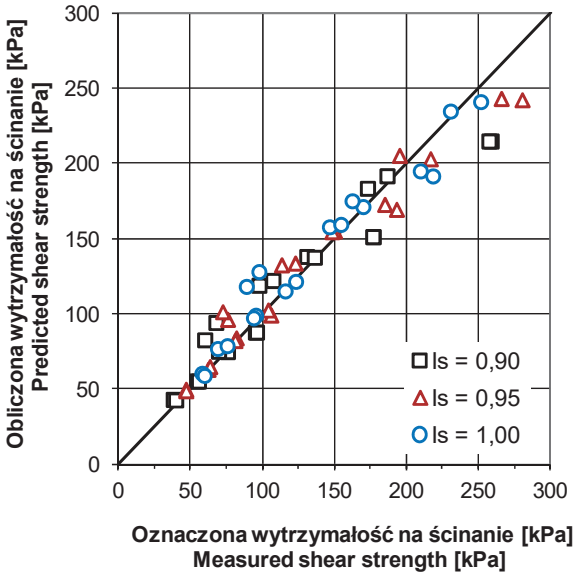
gdzie:

α – kąt nachylenia zbocza,
Z – głębokość powierzchni poślizu,
γ_w – jak we wzorze (3),
γ_d – ciężar objętościowy szkieletu gruntowego,
C, e, ϕ', μ, θ – oznaczenia jak w (5).

a) v_s=0,1 mm/min



b) v_s= 1,0 mm/min



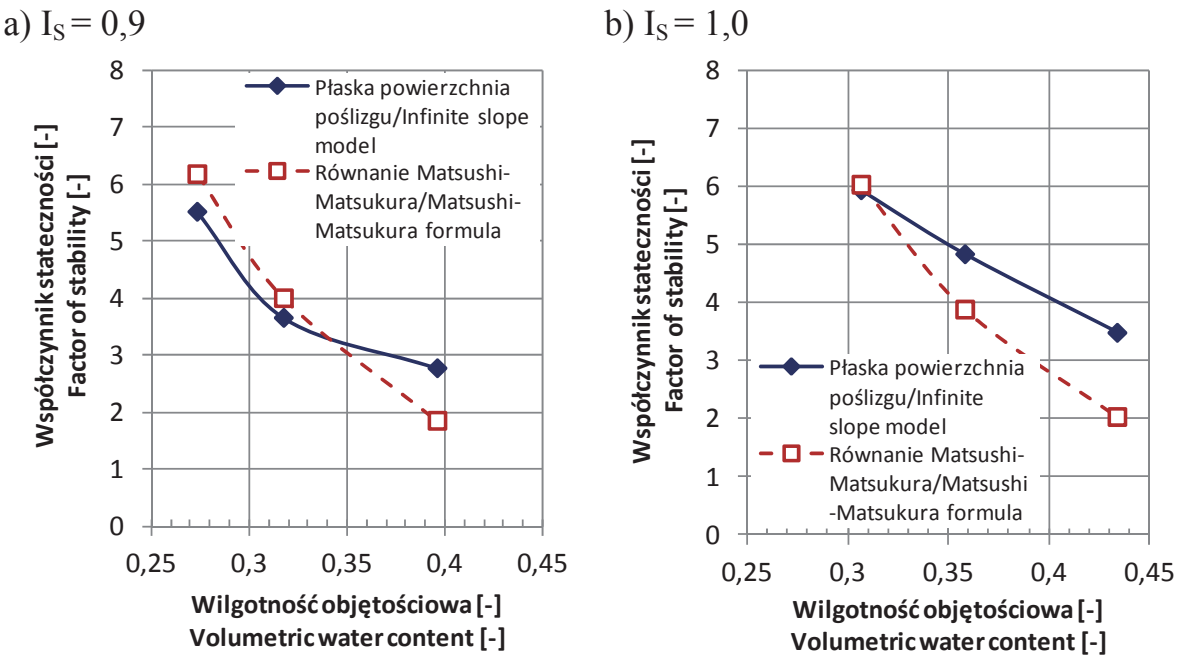
Rys. 2. Porównanie wartości wytrzymałości na ścinanie określonej na podstawie badań oraz obliczeń dla próbek poddanych ścięciu z prędkością 0,1 oraz 1,0 mm·min^{-1}

Fig. 2. Comparison of predicted and measured shear strength of samples sheared at velocity of 0,1 and 1,0 mm·min^{-1}

Uzyskane wyniki obliczeń (rys. 3) wskazują, że przy dużej wilgotności objętościowej mieszaniny, niższe wartości współczynnika stateczności otrzymano wykorzystując zmodyfikowane równanie Matsushi-Matsukury, co wynika ze znacznie mniejszych wartości spójności w stosunku do wartości określonych na podstawie badań laboratoryjnych.

Stateczność nasypów zależy w dużym stopniu od wilgotności budujących je gruntów. W przypadku powierzchniowych warstw zboczy głównym zjawiskiem powodującym pogorszenie stateczności zboczy są przede wszystkim opady deszczu. Woda opadowa infiltrując w głąb budowli zwiększa wilgotność gruntu i tym samym powoduje redukcję ciśnienia ssania, przy czym intensywność tego procesu zależy od wodoprzepuszczalności ośrodka gruntowego oraz rozkładu ciśnienia ssania w profilu gruntowym. Wartości współczynnika wodoprzepuszczalności badanej mieszaniny przy wskaźniku zagęszczenia I_S = 0,9 wyniosły $4{,}5 \cdot 10^{-6}$ m·s^{-1} (392 mm·d^{-1}), a dla mieszaniny przy wskaźniku zagęszczenia I_S = 1,0–$1{,}7 \cdot 10^{-6}$ m·s^{-1} (146 mm·d^{-1}). Uzyskane wartości wodoprzepuszczalności są większe niż intensywność maksymalnych dobowych

opadów na terenie Polski, gdzie przykładowo dobowa wysokość opadu o prawdopodobieństwie wystąpienia 1% dla okolic Krakowa wynosi około 100 $mm \cdot d^{-1}$ [2].

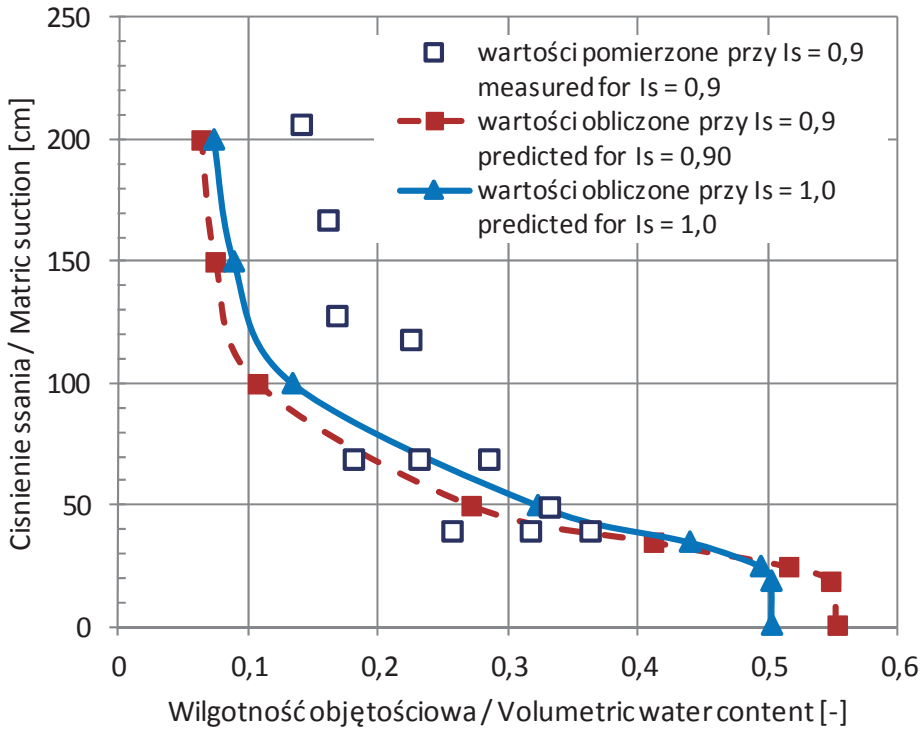


Rys. 3. Porównanie obliczeń stateczności według modelu zbocza o niegraniczonej długości oraz propozycji Matsushi-Matsukury dla mieszaniny przy I_S = 0,9 i 1,0

Fig. 3. Comparison of slope stability calculations for infinite slope obtained using infinite slope model and Matsushi-Matsukura method for ash-slag mixture at compaction index I_S = 0,9 and 1,0

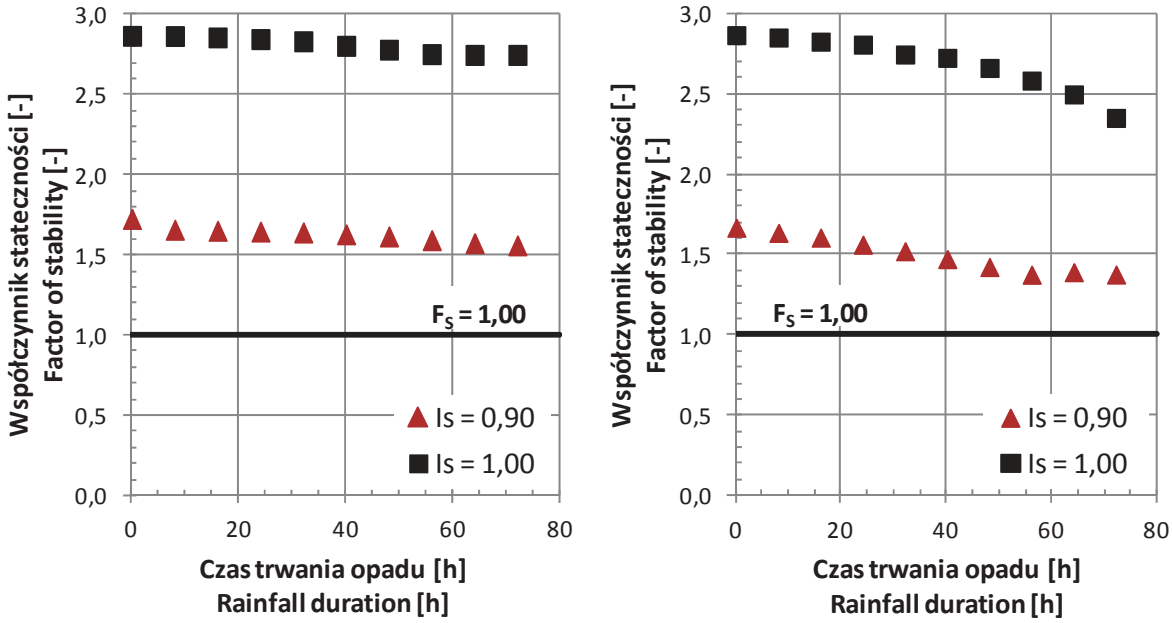
Dla potrzeb drugiego etapu analizy stateczności założono, że opad o dobowej intensywności wynoszącej 100 mm trwa 1, 2 oraz 3 doby. Wartości kąta tarcia wewnętrznego przyjęto na podstawie obliczeń metodą Matsushi-Matsukury (tab. 3), a wartości spójności z równania (5) zakładając, że wilgotność pełnego nasycenia (maksymalna wartość wilgotności) odpowiada porowatości mieszaniny. Otrzymane w ten sposób wartości spójności wyniosły około 4 i 10 kPa, odpowiednio dla mieszaniny przy wskaźnika zagęszczenia I_S = 0,9 oraz 1,0. Wartości te były mniejsze od spójności efektywnej otrzymanej z badań trójosiowego ściskania, które wynosiły ponad 20 kPa. Właściwości retencyjne przedmiotowej mieszaniny popiołowo-żużlowej określono wykorzystując model

Aubertina i in. [1]. Porównując uzyskane wyniki obliczeń ciśnienia ssania z wynikami oznaczeń tego parametru można stwierdzić, że są one zbliżone w zakresie wilgotności objętościowej 0,3–0,4, a poniżej tego przedziału mniejsze wartości uzyskano stosując model Aubertina i in. [1]. Należy jednak zwrócić uwagę, że w numerycznych obliczeniach przepływu wody w strefie nienasyconej sugerowane maksymalne wartości ciśnienia ssania nie powinny przekraczać 50 kPa, co jest równoważne ciśnieniu 500 cm słupa wody. Z uwagi na niską zdolność retencyjną analizowanej mieszaniny, do obliczeń warunków przepływu wody w strefie niepełnego nasycenia oraz stateczności przyjęto dwa warianty maksymalnych wartości ciśnienia ssania 5 oraz 3,5 kPa. Pierwsza z tych wartości jest w przybliżeniu równoznaczna wilgotności optymalnej mieszaniny (por. rys. 1 i 4). Jako podłoże nasypu przyjęto pył o współczynniku filtracji 10^{-7} m/s, a głębokość położenia zwierciadła wody gruntowej przyjęto równą 4,0 m ppt. Wyniki obliczeń stateczności przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 4. Porównanie wyników obliczeń charakterystyki retencyjnej mieszaniny popiołowo-żużlowej z wynikami pomiarów
Fig. 4. Comparison of soil-water characteristic curves of ash-slag mixture obtained using pedotransfer function and determined from tests

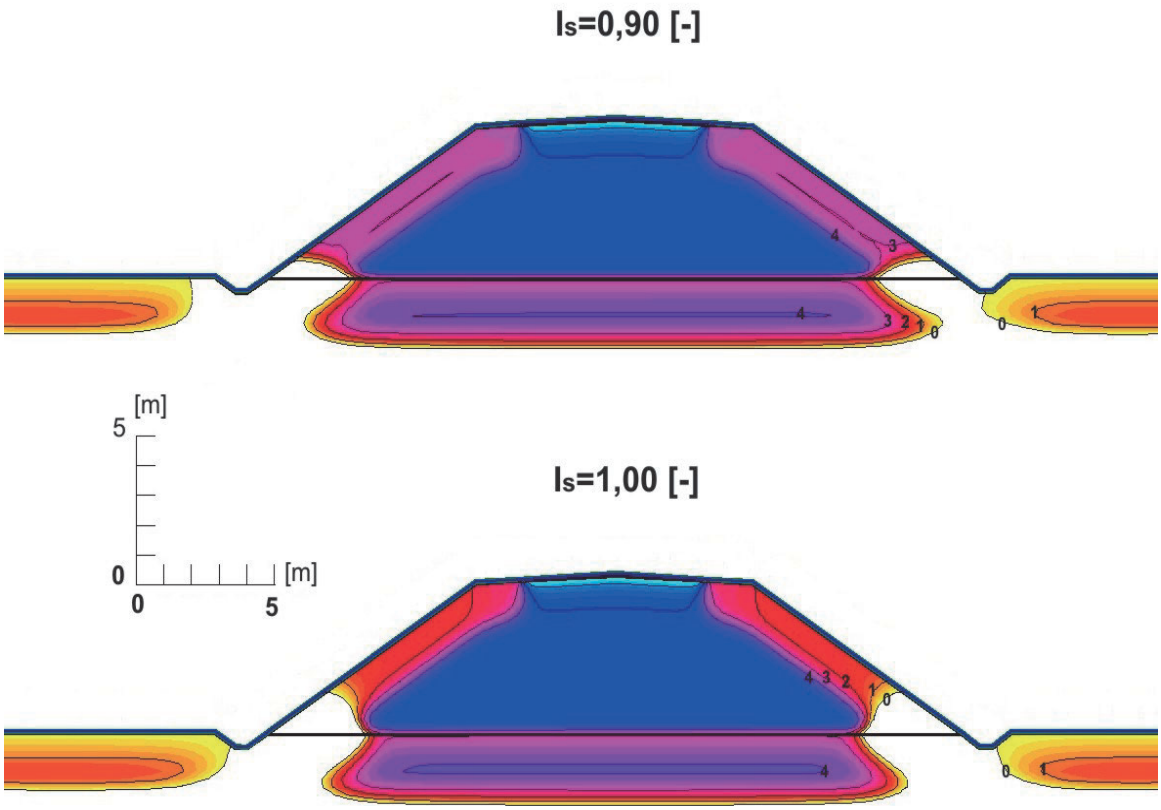
a) ciśnienie ssania – 5 kPa b) ciśnienie ssania – 3,5 kPa



Rys. 5. Wyniki obliczeń współczynnika stateczności dla nasypu wykonanego z mieszaniny popiołowo-żużlowej dla początkowej wartości ciśnienia ssania 5 kPa (a) oraz 3,5 kPa (b)
Fig. 5. Results of calculations of stability factors of road embankment made of ash-slag mixture with initial value of matric suction 5 kPa (a) and 3,5 kPa (b)

Obliczenia infiltracji potwierdziły, że intensywność tego procesu jest zależna od wodoprzepuszczalności mieszaniny oraz początkowej wartości ciśnienia ssania. W obliczeniach wykazano, że opad o założonej intensywności nie powoduje bezpośrednio nasycenia mieszaniny. Zakładając początkową wartość ciśnienia ssania w nasypie równą 5 kPa zarówno w przypadku mieszaniny o zagęszczeniu odpowiadającym $I_S = 0,9$ jak $I_S = 1,0$ w efekcie infiltracji wody opadowej dochodzi do redukcji ciśnienia ssania w obrębie górnej i środkowej części skarpy nasypu oraz zawodnienia podstawy skarp (rys. 6). Większą redukcję ciśnienia ssania uzyskano dla mieszaniny o wskaźniku zagęszczenia $I_S = 1,0$, której wodoprzepuszczalność była zbliżona do intensywności opadu niż mieszaniny o wskaźniku zagęszczenia $I_S = 0,9$. Zawodnienie podstawy skarpy było efektem występowania w podłożu gruntu o mniejszej wodoprzepuszczalności od mieszaniny. Z kolei wyniki obliczeń infiltracji dla wyj-

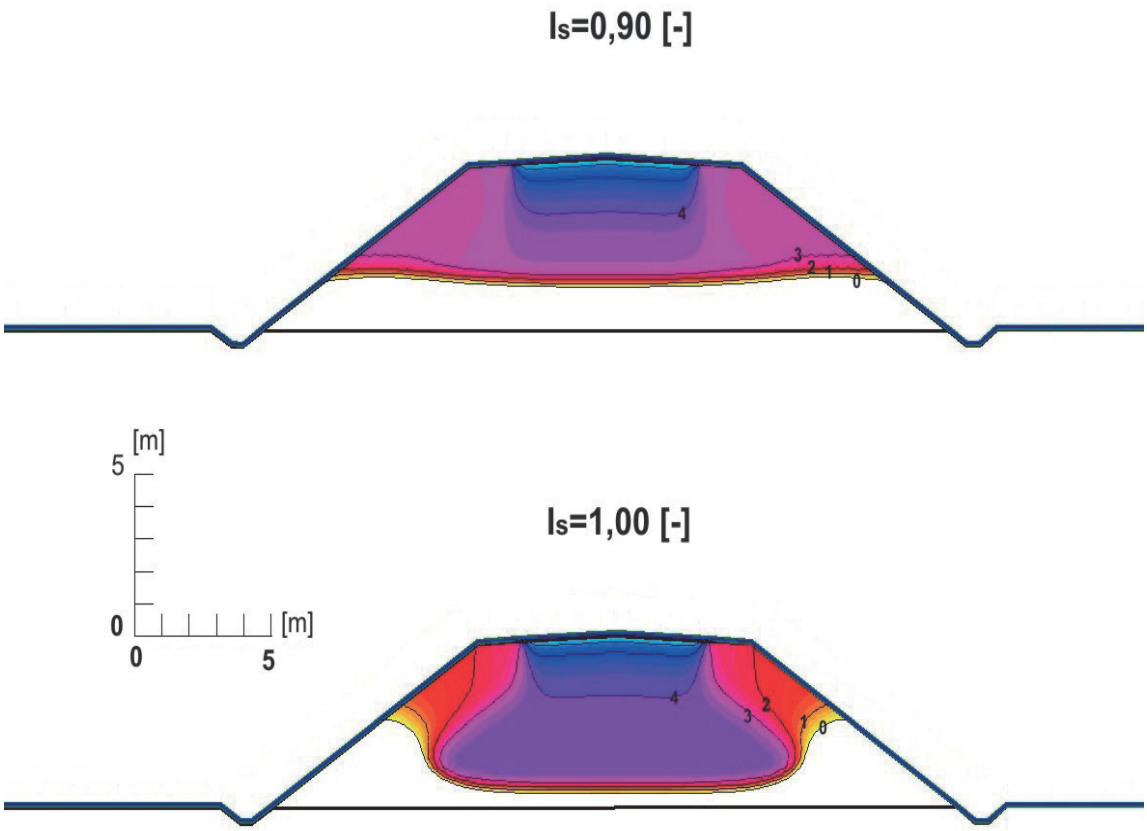
ściowej wartości ciśnienia ssania wynoszącej 3,5 i 5 kPa wykazały, że opad powoduje nasycenie dolnej części nasypu, co związane jest zasadniczo z podniesieniem poziomu zwierciadła wody gruntowej. Otrzymane wyniki obliczeń z fizycznego punktu widzenia mogą być przeszacowane, gdyż uwzględniają dwuwymiarowy model nasypu, a więc w bilansie wodnym nie jest w pełni uwzględniona rola odwodnienia nasypu.



Rys. 6. Rozkład ciśnienia ssania (w kPa) w końcowej fazie opadu w nasypie z mieszaniny popiołowo-żużlowej o wyjściowej wielkości ciśnienia ssania 5 kPa
Fig. 6. Distribution of matric suction (in kPa) at the end of rainfall for road embankment made of ash-slag mixture with the initial value of matric suction equal to 5 kPa

Wyniki obliczeń stateczności wykazały, że infiltracja powoduje zmniejszenie współczynnika stateczności nasypu wykonanego z mieszaniny popiołowo-żużlowej. Zakres zmian wartości tego parametru zależał od zagęszczenia materiału oraz warunków wyjściowych, związanych z początkową wartością ciśnienia ssania. Niższe wartości współczynnika stateczności uzyskano dla nasypu wykonanego z mieszaniny przy

wskaźniku zagęszczenia $I_S = 0,9$, co wynika również z gorszych parametrów wytrzymałościowych. Współczynnik stateczności dla nasypu wykonanego z mieszaniny przy wskaźniku zagęszczenia $I_S = 0,9$ wynosił od 1,38 do 1,57, a przy wskaźniku zagęszczenia $I_S = 1,0$ był wysoki i wynosił ponad 2,0. Należy zwrócić uwagę, że otrzymane wyniki obliczeń stateczności uwzględniały efektywny stan naprężeń w gruncie związany z działaniem sił ciśnienia ssania.

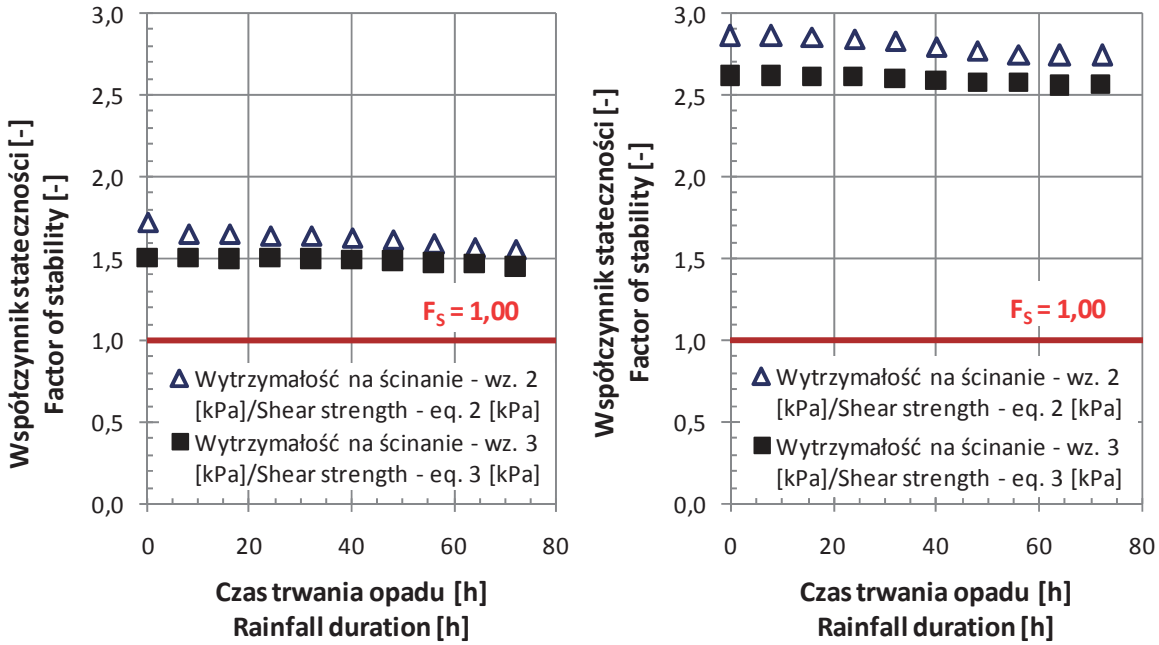


Rys. 7. Rozkład ciśnienia ssania (w kPa) w końcowej fazie opadu w nasypie z mieszaniny popiołowo-żużlowej o wyjściowej wielkości ciśnienia ssania 3,5 kPa
Fig. 7. Distribution of matric suction (in kPa) at the end of rainfall for road embankment made of ash-slag mixture with the initial value of matric suction equal to 3,5 kPa

Wyniki obliczeń infiltracji wykazały, że znaczna część nasypu pozostaje nienasycona, co powoduje, że jego stateczność byłą większa w stosunku obliczeń w oparciu o klasyczne kryterium wytrzymałości Cou-

lomba-Mohra, w którym nie uwzględnia się wpływu ciśnienia ssania na wytrzymałość gruntów na ścinanie przyjmując je równe zeru. Wyniki obliczeń stateczności uzyskane w oparciu o równania wytrzymałości na ścinanie dla gruntów nienasyconych (wzór 2) dały w przypadku przedmiotowej mieszaniny o około 7–14% większe wartości współczynnika stateczności niż obliczenia oparte o równanie Coulomba-Mohra (wzór 3) przy założeniu, że ciśnienie ssania wynosi 0 kPa (rys. 8).

a) I_S = 0,90 b) I_S = 1,00



Rys. 8. Porównanie wyników obliczeń stateczności nasypu wykonanego z mieszaniny popiołowo-żużlowej w zależności od przyjętej wytrzymałości na ścinanie mieszaniny

Fig. 8. Comparison of slope stability calculations for road embankment made of ash-slag mixture considering Mohr-Coulomb and Fredlund et all [6] theory of shear strength of ash-slag mixture

4. Podsumowanie

Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, że mieszanina popiołowo-żużlowa z Elektrowni „Skawina" charakteryzuje się wysokimi wartościami parametrów charakteryzujących jej wytrzymałość na ścinanie oraz stosunkowo wysokimi wartościami współczynnika filtracji, przy czym wartości tych parametrów są w znaczącym stopniu uza-

leżnione od zagęszczenia mieszaniny. Badania wytrzymałości na ścinanie mieszaniny metodą bezpośredniego ścinania wykazały ponadto istotny wpływ wilgotności na jej wartość. Opierając się o wyniki tych badań oraz korzystając z propozycji Matsushi-Matsukury oszacowano efektywne parametry wytrzymałościowe mieszaniny. Porównując uzyskane wyniki z wartościami otrzymanymi z badań trójosiowego ściskania stwierdzono, że zaproponowany model obliczeniowy daje bezpieczne wartości efektywnych parametrów wytrzymałościowych. W związku z tym zostały one wykorzystane do zintegrowanych obliczeń infiltracji wód opadowych i stateczności dla modelowego nasypu drogowego. Obliczenia przeprowadzono zakładając opad o dobowej intensywności 100 mm · d^{-1}, odpowiadającej prawdopodobieństwu wystąpienia 1%. Uzyskane wyniki obliczeń wykazały, że wysoka wodoprzepuszczalność mieszaniny ma istotny wpływ na zakres zmian uwilgotnienia skarp nasypu, a w dalszej konsekwencji na jego stateczność. Przyjęta do obliczeń intensywność opadu jest niewystarczająca do nasycenia mieszaniny, gdy występuje swobodny przepływ wody w zboczu. Zjawisko to może wystąpić jedynie w przypadku posadowieniu nasypu na podłożu o mniejszej przepuszczalności niż cechuje się rozpatrywana mieszanina popiołowo-żużlowa.

Obliczenia stateczności wykazały, że nasyp wykonany z mieszaniny o wysokim zagęszczeniu charakteryzował się wysoką wartością współczynnika stateczności. W związku z tym można stwierdzić, że przedmiotowa mieszanina popiołowo-żużlowa jest wartościowym substytutem gruntów naturalnych. Należy jednak zauważyć, że pomimo dobrej charakterystyki wytrzymałościowej, niezbędne są dodatkowe badania, w tym uwzględniające wpływ zmian temperatury (mrożenia) na właściwości mechaniczne mieszaniny popiołowo-żużlowej.

Literatura

1. **Aubertin, M., Mbonimpa, M., Bussière, B. and Chapuis, R.P.:** *A model to predict the water retention curve from basic geotechnical properties*. Canadian Geotechnical Journal, 40(6): 1104–1122 (2003).
2. **Cebulak E.:** *Maksymalne opady dobowe w dorzeczu górnej Wisły*. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Jagiellońskiego, Prace Geograficzne, 90, 79–96 (1992).
3. **Długosz P., Darłak P., Drzymała P., Sobczak J.:** *Popioły lotne, jako zbrojenie kompozytów metalowych na osnowie stopów metali lekkich*. Część 2. Badania wysokotemperaturowe. Prace Instytutu Odlewnictwa. 1, 5–25 (2012).

4. **Drągowski A., Górka H., Kaczyński R.:** *Własności filtracyjne popiołów węglowych Elktrowni Łaziska, Jaworzno i Blachowni Śląskiej*. Składowanie i zagospodarowanie odpadów energetycznych i hutniczych". Wyd. Geolog. Częstochowa, 93–107 (1973).
5. **Fourie A.B., Rowe D., Blight G.E.:** *The effect of infiltration on the stability of the slopes of a dry ash dump*. Geotechnique, 49,1, 1–13 (1999).
6. **Fredlund D.G., Morgenstern N.R., Widger R.A.:** *The shear strength of unsaturated soils*. Canad. Geotech. J. 15(3): 313–321 (1978).
7. **Galos K., Uliasz-Bocheńczyk A.:** *Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgli w Polsce*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 1, 23–42 (2005).
8. **Gruchot A.:** *Wytrzymałość na ścinanie mieszaniny popiołowo-żużlowej w zależności od przyjętego kryterium zniszczenia*. Drogownictwo 7–8, 238–242 (2010).
9. **Gruchot A.:** *Wybrane parametry geotechniczne odpadów poenergetycznych w aspekcie obliczeń stateczności nasypów*. Katedra Inzynierii Wodnej i Geoetchniki, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, maszynopis, 2012.
10. **Gruchot A., Łojewska M.:** *Wpływ zagęszczenia, wilgotności i prędkości ścinania na wytrzymałość na ścinanie mieszaniny popiołowo-żużlowej*. Acta Scientarum Polonarum, Formatio Circumiectus, 10, 31–38 (2011).
11. **Gruchot A.T.:** *Wpływ stabilizacji wybranych popiołów na wartość wskaźnika nośności CBR*. Zesz. Nauk. Polit. Białostockiej, Budownictwo – Z. 28,1, 99–108, 2006.
12. GUS: Rocznik Statystyczny Warszawa, 2011.
13. **Ho D.F.Y., Fredlund D.G.:** *Increase to strength due to suction for two Hong Kong soils*. Engineering and Construction in Tropical Soils ASCE Speciality Conf. Hawaii, 263–295 (1982).
14. **Kiereś W.:** *Zagadnienia wpływu „wilgotności krytycznej" na wartości mechanicznych parametrów popiołów z węgla kamiennego*. Sympozjum „Składowanie i zagospodarowanie odpadów energetycznych i hutniczych". Wyd. Geolog., Częstochowa, 119–128 (1973).
15. **Kim B., Prezzi M., Salgado R.:** *Geotechnical properties of Ely and bottom Ash mixtures for use in highway embankments*. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 7, 914–924 (2005).
16. **Matsushi Y., Matsukura Y.:** *Cohesion of unsaturated residual soils as a function of volumetric water content*. Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 65: 449–455 (2006).
17. **Mioduszewski W.:** *Charakterystyka inżynierskich właściwości odpadów paleniskowych składowanych hydraulicznie w zbiorniku osadowym*. Sympozjum „Składowanie i zagospodarowanie odpadów energetycznych i hutniczych". Wyd. Geolog. Częstochowa, 25–36 (1973).

18. **Olkuski T., Stala-Szlugaj K.:** *Pierwiastki promieniotwórcze w węglu oraz w produktach odpadowych powstających podczas jego spalania*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 11 913–922 (2009).
19. PN-EN ISO 14668-2:2004. Badania geotechniczne. Oznaczanie i klasyfikowanie gruntów. Część 2: Zasady klasyfikowania. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.
20. PN-S-02205:1998. Drogi samochodowe. Roboty ziemne. Wymagania i badania. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.
21. **Rosik-Dulewska Cz., Karwaczyńska U.:** *Metody ługowania zanieczyszczeń z odpadów mineralnych w aspekcie możliwości ich zastosowania w budownictwie hydrotechnicznym*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 10. 205–219 (2008).
22. **Zawisza E.:** *Geotechniczne i środowiskowe aspekty uszczelniania grubookruchowych odpadów powęglowych popiołami lotnymi*. Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej w Krakowie, 280, Kraków 2001.
23. **Zawisza E., Zydroń T.:** *Badania wpływu zagęszczenia i wilgotności na wytrzymałość na ścinanie popiołów lotnych*. XI Międzynarodowa Konferencja „Popioły z energetyki". Wyd. Ekotech Sp z o.o., 255–266 (2004).
24. **Zawisza E., Zydroń T.:** *An analysis of the influence of compaction and moisture content on the shearing strength of coal ashes*. Proceedings of the XIII-th Danube-European Conference on Geotechnical Engineering. Ljublana, 171–176 (2006).

Geotechnical Parameters of the Ash-slag Mixture from Hard Coal Burning Concerning Its Usability for Earthworks

Abstract

In Poland, the production of electricity and thermal energy is based mainly on hard and brown coal burning. It causes great amount of furnace waste, including ash-slag mixtures from wet deposition of waste. According to GUS data in 2010 9 million tons of waste were produced and 253.7 million tons are still on landfills being a burden to the environment. One of possible ways of their usage is earthworks, where ash-slag mixtures are allowed to use in low layers of road embankments, under the condition that they will be built in places that are dry or isolated from water. This restriction is a result of high sensitivity of furnace waste for changes in moisture content as well as their high susceptibility to filtration deformations. Therefore it is crucial to determine strength characteristics of this

type of materials depending on their moisture content. The purpose of the paper was to determine the influence of moisture content of ash-slag mixture from "Skawina" Power Plant on its shear strength parameters as well as to determine stability of embankments formed from this type of material.

Within the scope of laboratory tests, basic geotechnical parameters as well as shear strength parameters and permeability of ash-slag mixture were determined. Shear strength tests were carried out in the standard direct shear box apparatus at the compaction indexes I_S = 0.90, 0.95 and 1.00. The moisture content was close to optimal and 5% lower or higher than the optimal moisture content. Permeability tests were carried out with the constant hydraulic gradient on samples at the compaction indexes I_S = 0.90 and 1.00. Based on obtained results it was stated that ash-slag mixture from "Skawina" Power Plant has high shear strength parameters and relatively high values of permeability coefficient, although values of these parameters greatly depend on mixture compaction. Additionally shear strength tests showed that the moisture content has a great influence on shear strength parameters. Depending on these tests results and using proposal of calculative model by Matsushi-Matsukury effective strength parameters of the mixture were estimated. Comparing calculations results with parameters obtained from the triaxial shear tests it was stated that the proposed model gives safe values of effective strength parameters so they were used for stability calculations for a model road embankment, which was exposed to heavy rainfall. Infiltration calculations were carried out assuming daily intensity of rainfall on 100 mm/day, which corresponds with 1% probability of rainfall for the Kraków area. These calculations showed, that high permeability of the mixture has a significant influence on the range of changes in the slopes moisture content and the accepted rainfall density was insufficient to saturate this material when there is a free water flow in the embankment's body. This process can occur only in case of the embankment formed from the mixture on the ground that has lower permeability than the mixture. Calculation results showed that embankment formed from the mixture at high compaction had a high value of safety factor, which indicates that the ash-slag mixture can be a valuable substitute for natural soils.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1738–1758

Wpływ rolniczego użytkowania na wybrane właściwości gleby rozwijającej się z gruntów pogórniczych KWB Konin

Krzysztof Otremba, Mirosława Gilewska, Wojciech Owczarzak
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań

1. Wstęp

Na gruntach pogórniczych Konińskiego Obszaru Przemysłowego dominuje rekultywacja rolnicza, która warunkowana jest głównie charakterem nadkładowej skały macierzystej [5]. Ścisłe doświadczenia polowe związane z tym kierunkiem rekultywacji założone zostały w 1978 roku przez Bendera i prowadzane są na zwałowisku wewnętrznym Pątnów. W badaniach stosowane są trzy podstawowe systemy płodozmienne: rzepakowo-zbożowy, polegający na przemiennej uprawie zbóż ozimych (głównie pszenicy) i rzepaku ozimego, paszowo-zbożowy, oparty na sześcioletnim płodozmianie, w którym tylko trzykrotnie realizuje się zabiegi uprawowe. Polega on na czteroletniej uprawie lucerny z trawami, a następnie dwuletniej uprawie zbóż ozimych, bądź rzepaku ozimego. Wieloletnia uprawa lucerny, która wzbogaca grunt w azot, obudowuje powierzchnie i skutecznie chroni grunt przed zakrzaczeniem nazywana jest konserwacją.

Ważną rolę w przekształcaniu gruntów pogórniczych w glebę odgrywa nawożenie mineralne, zwane w terminologii rekultywacyjnej naprawą chemizmu gruntu skały [1]. Na uprawie wyżej wymienionych gatunków roślin oparta jest również praktyka rekultywacyjna.

Niniejsza praca dotyczy wpływu wymienionych systemów użytkowania na właściwości gleb rozwijających się z gruntów pogórniczych. Szczególną uwagę zwrócono na właściwości warstwy próchnicznej tworzących się gleb, a wśród nich na jej strukturę, która należy do ważniejszych cech diagnostycznych gleby.

2. Materiał i metody

Badania przeprowadzono na polu doświadczalnym Katedry Gleboznawstwa i Rekultywacji Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu. Na każdym z analizowanych systemów użytkowania występowała kombinacja nawozowa ONPK – bez nawożenia mineralnego. W przypadku rzepakowo-zbożowego i paszowo-zbożowego systemów użytkowania stosowano, zgodnie z zasadami koncepcji Bendera [1] dwie kombinacje nawozowe 1NPK i 2NPK. Przy kombinacji nawozowej 1NPK dawki poszczególnych składników zależne były od uprawianych roślin. I tak, w systemie użytkowania rzepakowo-zbożowym dawka nawozowa pod rzepak wynosiła: 200 kg N, 70 kg P_2O_5 i 90 kg K_2O, a pod pszenicę 160 kg N, 40 kg P_2O_5 i 80 kg K_2O. Natomiast w systemie użytkowania paszowo-zbożowym dawka nawozowa pod lucernę wynosiła: 170 kg N, 60 kg P_2O_5 i 150 kg K_2O i analogicznie jak wyżej pod pszenicę. Dla kombinacji nawozowej 2NPK, w obydwu systemach użytkowania, dawki składników pokarmowych były podwójne. Jedyną formą nawożenia organicznego w tych płodozmianach było przyorywanie słomy i innych resztek roślinnych. Jako kontrolę w badaniach przyjęto grunt pogórniczy niepoddawanny zabiegom rekultywacyjnym.

W roku 2010 na poletkach doświadczalnych objętych rzepakowo-zbożowym, paszowo-zbożowym i konserwacyjnym systemem użytkowania odkryto reprezentatywne profile glebowe. Z wyznaczonych poziomów genetycznych profili glebowych pobrano próbki o naruszonej i nienaruszonej strukturze w cylinderkach o pojemności 100 cm^3, w celu określenia podstawowych właściwości fizycznych i chemicznych. Próbki o naruszonej i nienaruszonej strukturze (próbki objętościowe o V = 1 cm^3), do badań parametrów struktury, pobrane zostały pod koniec okresu wegetacyjnego po zbiorze roślin, z dwóch głębokości warstwy ornej: 7 i 15 cm, zgodnie z metodyką podaną przez Rząsę i Owczarzaka [13–16].

W badaniach oznaczono: skład granulometryczny – metodą Boyoucosa w modyfikacji Prószyńskiego, gęstość fazy stałej – metodą piknometryczną, gęstość objętościową rzeczywistą i porowatość gleb – w cylinderkach o pojemności 100 cm^3, pH – przy pomocy pH-metru, zawartość węgla – metodą Tiurina a azotu – metodą Kjeldahla [9]. Pojemność higroskopową (H) i maksymalną pojemność higroskopową (MH) oznaczono grawimetrycznie dla agregatów o strukturze naturalnej [17].

Badania struktur glebowych realizowano w oparciu o metody opracowane w Katedrze Gleboznawstwa i Ochrony Gruntów przez Rząsę i Owczarzaka [13, 14, 15, 16]. Podstawą tych badań były agregaty o objętości 1 cm^3 pobrane z warstwy próchnicznej, dla których oznaczono następujące parametry:

- dynamiczną wodoodporność agregatów glebowych (DW) – przy pomocy analizatora dynamicznej wodoodporności agregatów; oznaczanie polega na pomiarze energii potrzebnej do rozbicia agregatu glebowego o V = 1 cm^3 poprzez uderzenia spadających kropel wody o masie 0,05 g z wysokości 1 m (energia kinetyczna jednej kropli – $E = 4{,}905 \cdot 10^{-4}$ J),
- statystyczną wodoodporność agregatów glebowych (SW) – przy pomocy urządzenia WSW; pomiar tej cechy sprowadza się do określenia czasu rozpadu („czasu rozmakania") agregatów zanurzonych w wodzie,
- stan agregacji wtórnej po dynamicznym i statycznym działaniu wody – oznaczono metodą sitową na mokrą, na zestawie sit o średnicy oczek: 7, 5, 3, 1, 0,5, 0,25 mm; sita zanurzano w naczyniu z wodą, gdzie następowała segregacja agregatów na frakcje,
- prędkość kapilarnego podsiąku (T_{kmin}) – oznaczono na zestawie filtracyjnym, a pomiar rozpoczynano z chwilą kontaktu agregatów z podsiąkającą wodą, a kończono w momencie całkowitego nawilgocenia górnej powierzchni agregatu,
- kapilarną minimalną (V_{kmin}) i maksymalną (V_{kmax}) pojemność wodną – oznaczono także na zestawie filtracyjnym, przy czym pojemność kapilarna V_{kmin} odpowiada ilości wody (% v/v) wchłoniętej przez agregat w czasie T_{kmin} lub pojemność kapilarna V_{kmax} – ilości wody wypełniającej wolne pory agregatu w czasie T_{kmax} = 2 godz,
- wytrzymałość agregatów na ściskanie (Rc) – oznaczono aparatem wytrzymałościowym LRu-Ts zaadaptowanym do pomiaru małowymiarowych elementów o V = 1 cm^3.

Wymienione wyżej właściwości oznaczono w 5 powtórzeniach z losowo wybranych 5 agregatów, dla których – przy każdym oznaczanym parametrze – określono gęstość objętościową i porowatość w stanie powietrznie suchym.

3. Wyniki i dyskusja

Odkryte profile glebowe wykazują nieciągłość litologiczną związaną z genezą gruntów pogórniczych [1, 3, 6]. W profilach dominowała glina zwałowa „szara" zlodowacenia Warty. Towarzyszyły jej nierównomiernie rozmieszczone w masie ziemnej soczewki i żyły piasków czwarto- i trzeciorzędowych, gliny zwałowe „brązowe" zlodowacenia Wisły oraz utwory pochodzenia wodnego – iły poznańskie. W całym profilu wyraźnie widoczne były konkrecje węglanów wapnia.

Stosowane od 32 lat zabiegi rekultywacyjne i zainicjowane pod ich wpływem procesy glebotwórcze wywarły piętno na budowie tych profili. Najmniej morfologicznie zmieniony został profil odkryty na powierzchni z wieloletnią uprawą lucerny (tzw. „konserwacja"). W profilu wyróżniała się 1–2 cm warstwa organiczna, składająca się z resztek lucerny i traw. Pod nią występował około 15 cm poziom silnie poprzerastany korzeniami lucerny i traw, a także mniszka. Określono go jako poziom próchniczny. Charakteryzował się on ciemniejszym zabarwieniem i pewnym rozluźnieniem struktury spoistej. Widoczne w nim były okruchy glin, piasków i iłów. Poniżej zalegał materiał macierzysty (grunt pogórniczy). Na głębokości 1 m znajdowały się pojedyncze grube korzenie lucerny i mniszka. Lucerna na tą powierzchnię była wprowadzana dwukrotnie, co oznacza iż w ciągu 32 lat tylko dwa razy wykonywano zabiegi uprawowe, które nie były w stanie przyczynić się do dobrej homogenizacji mas ziemnych w warstwie ornej.

Profile reprezentujące paszowo-zbożowy system użytkowania gruntów pogórniczych wskazywały na bardziej zaawansowane stadium procesu glebotwórczego. Poziom próchniczny był wyraźny, o ciemnym zabarwieniu, a jej miąższość odpowiadała głębokości wykonywanej orki i wahała się od 20 do 28 cm. W jej masie, w różnym stopniu rozkładu, występowały korzenie lucerny i traw oraz słoma. Stosowane zabiegi uprawowe spowodowały tylko częściową homogenizacje mas ziemnych. Pod poziomem próchnicznym zalegał materiał macierzysty. W ocenie cech makroskopowych profile glebowe na kombinacjach nawozowych 0NPK, 1NPK i 2NPK były bardzo podobne.

Efektem stosowanych corocznie zabiegów uprawowych, w technologii rekultywacyjnej nazywanych naprawą właściwości fizycznych, był najbardziej ujednolicony poziom próchniczny wytworzony na rzepakowo – zbożowym systemie użytkowania. W tym systemie płodozmien-

nym wyraźne różnice wystąpiły w morfologii profili pomiędzy kombinacjami nawozowymi (1NPK i 2NPK), a kombinacją bez nawożenia (0NPK). Na kombinacji bez nawożenia mineralnego poziom orny był najmniej zaznaczony. Zarówno struktura, jak i zagęszczenie tego poziomu były podobne do tych cech w poziomach niżej zalegających. Na kombinacjach 1NPK i 2NPK poziom próchniczny wyraźnie odcinał się od pozostałej części profilu glebowego. Charakteryzowały go: ciemna barwa, struktura, którą można określić jako subangularną z dużym udziałem gruzełków, znaczne ilości częściowo zhumifikowanej materii organicznej i obecność fauny glebowej. Miąższość tego poziomu, podobnie jak na kombinacji 0NPK, wyznaczał zasięg pługa (25–32 cm). W spągu poziomu ornego, w zasięgu 5 cm, widoczne były zmiany morfologiczne, które dotyczyły częściowo barwy i struktury. Poniżej miąższości 36 cm, poza korzeniami roślin uprawnych, które sięgały do około 60 cm, żadnych zmian nie zaobserwowano.

Najważniejszą właściwością gruntu pogórniczego decydującą o wyborze kierunku rekultywacji jest jego uziarnienie. W przypadku gruntów piaszczystych przyjmowana jest rekultywacja w kierunku leśnym, natomiast w przypadku gruntów spoistych – w kierunku rolniczym. Uziarnienie gruntów jest podstawową właściwością, która decyduje o właściwościach zarówno fizycznych, jak i chemicznych i biologicznych tworzących się gleb [11]. Szczególnie w przypadku badania właściwości fizycznych, takich jak gęstość, porowatość, zagęszczalność i strukturalność – ograniczenie się jedynie do ilościowego oznaczania poszczególnych frakcji jest dużym uproszczeniem. O budowie, złożeniu czy „upakowaniu" stałej fazy gleby decydują w dużym stopniu wzajemne proporcje oraz kształt i charakter powierzchni cząstek elementarnych. W konsekwencji wpływa to na zmiany w jakościowym układzie makro-, mezo- i mikroporów, a zatem w stosunkach powietrzno-wodnych gruntu czy gleby.

Uziarnienie gruntu pogórniczego i gleb rozwijających się z tego materiału macierzystego przedstawiono w tabeli 1. Grupy granulometryczne oraz poszczególne frakcje określono według nowej klasyfikacji uziarnienia przyjętej przez Polskie Towarzystwo Gleboznawcze w 2008 roku [12]. Zawartość poszczególnych frakcji w analizowanych próbkach była zróżnicowana. Frakcja piasku stanowiła od 62% do 70%. W tej frakcji największy udział od 25,6–29,3% miały ziarna o średnicy 0,25–0,1 mm. Zawartość frakcji pyłu w badanych próbkach kształtowała się

w przedziale od 17% do 25%, a iłu koloidalnego od 11% do 18%. Ilość frakcji koloidalnej (<0,002 mm) należy uznać za dużą. Jest to cecha charakterystyczna dla tego materiału glebowego [1–3, 10, 11] i dowodzi polifrakcyjnej struktury ich uziarnienia [8]. Pomimo istotnych różnic w uziarnieniu, analizowane próbki należały do dwóch sąsiadujących ze sobą grup granulometrycznych – glin piaszczystych i glin lekkich, przy czym znaczna większość próbek (12 z 16 analizowanych) zaliczona została do grupy glin lekkich.

Grunty pogórnicze, a także tworzące się z nich gleby miały odczyn zasadowy. Był on uwarunkowany obecnością węglanów wapnia, których ilość wynosiła od 40,31 do 55,52 $g \cdot kg^{-1}$ (tab. 2).

Oprócz uziarnienia, drugim bardzo ważnym składnikiem gruntu, a później tworzącej się gleby, jest materia organiczna, a ściślej próchnica, która stanowi niewielką część fazy stałej. Biorąc jednak pod uwagę jej szczególne właściwości, takie jak koloidalna postać, duże zdolności sorpcyjne oraz duża chłonność wodna, należy widzieć w niej jeden z ważniejszych czynników kształtujących trójfazowy ośrodek gruntowo-glebowy. Zdolność próchnicy do łączenia się w tzw. kompleksy mineralno-organiczne jest warunkiem decydującym, szczególnie w tworzących się glebach z biologicznie nieczynnego substratu mineralnego, o powstawaniu względnie trwałych, wodoodpornych mikroagregatów glebowych. Z doświadczeń i obserwacji wynika jednoznacznie, iż gleby zawierające więcej próchnicy charakteryzują się mniejszą gęstością, a więc większą porowatością, co w przypadku mineralnego gruntu pogórniczego ma doniosłe znaczenie w poprawie jego właściwości fizykomechanicznych.

Szczególnej analizy wymaga zawartość węgla org. i azotu ogółem. Jest ona bowiem modyfikowana domieszką węgla brunatnego. Najmniej zasobny w węgiel org. i azot ogółem był grunt pogórniczy. Była to materia pochodzenia geogenicznego w postaci domieszki węgla brunatnego. W paszowo-zbożowym systemie użytkowania ilość węgla organicznego była od trzy- do czterokrotnie większa niż w gruncie pogórniczym i wahała się od 6,38 do 8,82 $g \cdot kg^{-1}$. Wyższe wartości występowały w wierzchniej warstwie (7 cm) poziomu ornego. Pomiędzy kombinacją nawozową 0NPK, a 1NPK i 2NPK różnica w zawartości węgla wynosiła około 1 $g \cdot kg^{-1}$, a więc około 4,2 $Mg \cdot ha^{-1}$. W rzepakowo-zbożowym systemie użytkowania ilość węgla była bardziej zróżnicowana. Na kombinacji nawozowej 0NPK była ona większa tylko o około 50%

w stosunku do gruntu pogórniczego i wynosiła około 3,1 $g \cdot kg^{-1}$. Natomiast na kombinacjach nawozowych 1NPK i 2NPK ilość węgla była dwukrotnie większa niż na kombinacji 0NPK i trzykrotnie większa niż w gruncie pogórniczym, przy czym większe zawartości były charakterystyczne dla głębokości 15 cm poziomu ornego. Największa ilość węgla występowała w poziomie próchnicznym wytworzonym na powierzchni reprezentującej lucernę wieczną (tzw. konserwacja). Wynosiła ona ponad 11 $g \cdot kg^{-1}$ i była ponad pięciokrotnie większa niż w gruncie pogórniczym. Różnice występujące w zawartości węgla pomiędzy poszczególnymi płodozmianami wynikają z odrębności gatunkowej uprawianych roślin i różnej ilości wprowadzanej do gruntu substancji organicznej w postaci resztek pożniwnych [4].

Uziarnienie gruntów pogórniczych, systematycznie wzrastająca zawartość materii organicznej oraz większe przyrosty biomasy uprawianych roślin w wyniku stosowania, przez ponad 30 lat, dużych dawek nawożenia mineralnego, a także sposób ich użytkowania, wywołały znaczące zmiany również we właściwościach fizycznych tworzących się gleb.

Grunty pogórnicze niepoddawane zabiegom rekultywacyjnym (tab. 2) charakteryzowały się w stanie suchym największą gęstością objętościową rzeczywistą (1,97–2,02 $Mg \cdot m^{-3}$) i najmniejszą porowatością ogólną (23,6–25,3%). Gęstość objętościowa gleby w paszowo-zbożowym systemie użytkowania była o około 0,3 $Mg \cdot m^{-3}$ mniejsza, a porowatość o około 10% większa niż w gruncie pogórniczym. W rzepakowo-zbożowym systemie użytkowania gęstość objętościowa była o około 0,1 $Mg \cdot m^{-3}$ większa, a porowatość o około 5% mniejsza niż w systemie paszowo-zbożowym. Najkorzystniejszą wartość gęstości objętościowej i porowatości ogólnej uzyskano dla lucerny wiecznej. Kształtowały się one odpowiednio w granicach 1,35–1,51 $Mg \cdot m^{-3}$ i 42,8–48,9%. Wzrost porowatości o 5%, jak to miało miejsce w rzepakowo-zbożowym systemie użytkowania, wskazuje na wzrost ilości porów w stosunku do kontroli o 20%. W systemie paszowo-zbożowym wzrost wyniósł już 40%, a w systemie konserwacyjnym aż 100%. Zmiany te w przypadku konserwacji zaszły jednak tylko w 15 cm wierzchniej warstwie. W płodozmianie rzepakowo-zbożowym, na niezbyt korzystne właściwości fizyczne, duży wpływ mogła mieć uprawa rzepaku, rośliny o głębokim, silnym, palowym systemie korzeniowym. Ponadto charakteryzuje się ona dużą siłą ssącą w stosunku do wody, co sprzyja nadmiernemu przesuszeniu, a w konsekwencji zagęszczeniu gleby.

Tabela 1. Skład granulometryczny analizowanych próbek glebowych
Table 1. Texture of investigated soil samples

System użytkowania System of use	Kombinacja nawozowa Fertilisation treatment	Poziom Depth (cm)	Procentowa zawartość frakcji o średnicy (mm) Percentage content of fractions in diameter (mm)								
			2–1	1–0,5	0,5–0,25	0,25–0,1	0,1–0,05	0,05–0,02	0,02–0,002	<0,002	Według PTG 2009
Grunt pogórniczy Post mining grounds	0NPK	7	1,2	7,4	19,1	29,3	10	7	11	15	Gp
		15	1,4	8,5	19,6	28,5	12	4	13	13	Gp
Paszowo-zbożowy Fodder-cereals	0NPK	7	1,3	7,4	18,3	25,8	9	10	15	13	Gl
		15	1,0	7,8	19,3	26,8	8	11	14	11	Gl
	1NPK	7	1,6	6,4	18,0	27,9	8	10	11	15	Gl
		15	1,7	6,3	14,9	26,1	13	10	10	18	Gl
	2NPK	7	1,6	8,0	17,9	25,6	15	6	13	13	Gl
		15	1,0	7,3	17,9	25,8	14	8	13	13	Gl
Rzepakowo-zbożowy Rape-cereals	0NPK	7	1,6	8,5	18,1	26,8	10	5	19	11	Gl
		15	1,2	7,9	17,3	25,6	12	10	15	12	Gl
	1NPK	7	1,9	8,4	18,8	26,9	13	6	13	12	Gl
		15	1,4	7,5	17,8	25,3	13	2	21	12	Gl
	2NPK	7	1,9	10,0	20,6	28,5	9	9	9	12	Gp
		15	1,6	9,7	20,1	26,6	12	9	10	11	Gp
Lucerna wieczna Alfa alfa ageless	0NPK	7	1,0	6,7	17,6	26,7	12	9	16	11	Gl
		15	1,3	6,7	16,1	25,9	15	7	16	12	Gl

Tabela 2. Wybrane właściwości chemiczne
Table 2. The some chemical properties

System użytkowania System of use	Kombinacja nawozowa Fertilisation treatment	Poziom Depth [cm]	pH		$CaCO_3$	C	N
			H_2O	KCl	$g \cdot kg^{-1}$		
Grunt pogórniczy Post mining grouns	0NPK	7 15	8,67 8,68	7,86 7,87	54,78 50,82	2,65 2,84	0,23 0,23
Paszowo-zbożowy Fodder-cereals	0NPK	7 15	8,44 8,49	7,52 7,64	47,99 49,11	6,89 6,45	0,80 0,79
	1NPK	7 15	8,62 8,33	7,81 7,60	55,52 58,37	8,82 6,38	0,98 0,92
	2NPK	7 15	8,40 8,29	7,59 7,49	40,31 42,29	8,20 7,96	0,95 0,98
Rzepakowo-zbożowy Rape-cereals	0NPK	7 15	8,81 8,51	7,99 7,65	53,58 51,04	3,14 3,07	0,42 0,44
	1NPK	7 15	8,75 8,49	7,97 7,57	54,78 59,06	6,78 6,81	0,67 0,66
	2NPK	7 15	8,41 8,42	7,59 7,63	46,56 43,15	6,67 7,65	0,75 0,75
Lucerna wieczna Alfa alfa ageless	0NPK	7 15	8,55 8,39	7,73 7,76	46,28 44,85	11,45 12,68	1,10 1,11

W warunkach gleb rozwijających się z gruntów pogórniczych, ilość wody dostępnej dla roślin uzależniona jest od ilości i rozkładu opadów w okresie wegetacyjnym oraz ilości wody retencjonowanej w glebie w okresie jesienno-zimowym. Na tych terenach występują częste susze atmosferyczne [19, 21], a deficyty wilgotności w tych glebach występują nawet w latach mokrych [18]. Pokreślić również należy, że cechą charakterystyczną poziomu uprawnego tych gleb jest duże zagęszczenie jego stropowej części. Jest to spowodowane przede wszystkim obecnością minerałów ilastych (illitu i smektytu), o czym donoszą Bender i Waszkowiak [2]. W wyniku zmiennych warunków atmosferycznych i zachodzących na przemian procesów nawilżania i wysychania minerały te ulegają na przemian pęcznieniu i kurczeniu, wskutek czego zachodzi zagęszczenie i zaskorupienie powierzchni gleby. W płodozmianach z uprawą lucerny, przed zaskorupianiem powierzchni chroniła glebę 1–3 cm warstwa organiczna. W prezentowanych wynikach, nie uwidocznił się w sposób jednoznaczny wpływ zwiększonego poziomu nawożenia mineralnego na poprawę gęstości objętościowej i porowatości gleby, aczkolwiek badania wcześniejsze na taką zależność wskazywały [5–7]. Na ogół mniejsze wartości gęstości i nieco większą porowatość, przy analogicznych dawkach nawozowych, miała gleba w systemie uprawy paszowo-zbożowym niż rzepakowo-zbożowym. Taka zależność wskazuje na nieco większe znaczenie rodzaju uprawianej rośliny niż wysokości dawek nawozowych.

Wszystkie scharakteryzowane wyżej właściwości fizyczne oraz zawartość materii organicznej miały wpływ na parametry wytrzymałościowe agregatów glebowych, które określają w pewnym sensie podatność agregatu na rozpad podczas mechanicznej uprawy. Najbardziej odporne na działanie sił zewnętrznych były agregaty pobrane z gruntu pogórniczego (tab. 3). Wartość nacisku, przy którym destrukcji ulegał agregat, wahała się od 1,424 do 1,548 MPa. Bardzo zbliżone wartości osiągały agregaty pobrane z kombinacji nawozowej 0NPK w płodozmianie rzepakowo-zbożowym. Na kombinacjach z nawożeniem mineralnym w dawkach 1NPK i 2NPK wartość nacisku powodującego rozpad agregatów była nieco mniejsza i wahała się od 1,261 do 1,370 MPa. Ten niewielki spadek wytrzymałości agregatów na ściskanie przypisywać można zwiększającej się zawartości materii organicznej wraz ze wzrostem dawki nawozów mineralnych. W paszowo-zbożowym systemie płodozmien-

nym wartości wytrzymałości agregatów mieściły się w przedziale od 1,204 do 1,447 MPa, a więc nieco szerszym niż w systemie rzepakowo-zbożowym. Najmniejszą odpornością na ściskanie charakteryzowały się agregaty pobrane z „konserwacji". Ich wytrzymałość na ściskanie była prawie 40% niższa niż agregatów pobranych z gruntu pogórniczego.

Działanie wody, jak podaje Owczarzak [11], w procesie niszczenia struktury agregatowej gleby może być dwojakie – dynamiczne (energia kinetyczna spadających kropel deszczu) lub statyczne (rozpad podczas cyklicznych procesów nawilżania i osuszania). Agregaty pobrane z gruntu pogórniczego niepoddawanego zabiegom rekultywacyjnym charakteryzowały się największą odpornością na dynamiczne działanie wody (14,03–22,73 $J \cdot 10^{-2}$). Zbliżoną dynamiczną wodoodporność stwierdzono dla agregatów pobranych z płodozmianu rzepakowo-zbożowego i kombinacji bez nawożenia mineralnego. Natomiast agregaty pobrane z pozostałych kombinacji nawozowych i płodozmianów charakteryzowały się mniejszą dynamiczną wodoodpornością bo w zakresie 5,62–8,97 $J \cdot 10^{-2}$. W rzepakowo-zbożowym systemie płodozmiennym uwidocznił się wpływ wzrastających dawek nawożenia mineralnego na tę cechę. Wraz ze wzrostem poziomu nawożenia dynamiczna wodoodporność znacząco maleje. We wszystkich analizowanych płodozmianach bardziej odporne na dynamiczne działanie wody były agregaty pobrane z głębokości 7 cm, a więc warstwy wierzchniej, w której obserwowano silniejsze niż w głębszej warstwie poziomu próchnicznego przerośnięcie gleby systemem korzeni włośnikowych.

Statyczna wodoodporność agregatów, mierzona czasem ich rozpadu, była również bardzo zróżnicowana (411–7200 s). Grunt pogórniczy niepoddawany zabiegom rekultywacyjnym charakteryzował się agregatami o statycznej wodoodporności w przedziale 1321–1770 s. Najbardziej odporne na statyczne działanie wody były agregaty pobrane z systemu „konserwacji". Ich statyczna wodoodporność była czterokrotnie większa niż agregatów pobranych z gruntu pogórniczego. Agregaty reprezentujące paszowo-zbożowy system użytkowania w stosunku do kontroli, charakteryzowały się średnio o 50% wyższą statyczną wodoodpornością. Z kolei w rzepakowo-zbożowym systemie użytkowania analizowana cecha była niższa niż w kontroli. Wyższą odporność na statyczne działanie wody stwierdzono w agregatach pobieranych z głębokości 7 cm, na co, analogicznie jak w przypadku dynamicznej wodoodporności, wpływało lepsze przerośnięcie materiału glebowego systemem korzonków włośnikowych.

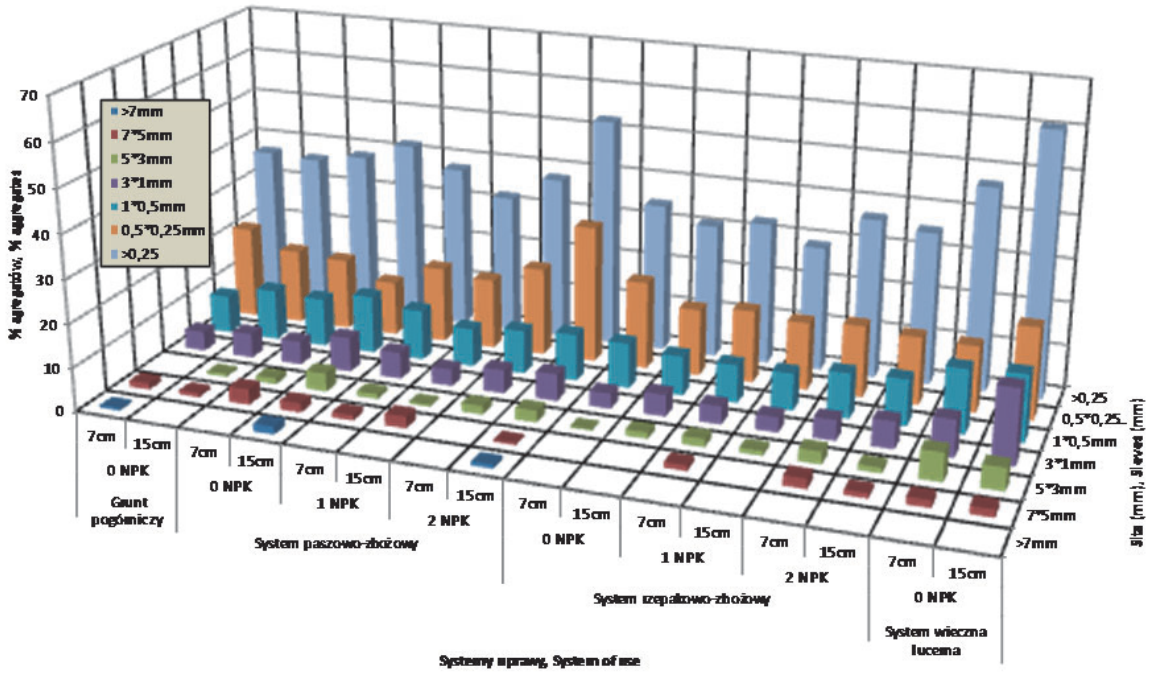
Tabela 3. Gęstość i porowatość gleby oraz wytrzymałość na ściskanie, agregatów glebowych
Table 3. Bulk density and porosity of soil and compressive strength of soil aggregates

System użytkowania System of use	Kombinacja nawozowa Fertilisation treatment	Poziom Horizon (cm)	Gęstość objętościowa Bulk density ζo ($Mg \cdot m^{-3}$)	Porowatość ogólna Total porosity Pc (%)	Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength Rc (MPa)
Grunt pogórniczy Post mining grounds	0NPK	7	1,97	25,31	1,424
		15	2,02	23,62	1,548
Paszowo-zbożowy Fodder-cereals	0NPK	7	1,71	35,23	1,396
		15	1,79	32,20	1,447
	1NPK	7	1,61	39,02	1,446
		15	1,76	33,33	1,410
	2NPK	7	1,71	35,23	1,204
		15	1,67	36,74	1,209
Rzepakowo-zbożowy Rape-cereals	0NPK	7	1,79	32,45	1,430
		15	1,84	30,57	1,395
	1NPK	7	1,82	31,32	1,261
		15	1,80	32,08	1,303
	2NPK	7	1,84	30,57	1,370
		15	1,77	33,21	1,285
Lucerna wieczna Alfa alfa ageless	0NPK	7	1,35	48,86	0,989
		15	1,51	42,80	0,937

Tabela 4. Dynamiczna i statyczna wodoodporność, pojemność higroskopowa, czas podsiąku kapilarnego oraz kapilarna pojemność wodna agregatów glebowych
Table 4. Dynamic and static water resistance, higroscopic capacity, time of capillary rise and capillary water capacity of soil aggregates

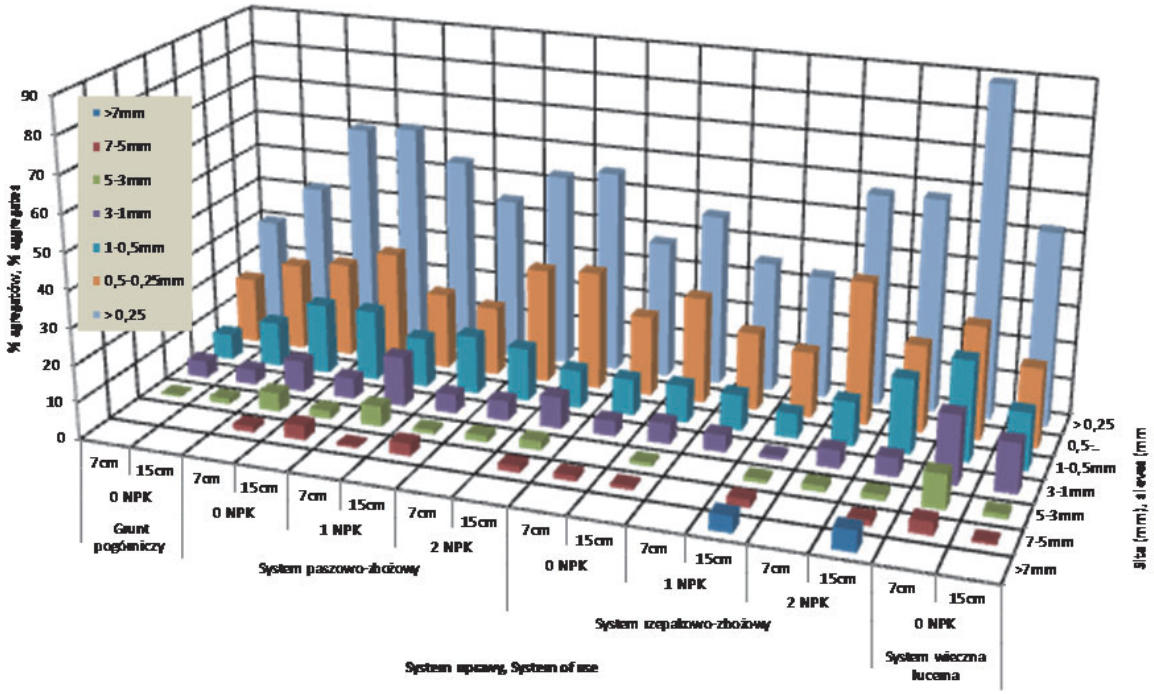
System użytkowania System of use	Kombinacja nawozowa Fertilisation treatment	Poziom, Horizon (cm)	Wodoodporność Water resistance		Pojemność higroskopowa Higroscopic capacity (%obj.)		Czas podsiąku kapilarnego Time of capillary rise	Kapilarna pojemność wodna Capillary water capacity	
			Dynamiczna Dynamic DW ($J \cdot 10^{-2}$)	Statyczna Static SW (s)	H	MH	T_{kmin} (s)	V_{kmin} %obj.	V_{kmax} %obj.
Grunt pogórniczy Post mining grounds	0NPK	7	14,03	1770	1,84	6,48	159	55,50	63,62
		15	22,73	1321	1,76	6,70	202	60,10	63,15
Paszowo-zbożowy Fodder-cereals	0NPK	7	5,62	1411	1,72	6,17	90	43,99	45,54
		15	6,45	989	1,64	6,77	121	39,06	48,12
	1NPK	7	8,69	3527	1,75	6,97	77	42,08	44,14
		15	9,67	1686	1,77	6,96	131	34,99	49,25
	2NPK	7	6,52	4579	1,46	5,63	90	38,12	43,35
		15	7,66	3117	1,51	5,75	101	34,24	45,14
Rzepakowo-zbożowy Rape-cereals	0NPK	7	11,74	1399	1,29	6,60	136	27,97	48,13
		15	12,44	668	1,49	6,55	87	29,02	43,11
	1NPK	7	8,97	2260	1,44	5,90	120	32,37	43,24
		15	9,36	581	1,55	6,35	85	32,16	42,06
	2NPK	7	7,05	3900	1,47	5,92	102	33,25	47,35
		15	8,31	643	1,27	5,62	85	36,99	41,42
Lucerna wieczna Alfa alfa ageless	0NPK	7	8,95	6481	1,97	7,11	137	34,55	55,08
		15	7,43	7200	1,93	7,03	197	29,99	38,12

Wodoodporność agregatów jest bardzo ważną właściwością, ale bardziej istotną cechą jest stopień i charakter rozpadu agregatów pierwotnych na agregaty wtórne pod wpływem dynamicznego czy statycznego działania wody, a więc tzw. agregacja wtórna (rys. 1, 2).



Rys. 1. Agregacja wtórna po dynamicznym działaniu wody
Fig. 1. Secondary aggregation after dynamic water action

W ogólności suma wtórnych agregatów (>0,25 mm) powstała po dynamicznym działaniu wody, niezależnie od systemów użytkowania, była silnie zróżnicowana i zawierała się w przedziale 31,6–50,7%. Największą ilością mezoagregatów (46,7–50,7%) charakteryzowała się gleba pobrana z systemu konserwacji. Natomiast najmniej mezoagregatów (33,3–35,7%) tworzyło się z gruntu pogórniczego, ale także (31,6–34,8%) w systemie rzepakowo-zbożowym bez nawożenia mineralnego i przy poziomie nawożenia 1NPK. Korzystna agregacja wtórna (około 38–42%) pojawiła się w kombinacji systemów uprawy paszowo-zbożowym przy wysokim nawożeniu mineralnym (2NPK). W tych kombinacjach uprawowych odnotowano również najkorzystniejszą agregację, mierzoną ilością frakcji agregatów wtórnych, gdyż w wyniku rozpadu tworzyły się wszystkie wielkości frakcji w przedziale od 0,25 do 7 mm.



Rys. 2. Agregacja wtórna po statycznym działaniu wody
Fig. 2. Secondary aggregation after static water action

Jeszcze korzystniejszy stan agregacji wtórnej odnotowano w przypadku statycznego działania wody. Przy tym mniej inwazyjnym działaniu wody ilość agregatów wtórnych kształtowała się na wyższym poziomie niż w przypadku dynamicznego działania wody. Agregacja wtórna zawierała się w szerokim przedziale procentowym bo od około 30–37% agregatów >0,25 mm w gruncie pogórniczym do prawie 90% w systemie konserwacyjnym. analogicznie jak w przypadku wodoodporności dynamicznej, najkorzystniejsza agregacja zarówno pod względem ilości frakcji, jak i procentowej zawartości sumy agregatów >0,25 mm wystąpiła w systemach uprawowych paszowo-zbożowym i rzepakowo-zbożowym. Szczególnie dobra agregacja wtórna na poziomie 51–58% sumy mezoagregatów dała zauważyć się przy nawożeniu mineralnym dawką 2NPK, co w porównaniu z agregacją wtórną gruntu pogórniczego (30–37%) stanowi wzrost sumy agregatów wtórnych odpowiednio o około 70–57%.

Jak wynika z przeprowadzonej analizy wodoodporności agregatów, korzystna agregacja wtórna poziomu orno-próchnicznego warunkowana jest działaniem zarówno systemu korzeniowego uprawianych ro-

ślin, jak i wysokiego nawożenia mineralnego. Te korzystne zmiany w budowie (strukturze) poziomu uprawnego wpływają pozytywnie na różne jego właściwości wodne, takie jak ruch wody w glebie oraz jej pojemność wodną (tab. 4).

Jednymi z podstawowych właściwości informujących o zdolności gleby do pochłaniania pary wodnej są pojemność higroskopowa (stan powietrznie suchy) i maksymalna pojemność higroskopowa (przy pełnym wysyceniu atmosfery parą wodną). Zależą one przede wszystkim od uziarnienia gleby, głównie ilości minerałów ilastych, od zawartości materii organicznej oraz stopnia zagęszczenia gleby (porowatość). Analizowane agregaty wykazywały zróżnicowaną pojemność higroskopową w przedziale od 1,37% obj. w systemie rzepakowo-zbożowym przy nawożeniu dawką 2NPK do 1,94% obj. w uprawie lucerny wiecznej. We wszystkich kombinacjach uprawowych pojemność higroskopowa agregatów była wyraźnie mniejsza (1,37–1,70% obj.) od wartości tej pojemności uzyskanych dla agregatów pobranych z gruntu pogórniczego (1,76–1,84% obj.). W przypadku maksymalnej pojemności higroskopowej jej wartości były bardziej wyrównane. Wyjątek stanowiły agregaty pobrane z systemów paszowo-zbożowego i rzepakowo-zbożowego przy jednoczesnym wysokim nawożeniu mineralnym (2NPK), dla których to kombinacji uprawowych wartości maksymalnej pojemności higroskopowej wynosiły około 5,7% obj. i były o około 1% obj. mniejsze od agregatów pobranych z gruntu pogórniczego i około 1,5% obj. mniejsze od systemu konserwacyjnego. Spowodowane było to nie tylko różnicami w porowatości agregatów (tab. 3), ale przede wszystkim zmianami w strukturze porów, a ściślej zwiększeniem się ilości makroporów w systemach uprawy z roślinami i wysokim nawożeniem mineralnym.

Potwierdzeniem zmian w procentowej zawartości makro-, mezo- i mikroporów w agregatach pobranych z przyjętych systemów użytkowania są różnice w czasie podsiąku kapilarnego. Z danych zawartych w tabeli 4 wynika, iż najwolniej przemieszczała się woda kapilarna w agregatach pobranych z gruntu pogórniczego bo około 180 s – średnia dla całego poziomu uprawowego i nieco tylko szybciej (ok. 165 s) – w systemie konserwacyjnym. W pozostałych systemach użytkowania czas podsiąku kapilarnego w agregatach był wyraźnie mniejszy (90–105 s). W systemie paszowo-zbożowym prędkość podsiąku kapilarnego była zawsze mniejsza (ok. 10–20%) w agregatach pobranych z głęboko-

ści 7 cm, w odróżnieniu od systemu rzepakowo-zbożowego, w którym była ona zawsze większa (ok. 30%) w agregatach pobranych z głębokości 15 cm. Niezależnie od systemu użytkowania prędkość przemieszczania się wody kapilarnej w agregatach maleje wraz ze wzrostem dawki nawożenia mineralnego.

Możliwość i szybkość przemieszczania się wody w porach kapilarnych decyduje o wielkości kapilarnej pojemności wodnej agregatów glebowych, która spełnia ważną rolę w kształtowaniu klimatu glebowego. Minimalna kapilarna pojemność wodna agregatów (V_{kmin}) kształtowała się w szerokim przedziale wartości bo od około 28% obj. do 60% obj. Zdecydowanie największe wartości (55–60% obj.) wystąpiły w agregatach pobranych z gruntu pogórniczego, pomimo małej porowatości agregatów (zaledwie około 24%). Fakt ten tłumaczyć należy prawie 2-krotnie dłuższym czasem podsiąku kapilarnego, podczas którego – z braku przerośnięcia korzonkami roślin – zachodzi zjawisko silnego pęcznienia agregatów, w wyniku czego następuje prawie całkowite wypełnienie wodą porów glebowych. Znajduje to potwierdzenie w uzyskanych wartościach kapilarnej maksymalnej pojemności wodnej (V_{kmax}), które zwiększyły się zaledwie 3–8% obj.. Tak duże wysycenie wodą porów glebowych nie sprzyja utrzymaniu korzystnych stosunków powietrzno-wodnych w glebie. Zastosowane pozostałe trzy systemy użytkowania charakteryzowały się zdecydowanie mniejszymi pojemnościami kapilarnymi. Kapilarna minimalna pojemność wodna agregatów zawierała się w przedziale 28–43% obj., przy czym w systemie paszowo-zbożowym stopniowo malała wraz ze wzrostem dawki nawożenia mineralnego, a w systemie rzepakowo-zbożowym – nieco wzrastała. Natomiast kapilarna maksymalna pojemność wodna agregatów, z wyjątkiem gruntu pogórniczego, niezależnie od zastosowanego systemu użytkowania kształtowała się na wyrównanym poziomie od 43% obj. do 47% obj.

Podsumowując przedstawione rezultaty kompleksowych badań dotyczących wpływu 32-letniego rolniczego użytkowania gruntu pogórniczego na tworzenie się jakościowo gleby, należy podkreślić współczesną rolę czynnika ludzkiego w tym procesie. Coraz lepsza znajomość praw fizyki, chemii i biologii poparta nowoczesną wiedzą z zakresu nauk stosowanych (genetyka, szeroko pojęta agronomia) pozwala na względnie szybkie czasowo przywrócenie zdegradowanego przez działalność

przemysłową środowiska glebowego do stanu dynamicznej, biologicznie czynnej równowagi, pozwalającej nawet na rolnicze jego użytkowanie.

4. Wnioski

1. Stosowane przez 32 lata rekultywacyjne płodozmiany na gruntach pogórniczych spowodowały widoczne zmiany w morfologii profili tworzących się gleb, głównie w ich warstwie uprawnej. Najbardziej zaawansowane procesy glebotwórcze zaszły w rzepakowo-zbożowym systemie użytkowania gruntów pogórniczych.
2. Kompleksowa naprawa właściwości fizyczno-chemicznych poziomu uprawnego warunkuje kształtowanie się korzystnej jego struktury. W toku rekultywacji następuje przekształcenie struktury spoistej, charakterystycznej dla gruntu pogórniczego, w strukturę agregatową, o zróżnicowanym stopniu wykształcenia.
3. Konsekwencją powstania korzystnej struktury poziomu uprawnego jest poprawa klimatu glebowego, a więc stosunków powietrzno-wodnych determinujących prawidłowy wzrost i rozwój systemu korzeniowego, a w następstwie tego zdecydowane zwiększenie plonowania uprawianych roślin.

Literatura

1. **Bender J.:** *Rekultywacja terenów pogórniczych w Polsce*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 418, 75–86 (1995).
2. **Bender J., Waszkowiak M.:** *Wiązanie jonu amonowego przez utwory nadkładu kopalni węgla brunatnego "Konin"*. Arch. Ochr. Środ., 1–2, 125–133 (1989).
3. **Gilewska M.:** *Wpływ zabiegów rekultywacyjnych na kształtowanie agregatowej struktury gruntów pogórniczych*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., z. 418, 703–707 (1995).
4. **Gilewska M., Otremba K.:** *Wpływ dwudziestoletnich zabiegów rekultywacyjnych na właściwości gruntów pogórniczych*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., z. 477, 209–215 (2001).
5. **Gilewska M., Otremba K.:** *Właściwości gleb formowanych z gruntu pogórniczego*. Rocz. Gleb. 55, 2, 111–121 (2004)
6. **Gilewska M., Otremba K.:** *Struktura gleb rozwijających się z gruntów pogórniczych*. Roczn. AR Pozn. CCCLVII, 61–69 (2004).

7. **Gilewska M., Otremba K.:** *Wpływ paszowego systemu użytkowania na właściwości fizyczne gleb rozwijających się z gruntów pogórniczych*. Zesz. Prob. Post. Nauk Roln.: 163–169 (2008).
8. **Gilewska M., Otremba K., Owczarzak W.:** *Wpływ dodatku wełny mineralnej na cechy struktury gleby rozwijającej się ze spoistych materiałów pogórniczych*. Rocz. Gleb. 62, 2, 115–123 (2011).
9. **Mocek A., Drzymała S.:** *Geneza analiza i klasyfikacja gleb Polski*. Wyd. Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, ss 416 (2011).
10. **Otremba K., Kaczmarek Z., Gajewski P.:** *Wpływ dodatku pyłu węgla brunatnego na podstawowe właściwości fizyczne i wodne poziomu uprawnego gleby powstającej z gruntów pogórniczych KWB Konin.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 14, 741–751 (2012).
11. **Owczarzak W.:** *Struktura gleb mineralnych Polski – Badania modelowe*. Poznań Wyd. Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, ss 183 (2002).
12. **Polskie Towarzystwo Gleboznawcze**: *Klasyfikacja uziarnienia gleb i gruntów mineralnych*, PTG 2008, Rocz. Gleb., 60, 2, 5–16 (2009).
13. **Rząsa S., Owczarzak W.:** *Struktura gleb mineralnych*. Wyd. Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, ss 394 (2004).
14. **Rząsa S., Owczarzak W.:** *Modelling of soil structure and examination methods of water resistance, capillary rise and mechanical strength of soil aggregates*. Ann. Pozn. Agric. Univ. Sci. Diss., ss 35 (1983).
15. **Rząsa S., Owczarzak W.:** *Maximum compaction and maximum loosening – methods of investigation and interpretation of results*. Rocz. A. R. Pozn. Rozp. Nauk., 202, 1–20 (1990).
16. **Rząsa S., Owczarzak W., Spychalski W.:** *Methodological advances used (MH) in soils different structure*. Int. Agrophys., 7, 213–220 (1994).
17. **Stachowski P.:** *Celowość stosowania nawodnień deszczownianych w zagospodarowaniu rolniczym gruntów pogórniczych.* Rocz. Ochrony Środ., 11, 2 Wyd. Środkowopomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska, Koszalin, 1131–1142, 2004
18. **Stachowski P.**: *Ocena suszy meteorologicznej na terenach pogórniczych w rejonie Konina.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 12, 587–606 (2010).
19. **Suwara I., Gawrońska-Kulesza A.:** *Wpływ roślin uprawianych w wąskie i szerokie rzędy na strukturę gleby*. Fragmn. Agron. 28(2): 98–105 (2011).
20. **Szafrański Cz., Stachowski P., Kozaczyk P.:** *Stan aktualny i prognozy poprawy gospodarki wodnej gruntów na terenach pogórniczych* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 485–510 (2011).

Influence of Agricultural Use on Some Properties of Soils Developing from Post-Mining Grounds of Konin Brown Coal Mine

Abstract

An attempt was made in this investigation to determine the impact of the following four systems of soil agricultural use: not subjected to any reclamation treatment, fodder-cereal reclamation treatment, rape-cereal reclamation treatment and the so-called "conservation" treatment (permanent lucerne) on the properties of soils developing from post-mining grounds. A particular attention was paid to the properties of the humus layer of the developing soils, among them, their texture which belongs to the most important soil diagnostic features.

Experiments were carried out in 2010 on the experimental field of the Department of Soil Science and Reclamation of the University of Life Sciences in Poznań. A combination without mineral fertilisation (0NPK) was established on each of the analysed use systems. In the case of the fodder-cereal and rape-cereal systems, additionally, two levels of mineral fertilisation: 1NPK – in rape-cereal system (rape: 200 kg N, 70 kg P_2O_5, 90 kg K_2O; wheat: 160 kg N, 40 kg P_2O_5, 80 kg K_2O) and in fodder- cereal (lucerne: 170 kg N, 60 kg P_2O_5, 150 kg K_2O; wheat: 160 kg N, 40 kg P_2O_5, 80 kg K_2O) and 2NPK were applied. The control was post-mining ground which was not subjected to any reclamation treatment.

The evaluation of changes in the selected, most important soil structure parameters was based on the original methodological solution elaborated at the Department of Soil Science and Reclamation of the University of Life Sciences in Poznań in which the basic element is a regular soil aggregate of 1 cm^3 volume. The following parameters were determined for such aggregates cut out from two depths of the humus layer (7 and 15 cm): dynamic water resistance (SW), static water resistance (SW), secondary aggregation after dynamic and static water action, time of capillary rise (T_{kmin}), capillary minimal (V_{kmin}) and maximal (V_{kmax}) water capacity and compression strength (Rc). The above-mentioned properties were determined in 5 replications. Using methods commonly employed in soil science, the following parameters were determined: texture composition, solid phase density, bulk density and porosity, hygroscopic capacity and maximal hygroscopic capacity as well as soil reaction and carbonate, carbon and nitrogen contents.

Reclamation treatments applied in the course of the past 32 years and soil-forming processes taking place under their influence led to distinct changes in the morphological structure of the examined profiles, primarily, in their sur-

face layer. The smallest morphological changes were observed in the profile sampled from the plot with long-term lucerne cultivation (so-called "conservation"). The profiles representing the fodder-cereal use system exhibited a more advanced stadium of soil-forming processes. Their humus layer was more distinctive, with dark colour, its thickness ranged from 20 to 28 cm corresponding to the depth of the performed ploughing. Identical features and better homogeneity were observed in the case of the humus horizon developed in the rape-cereal system of agricultural use, although certain differences were recorded in profile morphology depending on the level of the applied mineral fertilisation (1NPK and 2NPK).

Post-mining ground which was not subjected to any reclamation treatment was found to contain the smallest quantities of organic material – carbon and nitrogen (2.65-2.84 $g \cdot kg^{-1}$). The amount of oxidisable carbon in the fodder-cereal system of agricultural use was 2.5 to 3 times higher (6.45-8.82 $g \cdot kg^{-1}$) than in the untreated post-mining ground irrespective of the level of mineral fertilisation. On the other hand, the amount of carbon was more varied in the rape-cereal system of use. In the case of absence of fertilisation (0NPK), this quantity was by about 50% higher in comparison with the post-mining ground and amounted to 3.1 $g \cdot kg^{-1}$. Elevated fertilisation with 1NPK and 2NPK doses increased levels of carbon to values similar as in the fodder-cereal system. The highest quantity of carbon of about 12 $g \cdot kg^{-1}$ was recorded in the humus horizon developed on the surface representing permanent lucerne (so-called "conservation").

A distinct variability was also observed in the physical properties of soils from the examined systems of agricultural use. Untreated post-mining grounds were characterised by high bulk density (1.97–2.02 $Mg \cdot m^{-3}$) and, consequently, by low general porosity (23.6 to 25.3%). In the fodder-cereal use system, soil density was found to be by about 0.30 $Mg \cdot m^{-3}$ lower and porosity – by about 10% higher. In the case of the rape-cereal system of agricultural use, soil density was only by about 0.1 $Mg \cdot m^{-3}$ higher and general porosity – by about 5% lower in comparison with the fodder-cereal system. Bulk density and general porosity in the so-called "conservation" system of use amounted to 1.35–1.51 $Mg \cdot m^{-3}$ and 42.8–48.9%, respectively, in other words, exhibited the most advantageous values of these features from the point of view of agricultural usage.

Recapitulating, it should be emphasised that widely distinguished two soil-forming factors, namely: time and human activity begin to play a dominant role in the formation of soils, especially in areas which undergo large industrial geomechanical transformations mainly as a result of open-cast mining of different minerals.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1759–1771

Określenie zapachowego oddziaływania wybranej oczyszczalni ścieków na tereny objęte opracowaniem planu zagospodarowania przestrzennego

Andrzej Brudniak, Marcin Dębowski, Marcin Zieliński
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

1. Wstęp

Uciążliwość zapachowa jest jednym z przejawów negatywnego oddziaływania zanieczyszczeń na środowisko naturalne i otoczenie człowieka. Jest to dyskomfort wywołany poprzez substancje lub towarzyszące im okoliczności, które mogą negatywnie oddziaływać na pojedynczą osobę lub grupę ludzi powodując złe samopoczucie, a niekiedy nawet utratę zdrowia [9, 14].

W ramach programów ochrony zdrowia i ochrony środowiska, organy ustawodawcze krajów wysoko rozwiniętych (Niemcy, Francja, Kanada, Japonia, USA) podejmują problem regulacji dopuszczalnych wielkości emisji zanieczyszczeń zapachowych [13]. W Polsce wyniki monitoringu powietrza interpretuje się w oparciu o Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 czerwca 2002 roku w sprawie oceny poziomów substancji w powietrzu [4]. W przypadku, gdy w rozporządzeniu nie wyszczególniono substancji, dla której dokonuje się pomiaru, a więc brak dla niej dopuszczalnych poziomów w powietrzu, na podstawie art. 222 ustawy Prawo Ochrony Środowiska z dnia 27.04.2001 [3] (wraz z późniejszymi zmianami [6]) stosowane są kryteria zawarte w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 5 grudnia 2002 w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu [5]. Rozporządzenie to normuje wartości odniesienia dla większości gazowych zanieczyszczeń

powietrza, jednak do tej pory nie uwzględnia substancji powodujących uciążliwość zapachową. Problemy emisji odorantów w Polsce nie są administracyjnie uregulowane, ponieważ brak jest rozporządzeń wykonawczych do odpowiednich zapisów prawa [1, 7]. Istnieje tylko norma PN-EN 13725:2007: Jakość powietrza. Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej", określająca metodę pomiaru, jednak je stosowanie zgodnie polskim prawem jest dobrowolne [2].

Postrzeganie zapachów jako nieprzyjemne oraz ich uciążliwość zależy przede wszystkim od indywidualnych cech człowieka np. preferencji zapachowych, temperamentu, płci, humoru. Nie bez znaczenia są również czynniki zewnętrzne, których odpowiednia kombinacja może osłabić lub wzmocnić poczucie dyskomfortu w wyniku postrzeganego zapachu np. temperatura otoczenia, poziom hałasu, czas ekspozycji. Zapach, będący wrażeniem zmysłowym, jest bardzo trudno wyrazić ilościowo. Z tego względu jedynym właściwym sposobem pozwalającym na ocenę uciążliwości zapachowej wydaje się zastosowanie ludzkiego nosa jako analizatora. Obiektywne określenie ilościowego stężenia zapachowego jest możliwe dzięki zastosowaniu olfakatomerii dynamicznej. Efektem analizy olfaktometrycznej jest wyrażenie stężenia zapachowego w umownych jednostkach pomiarowych [9, 12–14].

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu na osiedle domków jednorodzinnych oddziaływania zapachowego miejskiej oczyszczalni ścieków. Dodatkowo badania pozwoliły na dostarczenie informacji, dotyczących oddziaływania zapachowego na terenie działek, w pobliżu oczyszczalni, dla których opracowywany jest miejscowy plan zagospodarowania przestrzennego.

2. Obiekt badań

Obiektem badań była miejska oczyszczalnia ścieków, zlokalizowana w północno-zachodniej części miasta liczącego ponad 170 tys. mieszkańców miasta. Oczyszczalnia znajduje się na obrzeżach aglomeracji i do 1990 r. jej okolica była wolna od zabudowy mieszkaniowej. Wraz z rozwojem miasta stopniowo zabudowywano tereny od południowej i południowo-zachodniej strony badanej oczyszczalni. Obecnie w jej pobliżu znajduje się osiedle willowe wraz z infrastrukturą usługowo-handlową.

Ścieki, dopływające kolektorem głównym do oczyszczalni, w ilości 1 500 m^3/h, kierowane są do komory krat, a następnie do piaskowników. Wydzielone skratki oraz osad z piaskowników składowane są w kontenerze i wywożone na składowisko. Wstępnie oczyszczone ścieki wprowadzane są do osadników wstępnych, gdzie usuwana jest z nich zawiesina. Osad, wydzielający się w osadnikach wstępnych, tłoczony jest do fermentora, w którym generowane są lotne kwasy tłuszczowe. Z fermentora osad wpływa do dwóch zagęszczaczy grawitacyjnych, gdzie po sedymentacji trafia do zamkniętych komór fermentacji (ZKF). Zgarnięte części pływające kierowane są do stacji separacji. Wydzielające się zawiesiny składowane są w kontenerze, a następnie wywożone na składowisko.

Ścieki z osadników wstępnych poddawane są biologicznym procesom oczyszczania w komorach osadu czynnego, a następnie wprowadzane do osadników wtórnych. Wydzielony w osadnikach wtórnych osad czynny w całości recyrkulowany jest do komory rozdziału, skąd jego część, jako tzw. osad nadmierny, kierowana jest do stacji zagęszczania. Zagęszczony osad surowy wprowadzany jest do zamkniętych komór fermentacji. Po procesie beztlenowego rozkładu przefermentowany osad tłoczony jest do otwartych basenów fermentacji (OBF). Odgazowany w zbiornikach uśredniających osad, w ilości około 20 000 Mg/rok, zostaje odwodniany na prasach taśmowych do 19% s.m. i dzielony na dwa strumienie. Pierwszy z nich, około 6 800 Mg/rok, poddawany jest procesowi suszenia i termicznej utylizacji. Drugi, 13 200 Mg/ rok, wywożony jest na kwatery naturalnego przystosowania, zlokalizowane na terenie oczyszczalni.

Prowadzona w ten sposób gospodarka odpadami, generuje uciążliwe zapachy, które są powodem licznych skarg mieszkańców pobliskiego osiedla.

3. Metodyka badań

Ocena uciążliwości zapachowej w rejonie oczyszczalni została wykonana na podstawie 12-sto miesięcznego monitoringu, polegającego na wykonaniu regularnych pomiarów środowiskowych w wyznaczonych punktach. Wytypowane stanowiska pomiarowe miały związek z lokalizacją miejsc o przypuszczalnie największej emisji substancji złowonnych. Ich wybór determinowała odległość od granicy oczyszczalni oraz

możliwy wpływ na tereny objęte pracami nad miejscowym planem zagospodarowania przestrzennego. Rozmieszczenie punktów pomiarowych ustalono zgodnie z wymogami Rozporządzenia Ministra Ochrony Środowiska z dnia 6 czerwca 2002 roku, w sprawie oceny poziomów substancji w powietrzu [4].

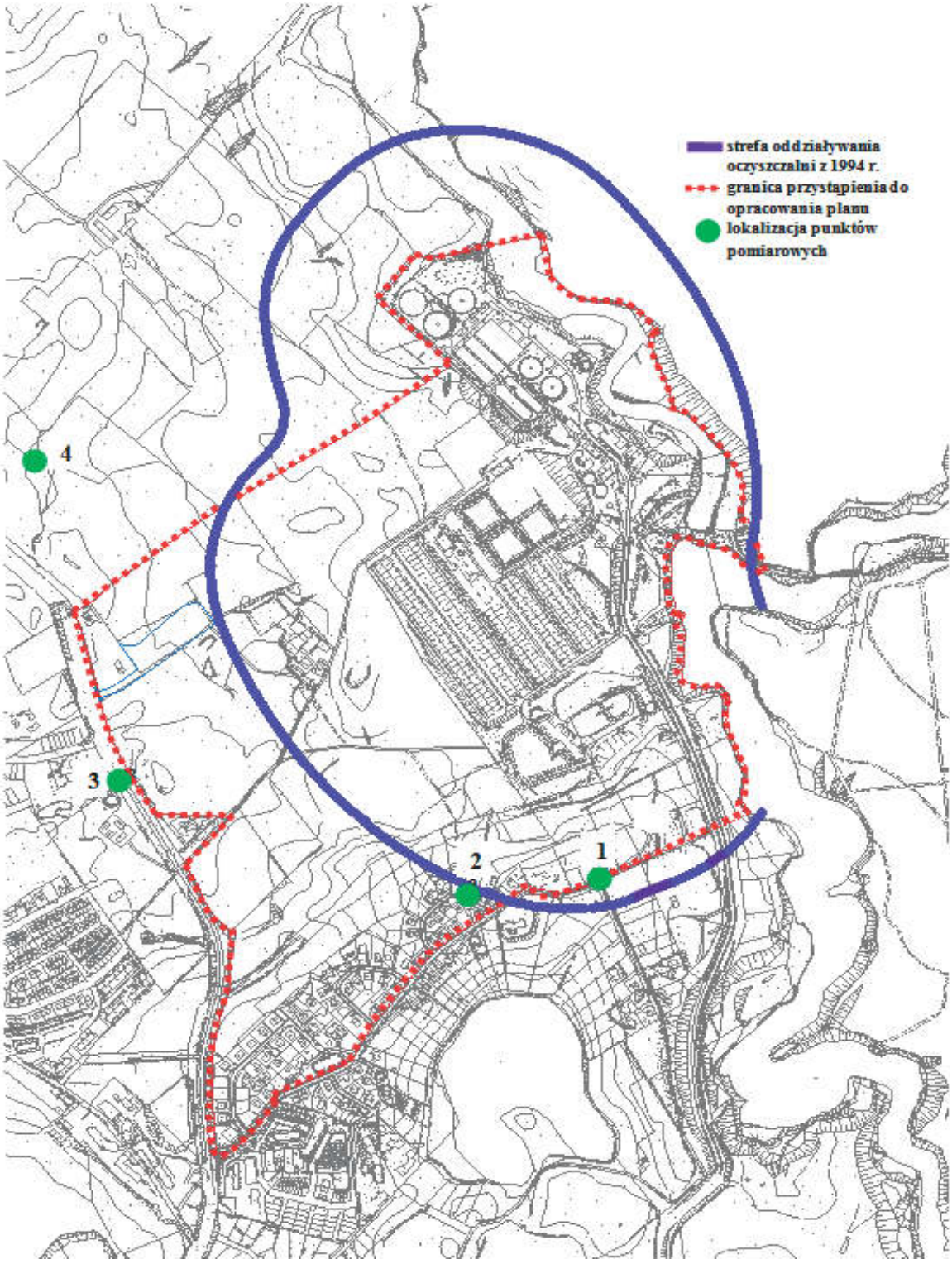
Punk 1. zlokalizowano na skraju osiedla, na południe od oczyszczalni, na granicy strefy uciążliwego oddziaływania. Odległość od najbliższej posesji wynosi ok. 150 m. Natomiast odległość w linii prostej od ogrodzenia oczyszczalni wynosi ok. 350 m, a od składowiska osadów ok. 160 m. Oddziaływaniu oczyszczalni w tym miejscu sprzyjają wiatry wiejących z kierunków NNW-NE.

W odległości 280 m na zachód od punktu 1. w pobliżu granicy strefy uciążliwego oddziaływania, wyznaczono punkt 2. Najbliższe zabudowania domków jednorodzinnych znajdują się w odległości 10 m. Odległość od ogrodzenia oczyszczalni ścieków, mierzona w linii prostej, wynosi ok. 280 m, a do osadników ok. 250 m. Oddziaływanie w tym miejscu możliwe jest przy wiatrach wiejących z NNW-NNE.

Punkt 3. był położony na zachód od oczyszczalni w pobliżu pętli autobusowej. Odległość od najbliższej zabudowy mieszkalnej wynosi ok. 5 m. Punkt znajduje się poza dawną strefą ochronną oczyszczalni. Miejsce to jest oddzielone od oczyszczalni pasem zalesionych wzniesień, a odległość od ogrodzenia oczyszczalni w linii prostej wynosi ok. 600 m. Oddziaływanie oczyszczalni w tym miejscu możliwe jest przy wiatrach wiejących z NNE-E.

Punkt 4. był zlokalizowany na północny-zachód od oczyszczalni, również poza dawną strefą ochronną, w sąsiedztwie pól uprawnych. Odległość od ogrodzenia oczyszczalni w linii prostej wynosi ok. 650 m, a od osadników 750 m. Teren w stronę oczyszczalni łagodnie opada pasem łąki (około 450 m), dalej porośnięty jest lasem. Oddziaływanie w tym miejscu jest możliwe przy wiatrach wiejących z kierunków NNE-SE.

Lokalizację obiektu badań oraz punktów pomiarowych, umieszczonych na planie zagospodarowanego obszaru wokół oczyszczalni ścieków, przedstawiono na rys. 1.



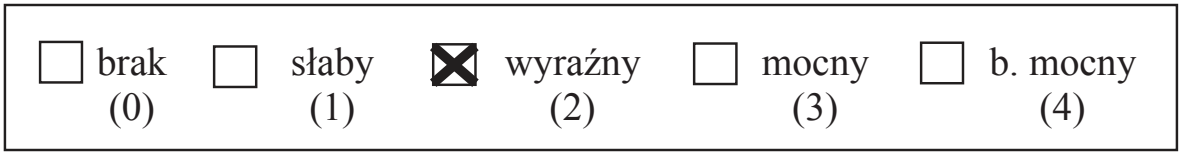
Rys. 1. Plan sytuacyjny terenu wokół oczyszczalni ścieków
Fig. 1. Plan of the area around the wastewater treatment plant

Pełny monitoring zapachowej jakości powietrza na terenach wokół oczyszczalni ścieków prowadzono w okresie od początku marca 2012 r. do końca lutego 2013 r. W szczegółowym harmonogramie badań zaplanowano wykonanie trzech pomiarów w miesiącach letnich (1, 10, 20-tego każdego miesiąca) oraz dwóch pomiarów w miesiącach zimowych (1 i 15-tego każdego miesiąca). Okres letnich pomiarów trwał od początku kwietnia do końca września a pomiarów zimowych – od października do marca.

W wyznaczonych punktach pomiarowych dokonywano oceny uciążliwości zapachowej metodą sensoryczną skalowania intensywności zapachu. Stosowano w tym celu skalę punktowo-werbalną oraz n-butanolową skalę wzorców zapachowych. Pomiary wykonywano w godzinach 9:00–12:00, kolejno w wyznaczonych punktach. Podczas oceny dodatkowo rejestrowano temperaturę, wilgotność powietrza, ciśnienie, kierunek i prędkość wiatru.

Zespół inspektorów terenowych składał się z czterech osób, które wcześniej zostały zweryfikowane pod kątem zgodności z wzorcem zapachowym przy użyciu olfaktometru ECOMA TO 8. Każda osoba, wchodząca w skład zespołu oceniającego, posiadła 10 ważnych indywidualnych pomiarów progu wyczuwalności ($ITE_{n\text{-}butanol}$), przeprowadzonych zgodnie z normą PN-EN 13725. Selekcji członków zespołu oceniającego dokonano w laboratorium olfaktometrycznym Katedry Inżynierii Środowiska UWM w Olsztynie. Wrażliwość węchowa osób oceniających była regularnie kontrolowana i weryfikowana.

Zastosowane w badaniach terenowych skale intensywności zapachu sporządzono na podstawie wytycznych, opracowanych w Pracowni Zapachowej Powietrza ZUT w Szczecinie [8, 10]. Skala punktowa zawierała cztery objaśnienia werbalne: 0 (zapach niewyczuwalny), 1 (słaby), 2 (wyraźny), 3 (mocny), 4 (bardzo mocny) (rys. 2).



Rys. 2. Formularz rejestracji wyników intensywności zapachu powietrza w skali werbalno-punktowej
Fig. 2. Registration form of odor intensity air results in verbal-point scale

Skalę wzorcową stanowił zestaw wodnych roztworów n-butanolu o stałym kroku rozcieńczeń 20/7. Wzorce sporządzono w kolbkach Erlenmayer'a o pojemności 50 cm^3. Podstawowy roztwór n-butanolu (8 cm^3/100 cm^3) był rozcieńczany wodą destylowaną. Kolejny wzorzec otrzymywano przez odmierzenie 7 cm^3 poprzedniego wzorca i uzupełnieniu wodą destylowaną do całkowitej pojemności 20 cm^3. Wzorce ponumerowano kolejno, zgodnie ze wzrostem rozcieńczenia roztworu podstawowego. Osoby oceniające chwilową intensywność zapachu w otoczeniu oczyszczalni wskazywały wzorzec o najbardziej zbliżonej intensywności zapachowej. Wyniki ocen członkowie zespołu notowali na formularzu pomiarowym (rys. 3).

Próg wyczuwalności	X							
NrB (numer wzorca)	11	10,5	10	9,5	9	8,5	8	8,5
Oceniający zapach					X			

Rys. 3. Formularz rejestracji wyników porównania intensywności zapachu powietrza z zapachem wzorców n-butanolowych
Fig. 3. Registration form of results of air odor intensity comparison to patterns of n-butanol

Intensywność zapachu powietrza (S) wyrażono następującym wzorem:

$$S_{BUT} = NrB_{ZERO} - NrB_i \quad (1)$$

gdzie:

NrB_{ZERO} – numer wzorca progowego,
NrB_i – numer wzorca, wskazanego przez osobę oceniającą.

W przypadku, gdy intensywność zapachu mieściła się pomiędzy dwoma następującymi po sobie wzorcami, jej wartość obliczano ze wzoru:

$$NrB = (NrB_i + NrB_{i+1})/2 \quad (2)$$

gdzie:

NrB_i – numer wzorca pachnącego słabiej,
NrB_{i+1} – numer wzorca pachnącego mocniej.

Numer wzorca progowego (tj. najbardziej rozcieńczonego o wyczuwalnym zapachu) ustalono na podstawie wyników pomiarów laboratoryjnych. Wartość ta wyniosła 11.

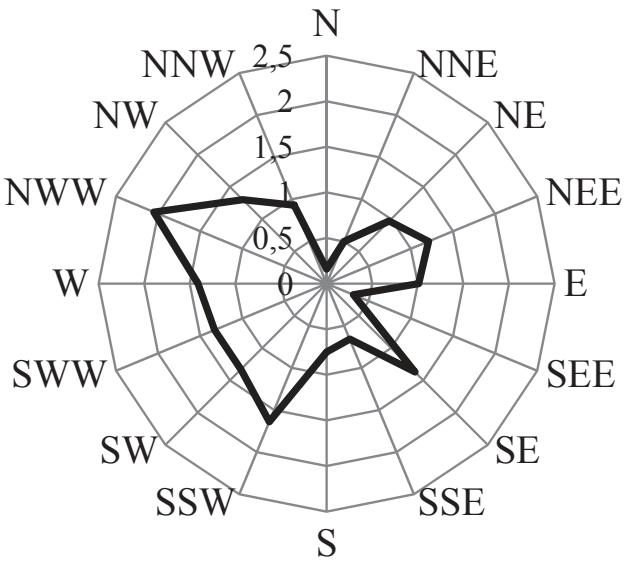
4. Omówienie wyników badań

Otrzymane wyniki badań w miesiącach zimowym potwierdziły brak oddziaływania oczyszczalni ścieków w tym okresie na jakość zapachową powietrza w jej otoczeniu. Tylko w dwóch seriach pomiarowych stwierdzono występowanie zapachowego oddziaływania:

- 15.11.2012 w punkcie 4 (NE; $S_{BUT} = 3,4$; $S_{PKT} = 1$),
- 01.12.2012 w punkcie 1 (SWW; $S_{BUT} = 2,5$; $S_{PKT} = 1$).

W pozostałych seriach w żadnym z punktów pomiarowych nie stwierdzono występowania w powietrzu odorów.

Czynnikiem wpływającym na brak zapachowego oddziaływania mógł być kierunek wiatru, niesprzyjający rozprzestrzenianiu się zapachów z terenu oczyszczalni (wiejący od osiedla mieszkaniowego oraz działek przeznaczonych pod zabudowę w miejscowym planie zagospodarowania przestrzennego) (rys. 4).



Rys. 4. Rozkład kierunków i prędkości wiatru w rejonie oczyszczalni ścieków w okresie zimowym (dane z serii pomiarowych)
Fig. 4. Wind speed and direction in the area of wastewater treatment plants in the winter (based on a series of measurement)

Odmienna sytuacja maiła miejsce w miesiącach letnich. W punkcie 1, 2, 4 odnotowano występowanie nieprzyjemnego zapachu w powietrzu. Uzyskane wyniki badań zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki badań uciążliwości zapachowej powietrza
Table 1. Results of air odor nuisance research

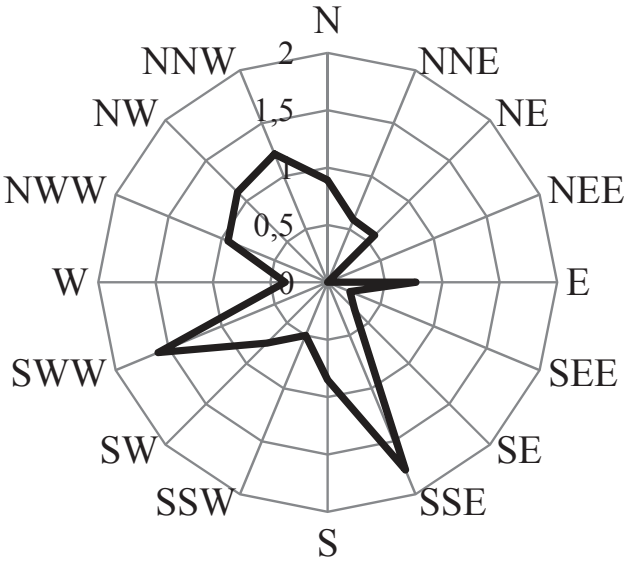
Punkt pomiarowy	Data	S_{BUT}	S_{PKT}	Kierunek wiatru
1	12.04.2012	4,1	1	NNW
	10.05.2012	6,8	2	NE
	11.06.2012	8,9	3	N
	10.07.2012	6,3	2	NWW
	20.07.2012	3,3	1	NE
	01.08.2012	6,1	2	–
	10.08.2012	6,1	2	NNE
2	10.05.2012	5,1	2	NNW
	11.06.2012	4,1	1	N
	10.07.2012	4,3	1	NNW
	20.07.2012	3,3	1	NE
	01.08.2012	2,9	1	–
	10.08.2012	5,8	2	NNE
4	20.06.2012	6,9	2	NE
	20.07.2012	6,1	2	NNE
	10.08.2012	6,5	2	E
	01.08.2012	2,9	1	–
	10.08.2012	5,6	1	SSW

Uciążliwość zapachowa w punkcie 1., 2. i 4. najczęściej występowała przy wiarach wiejących z kierunku oczyszczalni ścieków (łącznie12 epizodów) oraz w okresie bezwietrznym (łącznie 3 epizody). Tylko w trzech przypadkach uciążliwość zapachowa wystąpiła przy wiatrach wiejącym z innych kierunków. W pozostałych seriach pomiarowych nie stwierdzono zapachowego oddziaływania oczyszczalni ścieków na tereny z nią sąsiadujące.

W punkcie 3. w żadnej z serii pomiarowych nie odnotowano uciążliwego oddziaływania zapachowego, spowodowanego pracą

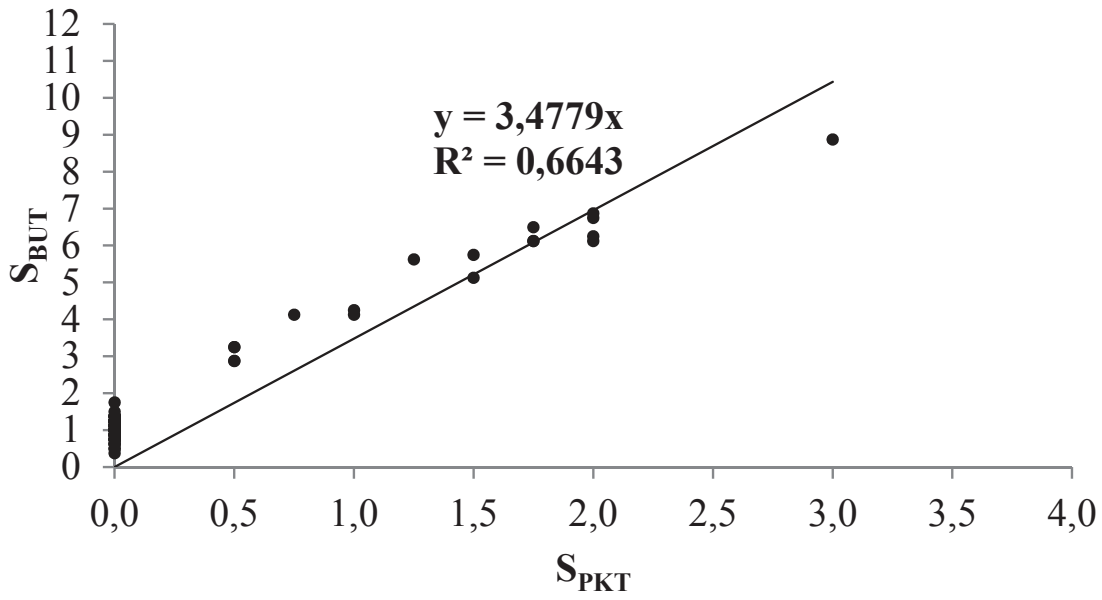
oczyszczalni ścieków. Nawet przy wiatrach wiejących od oczyszczalni średnia intensywność zapachu wynosiła $S_{BUT} = 1,2$ a $S_{PKT} = 0$.

Na zapachowe oddziaływanie oczyszczalni ścieków w miesiącach letnich najprawdopodobniej wpływało szybkie tempo przemian biochemicznych, związanych z wysokimi temperaturami otoczenia. Dodatkowym czynnikiem sprzyjającym pogorszeniu zapachowej jakości powietrza były wiatry, często wiejące z kierunku oczyszczalni w kierunku osiedla mieszkaniowego oraz działek, przeznaczonych pod zabudowę w miejscowym planie zagospodarowania przestrzennego (rys. 5).



Rys. 5. Rozkład kierunków i prędkości wiatru w rejonie oczyszczalni ścieków w okresie letnim (dane z serii pomiarowych)
Fig. 5. Wind speed and direction in the area of wastewater treatment plants in the summer (based on a series of measurement)

Otrzymane w okresie letnim wyniki pomiarów pozwoliły na wyznaczenie korelacji pomiędzy średnimi wartościami intensywności zapachu, wyznaczonymi przy użyciu skali n-butanolowej a średnimi wartościami intensywności zapachu, wyznaczonymi przy użyciu skali werbalno-punktowej (rys. 6).



Rys. 6. Wykres korelacji pomiędzy wartościami intensywności zapachu wyznaczonymi przy użyciu skali werbalno-punktowej (S_{PKT}) i skali wzorców n-butanolowych (S_{BUT}) w okresie letnim (dane z serii pomiarowych)
Fig. 6. Correlation between the odor intensity, designated using verbal-point scale (S_{PKT}) and scale based on patterns of n-butanol (S_{BUT}) in the summer time (data from measurement series)

Współczynnik determinacji (R^2) jest miarą siły liniowego związku między danymi. Wysoka wartość tego współczynnika świadczy o dobrym dopasowania funkcji regresji do danych empirycznych. Oznacza to, że w 66% przebieg zmienności zmiennej objaśnianej – $S_{BUT,}$ został wyjaśniony liniowym oddziaływaniem zmiennej objaśniającej – S_{PKT}.

5. Podsumowanie

Monitoring zapachowej jakości powietrza, przy użyciu skali wzorców n-butanolowych oraz skali werbalno-punktowej, umożliwia ocenę zapachowej jakości powietrza na terenach położonych w sąsiedztwie zakładów gospodarki komunalnej np. oczyszczalni ścieków. Zapachowe oddziaływanie, wybranego obiektu, wyznaczone na podstawie modelu rozprzestrzeniania się odorantów w powietrzu, powinno być wskazówką dla pracowników administracji publicznej, zwłaszcza osób zajmujących się ochroną środowiska oraz planowaniem przestrzennym. Pomimo braku

unormowań prawnych tak proste badania mogą stanowić ważny czynnik, determinujący założenia miejscowego planu zagospodarowania przestrzennego, a tym samym wpływać na ograniczenie lokalizacji zabudowy mieszkaniowej i usługowej w strefie zapachowego oddziaływania zakładów gospodarki komunalnej, m.in. oczyszczalni ścieków.

Literatura

1. **Bojarska M., Kośmider J.:** *Obiektywna ocena subiektywnie odczuwanej uciążliwości zapachowej na przykładzie produkcji oleju rzepakowego.* Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, vol. 43, nr 3, 69–79 (2009).
2. Dz. U. 02.169.1386 z dnia 12 września 2002 r.
3. Dz. U. 02.62.627 z dnia 20 czerwca 2001 r.
4. Dz. U. 02.87.798 z dnia 27 czerwca 2002 r.
5. Dz. U. 03.01.12 z dnia 8 stycznia 2003 r.
6. Dz. U. 06.129.902 z dnia 19 lipca 2006 r.
7. **Friedrich M., Kośmider J.:** *Oszacowanie wskaźnika emisji zapachowej. Przykład tuczu świń.* Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, vol. 44, nr 2, 37–44 (2010).
8. **Kośmider J., Gabriel U.:** *Zapachowa jakość powietrza w zakładzie utylizacji odpadów komunalnych.* Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, vol. 41, nr 6, 166–175 (2010).
9. **Kośmider J., Krajewska B.:** *Determining Temporary Odour Concentrationunder Field Conditions – Comparison of Methods*. Polish J. of Environ. Stud. Vol. 16, No. 2,215–225 (2007).
10. **Kośmider J., Mazur-Chrzanowska B., Wyszyński B.:** *Odory.* Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2002.
11. **PN-EN 13725:2007** *Jakość powietrza. Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej.*
12. **Sówka I., Szklarczyk M., Zwoździak J., Zwoździak P., Nych A.:** *Charakterystyka metod poboru gazów odorotwórczych w świetle przepisów europejskich.* Przemysł Chemiczny, vol. 88, nr 5, 571–573 (2009).
13. **Sówka I.:** *Metody identyfikacji odorotwórczych gazów emitowanych z obiektów przemysłowych.* Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej Seria: Monografie 55, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2011.
14. **Szynkowska M. I., Zwoździak J.:** *Współczesna problematyka odorów.* Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2010.

Determination of the Odorous Influence of Selected Wastewater Treatment Plant on Area Covered by Elaboration of Spatial Development Plan

Abstract

This article discussed problem of odor nuisance, which is one of the manifestations of the pollutants negative effect on the environment and human surroundings. Odor emission problems in Poland are not administratively regulated.

In this study were used the scale based on patterns of n-butanol and verbal-point scale to determine the influence of the burdensome odors from municipal wastewater treatment plant on the surrounding areas. The study helped provide information that should be included in the local plan of spatial development.

The paper presents two methods for assessing odor nuisance. Obtained results of the conducted experiments confirmed the fit of these methods.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1772–1786

Immobilizacja cynku i kadmu w glebach w wyniku stosowania substratów odpadowych

Ewa Ociepa, Agnieszka Ociepa-Kubicka,
Ewa Okoniewska, Joanna Lach
Politechnika Częstochowska

1. Wstęp

Czynniki glebowe oraz nawozowe mają najsilniejszy wpływ na zawartość fitodostępnych frakcji metali ciężkich w glebie, a tym samym na poziom akumulacji tych pierwiastków w roślinach. Spośród fizyko-chemicznych właściwości gleby wpływających na ilość dostępnych dla roślin form metali ciężkich decydującą rolę odgrywają: typ gleby, skład granulometryczny, zawartość substancji organicznej, właściwości sorpcyjne, odczyn oraz potencjał oksydoredukcyjny [5, 7]. Występująca w glebie substancja organiczna w postaci związków próchnicznych, jak i ta wprowadzana do gleby wraz z nawozami naturalnymi, organicznymi, organiczno-mineralnymi, przyczynia się do ograniczenia ilości dostępnych dla roślin form metali ciężkich, a tym samym uzyskania plonu charakteryzującego się obniżoną zawartością omawianych pierwiastków [15, 19]. W tym celu można stosować tradycyjne nawozy jak obornik, komposty lub nawozy niekonwencjonalne wykonane np. na bazie osadów ściekowych czy węgla brunatnego.

W pracy założono, że mobilność cynku i kadmu w środowisku glebowym można ograniczyć przez utrzymanie odpowiedniego odczynu gleby oraz wprowadzenie nawożenia zwiększającego pojemność sorpcyjną gleb. Testowano wpływ autorskiego preparatu składającego się z osadów ściekowych, węgla brunatnego i popiołów z węgla brunatnego wzbogaconego o mineralny nawóz potasowy na zawartość form bioprzy-

swajalnych Cd i Zn w środowisku glebowym i zawartość metali w biomasie miskanta olbrzymiego. Badania wykonano dla dwóch gleb słabo zanieczyszczonych cynkiem i kadmem (II^0) różniących się typem, odczynem, składem granulometrycznym, warunkami sorpcyjnymi itd. Efekty stosowania opracowanego preparatu porównano z działaniem samych osadów, mieszaniny osadów i nawozów mineralnych, mieszaniny węgla brunatnego i nawozów mineralnych oraz z nawożeniem samymi nawozami mineralnymi.

2. Materiał i metody

2.1. Charakterystyka gleb i substratów nawozowych

Pod uprawę roślin przeznaczono gleby zmienione antropogenicznie z uwagi na odziaływanie emisji przemysłowych.

Gleba nr 1 pobrana została z pola nieużytkowanego rolniczo zlokalizowanego na obrzeżach Częstochowy w odległości ok. 3,0 km na północ od Huty Częstochowa. Budowa profilu glebowego oraz analiza map glebowych pozwala stwierdzić, że była to gleba płowa, odgórnie oglejona, należąca do gleb lekkich o odczynie kwaśnym. Charakteryzowała się niską zawartością potasu i azotu, średnią zawartością fosforu i bardzo niską zawartością magnezu i wapnia.

Gleba nr 2 pobrana została z pastwiska w miejscowości Dyrdy gm. Woźniki Śl. Pod względem składu granulometrycznego należy zaliczyć ją do gleb lekkich o odczynie lekko kwaśnym. Budowa profilu glebowego oraz analiza map glebowych pozwala stwierdzić, że była to gleba opadowo glejowa właściwa należąca do grupy granulometrycznej piasku słabo gliniastego o odczynie kwaśnym. Charakteryzowała się niską zawartością potasu, średnią zawartością fosforu, azotu i magnezu oraz niską zawartością wapnia.

Do sporządzania mieszanek nawozowych użyto osadów z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych, ustabilizowanych, odwodnionych, o odczynie lekko kwaśnym, wysokiej zawartości substancji organicznej i stosunkowo niskiej zawartości metali ciężkich. Osady zastosowane do doświadczeń charakteryzowały się dobrymi właściwościami nawozowymi z uwagi na zawartość azotu, fosforu. Właściwości fizyczne, chemiczne i mikrobiologiczne osadów ściekowych po-

zwoliły na zastosowanie ich pod uprawę roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz [14].

Węgiel brunatny stanowiący podstawowy komponent zastosowanych mieszanek nawozowych pochodził z Kopalni Węgla Brunatnego w Bełchatowie, należał do odmian miękkich węgli brunatnych tzw. węgli ziemistych. Użyty został w postaci rozdrobnionej o średnicy cząstek mniejszej od 3 mm. Zastosowany w doświadczeniu węgiel zawierał 29,8% wody, miał odczyn kwaśny.

Zastosowany do doświadczeń popiół z węgla brunatnego pochodził z trzeciego filtra odpylania spalin powstających ze spalania węgla brunatnego w elektrowni w Bełchatowie. Zastosowany został jako komponent mieszanki nawozowej organiczno-mineralnej głównie w celu podniesienia jej pH, a tym samym odkwaszenia gleb. Należy podkreślić, że był on istotnym źródłem Ca i Mg.

Skład i dawka testowanej autorskiej mieszanki nawozowej składającej się z się z osadów ściekowych, węgla brunatnego i popiołów z węgla brunatnego wzbogaconej o mineralny nawóz potasowy zostały dostosowane do wymagań uprawianej rośliny (miskanta olbrzymiego), jakości nawożonej gleby i obowiązujących przepisów.

2.2. Doświadczenie wazonowe

Doświadczenie wazonowe prowadzono w warunkach półnaturalnych od kwietnia 2007 do stycznia 2008 roku. Do badań przeznaczono glebę z okolic Huty Częstochowa i miejscowości Dyrdy gm. Woźniki Śl. W okresach bez opadów lub o niskich wartościach opadu rośliny podlewano do uzyskania 60% polowej pojemności wodnej. Glebę do doświadczeń pobrano z 30 punktów leżących po przekątnej terenu badań z warstwy od 0 do 20 cm. Wazony użyte w doświadczeniu miały pojemność 11 dm^3. Wazony napełniono glebą w stanie jej naturalnej wilgotności po uprzednim przesianiu przez sito o średnicy oczek 5 mm. Dla każdej gleb zastosowano 6 kombinacji nawożenia w czterech powtórzeniach. W każdym wazonie wysadzono po dwie sadzonki miskanta olbrzymiego. Nawożenie wykonano jednorazowo przed wysadzeniem roślin. Szczegółowy schemat doświadczenia z uwzględnieniem rodzajów i dawek nawozów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Schemat doświadczenia wazonowego
Table 1. The investigated fertilization combinations in the pots experiment

Kombinacje nawożenia	Rodzaj i dawka nawozu
K	Kontrola – 11 kg gleby
O	11 kg gleby +795 g osadów ściekowych (36 t s.m./ha)
O+W+P	11 kg gleby + 477 g osadów ściekowych + 85 g węgla brunatnego + 22 g popiołu z węgla brunatnego (ok.36 t s.m /ha) + 0.55 g soli potasowej (100 kg/ha)
O+NPK	11 kg gleby + 398 g osadów ściekowych (18 t s.m./ha) + 0,83 g polifoska + 0,55 g saletrzak + 0,28 g saletra amonowa (300 kg/ha)
W+NPK	11 kg gleby + 282 g węgla brunatnego (36 t s.m./ha) + 0,83 g polifoska + 0,55 g saletrzak + 0,28 g saletra amonowa(300 kg/ha)
NPK	11 kg gleby + 1,66 g polifoska + 1,1 g saletrzak + 0,56 g saletra amonowa (600 kg/ha)

2.3. Metody badań

Pobieranie i przygotowanie próbek gleb do analiz wykonano wg BN-78/9180-02.

W glebach po 3 tygodniowym okresie ustalania się równowagi geochemicznej oznaczono:

- pH w H_2O i 1 M KCl – pomiar wykonano metodą potencjometryczną z użyciem pH-metru CyberScan pH 10 zgodnie z PN-ISO-10390: 1997.
- Kwasowość hydrolityczną metodą Kappena zgodnie z PN-R-04027.
- Sumę zasadowych kationów w glebie oznaczono zmodyfikowaną metodą Kappena zgodnie z procedurą przedstawioną przez Karczewską i Kabałę [9]**.**
- Zawartość całkowitą metali ciężkich w glebie i biomasie roślin oznaczono na spektrofotometrze plazmowym ICP-AES firmy Thermo zgodnie z PN-ISO-11047:2001, po uprzednim zmineralizowaniu materiału w mieszaninie stężonych kwasów HCl i HNO_3 zachowując proporcje 3:1 + dodatek 30% H_2O_2.
- Formy biodostępne metali oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej po ekstrakcji roztworem 0,01 M $CaCl_2$ (formy łatwo dostęp-

ne). Zawartość form metali potencjalnie dostępnych oznaczono po ekstrakcji roztworem 1 M HCl według procedury Karczewskiej, Kabały [9].

- Do oceny stopnia unieruchomienia metali w glebach wyznaczono współczynnik immobilizacji I_f:

$$I_f = \frac{C_O^G - C_K^G}{C_O^P - C_K^P} \quad (1)$$

gdzie:

C_0^G – stężenie początkowe pierwiastka w glebie [mg kg^{-1} s.m.]
C_K^G – stężenie końcowe pierwiastka w glebie [mg kg^{-1} s.m.]
C_0^P – stężenie początkowe pierwiastka w podłożach wzbogaconych [mg kg^{-1} s.m.]
C^P_K – stężenie końcowe pierwiastka w podłożach wzbogaconych [mg kg^{-1} s.m.]

Otrzymane wyniki badań poddano analizie statystycznej metodą analizy wariancji i regresji jednoczynnikowej. Szczegółowej analizy istotności różnic między wynikami poszczególnych kombinacji nawożenia w porównaniu z kontrolą dokonano za pomocą testu Studenta na poziomie istotności p = 0,05 (*).

3. Wyniki badań i ich omówienie

3.1.Wpływ nawożenia na pH i właściwości sorpcyjne gleby

Odczyn gleby oraz zawartość materii organicznej są najistotniejszymi czynnikami wpływającymi na rozpuszczalność i dostępność metali ciężkich dla roślin [6]. Zmianą odczynu przeciwdziała dobrze rozbudowany kompleks sorpcyjny. Gleba 1 miała odczyn kwaśny (kontrola pH w 1 M KCl – 5,5), gleba 2 – lekko kwaśny (kontrola pH w 1 M KCl – 6,1). Wpływ nawożenia na zmianę pH obu gleb był niewielki ale należy podkreślić, że po ustaleniu równowagi geochemicznej gleba 1 i 2 nawożone O+W+P, O i O+NPK uzyskały wartość pH odpowiednio: ok. 6,0 i 6,5, którą większość autorów uważa się za wystarczającą dla gleb lekkich. Badania Gębskiego [5] donoszą, że biodostępność Cd i Zn jest ściśle związana z pH gleby. Ich mobilność rośnie już przy spadku pH poniżej 6,0 natomiast Cu i Pb właściwość tę wykazują dopiero przy pH < 5,0. Z kolei Blake i Goulding [2] informują, iż aktywność Cd rośnie przy pH

6,0–5,5, zaś Zn, Ni, Cu przy pH 5,5–5,0, a Pb przy pH < 4,5. Badania Nowak i Wojtasik [12] wykazały, że zawartość Cd była wyższa w marchwi uprawianej na glebie lekkiej kwaśnej (pH 4,2–4,7) niż na glebie ciężkiej o odczynie obojętnym (pH 7,0–7,5), chociaż gleba ciężka zawierała dwukrotnie większą zawartość Cd niż gleba lekka.

Liczne badania donoszą, że metale ciężkie po dostaniu się do gleby są sorbowane wymiennie przez kompleks sorpcyjny, jak również podlegają procesowi sorpcji biologicznej – mikrobiologicznej immobilizacji [3, 4, 7, 10]. Ponadto metale ciężkie mogą również ulec wytrąceniu w postaci związków nierozpuszczalnych. Procesy te prowadzą do zmniejszenia zawartości wolnych form metali ciężkich w środowisku glebowym [10, 15].

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że wszystkie zastosowane rodzaje nawożenia poprawiły właściwości sorpcyjne gleb, ale w różnym zakresie. Świadczy o tym wzrost sumy kationów wymiennych i wyraźny wzrost pojemności sorpcyjnej gleby oraz stopnia wysycenia zasadami kompleksu sorpcyjnego. Wartość pojemności powyżej 8,0 cmol(+)/kg gleby świadczy o dobrej zdolności do magazynowania składników pokarmowych (tabela 2). Poprawa warunków sorpcyjnych wiąże się z wprowadzeniem do gleb substancji organicznej z zastosowanymi substratami nawozowymi. Liczne badania wskazują, że osady ściekowe ze względu znaczne zawartości substancji organicznej, wprowadzone szczególnie do gleb lekkich poprawiają ich strukturę i właściwości sorpcyjne [1, 3, 4, 17, 18]. Nawozowe właściwości węgli brunatnych polegają przede wszystkim na trwałym wzbogaceniu gleb w substancję organiczną [8]. Należy podkreślić, że pojemność wymienna humusu przewyższa 4–12 razy zdolność mineralnych składników gleby.

Tabela 2. Wpływ zastosowanych nawozów na pH i właściwości sorpcyjne gleb
Table 2. The effects of the applied fertilization on pH and sorption capacity of soil

Kombinacja nawożenia	pH_{H2O}	pH_{1MKCl}	H_h – kwasowość hydrolityczna	S – suma zasadowych kationów wymiennych	T – pojemność sorpcyjna	V – stopień wysycenia kationami zasadowymi
			cmol(+)/kg soil			%
gleba 1						
K	5,81±0,10	5,50±0,04	2,80±0,05	2,90±0,10	5,70	50,8
O	6,13±0,12	5,80*±0,02	2,65*±0,07	5,32*±0,59	7,97	66,7
O+W+P	6,24*±0,10	5,93*±0,07	2,55±0,14	6,20*±0,72	8,75	70,8
O+NPK	6,11*±0,05	5,82*±0,01	2,66*±0,08	4,40*±0,50	7,06	62,5
W+NPK	5,90±0,60	5,72*±0,02	2,68*±0,06	4,66*±0,22	7,34	63,7
NPK	5,94±0,06	5,64*±0,03	2,78*±0,04	4,28*±0,15	7,06	60,6
gleba 2						
K	6,54±0,01	6,10±0,03	1,60*±0,06	4,30*±0,08	5,90	72,8
O	6,60±0,05	6,32±0,06	1,80*±0,04	6,70*±0,10	8,50	78,8
O+W+P	6,81*±0,02	6,53±0,01	1,55*±0,02	7,35*±0,12	8,90	82,6
O+NPK	6,70*±0,05	6,41*±0,03	1,62±0,12	6,05*±0,50	7,67	78,9
W+NPK	6,51±0,10	6,20*±0,03	1,64*±0,02	6,57*±0,25	8,21	80,0
NPK	6,62*±0,01	6,34*±0,02	1,72*±0,05	5,52±0,05	7,24	76,2

Istotność przy poziomie ufności: (*)p = 0,05;

3.2. Mobilność metali w środowisku glebowym

Wprowadzone do gleby substraty, z wyjątkiem węgla brunatnego, spowodowały niewielki wzrost zawartości całkowitej cynku i kadmu w glebach, ale nie wpłynęło to na stopnień zanieczyszczenia gleb Zn i Cd (II^0). Zastosowane nawozy wpłynęły natomiast istotnie na ograniczenie rozpuszczalności Zn i Cd w 1 M HCl oraz w 0,01 M $CaCl_2$ (tabela 3).

Analiza wyników badań zawartych w tabeli 3 wskazuje, że zawartość form rozpuszczalnych cynku w 1 M HCl w zależności od gleby i rodzaju nawożenia wahała się od 63,7 do 89,9% zawartości całkowitej metalu. Rozpuszczalność kadmu 1 M HCl również była związana z rodzajem gleby i nawożenia, i wynosiła od 75,0 do 85,1%. Należy podkreślić, że 1 M HCl jest silnym roztworem ekstrakcyjnym ekstrahuje metale związane z różnymi frakcjami takimi jak wymienna, węglanowa, tlenków i materii organicznej. Ekstrakcja 1 M HCl jest powszechnie wykorzystywana w badaniach rolniczych, a także dla oceny stanu zanieczysz-

czenia gleb. Dostarcza ona informacji o zawartości form metali ciężkich potencjalnie przyswajalnych dla roślin, wskazuje na możliwość uruchomienia metali z gleb i ich włączania do obiegu biologicznego. Ekstrakcję łagodnymi roztworami, np. 0,01 M $CaCl_2$, w celu oznaczenia aktualnie przyswajalnych dla roślin form metali. Rozpuszczalność cynku i kadmu w 0,01 M $CaCl_2$ była znacznie niższa niż w 1 M HCl i wynosiła kilka procent zawartości całkowitej. Zawartość form rozpuszczalnych cynku w 0,01 M $CaCl_2$ w zależności od gleby i zastosowanego nawożenia wynosiła od 3,80 do 6,00%. Rozpuszczalność kadmu w 0,01 M $CaCl_2$ w zależności od gleby i zastosowanego nawożenia wynosiła od 3,10 do 5,80%. Rozpuszczalność cynku i kadmu w zastosowanych roztworach ekstrakcyjnych zależała od rodzaju gleby ale należy podkreślić, że kombinacje nawożenia O+W+P oraz W+NPK najkorzystniej wpłynęły na ograniczenie zawartości form rozpuszczalnych Zn i Cd w 1 M HCl i w 0,01 M $CaCl_2$ w obu badanych glebach.

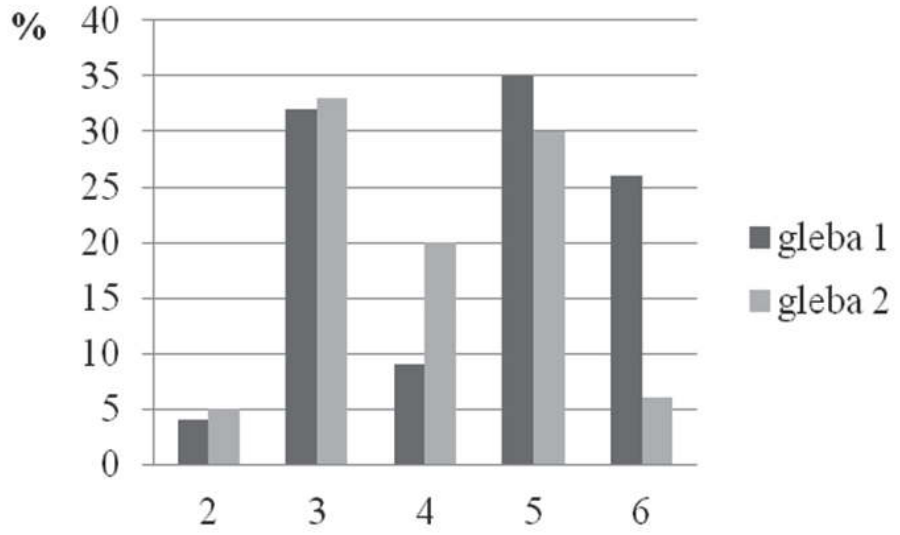
Na rysunkach 1,2 przedstawiono procentowe obniżenie (w porównaniu z kombinacją kontrolną) zawartości form cynku i kadmu uznawanych za bioprzyswajalne pod wpływem zastosowanego nawożenia. Obniżenie ekstrakcji metali w glebach w 0,01 M $CaCl_2$ było zróżnicowane po wprowadzeniu poszczególnych substratów i ich mieszanin. Dla obu gleb stwierdzono najwyższe ograniczenie ekstrakcji cynku i kadmu pod wpływem wprowadzenia do gleb mieszanin O+W+P i W+NPK.

Do oszacowania stopnia unieruchomienia metali w podłożach obliczono współczynniki immobilizacji I_f. Wartość I_f poniżej 1 świadczy o korzystnym wpływie nawożenia na uruchomienie metali ciężkich w glebie, a powyżej 1, o działaniu przyczyniającym się do immobilizacji metali ciężkich. Uzyskane wartości współczynnika I_f wskazują, że nawożenie O+W+P oraz W+NPK przyczyniły się do immobilizacji Zn i Cd w obu glebach (tabela 4).

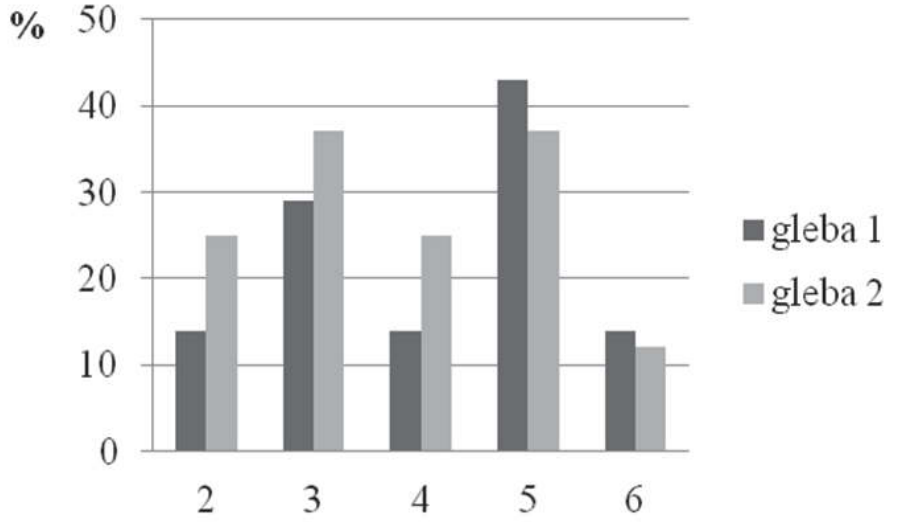
Tabela 3. Wpływ nawożenia na zawartości cynku i kadmu w glebach
Table 3. The effect of fertilization on the content of zinc and cadmium in soil

Kombinacja nawożenia	zawartość całkowita [mg/kg]	Formy oznaczone w 1 M HCl		Formy oznaczone w 0,01 M $CaCl_2$	
		mg/kg	% zaw. całkowitej	mg/kg	% zaw. całkowitej
Cynk w glebie 1 po osiągnięciu równowagi geochemicznej					
K	122,0±4,9	93,2±3,9	76,4	7,36±0,49	6,0
O	130,2*±2,7	89,3±4,9	68,5	7,09±0,37	5,5
O+W+P	125,9±8,9	80,2*±4,8	63,7	4,88*±0,73	4,0
O+NPK	126,0±7,9	90,4±9,8	71,7	6,70±0,61	5,3
W+NPK	121,9±6,3	80,7±6,1	66,2	4,75*±0,24	3,9
NPK	123,2±4,9	90,5±5,1	73,5	5,74*±0,61	4,6
Kadm w glebie 1 po osiągnięciu równowagi geochemicznej					
K	1,21±0,12	1,03±0,08	85,1	0,07±0,00	5,8
O	1,23±0,10	1,03±0,10	84,4	0,06±0,01	4,9
O+W+P	1,21±0,15	0,92*±0,06	76,0	0,05*±0,01	4,1
O+NPK	1,21±0,11	0,93±0,09	76,2	0,06*±0,00	4,9
W+NPK	1,20±0,05	0,90*±0,01	75,0	0,04*±0,01	3,3
NPK	1,22±0,13	1,00±0,02	82,6	0,06*±0,00	5,0
Cynk w glebie 2 po osiągnięciu równowagi geochemicznej					
K	144,7±5,0	130,2±2,0	89,9	8,3±1,5	5,7
O	150,2*±2,7	130,0±3,9	86,6	7,9*±1,0	5,3
O+W+P	146,8±8,9	126,4*±1,8	86,1	5,6*±2,7	3,8
O+NPK	147,0±8,0	128,5±4,8	87,4	6,6*±2,6	4,5
W+NPK	144,8±6,3	126,2*±1,1	87,1	5,8*±0,9	4,0
NPK	144,2±4,9	129,0±5,1	89,5	7,8*±2,6	5,4
Kadm w glebie 2 po osiągnięciu równowagi geochemicznej					
K	1,61±0,10	1,35±0,10	81,4	0,08±0,00	4,9
O	1,65±0,10	1,32±0,09	80,0	0,06±0,01	3,6
O+W+P	1,62±0,05	1,23*±0,08	75,9	0,05*±0,00	3,1
O+NPK	1,62±0,12	1,31±0,10	81,0	0,06*±0,00	3,7
W+NPK	1,59±0,08	1,20*±0,01	75,5	0,05*±0,01	3,1
NPK	1,64±0,03	1,33±0,06	81,0	0,07*±0,01	4,3

Istotność przy poziomie ufności: (*)p = 0,05



Rys. 1. Obniżenie ekstrakcji cynku w 0,01 M $CaCl_2$ pod wpływem zastosowanych substratów, kombinacje nawożenia: 2 – O, 3 – O+W+P, 4 – O+NPK, 5 – W+NPK, 6 – NPK
Fig. 1. The reduction of the solubility of zinc in 0.01 M $CaCl_2$ under the influence of the substrates, fertilizing combinations: 2 – O, 3 – O+W+P, 4 – O+NPK, 5 – W+NPK, 6 – NPK



Rys. 2. Obniżenie ekstrakcji kadmu w 0,01 M $CaCl_2$ pod wpływem zastosowanych substratów, kombinacje nawożenia: 2 – O, 3 – O+W+P, 4 – O+NPK, 5 – W+NPK, 6 – NPK
Fig. 2. The reduction of the solubility of zinc in 0.01 M $CaCl_2$ under the influence of the substrates, fertilizing combinations: 2 – O, 3 – O+W+P, 4 – O+NPK, 5 – W+NPK, 6 – NPK

Tabela 4. Wartości współczynników immobilizacji metali ciężkich
Table 4. The degrees of immobilization values of heavy metals

Kombinacja nawożenia	Zn		Cd	
	Gleba 1	Gleba 2	Gleba 1	Gleba2
O	0,75	0,80	0,67	0,84
O+W+P	1,50	1,10	1,50	1,35
O+NPK	0,75	1,02	1,00	0,95
W+NPK	1,50	1,30	2,00	1,24
NPK	1,00	0,95	1,00	0,87

3.3. Zawartość metali ciężkich w biomasie roślin

W literaturze można spotkać sprzeczne opinie dotyczące zależności między całkowitą zawartością metali w glebie a ich dostępnością dla roślin [13, 16]. Uzyskane wyniki nie wskazują na jednoznaczną zależność między całkowitą zawartością metali ciężkich w glebie i roślinach. Stwierdzono natomiast wpływ nawożenia na pobieranie i zawartość Zn i Cd w częściach nadziemnych roślin. W biomasie roślin kombinacji kontrolnej zawartość Zn i Cd była najwyższa chociaż najwyższe stężenie metali występowało w glebie nawożonej osadami (tabela 5). Należy jednak podkreślić, że badania dotyczące pobierania pierwiastków śladowych przez rośliny w efekcie wprowadzania osadów ściekowych do gleb są niejednoznaczne. Wg badań Mc Bride [11] nie ma dostatecznych dowodów na to, iż Cd wprowadzony do gleby z osadami ściekowymi jest mniej fitodostępny od kadmu obecnego w glebie. Chociaż podkreśla on, że materia organiczna wprowadzana do gleby z osadami może ograniczać pobieranie Cd przez rośliny.

W przeprowadzonym doświadczeniu tendencje do pobierania Zn i Cd przez rośliny były związane ze zmianami rozpuszczalności metali ciężkich w badanych roztworach ekstrakcyjnych. Istotne obniżenie zawartości metali w częściach nadziemnych miskanta stwierdzono przy zastosowaniu mieszaniny węgla brunatnego, osadów ściekowych i popiołów z węgla brunatnego lub węgla brunatnego i nawozów mineralnych. W biomasie roślin nawożonych W+NPK stwierdzono mniejszą zawartość cynku, dla roślin gleby 1 o ok. 13,0%, a gleby 2 o ok. 9,0% w stosunku do roślin uprawianych na glebach kontrolnych. Dla obu gleb wzbogacanych O+W+P stwierdzono mniejszą zawartość cynku w roślinach o ok. 15,0%. Zawartość kadmu w biomasie roślin nawożonych

W+NPK była dla roślin wysadzonych na glebie 1 o ok. 9,0%, a glebie 2 o ok. 20,0% mniejsza w stosunku do zawartości w roślinach uprawianych na glebie nienawożonej. W biomasie roślin nawożonych O+W+P stwierdzono mniejszą zawartość kadmu, dla roślin gleby 1 o ok. 15,0%, a gleby 2 o ok. 17,0% w stosunku do roślin uprawianych na glebach kontrolnych. Cechą charakterystyczną była niższa zawartość obu metali w roślinach uprawianych na glebie 2 co należy wiązać z wyższym pH tej gleby i z wyższymi zdolnościami sorpcyjnymi.

Tabela 5. Zawartość Zn i Cd w częściach nadziemnych miskanta olbrzymiego [mg kg^{-1} s.m.]
Table 5. The Zn i Cd content in the aerial parts of Miscanthus giganteus, [mg kg^{-1} DM]

Kombinacja nawożenia	Zn	Cd	Zn	Cd
	Gleba 1		Gleba 2	
K	23,70±1,06	0,46±0,02	21,90±0,12	0,36±0,01
O	22,85±2,45	0,43±0,02	20,20±0,90	0,32±0,02
O+W+P	20,10*±0,90	0,39*±0,01	18,70*± 0,30	0,30*±0,03
O+NPK	21,15±3,80	0,41±0,04	20,72±0,78	0,31±0,08
W+NPK	20,60*±1,00	0,42±0,03	20,00±0,90	0,29*±0,02
NPK	21,00±2,20	0,46±0,02	20,20±1,05	0,35±0,01

Istotność przy poziomie ufności: (*)p = 0,05

4. Podsumowanie

Badane gleby były w II^0 zanieczyszczone cynkiem i kadmem. Świadczy to o antropogenicznym pochodzeniu kadmu w badanych glebach.

Stwierdzono wysokie różnice pomiędzy całkowitą zawartością tych metali a formami oznaczonymi w 1 M HCl i 0,01 M $CaCl_2$. Wprowadzenie do gleb preparatu na bazie substancji odpadowych nie miało znaczącego wpływu na zmianę całkowitej zawartości Zn i Cd lecz pod wpływem wprowadzonych do gleb substratów istotnie zmieniła się zawartość form bioprzyswajalnych tych metali. Testowany preparat nawozowy wpłynął skutecznie na unieruchomienie Zn i Cd w glebach o czym świadczy zmniejszenie rozpuszczalności metali w 1 M HCl i szczególnie w 0,01 M $CaCl_2$, a w efekcie końcowym istotne mniejszą zawartość Zn i Cd w biomasie. Dla obu gleb wzbogacanych autorskim preparatem nawozowym wykonanym z osadów ściekowych, węgla brunatnego i popio-

łów z węgla brunatnego wzbogaconego o mineralny nawóz potasowy (O+W+P) stwierdzono mniejszą zawartość cynku w roślinach o ok. 15,0% w stosunku do zawartości w roślinach gleb kontrolnych. Zawartość kadmu w roślinach gleby 1 wzbogacanej O+W+P była o ok. 15,0%, a gleby 2 o ok. 17,0% niższa w stosunku do zawartości w roślinach uprawianych na glebach nienawożonych. Było to wynikiem przede wszystkim wzbogacenia gleb w materię organiczną, podwyższenia pH gleby co spowodowało ograniczenie mobilności i biodostępności metali ciężkich.

Praca została przygotowana w ramach BS_PB-401-306-11

Literatura

1. **Bień J., Kowalczyk M., Kamizela T., Mrowiec M.:** *The influence of ultrasonic disintegration aided with chemicals on the efficiency of sewage sludge centrifugation.* Environment Protection Engineering, No. 1, Vol. 36, 35–43 (2010).
2. **Blake L., Goulding K.W.T.:** *Effects of atmospheric deposition, soil pH and acidification on heavy metal contents in soils and egetation of semi-natural ecosystems at Rothamsted Experimental Station.* UK. Plant and Soil 240: 235–251 (2002).
3. **Fijalkowski K., Rosikon K., Grobelak A., Kacprzak M.:** *Migration of various chemical compounds in soil solution during inducted phytoremediation.* Archives of Environmental Protection, 37 (4), 49–59 (2011).
4. **Gasco G., Martinez-Inigo M., Lobo M.:** *Soil organic matter transformation after a sewage sludge application.* EJEAFChe, 3, 716–723 (2004).
5. **Gębski M.:** *Czynniki glebowe oraz nawozowe wpływające na przyswajanie metali ciężkich przez rośliny.* Post. Nauk Roln. 5: 3–16 (1998).
6. **Kabata-Pendias A.:** *Soil-plant transfer of trace elements-an environmental issue.* Geoderma, 122, 143–149 (2004).
7. **Kabata-Pendias A., Pendias H.:** *Biogeochemia pierwiastków śladowych.* Wyd. II. PWN, Warszawa, 1999.
8. **Kalembasa S., Tengler Sz.:** *Rola węgla brunatnego w nawożeniu i ochronie środowiska.* Wyd. Akademii Podlaskiej, Siedlce, 2004.
9. **Karczewska A., Kabała C.:** *Metodyka analiz laboratoryjnych gleb i roślin.* Wyd. Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Wrocław, 2008.
10. **Majewska M., Kurek E.:** *Mikroorganizmy – czynnikiem modyfikującym stężenie kadmu w roztworze glebowym*. Post. Nauk Roln. 1, 3–13 (2002).
11. **Mc Bride M.B.:** *Cadmium uptake by crops estimated from soil total Cd and pH.* Soil Scie. Vol. 167 (1): 62–67 (2002).

12. **Nowak W., Wojtasik A.:** *Zawartość kadmu i niklu w marchwi uprawianej na dwóch typach gleb przy zastosowaniu różnych nawozów wieloskładnikowych.* Zesz. Prob. Post. Nauk Roln. 448a: 269–272 (1997).
13. **Ociepa E.:** *The effect of fertilization on yielding and heavy metals uptake by maize and virgina fanpetals (Sida Hermaphrodita).* Archives of Environmental Protection, Vol.37, No.2, 123–129 (2011).
14. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych z dnia 13 lipca 2010 r. (Dz.U.Nr.137, poz.813).
15. **Sady W., Smoleń S.:** *Wpływ czynników glebowo-nawozowych na akumulację metali ciężkich w roślinach.* X Ogólnopolskie Sympozjum Naukowe Efektywność stosowania nawozów w uprawach ogrodniczych, Wyd. Akademii Rolniczej w Poznaniu, Poznań, 269–277 (2004).
16. **Van Gestel C.A.M.:** *Physico-chmical and biological parameters determine metal bioavailability in soils*. Science of the Total Environment, 406, 385–394 (2008).
17. **Wang X., Chen T., Ge Y., Jia Y.:** *Studies on land app,ication of sewage sludge and its limiting factors*. Journal of Hazardous Materials, 160, 554–558 (2008).
18. **Wolski P., Wolny L.:** *Effect of disintegration and fermentation on the susceptibility of sewage sludge to dewatering*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1697–1706 (2011).
19. **Zaniewicz-Bajkowska A.:** *Następczy wpływ nawożenia organicznego i wapnowania na pH gleby, zawartość kadmu i ołowiu w glebie i w sałacie kruchej odmiany Samba uprawianej w trzecim roku po nawożeniu.* Ann. UMCS Sectio EEE Hort. 8, Supp.: 183–188 (2000).

The Immobilization of Zinc and Cadmium in the Soil as a Result of the Use of Waste Substrates

Abstract

The overall goal of the presented work was to evaluate the effects of a fertilizing mixture of sewage sludge, brown coal and brown coal (O+W+P) ash on mobility of Zn and Cd in soil environment and metal uptake by *Miscanthus Giganteus*. The pot experiment was done in semi-natural conditions from April 2007 to January 2008. The soil that was used in the experiment was taken from surroundings of *Huta Częstochowa* and village Dyrdy. Both soils were poorly contaminated with zinc and cadmium (II0) but there was a difference in their profiles, pH, granulometric compositions, sorption properties etc. The soil used in experiments was taken from 30 points lying on the diagonal of the study

area with a depth of 0 to 20 cm. The pots used in the experiment had a capacity of 11 dm^3, filled with soil of its natural moisture content after sieving through a sieve with a mesh diameter of 5 mm. For each soil there were used 6 combinations of fertilization and each of the combination was repeated in four pots. The effect of the prepared formulation was compared with the operation of the same residues (O), the mixture of sludge and mineral fertilizer (NPK+O), a mixture of lignite and mineral fertilizer (NPK+W) and the fertilization with mineral fertilizers (NPK). During periods of no precipitation or low precipitation values, the plants were watered to obtain soil moisture level of 60%.

Results of this study indicate that all types of fertilizer improved sorption properties of soils, but in varying degrees. The reason is the increase in total exchangeable cations and a significant increase in the sorption capacity of the soil and the degree of saturation of the sorption complex bases. Depending on the soil type, the application of the investigated fertilizing mixture resulted in the increase in pH by 0,3–0,4, sorption capacity by 3,0 $cmol(+)kg^{-1}$ and degree of sorption complex saturation with bases by 10–40%. The applied fertilizing mixture had a significant effect on limitation of bioavailable forms of Zn and Cd in soils and the content of metals in plant biomass. The introduction of O+W+P and W + NPK mixtures mostly affected to reduction of soluble forms of Zn and Cd in 1 M HCl and 0.01 M $CaCl_2$ in studied soils. To estimate the degree of immobilization of metals in media immobilization I_f ratios were calculated. I_f values confirmed that the fertilizations O+W +P and W+NPK contributed to the immobilization of Zn and Cd in both soils. In soil enriched with O+W +P there was an observed reduction of zinc content in plants by approximately 15.0% compared to plants grown on control soil. The reduction of the cadmium content in plants grown on enriched soil 1 O+W+P was approximately 15.0% and approximately 17.0% in soil 2 in relation to the content of the crops grown on unfertilized soils. This was primarily the result of the enrichment of soil by organic matter and soil pH increase which resulted in limiting the mobility and bioavailability of heavy metals.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1787–1803

Frakcjonowanie wybranych metali ciężkich w osadach ściekowych przetwarzanych metodami niskonakładowymi

Dariusz Boruszko
Politechnika Białostocka

1. Wstęp

Wynikający z Krajowego Programu Oczyszczania Ścieków Komunalnych rozwój systemów oczyszczalnia ścieków wwiąże się ze wzrostem ilości powstających osadów. Osady ściekowe należy traktować jako surowiec o dobrej wartości nawozowej i energetycznej [1]. Dla wielu eksploatatorów oczyszczalni ścieków wykorzystujących osad do celów rolniczych i przyrodniczych głównym problemem jest brak możliwości ich zagospodarowania zimą. W tym okresie osadów nie wolno wykorzystywać rolniczo, ponieważ gleby są zmarznięte i pokryte śniegiem, co uniemożliwia wymieszanie ich z glebą, a wiosenne roztopy mogą spowodować przedostawanie się odcieków do wód powierzchniowych [2].

Pierwiastki śladowe, które występują w nadmiernych ilościach w środowisku mogą wykazywać pewną szkodliwość [3]. Metale ciężkie kumulują się w osadach i dzięki temu mogą uniemożliwić ich przyrodnicze wykorzystanie. Dostępność metali dla organizmów żywych jest uwarunkowana ich mobilnością, która zależy od odczynu środowiska. Najbardziej mobilne są metale występujące w połączeniach rozpuszczalnych w wodzie i związane z węglanami, natomiast niedostępne są związane z glinokrzemianami. Ogólna zawartość metali ciężkich nie jest miarodajnym wskaźnikiem oceny biodostępności metali ciężkich. Takiej oceny można dokonać przez określenie ilości metali związanych przez poszczególne składniki (frakcje) osadów ściekowych. W celu określenia

biodostępności metali ciężkich wykonuje się analizę specjacyjną oraz frakcjonowanie [4].

Wyróżnia się 5 frakcji, w jakich metale są związane w osadach ściekowych:

1) *Frakcja I* (metale wymienialne) – jest to frakcja najłatwiej dostępna, w której metale są związane z powierzchnią osadów za pomocą adsorpcji fizycznej i chemisorpcji.
2) *Frakcja II* (metale związane z węglanami) – jest to frakcja zawierająca metale w formie węglanów albo współstrącane z węglanami. Metale te mogą być uwalniane w wyniku obniżenia odczynu.
3) *Frakcja III* (metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu) – jest to frakcja obejmująca metale zaadsorbowane, bądź strącone z tlenkami i wodorotlenkami żelaza i manganu, dość wrażliwa na zmiany potencjału oksydacyjno-redukcyjnego.
4) *Frakcja IV* (metale związane z materią organiczną) – są to metale związane ze związkami organicznymi oraz uwalniane w wyniku ich mineralizacji.
5) *Frakcja V* (pozostałe połączenia) – jest to frakcja obejmująca metale wbudowane w sieć krystaliczną minerałów pierwotnych i wtórnych (kwarcu i glinokrzemianów) oraz związane z innymi trwałymi związkami.

Celem prowadzonych badań było rozpoznanie frakcjonowania metali ciężkich w osadach ściekowych komunalnych i mleczarskich przetwarzanych metodami niskonakładowymi. Celem badań było również rozpoznanie występowania frakcji metali ciężkich w różnych materiałach organicznych powstałych przy przetwarzaniu osadów ściekowych.

2. Obiekty badawcze, stosowane technologie

Próby osadów ściekowych do badań pobierano z komunalnej oczyszczalni ścieków we wsi Nagórki Jabłoń (zlokalizowanej koło Zambrowa) oraz z instalacji badawczych własnego projektu (fot. 1).

Celem intensyfikacji przetwarzania osadów ściekowych w instalacjach zastosowano Efektywne Mikroorganizmy. Dodatkowo każdą insta-

lację (jedną obsadzoną wierzbą, jedną obsadzoną trzciną i jedną z wermikulturą zasilano preparatem EM-A. Zasilanie w odstępach około 2 tygodniowych w rozcieńczeniu preparatu z wodą 1–100 powierzchniowo na powierzchnię poletek i w postaci oprysków.

Fot. 1. Instalacja badawcza w połowie okresu wegetacyjnego – 1-szy rok (Boruszko)
Photo 1. Installation of the research in the middle of the growing season – first year

Instalacje badawcze charakteryzują się następującymi parametrami:

- wymiary pojedynczego poletka badawczego 2 m długości i 2 m szerokości,
- ilość poletek badawczych 6 szt. w układzie 2 poletka obsadzone wierzbą energetyczną, 2 poletka obsadzone trzciną pospolitą, 2 poletka z wermikulturą,
- wysokość wypełnienia poletek obsadzonych trzciną i wierzbą 60 cm (trzy frakcje wypełnienia),
- poletka zostały zdrenowane i wykonano instalację odprowadzającą odcieki oraz doprowadzającą osad ściekowy zagęszczony [5].

Zasilanie instalacji osadami ściekowymi mleczarskimi rozpoczęto w maju 2010 r. Ustabilizowane osady mleczarskie zasilające instalacje pochodzą z oczyszczalni ścieków mleczarskich Mlekovita w Wysokiem Mazowieckiem.

Oczyszczalnia miejska w Zambrowie produkuje około 1 tony s.m./dobę osadu nadmiernego surowego. Gospodarka osadowa została rozwiązana w oparciu o laguny osadowe, laguny trzcinowe oraz poletka z dżdżownicami.

Fot. 2. Poletka kompostowe (wermikultura) w Zambrowie
Photo 2. Vermicompost processed by earthworms California in Zambrow

W sezonie letnim osad z KSO (komory stabilizacji tlenowej osadu) odprowadzany jest bezpośrednio na 2 trzcinowiska o powierzchni 5500 m^2 każde. Osad ten stanowi 50–60% osadu powstającego w ciągu roku. W 2005 r. dokonano nasadzeń trzciny na kolejnej drugiej lagunie o powierzchni 5500 m^2. Zapewniło to skuteczność i powtarzalność cykli przeróbki osadu w następnych latach bez nakładów inwestycyjnych przy minimalnych kosztach eksploatacyjnych. Czas zatrzymania osadu na lagunach trzcinowych wynosi ok. 10–15 lat.

W sezonie zimowym osad z KSO kierowany jest do 2 lagun osadowych wyposażonych w drenaż pionowy, zapewniający wysoką skuteczność odwadniania osadu w trakcie napełniania laguny. Pojemność lagun

zwiększono, z 1500 m^3 do 2500 m^3 każda, poprzez zwiększenie napełnienia do 2 m. W okresie letnim, tj. maj–czerwiec, 60–70% osadu zgromadzonego w lagunach osadowych jest przepompowywane na poletka z dżdżownicami o powierzchni 2000 m^2. Pozostały osad z lagun osadowych w okresie jesiennym (po żniwach) wykorzystywany jest rolniczo m.in. do rekultywacji [6].

Fot. 3. Laguny trzcinowe w oczyszczalni ścieków w Zambrowie
Photo 3. Reed bed systems in Zambrow

3. Metodyka badań

Osady ściekowe do badań pobierano w czerwcu 2012 roku.

Do badań pobrano próbki: osadów mleczarskich przetwarzanych od 2010 r. w instalacji w skali technicznej oraz z osadów komunalnych przetwarzanych w skali rzeczywistej w oczyszczalni ścieków w Zambrowie.

Frakcjonowanie metali ciężkich pozwala na rozróżnienie źródeł emisji metali ciężkich oraz umożliwia przewidywanie ich przemian i migracji w środowisku wodnym. Zdolność poszczególnych ekstrahentów do uwalniania jonów metalu z badanej próbki zależy od formy che-

micznej jonu metalu i reaktywności danego odczynnika z poszczególnymi frakcjami osadu. Stwierdzono, że metoda ekstrakcji sekwencyjnej pozwala określić względny udział poszczególnych frakcji danego pierwiastka, a także można ocenić ich „ekoszkodliwość". Posługując się analizą sekwencyjną, można określić ilość danego pierwiastka, który może zostać włączony do łańcucha osad – gleba – roślina – człowiek. Badanie frakcji metali ciężkich pozwala także na określenie ich toksyczności i biologicznej przyswajalności [7].

Zawartość metali (cynku i niklu) w osadach ściekowych oznaczono techniką ASA. W tym celu zastosowano spektrometr Varian Spectra AA 100.

W zastosowanej do badań procedurze sekwencyjnej ekstrakcji BRC wyróżnić można następujące frakcje:

- frakcję wymienialną, rozpuszczalną w kwasach F1, związaną z węglanami – acid soluble – ekstrahowaną w następujący sposób: 1,0 g powietrznie suchych osadów zalano roztworem kwasu octowego o stężeniu 0,1 M i ekstrahowano za pomocą ultradźwięków przez 7 min. (moc 20 W) w temperaturze 22± 5°C,
- frakcję redukowalną F2, związaną z tlenkami Fe/Mn – reducible –Do pozostałości osadu z etapu I dodano roztwór chlorowodorku hydroksyloaminyo stężeniu 0,5 M i pH=1,5. Ekstrahowano za pomocą ultradźwięków przez 7 min. (moc 20 W) w temperaturze 22± 5°C,
- frakcję utlenialną F3, związaną z materią organiczną i siarczkami; ekstrahowaną w następujący sposób: do pozostałości osadu z etapu II dodano 30% nadtlenku wodoru 30% i ekstrahowano za pomocą ultradźwięków przez 2 min. (moc 20 W) w temperaturze 22± 5°C. Następnie zredukowano objętość H_2O_2 do około 1 ml. Do wilgotnej pozostałości dodano roztwór octanu amonu o stężeniu 1M i pH= 2. Ekstrahowano za pomocą ultradźwięków przez 6 min. (moc 20W) w temperaturze 22± 5°C,

W celu oznaczenia ***zawartości ogólnej*** metali ciężkich oraz frakcji rezydualnej F4 osadów wykonano mineralizację osadów ściekowych. Mineralizacja w mieszaninie stężonego HNO_3 i 30% H_2O_2.

4. Wyniki badań i dyskusja

Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w postaci tabel i wykresów, w których badane próby osadów i kompostów zostały oznaczone odpowiednio numerami:

- ✓ Osady mleczarskie przetwarzane z wykorzystaniem wierzby energetycznej
  - próbka I – bez udziału Efektywnych Mikroorganizmów
  - próbka II – z dodatkiem Efektywnych Mikroorganizmów
- ✓ Osady mleczarskie przetwarzane z wykorzystaniem trzciny pospolitej
  - próbka III – bez udziału Efektywnych Mikroorganizmów
  - próbka IV – z dodatkiem Efektywnych Mikroorganizmów
- ✓ Osady mleczarskie przetwarzane z wykorzystaniem wermikultury (dżdżownicy kalifornijskiej)
  - próbka V – bez udziału Efektywnych Mikroorganizmów
  - próbka VI – z dodatkiem Efektywnych Mikroorganizmów
- ✓ Komposty wyprodukowane na bazie osadów komunalnych:
  - próbka VII – osad przetwarzany na lagunie trzcinowej 3 lata
  - próbka VIII – osad przetwarzany przez wermikulturę 2 lata
  - próbka IX – osad przetwarzany przez wermikulturę 3 lata

W tabeli 1 przedstawiono wyniki zawartości całkowitej cynku oraz związanej w poszczególnych frakcjach w różnych próbkach osadów i kompostów.

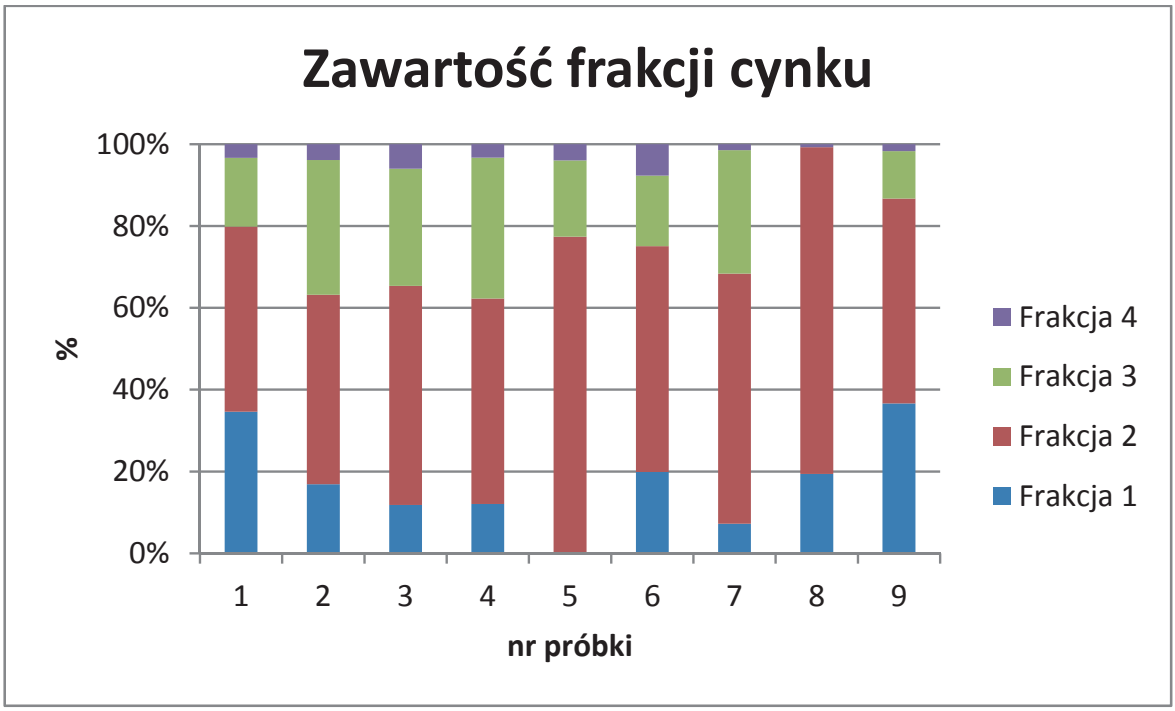
Całkowita zawartość cynku w badanych próbkach osadów i kompostów wahała się w granicach 169,4–1223,5 mg/kg s.m. Najwyższą jej wartość odnotowano w próbce osadu komunalnego przetwarzanego przez wermikulturę przez okres 2 lat, a najniższą w osadach mleczarskich z wierzbą energetyczną z zastosowaniem efektywnych mikroorganizmów. Analiza poszczególnych frakcji cynku pozwala stwierdzić, że we wszystkich próbkach osadów cynk w największym stopniu jest związany z frakcją F2, czyli związanej z tlenkami Fe i Mn (rys. 1, rys. 2). Cynk w tych próbkach był związany na poziomie od 30,9% dla osadu mleczarskiego z poletka trzcinowego do 57,2% dla 2-letniego wermikompostu z osadów komunalnych. W przypadku próbek nr II, III i VII zauważa się również wysoki stopień połączenia cynku z frakcją F3 związaną z mate-

rią organiczną, natomiast próbki o nr I i IX wykazują duży stopień połączenia cynku z frakcją 1, która jest rozpuszczalna. We wszystkich próbkach osadów ściekowych zauważono najsłabsze połączenia cynku z frakcją F4, tzw. rezydualną. Najniższą zawartość cynku związanego z frakcją F4 stwierdzono w próbce nr VIII odpowiadającej 0,5% w wermikulturze 2 letniej z kompostów wyprodukowanych na bazie osadów komunalnych, natomiast największą 6,2% w wermikulturze na bazie osadów mleczarskich.

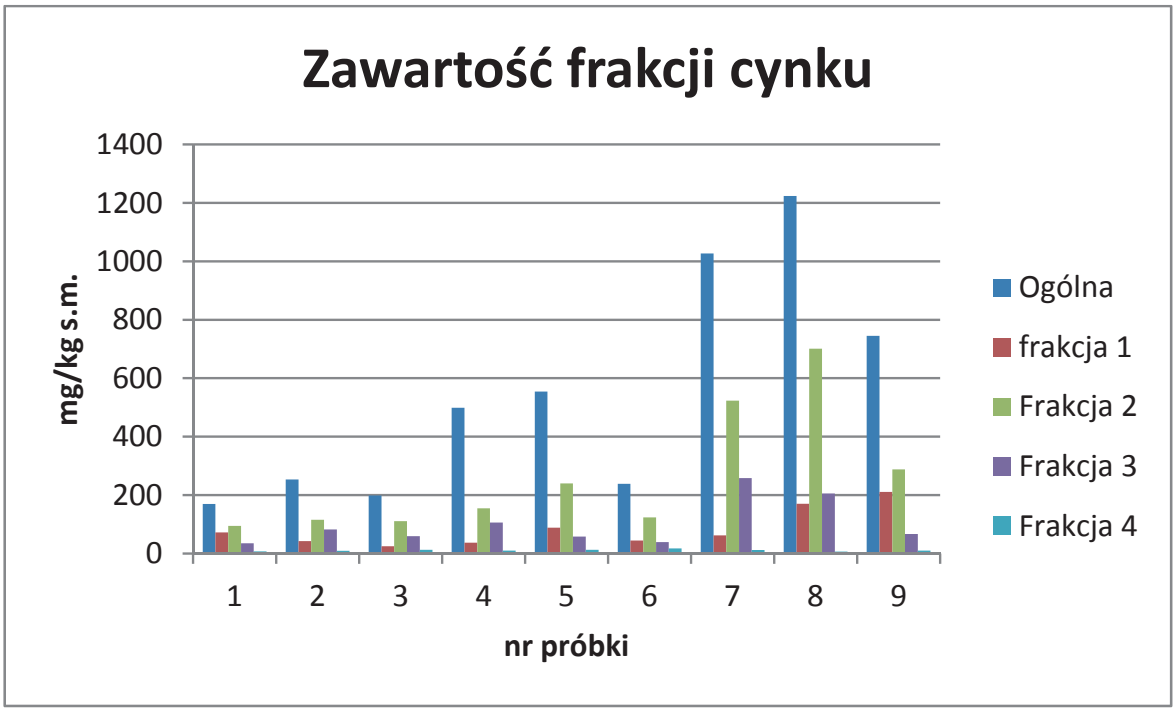
Tabela 1. Zawartość cynku w poszczególnych frakcjach w badanych próbkach
Table 1. The zinc content in the various fractions in the studied samples

Nr próbki	**Zn ogólny**	**Zawartość poszczególnych frakcji cynku**							
		F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4
	mg/kg s.m.					%			
I	169,4	72,1	94,3	35,1	7,0	42,6	55,7	20,7	4,1
II	253,2	42,1	115,4	82,0	9,5	16,6	45,6	32,4	3,8
III	198,6	24,5	110,7	59,1	12,3	12,3	55,7	29,8	6,2
IV	499,1	37,0	154,4	105,7	10,1	7,4	30,9	21,2	2,0
V	554,2	88,5	239,6	57,8	12,5	16.0	43,2	10,4	2,2
VI	238,2	44,5	123,7	38,7	17,1	18,7	51,9	16,2	7,2
VII	1027,1	61,9	523,2	258,3	12,0	6,0	50,9	25,1	1,2
VIII	1223,5	170,2	700,7	205,6	6,3	13,9	57,2	16.8	0,5
IX	745,2	210,7	287,9	66,4	9,7	28,2	38,6	8,9	1,3

Źródło: badania własne



Rys. 1. Zawartość cynku w osadach ściekowych w [%]
Fig. 1. The zinc content in sewage sludge in [%]



Rys. 2. Zawartość cynku w osadach ściekowych w [mg/kg s.m.]
Fig. 2. The zinc content in sewage sludge in [mg/kg s.m.]

W badaniach osadów ściekowych pochodzących z oczyszczalni ścieków w Sokółce wynika, że ogólna zawartość cynku w kompostach wynosi 536,3 mg/kg s.m [8]. Porównując wyniki badanych próbek osadów można stwierdzić, że tylko w przypadku trzech prób osadów komunalnych uzyskano wyższą wartość, natomiast osady mleczarskie charakteryzują się niższą zawartością tego pierwiastka, a w przypadku kompostu z wierzbą energetyczną z zastosowaniem EM jest ponad 2-krotnie niższa. Z badań Mazura i Wojtasa wynika, że ogólna zawartości cynku w osadach pochodzących z oczyszczalni ścieków w Olsztynie wynosi 2055 mg/kg s.m [9]. Wartość ta jest zdecydowanie wyższa niż całkowita zawartość cynku w badanych osadach ściekowych we wszystkich próbkach. W porównaniu z wynikami Kalembasy zawartość cynku w osadach komunalno-przemysłowych z oczyszczalni w Siedlcach wynosi 33 000 mg/kg s.m. i jest to kilkanaście razy więcej od całkowitej zawartości cynku w kompostach pochodzących z Zambrowa [10]. Tak wysoka zawartość cynku w osadach z oczyszczalni w Siedlcach wynikała z dużego udziału ścieków przemysłowych. Według Maćkowiaka średnia zawartość metali ciężkich w osadach z 8 oczyszczalni spółdzielni mleczarskich wynosi dla cynku – 448mg/kg s.m. [11]. Jest to wartość zbliżona do uzyskanych w badaniach osadów mleczarskich przetwarzanych metodami niskonakładowymi.

Zawartość ogólna cynku w badanych osadach i kompostach również jest zdecydowanie niższa od wartości podanych dla osadów z wybranych oczyszczalni ścieków w Polsce, bowiem cynk występuje w nich na poziomie kilku tysięcy [12]. Natomiast zawartość ogólna cynku w kompostach produkowanych wg technologii DANO w Katowicach w latach 1993–2001 wahała się w granicach 988–2726mg/kg s.m. [13]. Porównując z tymi wartościami można stwierdzić, że badane komposty mleczarskie odznaczają się niskimi zawartościami tego metalu w porównaniu z osadami komunalnymi.

Z badań podanych przez Rosik-Dulewską, Karwaczyńską i Głowala dotyczących kompostów pochodzących z oczyszczalni ścieków z 8 miast (Opole, Zabrze-Rokitnica, Zawiercie, Zabrze-Mikulczyce, Piotrków Trybunalski, Puławy, Kozienice, Miechowice i Dąbrowa G) wynika, iż cynk najlepiej jest związany z III i IV frakcją. Najmniej przyswajalna jest frakcja I, bowiem występuje na poziomie zaledwie kilku procent we wszystkich kompostach z 8 oczyszczalni ścieków [13].

Wyniki badań osadów w Strawczynie wskazują na mobilność cynku związanego z I frakcją w ok. 18%, a we frakcji II tylko w ok. 5%. Za niemobilne uważa się frakcje III i IV, które odpowiednio są związane z cynkiem: ok. 17% i 62% [14]. Porównując powyższe wartości należy uznać, że cynk wykazuje zupełnie odmienny efekt mobilności metalu w badanych kompostach z osadów komunalnych i mleczarskich. Z badań przeprowadzonych przez Jakubusa w kompostach stwierdzono największy udział cynku związanego z frakcją II, a najmniejszy z frakcją IV, podobnie jak w kompostach z Zambrowa [15].

Wyniki badań dotyczące zawartości cynku związanego z frakcjami w kompostach z oczyszczalni ścieków w Tunezji przedstawionie przez Walida dla poszczególnych frakcji wynoszą: frakcja I – 0,40 mg/kg, frakcja II – 4,60 mg/kg, frakcja III – 3,90 mg/kg i frakcja IV – 65,8 mg/kg. Z powyższych badań wynika znaczne związanie cynku z frakcją IV, a najmniejsze z frakcją I [16]. Zupełnie odmienne związanie cynku uzyskano w badanych osadach i kompostach.

W tabeli 2 przedstawiono wyniki zawartości całkowitej niklu oraz związanej w poszczególnych frakcjach w różnych próbkach osadów i kompostów.

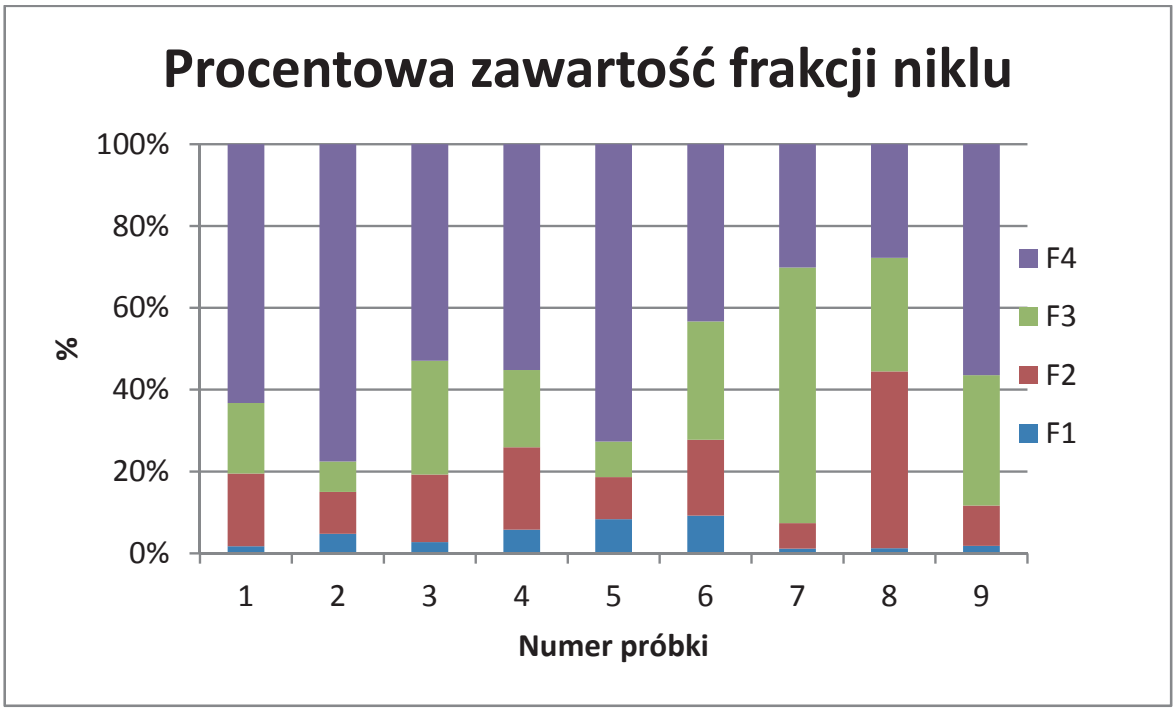
Całkowita zawartość niklu w badanych próbach kompostów wahała się w granicach 37,5–150,3 mg/kg s.m. Najwyższą jej wartość odnotowano w próbce kompostu wyprodukowanego na bazie osadu komunalnego z wermikulturą 2 lata, a najniższą w kompostach z osadów mleczarskich z trzciną z zastosowaniem efektywnych mikroorganizmów. Analiza frakcji metali ciężkich pozwala stwierdzić, że we wszystkich próbkach osadów nikiel w największym stopniu jest związany z frakcją F4 (rys. 3 i 4). Nikiel w tych próbkach był związany na poziomie od 29,1% dla osadu komunalnego przetwarzanego na lagunie trzcinowej 3 lata do 83,8% dla osadów mleczarskich przetwarzanych przez wermikulturę. W przypadku próbek nr VII zauważa się również wysoki stopień połączenia niklu z frakcją F3 związaną z materią organiczną (60,4%). Natomiast próbka nr VIII wykazują duży stopień połączenia cynku z frakcją F2 w stosunku do połączenia z frakcją F3. We wszystkich próbkach osadów ściekowych zauważono najmniejsze połączenia niklu z I frakcją, tzw. rozpuszczalną. Najniższą zawartość niklu związanego z I frakcją stwierdzono w próbce nr VII odpowiadającej 1,1% w osadzie z laguny trzcinowej 3 lata z osadów komunalnych, natomiast największą 11,0% w wermikulturze z kompostów z osadów mleczarskich.

Tabela 2. Zawartość niklu w poszczególnych frakcjach w badanych próbkach
Table 2. The nickel content in the various fractions in the studied samples

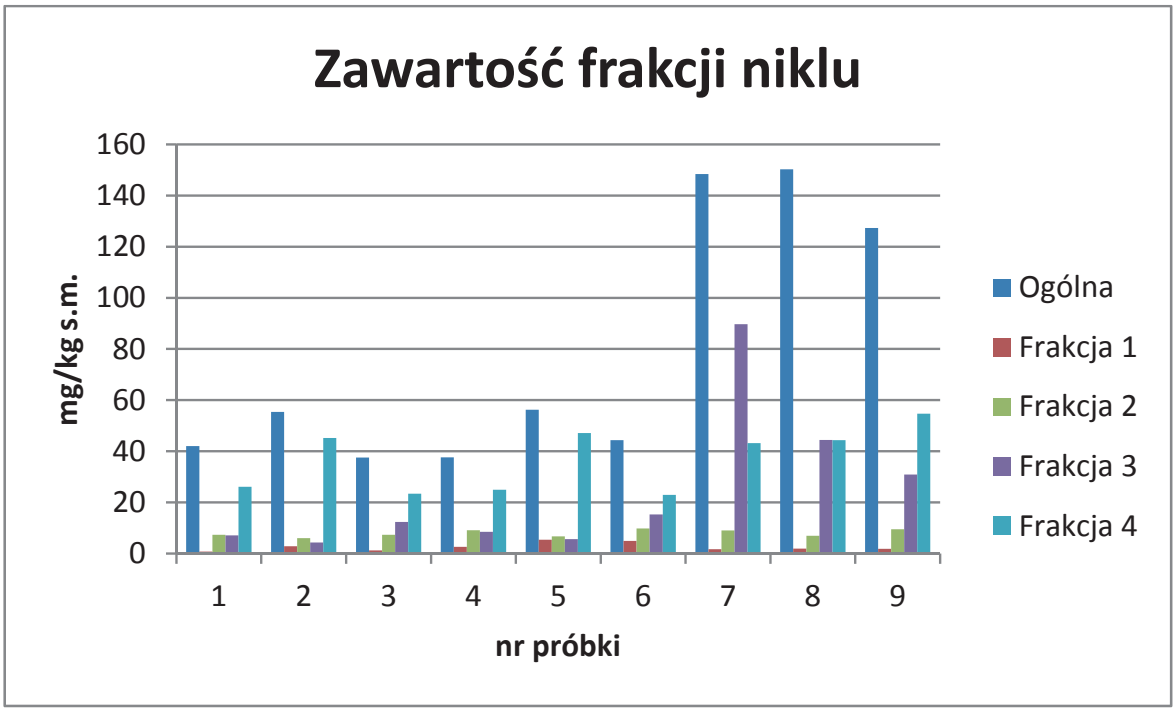
Nr próbki	**Ni ogólny**	**Zawartość poszczególnych frakcji niklu**							
		F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4
	mg/kg s.m.					%			
I	42,0	0,7	7,3	7,1	26,1	1,7	17,4	16,9	62,0
II	55,4	2,8	6,0	4,3	45,2	5,0	10,8	7,8	81,6
III	37,5	1,2	7,3	12,3	23,4	3,2	19,5	32,8	62,4
IV	37,6	2,6	9,1	8,5	24,9	6,9	24,2	22,6	66,2
V	56,2	5,4	6,7	5,6	47,1	9,6	11,9	10,0	83,8
VI	44,3	4,9	9,8	15,3	22,9	11,0	22,1	34,5	51,7
VII	148,4	1,7	9,0	89,7	43,2	1,1	6,0	60,4	29,1
VIII	150,3	1,9	6,9	44,4	44,3	1,3	45,9	29,5	29,5
IX	127,3	1,8	9,5	30,9	54,7	1,4	7,5	24,3	43,0

Źródło: badania własne

Otrzymane zawartości całkowite niklu w badanych osadach i kompostach są niższe w odniesieniu wartości podanych dla osadów komunalnych pochodzących z oczyszczalni ścieków ze Szwajcarii w 1989r. [12]. Wyniki badań przedstawionych przez Kołecką dotyczących zawartości niklu w osadach z duńskich miejscowości (Rudkobing 16,77–25,08 mg/kg s.m., Naskov 18,54–24,34 mg/kg s.m., Vallo 24,32–28,57 mg/kg s.m., Helsince 18,93–27,37 mg/kg s.m.) w odniesieniu do analizowanych osadów i kompostów wykazują niższe wartości [17].



Rys. 3. Zawartość niklu w osadach ściekowych w [%]
Fig. 3. The nickel content in sewage sludge in [%]



Rys. 4. Zawartość niklu w osadach ściekowych w [mg/kg s.m.]
Fig. 4. The nickel content in sewage sludge in [mg/kg s.m.]

Z badań Mazura i Wojtasa wynika, że zawartość niklu w osadach pochodzących z oczyszczalni ścieków w Olsztynie wynosi 15,8 mg/kg s.m. Porównując zawartość całkowitą niklu w badanych kompostach należy stwierdzić, że są one znacznie wyższe, w szczególności osady komunalne z Zambrowa [9]. Wyniki Kalembasy dotyczące zawartości niklu w osadach komunalno-przemysłowych z oczyszczalni w Siedlcach (35 mg/kg s.m.) oraz w osadach komunalno-przemysłowych z oczyszczalni w Sokołowie Podlaskim (44 mg/kg s.m.) dowodzą o znacznie przewyższonej zawartości tego metalu w kompostach komunalnych z Zambrowa [10]. W badaniach Maćkowiaka średnia zawartość niklu w osadach z 8 oczyszczalni spółdzielni mleczarskich wynosi 7,4 mg/kg s.m., to jest zdecydowanie mniej w porównaniu z badanymi osadami z mleczarni w Wysokim Mazowieckiem [11].

Podobne zawartości niklu uzyskano w badaniach prowadzonych w latach 1996–1998 dla osadów pochodzących z lagun osadowych z oczyszczalni ścieków w Goleniowie, średnia zawartość tego metalu wyniosła 55mg/kg s.m., co wielkością odpowiada zawartości niklu w osadach mleczarskich z Wysokiego Mazowieckiego [18]. Również zawartość formy całkowitej niklu w kompostach produkowanych wg technologii DANO w Katowicach w latach 1993–2001 (31,8–63,2 mg/kg s.m.), Głowala) była zbliżona do uzyskanych w badaniach własnych [13].

Analogiczne wyniki badań dla niklu uzyskano w osadach ściekowych z oczyszczalni w Tunezji, gdzie również metal ten jest najbardziej związany z IV frakcją [16]. Takie same proporcje wiązania niklu przez frakcje uzyskano we wszystkich badanych kompostach powstałych z osadów mleczarskich i komunalnych. Natomiast nikiel jest najlepiej związany z III frakcją (związaną z materią organiczną) w kompostach z oczyszczalni w Sokółce [8].

Wyniki badań osadów w Strawczynie wskazują na mobilność niklu związanego z I frakcją w ok. 28%, a we frakcji II w ok. 30%. Za niemobilne uważa się frakcje III i IV, które odpowiednio są związane z niklem: ok. 1% i 42% [14]. Odmienne wyniki prezentuje w swoich badaniach Jakubus, przedstawia on większy udział niklu w połączeniu z frakcją III, niż frakcją IV w badanych kompostach [15].

5. Podsumowanie i wnioski

Badania zawartości i rozpuszczalności metali ciężkich (cynku i niklu) przeprowadzono w osadach i kompostach, powstałych z osadów komunalnych oczyszczalni ścieków w Zambrowie oraz przetwarzanych we własnych instalacji badawczych dla osadów mleczarskich, pochodzących z oczyszczalni SM Mlekovita w Wysokiem Mazowieckiem.

Z przeprowadzonych badań i obserwacji można wysunąć następujące wnioski:

- Zawartość badanych frakcji metali ciężkich w kompostach wykazywała znaczne zróżnicowanie w zależności od tego czy komposty pochodziły od osadów mleczarskich czy komunalnych.
- Komposty z osadów mleczarskich wykazują niższą zawartość niklu i cynku w odniesieniu do osadów komunalnych z Zambrowa.
- Wyniki badań frakcjonowania cynku w badanych osadach i kompostach pozwalają stwierdzić, że udział frakcji F2 tego pierwiastka jest dominujący (frakcja mobilna związana z tlenkami żelaza i manganu), natomiast najmniejszą zawartością odznacza się cynk związany z frakcją F4 (tzw. rezydualną).
- Nikiel w badanych osadach i kompostach jest najsilniej związany z frakcją F4. W znacznej ilości jest również połączony z frakcją F3 związaną z materią organiczną. W najmniejszych ilościach nikiel jest połączony z frakcją F1, która jest rozpuszczalna.
- Zawartości cynku i niklu w kompostach powstałych z osadów ściekowych komunalnych i mleczarskich nie przekraczają wartości dopuszczalnych do stosowania w rolnictwie.

Badania sfinansowano z Grantu realizowanego w Katedrze Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska Politechniki Białostockiej - Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2013 jako projekt badawczy Nr N N523 558138

Literatura

1. **Bień J.B.:** *Osady ściekowe. Teoria i praktyka*. Wydanie drugie poprawione i uzupełnione. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007.
2. **Heidrich Z. (red. nauk.):** *Kierunki przeróbki i zagospodarowania osadów ściekowych*. Wydawnictwo Seidel-Przywecki sp. z o.o., Bydgoszcz 2010.

3. **Kabata-Pendias A., Pendias H.:** *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wydawnictwo PWN, Warszawa 1993.
4. **Dąbrowska L.:** *Specjacja metali ciężkich w osadach ściekowych po wybranych procesach przeróbki osadów; Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych*. Tom 1. Wydawnictwo Uniwersytetu Zielonogórskiego, Zielona Góra 2007.
5. **Boruszko D.:** *Intensyfikacja niskonakładowych metod przeróbki komunalnych osadów ściekowych.* Inżynieria Ekologiczna Nr 25, 189–201, (2011).
6. **Boruszko D.:** *Doświadczenia z zastosowania niskonakładowych metod przetwarzania osadów ściekowych.* Inżynieria i Ochrona Środowiska Tom 13 Nr 1, 29–42 (2010).
7. **Bień J.B., Chlebowska-Ojrzyńska M., Zabochnicka-Świątek M.:** *Ekstrakcja sekwencyjna w osadach ściekowych*. Vol. 5, No. 1. Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2011.
8. **Ignatowicz K., Garlicka K., Breńko T.:** *Wpływ kompostowania osadów ściekowych na zawartość wybranych metali i ich frakcji*. Inżynieria Ekologiczna Nr 25, 231–240 (2011).
9. **Mazur T., Wojtas A.:** *Charakterystyka chemiczno-rolnicza osadów ściekowych miasta Olsztyna*. Zesz. Prob. Post. Nauk. Rol. 409: 9–12, (1993).
10. **Kalembasa S.:** *Osady ściekowe z oczyszczalni w Siedlcach, Sokołowie Podlaskim i Łukowie – potencjalne źródło składników pokarmowych roślin*. Zeszyt Naukowy WSRP 31; 169–179, Siedlce 1993.
11. **Maćkowiak Cz.:** *Nawozowa użyteczność osadów ściekowych w świetle badań IUNG*. Przyrodnicze użytkowanie osadów ściekowych. Materiały Terenowej Konferencji Naukowo-Technicznej, Puławy-Lublin-Jeziórko: 35–40 (1996).
12. **Bernacka J., Pawłowska L.:** *Substancje potencjalnie toksyczne w osadach z komunalnych oczyszczalni ścieków*. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 2000.
13. **Rosik-Dulewska Cz., Karwaczyńska U., Głowala K.:** *Przyrodnicze wykorzystanie osadów ściekowych i kompostów z odpadów komunalnych – wartość nawozowa a zagrożenia dla środowiska*. VIII Ogólnopolska Konferencja Naukowa. Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze.
14. **Latosińska J., Gawdzik J.:** *Mobilność metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych z przykładowych oczyszczalni ścieków Polski Centralnej*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych Nr 50, 2011.
15. **Jakubus M.:** *Zmiany specjacji i bioprzyswajalności mikroelementów podczas kompostowania osadów ściekowych z różnymi bioodpadami*. Rozprawy naukowe 405. Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Poznań 2010.

16. **Walid Ben Achiba, Noureddine Gabteni, Abdelbasset Lakhdar, Gijs Du Laing, Marc Verloo, Naceur Jedidi, Tahar Gallali:** *Effects of 5-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil*. Agriculture, Ecosystems and Environment 130: 156–163 (2009).
17. **Kołecka K.:** *Długookresowe zmiany specjacji metali ciężkich w osadach ściekowych utylizowanych w złożach trzcinowych*. Rozprawa doktorska. Gdańsk 2007.-17
18. **Krzywy E., Wołoszyk Cz., Iżewska A.:** *Produkcja i rolnicze wykorzystanie kompostów z osadu ściekowego z dodatkiem różnych komponentów*. Polskie Towarzystwo Inżynierii Ekologicznej. Oddział Szczeciński, Szczecin 2002.

Fractionation of Heavy Metals in Sewage Sludge Processed by Low-input Methods

Abstract

In Poland, more and more often to the processing of sewage sludge is used low-input methods: composting, vermicomposting, reed bed, willow energy, solar driers. Also in the north-eastern part of Poland operate for many years successfully objects using these methods.

The article presents the experience of the use of low-cost methods of sludge treatment in wastewater treatment plant located in Zambrów, Podlaskie province. The results of studies of sewage sludge on the speciacion of nickiel and zinc content after treatment by low-input methods.

Sludge samples were collected in June 2012. The study samples were: dairy sludge processed by 2010. to install on a technical scale and municipal sludge processed in real scale in wastewater treatment plants in Zambrow. The total zinc content in samples of sediment and composts ranged 169,4–1223,5 mg / kg DM The highest value was recorded in the sample of municipal sludge processed by earthworm fields for a period of 2 years, and the lowest in sediments dairy willow using Effective Micro-organisms. Analysis of the individual fractions of zinc leads to the conclusion that all zinc sediment is mostly associated with the fraction F2, which is associated with oxides of Fe and Mn.

The total nickel content of compost samples tested ranged 37,5–150,3 mg/kg DM The highest value was recorded in the sample of compost produced on the basis of municipal sludge processed by earthworm fields for a period of 2 years, and the lowest in composts from sewage dairy reed using Effective Microorganisms. Analysis of the fractions of heavy metals to the conclusion that all sediment nickel is mostly associated with the fraction F4.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1804–1817

Wpływ sprawności promienników podczerwieni na koszt zużycia energii

Edyta Dudkiewicz, Natalia Fidorów, Janusz Jeżowiecki
Politechnika Wrocławska

1. Wstęp

Promieniowanie podczerwone wysyłane przez gazy, ciecze i ciała stałe jest wytwarzane w wyniku pobudzenia elektronowego atomów i cząsteczek oraz ruchów drgających i rotacyjnych cząsteczek ciał promieniujących. Zjawisko emitowania mocy promienistej przez ciało nagrzane do określonej temperatury nosi nazwę promieniowania temperaturowego lub cieplnego. Powstaje ono wskutek nieustannego ruchu cząsteczek ciała promieniującego [4].

System ogrzewania promiennikami podczerwieni zaczął się rozwijać w Stanach Zjednoczonych na początku lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku, po opatentowaniu pierwszego promiennika z prostymi rurami i ekranem. Zainteresowanie tym system szybko rosło i zjawisko promieniowania było wykorzystywane w coraz to nowszych modelach promienników i taśm promieniujących [1, 3, 6, 13]. W zależności od konstrukcji promienników gazowych dzielą się one na promienniki o intensywności wysokiej (ceramiczne) i niskiej (rurowe). Zasadnicza różnica w ich budowie wynika ze sposobu spalania mieszanki powietrzno-gazowej. W rurowych następuje ono wewnątrz rury, zaś w ceramicznych – na powierzchni ceramicznej płyty.

Znanych jest wiele publikacji opisujących zastosowanie promienników podczerwieni w obiektach wielko kubaturowych oraz zasady i zalety ich stosowania, np. [1, 2, 18, 19]. Różnice wynikające z konstrukcji i geometrii pomieszczenia wielko kubaturowego, jego przeznaczenia i sposobu użytkowania powodują, że nie ma szczegółowych uni-

wersalnych zasad rozmieszczenia promienników. Zależą one bowiem także od specyficznej dla każdego producenta konstrukcji promienników. Należyte rozmieszczenie promienników wymaga podania ich typu i mocy, a ponadto miejsca montażu, wysokości, kąta nachylenia i rozstawu między nimi. W tym celu należy podać podstawowe informacje o obiekcie [5, 13], mianowicie:

- przeznaczenie hali i czas użytkowania w ciągu doby,
- rodzaj technologii, rozmieszczenie stanowisk pracy,
- wymiary pomieszczenia i cechy budowlane – grubość i materiał przegród, stopień przeszklenia, wielkość bram wjazdowych, izolacyjność ścian i stropu,
- odstępy między słupami konstrukcyjnymi i wysokość torów suwnic lub innych przeszkód,
- sposób wentylacji pomieszczenia,
- rodzaj dostępnego paliwa do ogrzewania,
- żądaną temperaturę wewnątrz obiektu podczas jego funkcjonowania oraz temperatury dyżurnej.

Na podstawie powyższych informacji określa się moc cieplną do ogrzewania, która stanowi podstawę do ustalenia rodzaju i wielkości promienników (wydajności cieplnej), ich wysokości zamontowania, zasięgu promieni cieplnych oraz odległości między nimi.

Prawidłowo zaprojektowane ogrzewanie promiennikami gazowymi podczerwieni pozwala osiągnąć w pomieszczeniu żądaną temperaturę odczuwalną [11]. Spotykana w literaturze [1, 13] intensywność promieniowania nie powinna przekraczać 300 W/m^2 na wysokości 1,8 m nad posadzką, natomiast według [8] dopuszczalną wartością jest 200 W/m^2 na wysokości 1,5 m nad podłogą. Intensywność promieniowania i wysokość zamontowania promienników jest decydującym kryterium ich doboru, gdyż nie można dopuścić do nadmiernego wzrostu temperatury odczuwalnej na wysokości głowy człowieka. Maksymalna dopuszczalna wartość tej temperatury na wysokości 1,8 m nad posadzką wynosi, według [7], 25ºC. Producenci promienników podają minimalne wysokości zawieszenia urządzeń w zależności od ich mocy cieplnej.

Szczególnie istotnym parametrem przy doborze promienników jest sprawność radiacyjna, która nazywana jest również współczynnikiem promieniowania, bądź sprawnością kierunkową promieniowania. Parametr ten jest często mylony ze sprawnością cieplną (temperaturową) urządzenia.

2. Sprawność promienników

Promienniki oddają ciepło do przestrzeni przez promieniowanie i konwekcję, przy czym znacząca liczba dostępnych na rynku polskim promienników oddaje 45% do 55% całego ciepła przez konwekcję. Na rys. 1 pokazano bilans mocy dla promiennika gazowego. Wielkością charakteryzującą jakość promiennika, a więc efektywność przekazywania ciepła drogą przez promieniowanie do otoczenia, jest sprawność radiacyjna (kierunkowa) promiennika η_R, obliczana ze wzoru (1):

$$\eta_R = \frac{Q_R}{Q_c} \cdot 100 \tag{1}$$

w którym:

η_R – sprawność radiacyjna (kierunkowa) [%],
Q_R – moc promieniowania wysyłana w żądanym kierunku [kW],
Q_c – moc całkowita promiennika [kW].

Sprawność radiacyjna może być również wyznaczona w oparciu o sumę strat konwekcyjnych i radiacyjnych z elementów konstrukcyjnych promiennika oraz strat ciepła w spalinach, ze wzoru:

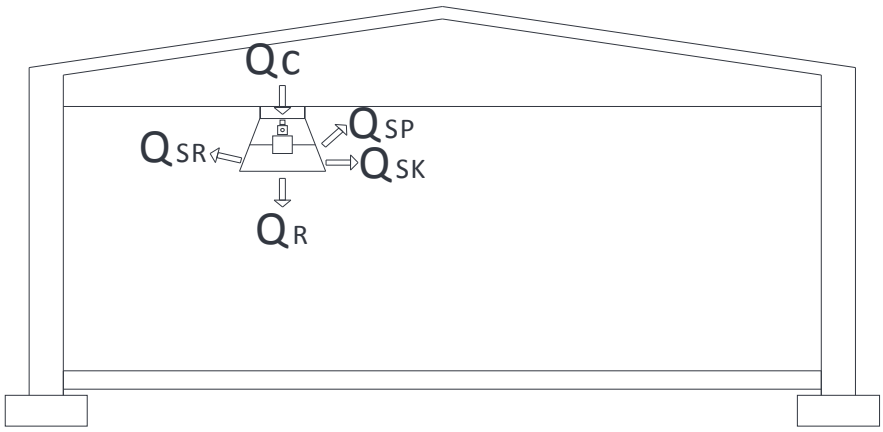
$$\eta_R = \left(1 - \frac{Q_{SK}+Q_{SR}+Q_{SP}}{Q_c}\right) \cdot 100 \tag{2}$$

w którym:

Q_{SK} – moc strat ciepła na drodze konwekcji z elementów konstrukcyjnych do otoczenia [kW],
Q_{SR} – moc strat ciepła na drodze promieniowania z elementów konstrukcyjnych w niepożądanym kierunku [kW],
Q_{SP} – moc strat ciepła w spalinach, [kW].

W większości kart katalogowych producentów podawana jest sprawność cieplna promiennika η_c, która wynosi:

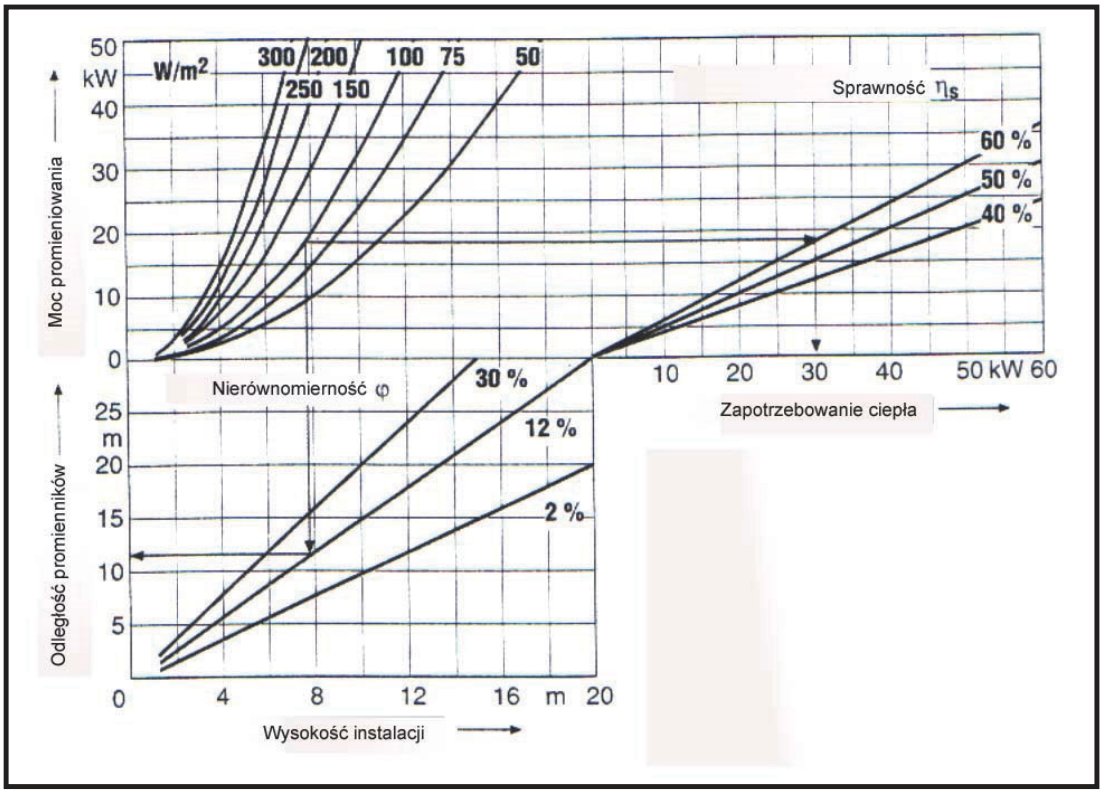
$$\eta_c = \frac{Q_R+Q_{SK}+Q_{SR}}{Q_c} 100 \tag{3}$$



Rys. 1. Bilans mocy dla ceramicznego gazowego promiennika podczerwieni. Oznaczenia: Q_c – moc całkowita promiennika, Q_R – moc promieniowania wysyłana w żądanym kierunku, Q_{SK} – moc strat ciepła na drodze konwekcji z elementów konstrukcyjnych do otoczenia, Q_{SR} – moc strat ciepła na drodze promieniowania z elementów konstrukcyjnych w niepożądanym kierunku, Q_{SP} – moc strat ciepła w spalinach.
Fig. 1. Power-balance of the high intensity infrared heater. Symbols: Q_c – total power of heater, Q_R – radiant power send in demanded direction, Q_{SK} – heat loss through convection from the construction elements to the environment, Q_{SR} – heat loss through radiation from the construction elements in undesirable direction, Q_{SP} – heat loss in the combustion gases.

Do ogrzewania budynków wykorzystywane jest ciepło oddawane przez promieniowanie Q_R, zaś ciepło oddawane przez konwekcję Q_{SK} jest z punktu widzenia ogrzewania ciepłem straconym [7]. Przy doborze liczby i mocy promienników powinna być więc uwzględniana sprawność radiacyjna promienników na poziomie 45–80%, a nie sprawność cieplna podawana w kartach katalogowych na poziomie 95%. Moc cieplna promienników to moc palników, a rzeczywista wartość mocy radiacyjnej promiennika wynika z uwzględnienia jego sprawności radiacyjnej. Na rys. 2 pokazano nomogram do doboru promienników ceramicznych uwzględniający sprawność radiacyjną promienników [10, 12]. Dla przykładu: w hali, w której ze względów konstrukcyjnych możliwe jest zamontowanie promienników na wysokości 7,7 m nad posadzką i dlażądanej intensywności promieniowania 100 W/m^2, moc promieniowania urządzeń powinna wynosić 18 kW i przy przyjęciu ich sprawności radiacyjnej na poziomie 60% moc cieplna promienników musi wynosić

30 kW. Współczynnik φ na nomogramie na rys. 2 określa stopień nierównomierności intensywności promieniowania, czyli nierównomierność pola cieplnego. Wskazane jest, by współczynnik ten był mniejszy od 12% [10]. Można więc odczytać, że odległość między promiennikami powinna wynosić dla tych założeń 11,5 m.



Rys. 2. Nomogram do doboru promienników ceramicznych [10, 12].
Fig. 2. High intensity infrared heaterselection chart [10, 12].

3. Metodyka badań sprawności radiacyjnej promienników gazowych

Niewielu producentów podaje moc promieniowania, czy sprawność radiacyjną promienników. Wynika to z konieczności przeprowadzenia badań zgodnie z normą PN-EN 419-2 [16], bardzo kosztownych i dotąd nie wykonywanych w Polsce.

Powyższa norma zawiera wymagania i metody pomiaru efektywności jasnych, górnych promienników gazowych z palnikiem atmosferycznym stosowanych w pomieszczeniach niemieszkalnych wcelu uzyskania racjonalnego zużycia energii przy zachowaniu komfortu cieplne-

go. Norma nie odnosi się do urządzeń używanych w pomieszczeniach mieszkalnych i na zewnątrz oraz do urządzeń o obciążeniu cieplnym powyżej 120 kW. Nie odnosi się również do urządzeń ze wstępnym zmieszaniem gazu z powietrzem do spalania, ani do urządzeń w których dostarczanie powietrza lub wypływ spalin odbywa się za pomocą urządzeń mechanicznych. Zmierzona sprawność promieniowania nie powinna byćniższa od 0,4. Norma przewiduje dwie klasy urządzeń, pierwsza – dla promienników o sprawności między 0,4 a 0,5 oraz druga – dla promienników o sprawności powyżej 0,5.

Pomiar mocy promieniowania powinien być przeprowadzony przy montażu promienników zgodnym z wytycznymi producenta. Obszar roboczy powinien umożliwiać odpowiednie zamontowanie promiennika, posiadać wentylację umożliwiającą odprowadzanie spalin, powinien również posiadać możliwość rozproszenia powstałego ciepła. Temperatura w pomieszczeniu powinna wynosić 20±5°C, a w obszarze pomiarów (zamontowania czujników) nie powinno być odczuwalnego przeciągu. Temperatura czujników powinna być sprawdzona przed pomiarami ipo pomiarach. Dla czujników chłodzonych powietrzem powinna wynosić w obu przypadkach 20±5°C, a dla czujników chłodzonych wodą nie powinna się zmienić więcej niż o 5°C. Norma dopuszcza dwie metody pomiarowe A i B.

W metodzie A promiennik należy umieścić na wysokości od 2 do 2,5 m nad powierzchnią posadzki. Pomiaru należy dokonać dla mocy nominalnej, lub maksymalnej i minimalnej jeżeli urządzenie jest dwustopniowe lub modulowane. Promiennik należy zasilić gazem, dla którego podano jego moc cieplną. W metodzie A pomiaru dokonuje się na siatce wkształcie półsfery – dla promienników o długości do 1,3 m lub półwalca z dwiema ćwiartkami sfery na końcach – dla promienników o długości większej niż 1,3 m (wtedy długość półwalca powinna być równa długości promiennika). Pomiarów dokonuje się w punktach siatki oddalonych o20±1° w obu kierunkach na sferze w płaszczyźnie stycznej do sfery. Odległość punktów pomiarowych na półwalcu nie powinna być większa niż 0,8 m. Dla układów symetrycznych zalecany jest pomiar na połowie siatki. Każdy czujnik powinien być wyposażony w ekran. Wymagania dotyczące czujników i ekranów są szczegółowo opisane w normie. Obszar roboczy powinien być odizolowany od innych źródeł promieniowania, np. słonecznego z okien czy od innych urządzeń grzew-

czych. Powierzchnie w obszarze roboczym powinny być pokryte materiałami nieodbijającymi. Temperatury powierzchni nie mogą się zmienić podczas pomiaru o więcej niż 5°C. Pomiarów dokonuje się w każdym punkcie siatki jako różnicowe z ekranem i bez ekranu. Wyniki pomiarów zestawia się w tabelach, których wzory są załącznikami do normy. Odpowiednio zsumowane i przeliczone dają natężenie promieniowania, a następnie są przeliczane na zmierzoną moc promieniowania. Tę przeliczoną moc koryguje się ze względu na absorbcję składników powietrza i dopiero po skorygowaniu moc promieniowania odnosi się do mocy cieplnej urządzenia. Wyniki pomiarów i obliczeń zamieszcza się w raporcie, którego wzór również stanowi załącznik do normy.

Podczas pomiarów metodą B promiennik należy umieścić co najmniej 1,2 m nad powierzchnią posadzki. W tej metodzie używa się odpowiednio skalibrowanych radiometrów posiadających sterowane termostatem chłodzenie wodne oraz przedmuchiwanie azotem. Pomiarów dokonuje się na płaskiej siatce w kształcie prostokąta. Koniec siatki określa się jako punkt narożny, w którym promieniowanie jest mniejsze niż 1% z wartości maksymalnej zmierzonej pod urządzeniem. Punkty siatki rozmieszcza się co 100 mm. Podłoga w obszarze roboczym powinna zostać wykonana z materiału nieodbijającego. Pomiarów dokonuje się w punktach siatki, a natężenie promieniowania w polu siatki oblicza się jako średnie dla 4 skrajnych punktów pomiarowych. Moc promieniowania uzyskuje się mnożąc wyniki przez pola powierzchni wycinków siatki. Pomierzoną moc promieniowania koryguje się ze względu na absorbcję składników powietrza. Skorygowaną moc promieniowania odnosi się do mocy cieplnej urządzenia dla zastosowanego gazu. Wyniki pomiarów i obliczeń należy zamieścić w raporcie, którego wzór stanowi załącznik do normy.

4. Przykład doboru promienników z uwzględnieniem sprawności radiacyjnej

Do analizy przyjęto halę wielkokubaturową o zapotrzebowaniu na ciepło, obliczonym zgodnie z PN-EN 12831 [17], równym Q = 480 kW. Literatura [14, 15] podaje, że obliczone na podstawie normy [17] zapotrzebowanie na ciepło, należy obniżyć o około 20–30% przy zastosowaniu ogrzewania z użyciem promienników gazowych podczerwieni. Do

analizy doboru systemu ogrzewania przyjęto 3 typy promienników firmy Schwank [9], które jako jedne z nielicznych na rynku polskim podają w kartach katalogowych sprawność radiacyjną zmierzoną zgodnie z EN 419-2 [16] i potwierdzoną deklaracją techniczną wydaną przez laboratorium testowe DVGW. Założono czas pracy promienników w ciągu roku 960 godzin. Analizę doboru przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Analiza doboru promienników
Table1. Heaters selection analysis

Typ promiennika	ECO Schwank 18	Primo Schwank 15	Supra Schwank 20
Moc cieplna promiennika [kW]	18,0	14,5	15,4
Sprawność cieplna η_c [%]	95,0	95,0	95,0
Sprawność radiacyjna η_R [%]	50,4	66,2	79,2
Radiacyjne **zapotrzebowanie** na ciepło $Q_{rz} = Q / (\eta_R \cdot \eta c)$ [kW]	1003	763	638
Liczba promienników [sztuk]	56	52	42
Zainstalowana moc cieplna promienników [kW]	1008	754	647
Zużycie gazu GZ50 [m^3/h]	1,81	1,45	1,54
Roczne zużycie gazu [m^3/rok]	97305,6	72384,0	62092,8
Cena promiennika netto [euro]	830	1450	1900

5. Analiza ekonomiczna kosztów zużycia gazu

Na podstawie rocznego i maksymalnego godzinowego zapotrzebowania na gaz dobrano dla analizowanego zakładu taryfy, według których obliczono roczne koszty zużycia gazu dla trzech przypadków doboru promienników w hali produkcyjnej. Do porównania wykorzystano taryfy Operatora Gazociągów Przesyłowych Gaz-System S.A. oraz Operatora systemu dystrybucyjnego Dolnośląskiej Spółki Gazownictwa sp. z o.o., dla których przykładowe przedsiębiorstwo kwalifikuje się odpowiednio do taryf E-1A i W-5A. Stawki zastosowane w taryfach przedstawiono w tabeli 2, natomiast w tabeli 3 – roczne koszty zużycia gazu dla obu taryf i trzech przypadków doboru promienników gazowych.

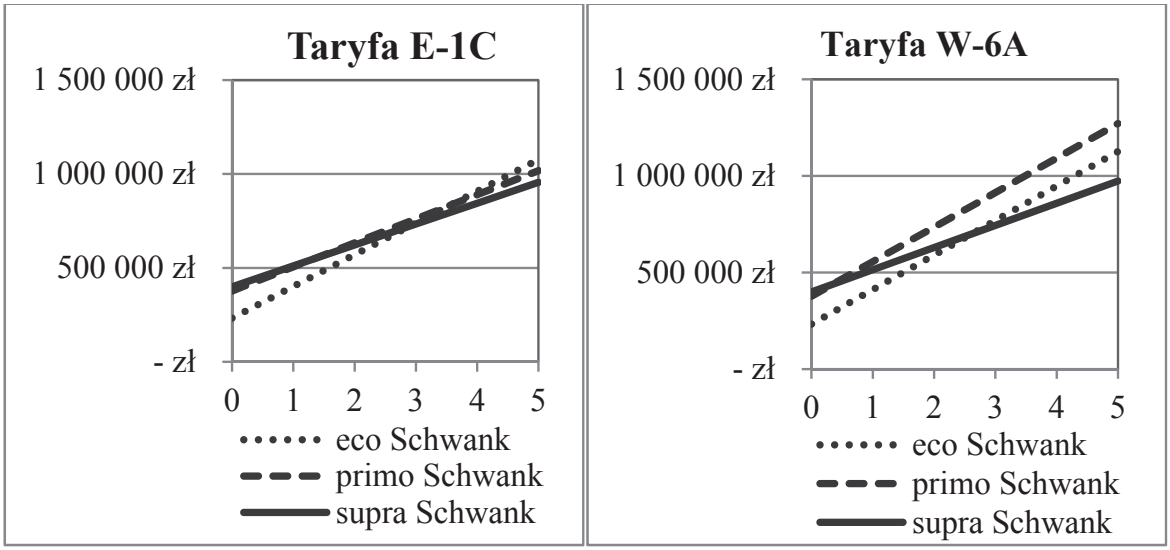
Tabela 2. Stawki opłat netto za paliwo gazowe w taryfach E-1A i W-6A
Table 2. Net charges for gas fuel in tariffs E-1A and W-6A

Nazwa taryfy		E-1A	W-6A
Cena za paliwo gazowe		1,2945 zł/m^3	1,2480 zł/m^3
Opłata abonamentowa		660,00 zł/m-c	143,00 zł/m-c
Stawki opłat sieciowych	stała	0,0436 zł/(m^3/h) za h	0,0681 zł/(m^3/h) za
	zmienna	0,0341 zł/m^3	0,2262 zł/m^3

Tabela 3. Opłaty za paliwo gazowe (brutto) w taryfach E-1A i W-6Adla trzech typów dobranych promienników
Table 3. Fees for fuel gas (gross) in tariffs E-1A and W-6A for three types of selected infrared heaters

Nazwa promiennika	Nazwa taryfy		E-1A brutto	W-6A brutto
EcoSchwank 18 Moc umowna 110 m^3/h	Cena za paliwo gazowe		154 933,38 zł	149 367,99 zł
	Opłata abonamentowa		9 741,60 zł	2 110,68 zł
	Stawki opłat sieciowych	stała	70,79 zł	110,57 zł
		zmienna	4 081,29 zł	27 072,95 zł
	SUMA		**168 827,06 zł**	**178 662,18 zł**
PrimoSchwank 15 Moc umowna 80 m^3/h	Cena za paliwo gazowe		115 252,34 zł	111 112,34 zł
	Opłata abonamentowa		9 741,60 zł	2 110,68 zł
	Stawki opłat sieciowych	stała	51,48 zł	80,41 zł
		zmienna	3 036,00 zł	20 139,11 zł
	SUMA		**128 081,42 zł**	**133 442,54 zł**
SupraSchwank 20 Moc umowna 70 m^3/h	Cena za paliwo gazowe		98 866,33 zł	95 314,93 zł
	Opłata abonamentowa		9 741,60 zł	2 110,68 zł
	Stawki opłat sieciowych	stała	45,05 zł	70,36 zł
		zmienna	2 604,36 zł	17 275,83 zł
	SUMA		**111 257,34 zł**	**114 771,80 zł**

Opłaty dla dwóch taryf różnią się między sobą ze względu na różne stawki opłat, różnice te wynoszą między 3,1% a 5,5%. Ze względu na ilość zużywanego paliwa, te różnice wynoszą nawet około 10 000 zł. Dużo większe różnice występują między systemami z dobranymi różnymi typami urządzeń. Wynikają one z różnic pomiędzy sprawnościami promienników i dużo większą ilością zużytego gazu, dla uzyskania tego samego efektu przy niskiej sprawności promieniowania. Inwestując w system wysokosprawny można zaoszczędzić na paliwie między 57 570 zł a 63 890 zł, co stanowi około 35% kosztów ogrzewania. Oczywiście urządzenia bardziej energooszczędne są droższe i aby ocenić opłacalność zastosowania droższych urządzeń należy wykonać chociażby najprostszą analizę ekonomiczną. Rys. 3 przedstawia wyniki analizy ekonomicznej w postaci wykresów kosztów skumulowanych.



Rys. 3. Wykresy kosztów skumulowanych trzech systemów grzewczych
Fig. 3. Diagrams of cumulative costs for three heating systems

6. Dyskusja wyników

Uwzględnienie zarówno sprawności cieplnej, jak i radiacyjnej promienników, było podstawą do obliczenia właściwej liczby promienników jaką należy zastosować w hali. Dobrano promienniki o zbliżonej mocy cieplnej. Zastosowanie promienników o sprawności radiacyjnej na poziomie 80% powoduje możliwość zainstalowania 10 sztuk mniej niż o sprawności 66% i 14 sztuk promienników mniej niż o sprawności 50% i nieco większej mocy (18 kW).

Mniejsza liczba promienników przekłada się na znaczne oszczędności zużycia gazu na cele grzewcze. Bowiem promienniki o najniższej sprawności radiacyjnej zużyją w ciągu jednego sezonu grzewczego o 57% gazu więcej niż promienniki o najwyższej sprawności radiacyjnej.

Z tabeli 1 można odczytać liczby promienników w poszczególnych systemach oraz ich ceny jednostkowe. Zakładając, że cena montażu będzie porównywalna we wszystkich przypadkach, można oprzeć analizę na cenach zakupu urządzeń. Koszt zakupu 56 promienników EcoSchwank 18 wynosi około 232 684 zł, z kolei 52 promienników PrimoSchwank 15 – 377 460 zł, a 42 promienników SupraSchwank 20 – 399 487 zł. Wykresy kosztów skumulowanych (rys. 3) obrazują, który z systemów daje najniższe koszty po kilku latach eksploatacji; obejmują one analizę dla trzech rodzajów promienników dla dwóch taryf.

W przypadku taryfy E-1C koszty skumulowane po 5 latach różnią się o około 8%, przy czym system wyposażony w najtańsze promienniki EcoSchwank18 daje najwyższe koszty skumulowane. System wyposażony w najdroższe wysokosprawne promienniki daje po 5 latach najniższe koszty. Natomiast promienniki PrimoSchwank, których zakup kosztuje nieomal tyle ile promienników typu SupraSchwank, dają po 5 latach koszty pośrednie pomiędzy dwoma pozostałymi systemami.

Jeżeli inwestor wybierze taryfę W-6A, okazuje się, że zakup promienników PrimoSchwank staje się nieopłacalny już po pierwszym roku użytkowania. Inwestycja w promienniki SupraSchwank w porównaniu z EcoSchwank zwraca się już po 3 latach. W przypadku taryfy W-6A promienniki EcoSchwank dają niższe koszty skumulowane niż PrimoSchwank nawet po 5 latach użytkowania instalacji grzewczej.

7. Wnioski

Tradycyjne ceramiczne promienniki gazowe posiadają sprawność radiacyjną na poziomie 50%. W celu pokrycia strat ciepła hali wymagane jest więc zastosowanie promienników o dwukrotnie większej mocy cieplnej niż to wynika z obliczeń zapotrzebowania na moc cieplną. W literaturze niemieckiej już w latach 90’ pojawiły się nomogramy do doboru gazowych promienników podczerwieni z uwzględnieniem sprawności radiacyjnej urządzeń. W Polsce wciąż istnieje przekonanie, że moc cieplna promienników (moc palników) jest wyznacznikiem do

obliczenia mocy cieplnej koniecznej do zainstalowania w hali w celu pokrycia strat ciepła. Powoduje to utrzymanie w hali parametrów cieplnych na zbyt niskim poziomie i dyskomfort cieplny pracowników. Na rynku pojawiły się promienniki, których sprawność radiacyjna sięga już 80%. Zastosowanie takich urządzeń pozwala na zainstalowanie o 25–30% mniejszej liczby promienników w hali, co wpływa również na mniejsze zużycie gazu na cele grzewcze w ciągu roku. Większe koszty inwestycyjne wynikające z zastosowania droższej, bardziej energooszczędnej technologii zwracają się już w ciągu pierwszych trzech lat po zainstalowaniu systemu grzewczego, dając w kolejnych latach oszczędności rzędu kilkudziesięciu tysięcy złotych rocznie w przypadku średniej wielkości hali produkcyjnej.

Określenie sprawności radiacyjnej promienników wymaga przeprowadzenia kosztownych badań zgodnie z normą PN-EN 419-2, nie wykonywanych dotąd w Polsce. Wcześniej stosowane metody kalorymetryczne uniemożliwiają otrzymanie deklaracji technicznej, jednak mogą być cenną wskazówką dla producenta i projektanta systemu, gdyż jak wykazano w analizie sprawność radiacyjna ma istotny wpływ na racjonalne projektowanie systemu.

Literatura

1. **Antoniewicz B., Koczyk H.:** *Gazowe i elektryczne promienniki podczerwieni – przykłady rozwiązań (1)*. Ogrzewnictwo Praktyczne. 5. 17–24 (1999).
2. **Barker M.:** *Using infrared heating.* Plant Engineering. January 2002.
3. **Bąkowski K.:** *Ogrzewanie gazem hal przemysłowych i obiektów użyteczności publicznej.* Gaz Płynny. 9/1998.
4. **Burakowski T., Giziński J., Sala A.***: Podczerwień i jej zastosowania.* MON, Warszawa 1963.
5. **Centaurus:** *Instrukcja dla instalatorów promienników SX.*SBM, Gdańsk
6. **Chmielowski A.:** *Ogrzewanie w budynkach przemysłowych.* Polski Instalator. 9/1998.
7. **Cihelka J.:** *Ogrzewanie przez promieniowanie.* Arkady. Warszawa 1965
8. *Heizungsanlagen mit Hellstrahlern. Planung – Installation – Betrieb*, DVGW-Arbeitsblatt G 638/I, 03/1991.
9. http://www.schwank.pl/pl/home.html
10. **Kämpf A.:** *Experimentelle Untersuchungen an Gasinfrarotstrahlern hinsichtlich der Strahlungsverteilung und Strahlungswirkungsgrad.* Stadt- und Gebäudetechnik 5, 30–33 (1996).

11. **Kämpf A.:** *Heizungsanlagen mit Heizstrahlern ohne Gebläse (Hellstrahlern) – Neufassung des DVGW-Arbeitsblattes G 638 Teil 1*. Gaswärme International (53) Nr 2/2004.
12. **Kämpf A.:** *Optimale Plazierung von Strahlungsheizung*, HLH, 9, 509–514 (1991).
13. **Kowalczyk M.:** *Promienniki podczerwieni. Ogrzewanie XXI wieku*. Solaren-Bis, Gdańsk 2000.
14. **Kowalczyk M.:** *Temperatura na żądanie,* Magazyn Instalatora, nr 1 (77) styczeń 2005.
15. **Pijanowski R.:** *Promiennik gazowy AMBI RAD do ogrzewania dużych i przestrzennych hal*. COW, 1, 10–12 (1993).
16. *PN-EN 419-2:2006 – Gazowe promienniki wysokotemperaturowe do pomieszczeń niemieszkalnych – Część 2: Racjonalne zużycie energii (oryg.)* norma wycofana zastąpiona przez *PN-EN 419-2:2012 Gazowe promienniki wysokotemperaturowe do stosowania w pomieszczeniach niemieszkalnych – Część 2: Racjonalne zużycie energii.*
17. *PN-EN 12831 Instalacje ogrzewcze w budynkach – Metoda obliczania projektowego obciążenia cieplnego.*
18. **Roth K., Dieckmann J., Brodrick J.:** *Infrared Radiant Heaters.* Ashrae Journal, June 2007.
19. **Schultz C. C.:** *Heating large spaces.* Engineered Systems, January 2004.

The Influence of Infrared Heaters Efficiency on the Energy Consumption Cost

Abstract

Gas-fired infrared radiators become more widely used in large-space buildings. This is due to the way of use of the hall, distribution of work stations and the heat upward lifting in convection heating. Despite the advantages of gas-fired radiators and significant savings in comparison to other heating systems, the breach of thermal conditions and thermal discomfort of workers is often observed as the result of the incorrect selected number and power of the devices. Majority of designers take into consideration a heat power of radiators not the power of radiation send towards occupied zone. Efficiency of radiators without or with poor radiating screen insulation equals 45 to 55%. As the result the installed heating power should be twice greater than calculated heating load. Unfortunately most producers do not provide the radiation efficiency of devices. This results from the necessity of execution of expensive examinations according to the PN-EN 419-2 standard, that are not conducted in Poland. Some radia-

tors with radiation efficiency as high as 80% appeared on the market. Their price is over twice higher than low efficient radiators. Three types of radiators, taking in account radiation efficiency, have been selected for calculation example. Their gas consumption during heating season have been compared. Cumulative cost analysis have been performed for those systems for two fuel tariffs. The analysis showed that the choice of tariff influence the heating costs for chosen type of radiators. The investment with high initial cost, because of high price of more efficient system starts to pay back after three years. Moreover in the article the rules for selection of ceramic gas-fired radiators and definitions of efficiencies have been given and the methodology of the radiation efficiency examination, according to the PN-EN 419-2 standard, have been described.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1818–1833

Wpływ temperatury oraz dodatku cementu na czas wiązania zawiesin popiołowo-wodnych

Radosław Pomykała, Waldemar Kępys, Paulina Łyko
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza

1. Wstęp

Produkcja energii elektrycznej i cieplnej jest w znacznym stopniu oparta na termicznym przekształcaniu stałych paliw kopalnych węgli kamiennych i brunatnych, w elektrowniach i elektrociepłowniach zawodowych. Prowadzone w tych zakładach procesy przetwarzania paliw kopalnych na energię wiążą się z produkcją dużych ilości odpadów nazywanych ogólnie ubocznymi produktami spalania (UPS). Tradycyjnie do UPS zalicza się popioły lotne, żużle, mieszaniny popiołowo-żużlowe, mikrosfery, odpady z odsiarczania spalin [3, 8]. Popioły lotne to mineralne pozostałości ze spalania węgla, które opuszczają palenisko wraz z gazami odlotowymi, a następnie są wychwytywane za pomocą urządzeń odpylających. Szacuje się, że rocznie (2009 rok) w Polsce powstaje około $4{,}2 \cdot 10^6$ Mg popiołów lotnych [9]. Specyficzne właściwości fizyczne, chemiczne i mineralogiczne oraz wytwarzane bardzo duże ilości tego rodzaju odpadów pozwalają na ich szerokie wykorzystanie jako surowców w wielu dziedzinach gospodarki. Większość tych surowców wtórnych wykorzystuje się w budownictwie, ceramice, górnictwie, drogownictwie, czy nawet w rolnictwie. Jednak wytwarzana ilość popiołów lotnych w ostatnim okresie ulega wyraźnym zmianom. Ze względu na rygorystyczne wymagania Unii Europejskiej w zakresie emisji CO_2, SO_2 i tlenków azotu zakłada się coraz więcej instalacji spalania z kotłami fluidalnymi [6], a tym samym spada ilość produkowanych przez polską energetykę konwencjonalnych popiołów lotnych. Popioły te różnią się między sobą właściwościami, a w konsekwencji zakresem zastosowania

od szeroko wykorzystywanych popiołów lotnych powstających przy tradycyjnych metodach spalania węgli w kotłach pyłowych. Warunki w jakich powstają popioły ze spalania węgla w kotłach fluidalnych różnią się od tych otrzymywanych z kotłów pyłowych (spalanie przebiega w niższej temperaturze niż w kotłach tradycyjnych), co w konsekwencji powoduje inne właściwości tych odpadów. Przede wszystkim popiół fluidalny nie zawiera fazy szklistej, natomiast zawiera znaczną ilość fazy amorficznej. Wszystko to powoduje inny zakres ich zastosowania w stosunku do popiołów z kotłów konwencjonalnych. Zainteresowanie pozyskaniem popiołu fluidalnego do produkcji materiałów budowlanych, w tym jego wykorzystanie w kompozytach cementowych gwałtownie wzrosło. Jak wynika z normy PN-EN 197-1 popioły fluidalne mogą być stosowane w ilości do 5% jako dodatek mineralny drugorzędny w produkcji cementu [1, 4, 10], a jako dodatek do betonu popioły fluidalne stosowane są obecnie jedynie na podstawie aprobat technicznych. Popioły ze spalania węgla poddawane są licznym i kompleksowym badaniom, opartych na standardach Europejskiej Agencji Chemikaliów (ECHA). Dotychczasowe wyniki badań potwierdzaj, że są one bezpieczne, nie zagrażają zdrowiu ludzi i zwierząt, nie stanowią też zwykle niebezpieczeństwa dla środowiska naturalnego. Ze względu na zaostrzające się regulacje prawne i związane z tym wymagania w zakresie ochrony środowiska utylizacja popiołów staje się koniecznością. Istota wykorzystania popiołów lotnych czy też popiołów fluidalnych w całym sektorze budownictwa, w tym komunikacyjnym, sprowadza się przede wszystkim do ograniczenia stosowania surowców naturalnych, eliminuje też uciążliwe składowiska odpadów [2]. Polska jest liderem pod względem rozwijania technologii wytwarzania produktów na bazie UPS dla drogownictwa. Stopień ich gospodarczego wykorzystania jest wysoki również w przemyśle materiałów budowlanych i wynosi około 55–57%. Charakterystyczną i odmienną niż w innych krajach cechą wykorzystywania popiołów w Polsce jest fakt, że ponad 30% służy jako składnik materiałów do wypełniania podziemnych wyrobisk górniczych w kopalniach węgla kamiennego na Górnym Śląsku [3, 5, 7].

Badania w zakresie wpływu podwyższonej temperatury na właściwości zawiesin popiołowo-wodnych oraz popiołowo-wodno-cementowych zostały podjęte dla określenie zachowania się tego typu mieszanin w specyficznych warunkach kopalń podziemnych, gdzie

w zależnosci od lokalizacji temperatura otoczenia może znacznie przekraczać 40°C, a wilgotność utrzymuje się na poziomie zbliżonym do 100%. Znajomość wpływu podwyższonej temperatury sezonowania na czas wiązania zawiesin popiołowo-wodnych z dodatkiem różnego typu cementów może być przydatna również w innych zastosowaniach, a tym samym przyczynić się do zwiększania zakresu i efektywności wykorzystania ubocznych produktów spalania.

W artykule opisano badania właściwości zawiesin materiałów drobnoziarnistych dwu- i trzyskładnikowych, przygotowanych w oparciu o popioły lotne ze spalania węgla kamiennego w kotle konwencjonalnym oraz fluidalnym. Głównym celem badań było określenie wpływu temperatury na czas wiązania zawiesin, które różniły się zarówno rodzajem zastosowanego popiołu, całkowitym stosunkiem części stałych do wody, zawartością cementu, a także jego rodzajem. Wymagało to wielokierunkowej analizy zagadnienia również z użyciem programu STATISTICA.

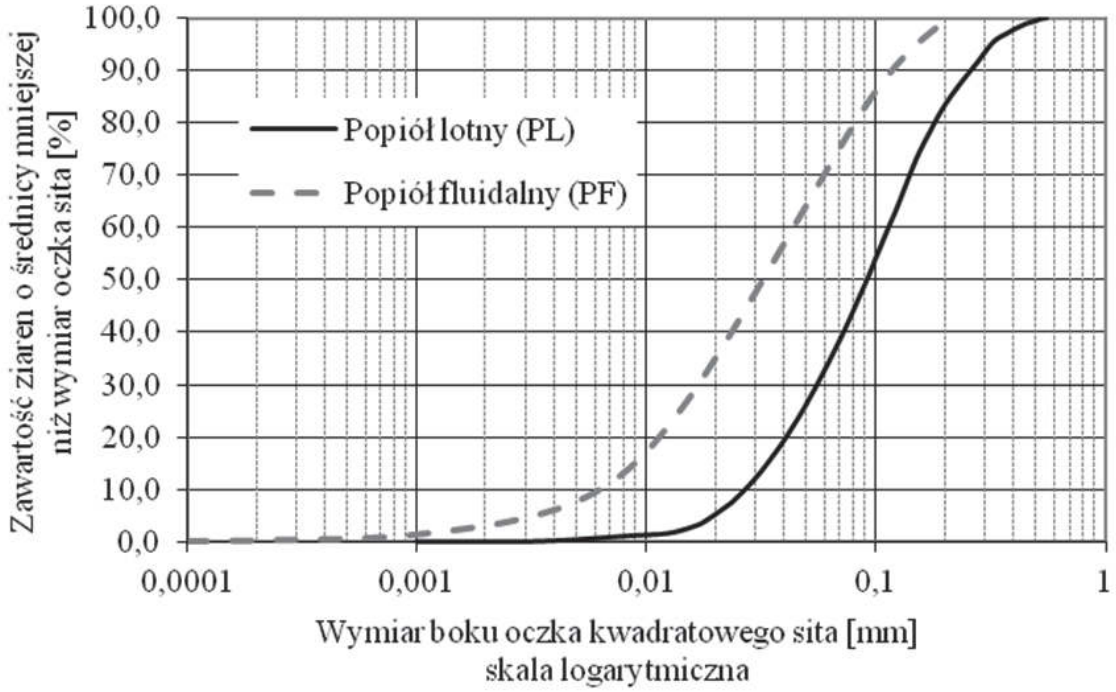
2. Materiały i zawiesiny

Do badań wykorzystano dwa typowe popioły ze spalania węgla kamiennego pochodzące z dwóch dużych elektrowni zlokalizowanych w południowej części Polski. Jeden z nich to popiół lotny z kotła fluidalnego (PF), drugi — popiół lotny z kotła pyłowego zawierający produkty odsiarczania spalin, oznaczony jako PL. Podstawowa właściwości wykorzystanych materiałów zestawiono w tabeli 1., a składy ziarnowe popiołów przedstawiono na rys. 1.

Zawiesiny popiołowo-wodne od lat stosowane są w górnictwie węgla kamiennego jako mieszaniny do doszczelniania zrobów lub jako podsadzka zestalana. Aby było to możliwe muszą spełniać szczegółowe wymagania określone w normie PN-G-11011:1998. Wśród opisanych w nich badań jest również czas wiązania. Norma nie zawiera jednak dokładnych wymagań w tym zakresie, a jedynie informację, że czas wiazania powinien zostać określony w zalezności od warunków i wymagań stawianych mieszaninon w konkretnych zastosowaniach.

Tabela 1. Oznaczenie oraz podstawowe właściwości materiałów
Table 1. Marking and the basic properties of materials

Typ materiału	Oznaczenie	Wilgotność [%]	Barwa	Gęstość właściwa [Mg/m^3]
Popiół lotny ze spalania węgla kamiennego zawierający produkty odsiarczania spali	PL	0,5	Szara	2,35
Popiół lotny ze spalania węgla kamiennego w kotle fluidalnym	PF	0,7	Jasnoszara	2,15
Cement portlandzki CEM I 42,5 R	C	0,3	Jasnoszara	3,1
Cement wysokoglinowy Górkal 70	G	0,2		3,0



Rys. 1. Składy ziarnowe popiołów wykorzystanych do przygotowania zawiesin
Fig. 1. Grain composition of ashes used in the preparation of suspensions

Zawiesiny popiołowo-wodne przygotowywano w ten sposób, aby ich rozlewność (wg normy PN-G-11011:1998) pozostawała w zakresie od 150 do 270 mm. Założono niezmienny udział części stałych w zawiesinach jednego typu (dla konkretnego rodzaju popiołu oraz określonego cementu). W przypadku, kiedy do zawiesin dodawano również cement, zastępował on odpowiadającą mu wagowo część popiołu. Ujawniły się przy tym wyraźne różnice w wodożądności stosowanych materiałów.

Zwiększanie udziału cementu CEM I powodowało wzrost rozlewności zawiesin, szczególnie tych na bazie popiołu fluidalnego. Większy udział cementu wysokoglinowego wpływam na zmniejszenie rozlewności. Z tego powodu konieczne było określenie różnych zawartości części stałych do wody (s/w) dla każdego rodzaju zawiesiny oraz cementu. Receptury poszczególnych zawiesin zestawiono w tabeli 2.

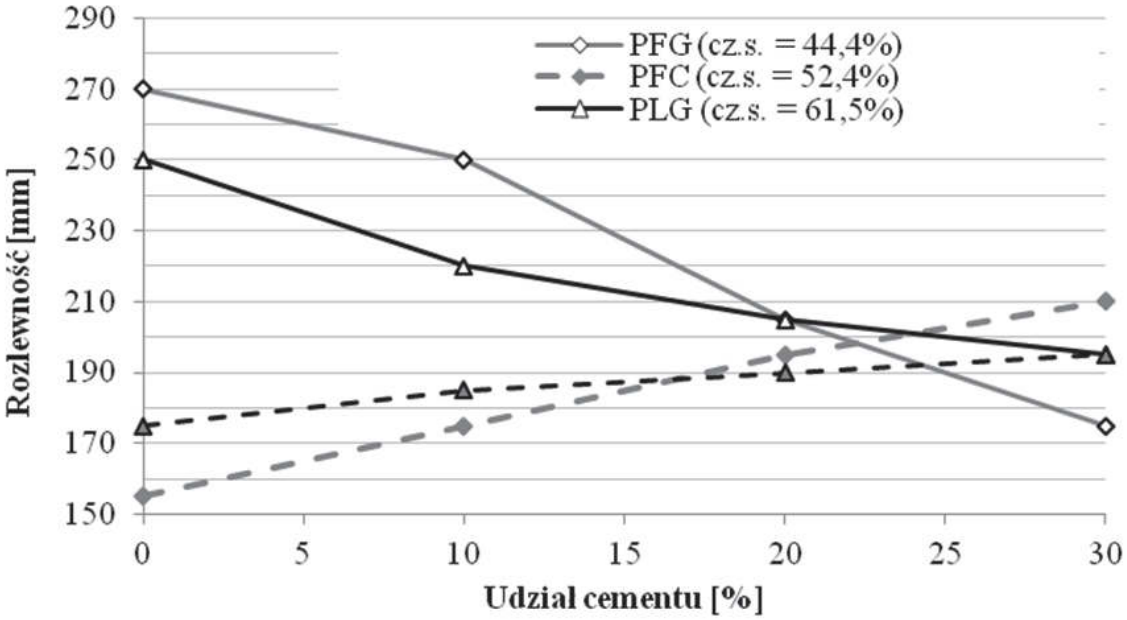
Tabela 1. Skład badanych zawiesin
Table 1. Composition of tested suspsensions

Zawiesina	Stosunek s/w	Rodzaj dodanego cementu	Zawartość części stałych [%]	Udział cementu w cz. stałych [%]	Udział popiołu w cz. stałych [%]	Udział wody w zawiesinie [%]	Udział popiołu w zawiesinie [%]	Udział cementu w zawiesinie [%]
PFG	0,8:1	Cement Górkal 70 (G)	44,4	0	100	56	44	0
PF-10G	0,8:1			10	90	56	40	4
PF-20G	0,8:1			20	80	56	35	9
PF-30G	0,8:1			30	70	56	31	13
PFC	1,1:1	CEM I 42,5 R (C)	52,4	0	100	48	52	0
PF-10C	1,1:1			10	90	48	47	5
PF-20C	1,1:1			20	80	48	42	10
PF-30C	1,1:1			30	70	48	37	16
PLG	1,6:1	Cement Górkal 70 (G)	62,5	0	100	38	62	0
PL-10G	1,6:1			10	90	38	56	6
PL-20G	1,6:1			20	80	38	50	12
PL-30G	1,6:1			30	70	38	44	18
PLC	2,3:1	CEM I 42,5 R (C)	69,7	0	100	30	70	0
PL-10C	2,3:1			10	90	30	63	7
PL-20C	2,3:1			20	80	30	56	14
PL-30C	2,3:1			30	70	30	59	21

3. Badania i dyskusja wyników

Zaraz po sporządzeniu zawiesin określono ich rozlewność (rys. 2) oraz ilość wody nadosadowej (rys. 3). Rozlewność jest jednym z podstawowych badań pozwalających na szybkie określenie konsystencji zawiesin. Jej wartość zależy m.in. od całkowitej zawartości części stałych, a także od wodożądności poszczególnych składników. W przypadku ana-

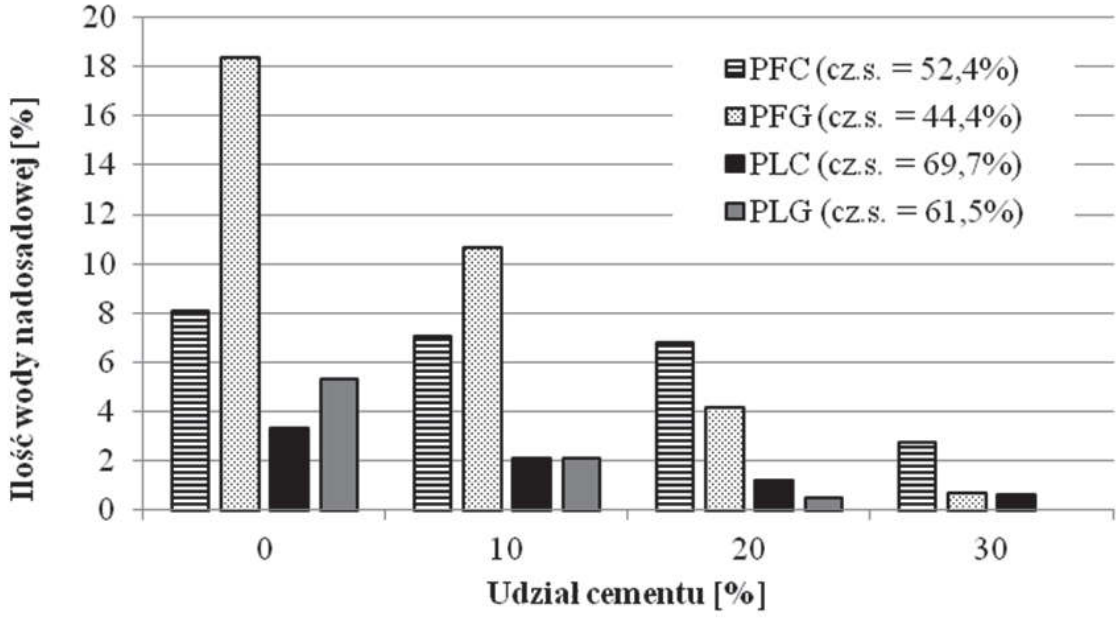
lizowanych zawiesin obserwowano odmienny wpływ dodatków dwóch rodzajów cementu. Wraz ze zwiększaniem ilości cementu wysokoglinowego (G), przy stałej zawartości części stałych, rozlewność zawiesin (PLG i PFG) malała. Dodawanie cementu CEM I powodowało zwiększanie rozlewności.



Rys. 2. Rozlewność badanych zawiesin
Fig. 2. Fluidity of tested suspensions

Ilość wody nadosadowej w analizowanych zawiesinach była wyraźnie mniejsza w próbkach zawiesin zawierających większą zawartość części stałych. Zwiększanie udziału cementów dawało podobny efekt. Największe zmiany w tym zakresie zaobserwować można dla zawiesin PFG, czyli zawiesin popiołu fluidalnego (PF) z cementem wysokoglinowym (G) o stosunku s/w = 0,8 i o najmniejszej zawartości części stałych: 44,4%. W mniejszym stopniu dodatek cementu wpływał na ilość wody nadosadowej zawiesin na bazie popiołu lotnego z produktami odsiarczania spalin (PL).

W dalszej kolejności przygotowano próbki i umieszczono je w komorze klimatycznej (dla temperatury 20°C), oraz w trzech pojemnikach łaźni wodnych, w których panowały temperatury odpowiednio 40, 60 i 80°C. We wszystkich przypadkach wilgotność wynosiła 100%.

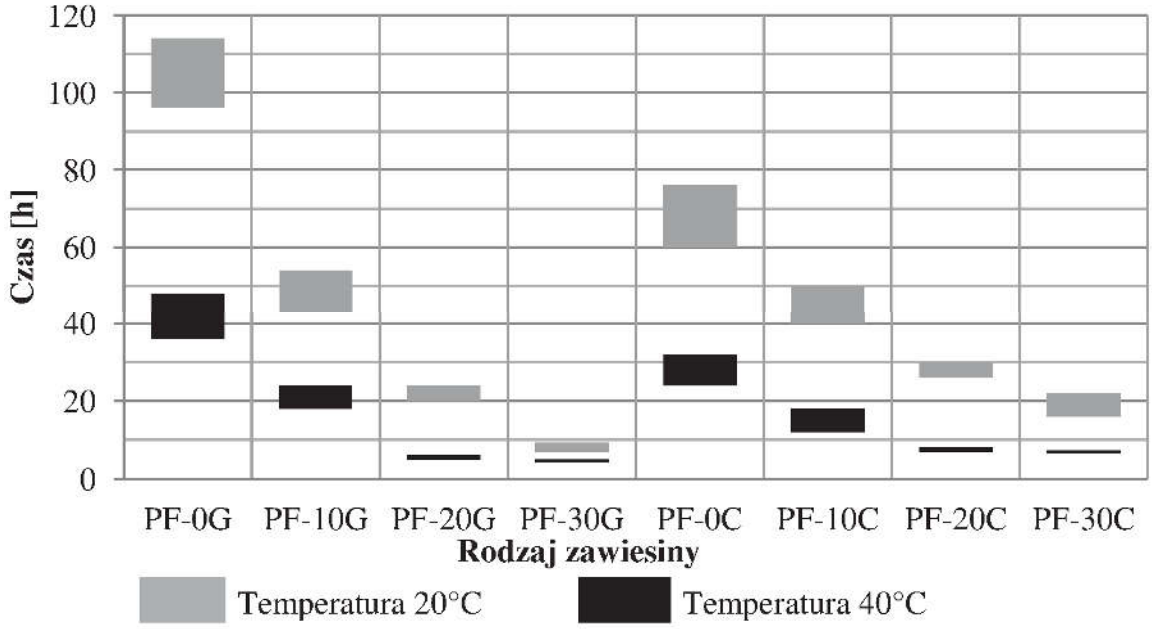


Rys. 3. Ilość wody nadosadowej badanych zawiesin
Fig. 3. Amount of decanting water of tested suspensions

Czas wiązania określano z wykorzystaniem aparatu Vicata wg normy PN-88/B-04300. Przebieg wiązania poszczególnych zawiesin zestawiono na wykresach 4–7. Znaczniki określają właściwy czas wiązania, zawarty pomiędzy początkiem a końcem wiązania. Na każdym wykresie zamieszczono wyniki dla dwóch temperatur sezonowania.

We wszystkich przypadkach, zarówno większy udział cementu, jak i wyższa temperatura przyczyniały się do przyspieszenia i skrócenia wiązania. Wpływ tych czynników na poszczególne zawiesiny nie był jednak identyczny. Dla oceny siły ich oddziaływania, można doszukać się pewnych podobieństw porównując bezpośrednio zawiesiny o różnym dodatku cementu i sezonowane w różnej temperaturze. Najłatwiejsze jest to dla zawiesin na bazie popiołu fluidalnego. Na przykład zauważyć można niewielkie różnice w czasie wiązania pomiędzy zawiesiną PF-0G sezonowaną w 40°C oraz PG-10G sezonowaną w 20°C, lub analogicznie PF-10G w 40°C oraz PF-20G w 20°C. W tych wypadkach wpływ omawianych czynników jest bardzo podobny: zwiększenie temperatury o 20°C daje podobny efekt jak zwiększenie udziału cementu o 10%. Jednak, pomimo tego, że takich lub podobnych przypadków można znaleźć więcej, to nie układają się one w jednolitą tendencję dla konkretnego rodzaju popiołu czy dodatku cementu.

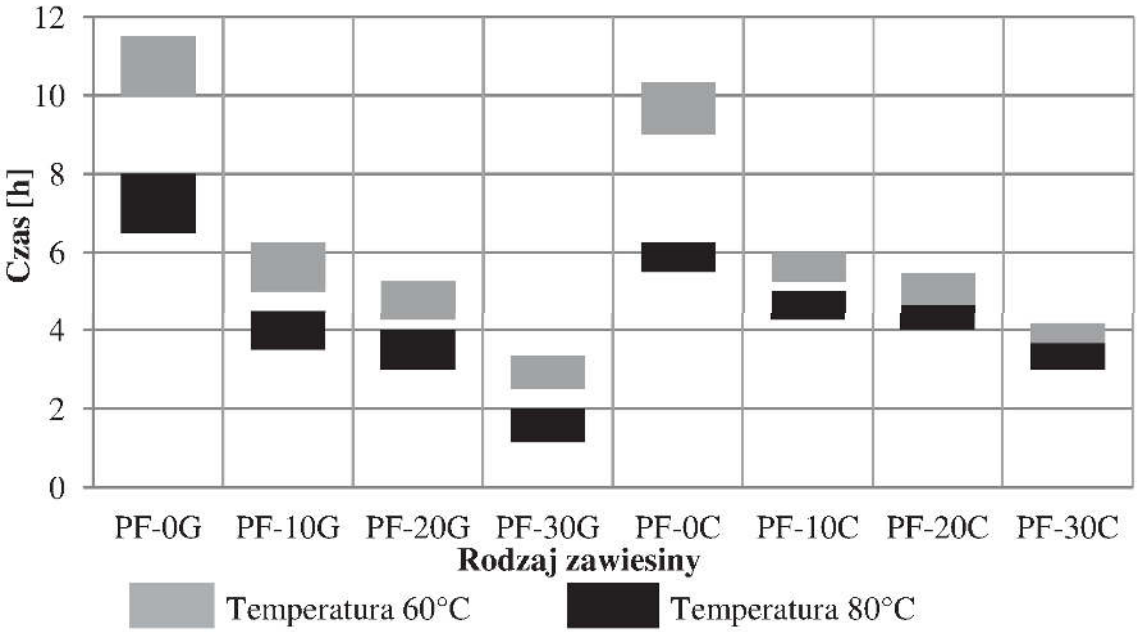
Dlatego dla określenia wpływu poszczególnych czynników na przebieg wiązania, przeprowadzono analizę regresji wielorakiej z wykorzystaniem programu STATISTICA. Jako zmienną niezależną wybrano moment zakończenia wiązania, a jako zmienne zależne posłużyły: udział cementu, stosunek części stałych do wody s/w oraz temperatura. Zmienna „stosunek s/w" wskazuje jednocześnie na rodzaj zastosowanego cementu. Analizy wykonano oddzielne dla zawiesin na bazie różnych popiołów. W tabeli 2 zestawiono wyniki oraz najważniejsze wskaźniki regresji wielorakiej. Pokazane są tu standaryzowane współczynniki regresji (Beta) i zwykłe współczynniki regresji (B).



Rys. 4. Czas wiązania zawiesin sporządzonych na bazie popiołu fluidalnego (PF) z dodatkiem cement wysokoglinowego (G) lub cementu portlandzkiego (C) w temperaturze 20 i 40°C
Fig. 4. Setting time of suspension prepared on the base of fluidized fly ash (PF) with addition of High Alumina Cement (G) or Portland Cement (C) in the temperature 20 and 40°C

Wielkość współczynników Beta pozwala porównać relatywne wkłady, jakie każda ze zmiennych niezależnych wnosi w predykcję zmiennej zależnej. W przypadku zawiesin sporządzonych na bazie popiołu fluidalnego, na czas do zakończenia wiązania największy wpływ miała temperatura i w nieco mniejszym stopniu — zawartość cementu. Relacje

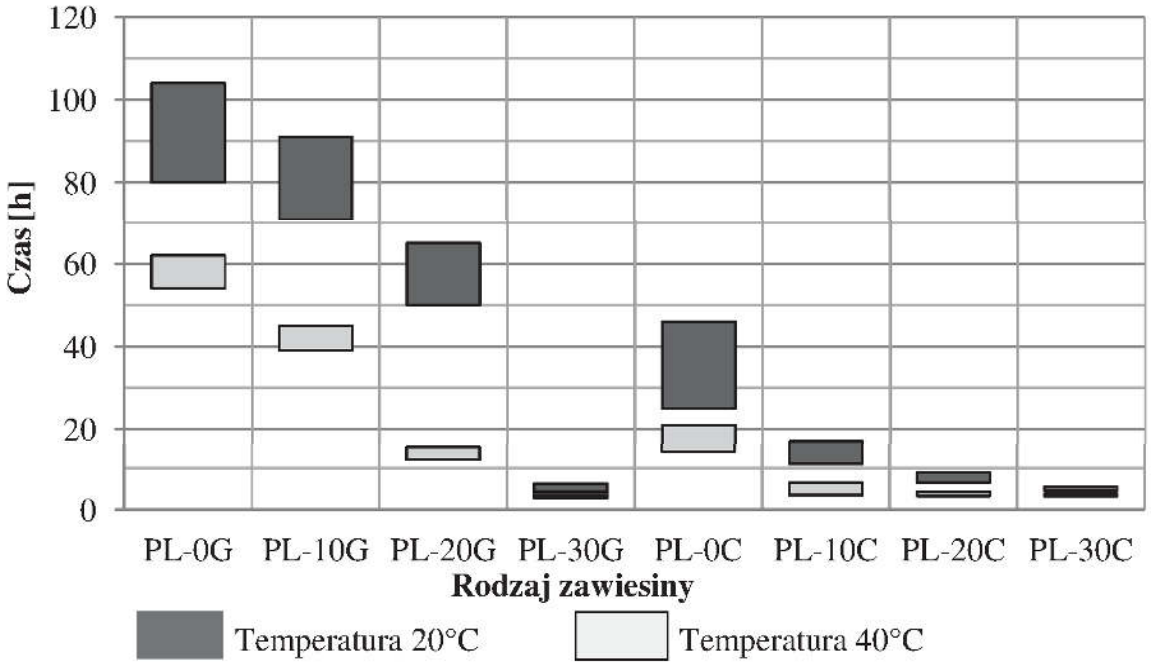
te są podobne dla zawiesin popiołu lotnego (PL), ale tutaj istotną rolę odgrywa również stosunek części stałych, tylko w nieco mniejszym stopniu niż dodatek cementu. Bardzo niska wartość współczynnika beta dla stosunku s/w dla zawiesin popiołu fluidalnego, świadczy również o niewielkim wpływie rodzaju dodanego cementu na czas wiązania.



Rys. 5. Czas wiązania zawiesin sporządzonych na bazie popiołu fluidalnego (PF) z dodatkiem cement wysokoglinowego (G) lub cementu portlandzkiego (C) w temperaturze 60 i 80°C
Fig. 5. Setting time of suspension prepared on the base of fluidized fly ash (PF) with addition of High Alumina Cement (G) or Portland Cement (C) in the temperature 60 and 80°C

Określenie, lub chociaż oszacowanie wpływu rodzaju cementu na czas wiązania zawiesin jest zagadnieniem znacznie trudniejszym z powodu stosowania mieszanin o różnej zawartości części stałych, co zostało wyjaśnione wcześniej. Wydaje się to jednak możliwe, jeśli odnieść wyniki czasu wiązania poszczególnych zawiesin do ich pierwotnej konsystencji. W tym celu przygotowano wykresy obrazujące czas do zakończenia wiązania w zależności od temperatury, osobno dla zawiesin o określonym udziale cementu w częściach stałych: 10, 20 i 30% (rys. 8–10). Zrezygnowano z zestawienia dla zawiesin bez dodatku cementu z uwagi na znaczne różnice w rozlewności. Koncentrowano się na tempe-

raturach 20 i 40°C, ponieważ w przypadku temperatur 60 i 80°C czas wiązania wszystkich zawiesin był do siebie zbliżony

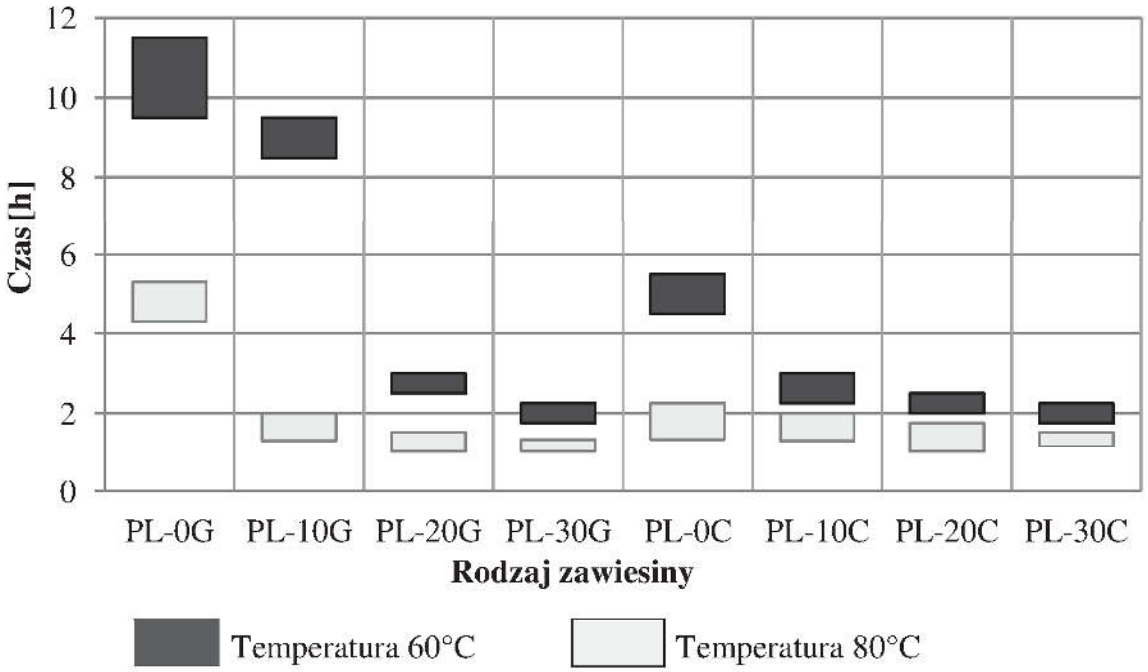


Rys. 6. Czas wiązania zawiesin sporządzonych na bazie popiołu, lotnego (PL) z dodatkiem cement wysokoglinowego (G) lub cementu portlandzkiego (C) w temperaturze 20 i 40°C
Fig. 6. Setting time of suspension prepared on the base of fly ash (PL) with addition of High Alumina Cement (G) or Portland Cement (C) in the temperature 20 and 40°C

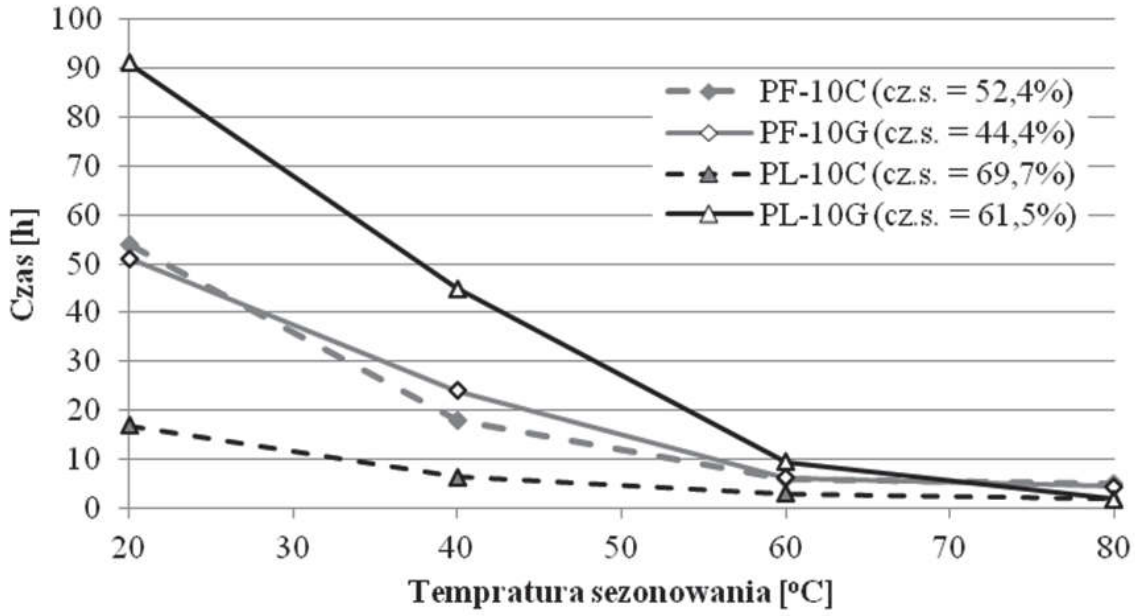
W pierwszej kolejności porównano zawiesiny bazujące na popiele fluidalnym z udziałem 20% cementu, ponieważ w tym wypadku różnice w ich rozlewności były najmniejsze. W niższych temperaturach: 20 i 40°C, wiązanie zawiesin PF-20C trwało dłużej, pomimo tego, że charakteryzują się nieco wyższą rozlewnością oraz większą zawartością części stałych niż zawiesiny PF-20G. Podobną tendencję zauważyć można dla zawiesin PF-10 (10% cementu). Zakończenie wiązania zawiesin PF-10C oraz PF-10G jest do siebie bardzo zbliżone, pomimo znacznie większej rozlewności tej ostatniej. Tendencje te znajdują potwierdzenie również dla zawiesin, w których cement stanowił 30%. Ten przypadek jest jednak bardziej złożony, ponieważ znacznie dłuższy czas do zakończenia wiązania zawiesin z dodatkiem cementu CEM I (C) odpowiada również większej rozlewności PF-30C.

Tabela 2. Wyniki analizy regresji wielorakiej obliczone z wykorzystaniem oprogramowania STATISTICA
Table 2. The results of multiple regression analysis calculated using the software STATISTICA

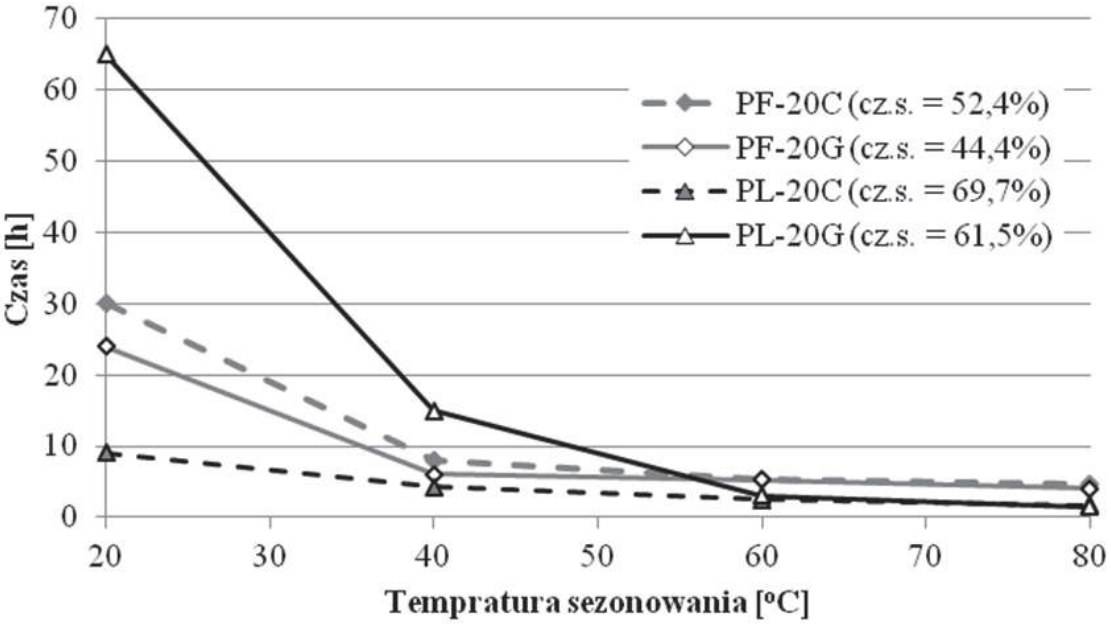
Parametr równania regresji wielorakiej	Zawiesiny na bazie popiołu fluidalnego (PF)		Zawiesiny na bazie popiołu lotnego (PL)	
	Beta	B	Beta	B
Wyraz wolny równania	–	76,66	–	117,60
Udział cementu	-0,471	-1,038	-0,400	-0,959
Stosunek części stałych do wody s/w	-0,043	-7,017	-0,344	-26,296
Temperatura [°C]	-0,638	-0,702	-0,574	-0,688
Współczynnik korelacji R	0,794		0,7795	
Współczynnik determinacji R^2	0,6307		0,6075	



Rys. 7. Czas wiązania zawiesin sporządzonych na bazie popiołu, lotnego (PL) z dodatkiem cement wysokoglinowego (G) lub cementu portlandzkiego (C) w temperaturze 60 i 80°C
Fig. 7. Setting time of suspension prepared on the base of fly ash (PL) with addition of High Alumina Cement (G) or Portland Cement (C) in the temperature 60 and 80°C

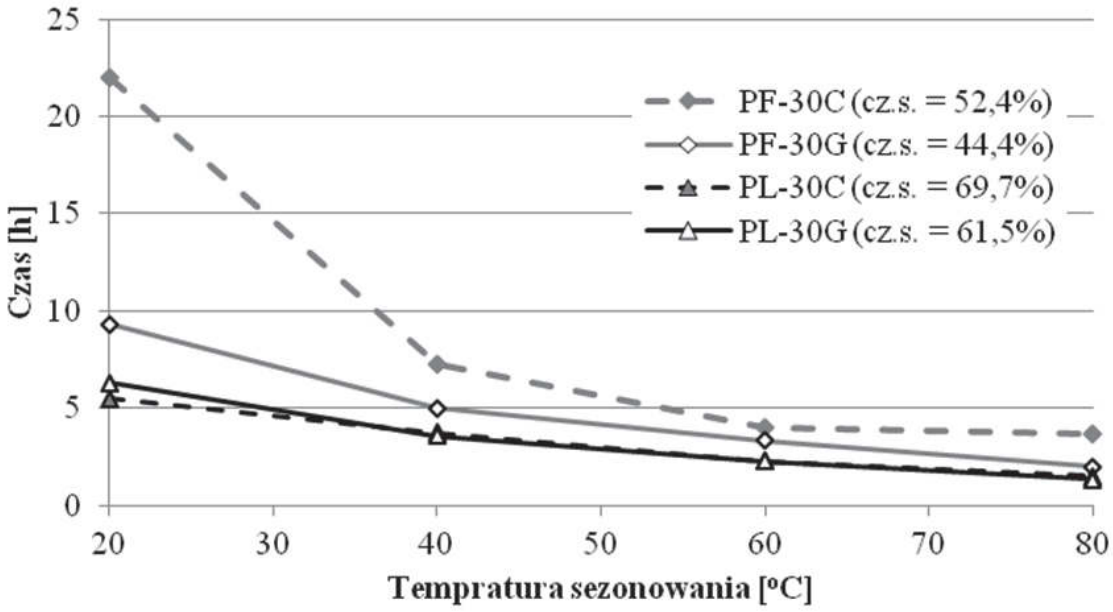


Rys. 8. Czas do zakończenia wiązania zawiesin popiołowo-wodnych o zawartości cementu 10%
Fig. 8. The time to completion of setting ash-water suspension containing 10% cement



Rys. 9. Czas do zakończenia wiązania zawiesin popiołowo-wodnych o zawartości cementu 20%
Fig. 9. The time to completion of setting ash-water suspension containing 20% cement

Zawiesiny popiołu lotnego, w przeciwieństwie do wyżej omówionych, zarówno dla 10, jak i 20% udziału cementu, charakteryzowały się zdecydowanie różnymi czasami wiązania (rys. 8 i 9). Dłuższy czas do zakończenia zawiesin PL-10G oraz PL-20G jest tu dobrze skorelowany z większą rozlewnością oraz mniejszą zawartością części stałych. Jedynie dla zawiesin o najwyższym udziale cementu (30%) odnaleźć można ślady tendencji, tak wyraźnie zarysowanej dla popiołu fluidalnego. Rozlewność zawiesin PL-30, oraz ich czas do zakończenia wiązania w całym zakresie temperatur są niemal identyczne, przy niższej zawartości części stałych dla PL-30G.



Rys. 10. Czas do zakończenia wiązania zawiesin popiołowo-wodnych o zawartości cementu 30%
Fig. 10. The time to completion of setting ash-water suspension containing 30% cement

Na podstawie powyższej analizy można wyciągnąć wniosek o lepszym działaniu przyspieszającym wiązanie cementu wysokoglinowego (G). Jednocześnie należy podkreślić że świadczą za tym przede wszystkim wyniki czasu wiązania zawiesin przygotowanych w oparciu o popiół fluidalny.

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań, uznano podwyższoną temperaturę za najważniejszy czynnik oddziałujący na proces wiązania zawiesin. O ile jednak podwyższenie temperatury do 40°C przyczyniało się do wyraźnego przyspieszenia wiązania jedynie części próbek zawiesin o charakterze spoiw (zawierających dodatek cementu), to sezonowanie w temperaturach 60 i 80°C, 12 h wystarczało, aby w podobnym czasie wiązały nawet zawiesiny bez dodatku cementu.

Do innych czynników wpływających na przyspieszenie i skrócenie czasu wiązania zaliczyć można: dodatek cementu i jego rodzaj (chociaż każdy z dwóch testowanych rodzajów powodował skrócenie całkowitego czasu wiązania, to jednak analiza wyników, przede wszystkim zawiesin PF wykazała nieco silniejsze, w tym aspekcie, działanie cementu wysokoglinowego), a także rodzaj popiołu, zawartość części stałych oraz rozlewność.

Z punktu widzenie aplikacyjności zawiesin popiołowo-wodnych należy zaznaczyć, opisane warunki sezonowania można spotkać nie tylko w zastosowaniach górniczych. Podobne warunki, szczególnie do temperatury 40°C, mogą towarzyszyć stosowaniu zawiesin w warunkach powierzchniowych, np. jako przesłon filtracyjnych czy innego typu uszczelnień.

Przyspieszenie procesu wiązania zawiesin może być zarówno korzystne jak i niekorzystne, w zależności od kierunków ich zastosowania. W większości przypadków skrócenie czasu całkowitego wiązania będzie zjawiskiem pożądanym, szczególnie tam, gdzie celem podawania zawiesin będzie wypełnienie, „sklejenie" czy uszczelnienie pustki lub gruzowiska. W takich wypadkach celowe mogłoby być stosowanie zawiesin o wysokiej rozlewności, łatwo transportowalnych rurociągiem, o dobrych właściwościach penetracyjnych, które jednocześnie charakteryzowałyby się przyspieszonym czasem wiązania w miejscu lokowania. Kiedy konieczny jest dłuższy czas sezonowania, w warunkach temperatur 60 do 80°C, zalecany jest wybór zawiesin o mniejszej zawartości części stałych. W analizowanych przypadkach najpóźniej kończyło się wiązania zawiesin na bazie popiołu fluidalnego, nawet wtedy, kiedy początkowa rozlewność zawiesin była mała – przykładem są tu zawiesiny PFG.

Niewątpliwie interesującym zagadnieniem jest wpływ takich warunków sezonowania na właściwości już zestalonych zawiesin, w szcze-

gólności na ich parametry wytrzymałościowe. Badania w tym zakresie są kontynuowane i będą przedmiotem kolejnych publikacji.

Przedstawione w artykule wyniki badań zostały opracowane w ramach realizacji projektu badawczego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr N N524 338240 pt.: Wpływ temperatury na właściwości zawiesin i spoiw stosowanych w profilaktyce pożarowej w kopalniach węgla kamiennego"

Literatura

1. **Brzozowski P.:** *Możliwości wykorzystania popiołów lotnych ze spalania w kotłach fluidalnych do betonów układanych pod wodą.* Budownictwo i Inżynieria Środowiska 2, 5–11 (2011).
2. **Filipak J.:** *Popiół lotny w budownictwie. Badania wytrzymałościowe gruntów stabilizowanych mieszanką popiołowo-cementową.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1043–1054 (2012).
3. **Galos K., Uliasz-Bocheńczyk A.**: *Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgli w Polsce*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 21(1), 23–42 (2005).
4. **Mokrzycki E., Uliasz-Bocheńczyk A.**: *Gospodarka pierwotnymi nośnikami energii w Polsce a ochrona środowiska przyrodniczego.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 11, 103–131 (2009).
5. **Piotrowski Z., Pomykała R., Kanafek J**.: *The utilization of energy waste in Polish underground coalmines*. WOCA 2009 Proceeding, International Ash Utilization Symposia Series, CAER UK, Lexington, 2009
6. **Piotrowski Z., Uliasz-Bocheńczyk A.**: *Możliwości gospodarczego wykorzystania odpadów z kotłów fluidalnych*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 24(1), 73–85 (2008).
7. **Piotrowski Z.**: *Odzysk odpadów drobnofrakcyjnych w górnictwie podziemnym węgla kamiennego.* Archiwum Górnictwa, Wydawnictwo Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, 2011
8. **Pyssa J.**: *Odpady z energetyki – przemysłowe zagospodarowanie odpadów z kotłów fluidalnych*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 21(3), 83–92 (2005).
9. Rocznik Statystyczny – www.stat.gov.pl.
10. **Uliasz-Bocheńczyk A.**: *Możliwości zastosowania popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego w kotłach wodnych do sekwestracji CO_2 na drodze mineralnej karbonatyzacji.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 10, 567–574 (2008).

Effect of Temperature and Cement Additive on Setting Time of Fly Ash-water Suspensions

Abstract

This paper describes the tests properties of two-and three-component suspensions, prepared on the basis of fly ashes from the combustion of hard coal in conventional and fluidized bed boilers. The main objective of this study was to determine the effect of temperature on setting time of suspension, which differed in both the type of ash used, the total ratio of solids to water, cement content, as well as its type.

Studies on the effect of elevated temperature on the properties of fly ash-water suspensions and ash-water-cement suspensions were taken to determine the behavior of these mixtures under specific conditions characteristic for underground mines, where depending on the location, the temperature can significantly exceed 40°C, and the humidity is maintained at a level close to 100%.

Knowledge of the effect of elevated temperature on the setting time of fly ash-water suspensions with the addition of various types of cement may also be useful in other applications, and thus contribute to increase the range and efficiency of combustion by-products utilization. Similar conditions of the seasoning, particularly the temperature 40° C, may be accompanied by the application of suspensions in the surface engineering works, such for example cut-off walls or other type of filter seals.

The tests included setting time of suspensions prepared on the basis of fly ash contains desulfurization products (PR) and fly ash from fluidized bed (PF) with 10, 20 and 30% (by weight relative to the weight of solids) addition of Portland Cement (C) or High Alumina Cement (G). The samples were seasoned in standard and elevated temperature conditions. Compositions of mixtures were established at different amounts of ash and water.

Based on the test, it was indicated elevated temperature as the most important factor affecting the process of suspensions setting. Using of suspension with the addition of cement, that is, in fact, a binder mixture, should be taken into account that slightly elevated temperature can leading to significantly accelerate the setting process, but simultaneously it can also depend on other factors.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1834–1861

Ocena warunków meteorologicznych na terenach pogórniczych Konińskiego Zagłębia Węgla Brunatnego

Piotr Stachowski, Anna Oliskiewicz-Krzywicka, Paweł Kozaczyk
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań

1. Wstęp

Warunki przyrodnicze, w których przebiega życie człowieka wraz z jego działalnością gospodarczą, wymagają nadal szerszego poznania i wnikliwych badań. By ta działalność człowieka w środowisku przyrodniczym była efektywna, nie przynosiła ujemnych, ubocznych skutków, kierowała się zasadą zrównoważonego rozwoju, opierała się na naukowych podstawach, powinna być wsparta rzetelnymi informacjami o aktualnym stanie dużej ilości czynników tego środowiska. Struktura bilansu wodnego krajobrazu zależy przede wszystkim od warunków meteorologicznych, szczególnie ich przebiegu w ciągu roku. Obserwowany w skali globalnej proces wylesienia zmienia niekorzystnie strukturę bilansu wodnego, zmniejsza opady, spowalnia mały obieg wody i zwiększa spływ powierzchniowy kosztem odpływu gruntowego [3]. Według Choińskiego [5] od roku 1953, to jest od początku działalności antropogenicznej, środowisko okolic Konina uległo bardzo dużemu przekształceniu. W wyniku odkrywkowej działalności wydobywczej przekształceniu pierwotnemu uległa rzeźba terenu, powodując zmiany w lokalnym mikroklimacie, który różni się intensywnością opadów, wilgotnością powietrza i zróżnicowaniem średnich temperatur od terenów nie objętych tą działalnością. W powiecie konińskim możemy zauważyć powstawanie topoklimatu powstałych osiedli i miast, który jest specyficzny o tyle, że wytworzony został wyłącznie dzięki działalności antropogenicznej. Budowa miast i licznych osiedli na tym terenie, spowodowała jedne z największych modyfikacji w skali lo-

kalnego klimatu. Dowodem potwierdzającym prawdziwość powyższej tezy jest zjawisko występowania miejskiej wyspy ciepła. Powstanie lokalnej, stacjonarnej wyspy ciepła jest głównym efektem emisji ciepła przez obiekty przemysłowe i komunalne [4]. Zjawisko to najbardziej wyraźne jest nocą, kiedy duże miasta na skutek zjawiska promieniowania ciepła zawartego w gruncie do atmosfery stają się cieplejsze, wówczas powietrze nad miastem jest podgrzewane, natomiast obszary wiejskie są wychładzane na skutek wypromieniowania długofalowego. Wzrost temperatury powietrza w mieście prowadzi do zmian w klimacie miasta, w którym zmienia się liczba dni gorących oraz występuje mniej dni z przymrozkiem. Wydłuża się okres wegetacyjny, wzrasta częstotliwość występowania chmur kłębiastych oraz większych sum opadów atmosferycznych o charakterze lokalnym [2]. Budowa całego kompleksu wydobywczego węgla brunatnego spowodowała, że do powietrza dostało się wiele substancji modyfikujących warunki klimatyczne: dwutlenek siarki, dwutlenek węgla, tlenek azotu, skutkiem tego może być podwyższona temperatura powietrza, zmniejszenie wahań temperatury i wilgotności powietrza, bezpośredniego promieniowania słonecznego, zwiększenie zachmurzenia oraz sumy opadów atmosferycznych. Antropogenicznie wytworzone zwałowiska i głębokie wyrobiska na tym terenie, oprócz wpływu na stosunki wodne terenów przyległych, oddziałują również na warunki termiczno-wilgotnościowe przygruntowej warstwy powietrza. Na przykład w otoczeniu około 500–600 m od elektrowni „Adamów" stwierdzono, że działalność urządzeń technicznych powoduje wzrost temperatury powietrza w otaczającym jej terenie w nocy, natomiast wpływ na warunki wilgotnościowe wyraźniej odznacza się w ciągu dnia. Badania topoklimatyczne prowadzone na terenie odkrywki kopalni węgla brunatnego wykazały, że decydujący wpływ na warunki termiczno-wilgotnościowe warstwy powietrza wywierają wysokościowe profile odkrywki. Najcieplejszą częścią odkrywki w ciągu dnia jest dno, natomiast najchłodniejszą krawędź odkrywki. Tereny położone najniżej odznaczają się najwyższa temperaturą w godzinach nocnych. Przyczyną jest brak warunków powodujących spływanie chłodnego powietrza w dół nocą. W dzień najniższe miejsce odkrywki także wykazuje najwyższą temperaturę, w wyniku braku odpływu. Najcieplejsze części odkrywki są najsuchsze, a najbardziej wilgotne powietrze zalega w miejscach chłodnych, dlatego też wilgotność względna powietrza koreluje z przebiegiem temperatury [2].

Warunki meteorologiczne są ważnym czynnikiem warunkującym wielkość uzyskanych plonów. Do najważniejszych z nich należą przebieg temperatury powietrza i ilość oraz rozkład opadów atmosferycznych, szczególnie w okresie wegetacji. Zagadnienie to jest szczególnie ważne na terenach pogórniczych, charakteryzujących się głębokim zaleganiem odbudowującego się zwierciadła wody gruntowej, a tym samym opadowo-retencyjnym reżimem wodnym. Jedynym źródłem zaopatrzenia roślin w wodę na tych terenach są opady atmosferyczne [17], a jak zauważają Lekan i Terelak [11] głębokość zalegania wód gruntowych w tych glebach nie ma praktycznie znaczenia dla roślin. Biorąc pod uwagę powyższe przesłanki, autorzy uznali za celowe i potrzebne dokonanie oceny informacji z zakresu warunków meteorologicznych w rejonie eksploatacji górniczej Konina.

Z punktu widzenia rolnictwa na terenach tych głównie rekultywowanych i zagospodarowywanych rolniczo, szczególnie ważnym czynnikiem plonotwórczym jest przebieg warunków meteorologicznych w okresie wegetacyjnym. Ze względu na optymalizację zabiegów rekultywacji i zagospodarowania rolniczego, a w dalszym etapie doboru roślin uprawnych, konieczne staje się poznanie nie tylko właściwości fizycznych, chemicznych i wodnych gruntów pogórniczych, lecz przede wszystkim wpływu warunków meteorologicznych na uprawiane na tych terenach rośliny. Prowadzone wieloletnie badania i obserwacje terenowe na obszarach zwałowisk wewnętrznych odkrywek: „Pątnów i Kazimierz Północ" KWB „Konin" i opublikowane w pracy Szafrańskiego i innych [17], wykazały, że dynamika zmian uwilgotnienia wierzchnich warstw gruntów pogórniczych, w okresach o różnym przebiegu warunków meteorologicznych, uzależniona była przede wszystkim od miesięcznych sum opadów i od rozkładu opadów dobowych, a także od średnich miesięcznych temperatur powietrza.

2. Materiał i metody badań

Celem pracy była ocena warunków meteorologicznych w rejonie działalności Kopalni Węgla Brunatnego „Konin". W pracy przedstawiono charakterystykę podstawowych elementów meteorologicznych: prędkość wiatru, usłonecznienie oraz szczegółowo scharakteryzowano opad atmosferyczny i temperaturę powietrza, w okresie wieloletnim od 1965 do 2012 roku.

Do oceny wielkości opadów atmosferycznych wykorzystano: 47-letnie dane ze stacji meteorologicznej KWB „Konin" w Kleczewie, które uzupełniono, porównano oraz zweryfikowano o wieloletnie (1995–2004) dane z 11 posterunków opadowych na terenach pogórniczych w: Naprusewo, Osówiec, Głodowo-Brzeźniak, Maślaki, Gosławice, Jabłonka, Wandowo, Powidz, Dęby Szlacheckie. W celu szczegółowego analizy wysokości opadu atmosferycznego i temperatury powietrza w rejonie Kopalni Węgla Brunatnego „Konin", obliczono odchylenia sum opadów atmosferycznych oraz średnich temperatur powietrza rocznych i półrocznych od średniej z wielolecia od 1990/91 do 2006/2007.

W celu określenia wysokości temperatury powietrza, wykorzystano dane z wielolecia od 1990/91 do 2011/2012, które pochodziły z: stacji synoptycznej IMGW w Kole, a w okresie od 1992 do 2000 roku z własnego posterunku opadowego w Pątnowie, założonego na potrzeby badań i obserwacji terenowych, na zwałowisku wewnętrznym odkrywki „Pątnów". Od 2001 roku wykorzystano dane z automatycznej stacji meteorologicznej „Milas 500" fińskiej firmy „Vaisala", działającej na potrzeby Kopalni Węgla Brunatnego „Konin" w Kleczewie,

Przy ocenie omawianych lat i półroczy z zakresu opadu atmosferycznego zastosowano kryteria według Dębskiego [6] i Kaczorowskiej [8] (tab. 1, 2), natomiast dla temperatury powietrza posłużono się kryterium według Łyczko i inni [12], (tab. 3). Na podstawie danych meteorologicznych ze stacji IMGW w Kole oraz stacji meteorologicznej w Kleczewie, oszacowano także wartości usłonecznienia rzeczywistego (h) i względnego (%) w wieloleciu, obliczone przez autorów na podstawie metody Miara i in. [13]. W analizowanym wieloleciu wyróżniono również, na podstawie kryterium temperatury powietrza według Wosia [18], liczbę dni z trzema charakterystycznymi typami pogody. Na podstawie wyników pomiarów i obserwacji meteorologicznych przeprowadzonych w latach od 1965 do 2012, sklasyfikowano także pogodę każdego dnia i określono średnią roczną liczbę dni z charakterystycznymi typami pogody w okresie analizowanego wielolecia na obszarach pogórniczych w okolicach Konina.

Tabela 1. Kryteria klasyfikacji rocznych sum opadów atmosferycznych według Dębskiego[6]
Table 1 : Criteria of annual precipitation classification according to Dębski [6]

Rok	Udział w opadzie średnim z wielolecia
mokry	P < 20%
średnio-mokry	20–39%
normalny	40–60%
średnio-suchy	61–80%
suchy	P > 80%

Tabela 2. Kryteria klasyfikacji rocznych sum opadów atmosferycznych według Kaczorowskiej [8]
Table 2. Criteria of annual precipitation classification according to Kaczorowska [8]

Rok	Udział w opadzie średnim z wielolecia
skrajnie suchy	< 50%
bardzo suchy	50–74%
suchy	75–89%
przeciętny	90–110%
wilgotny	111–125%
bardzo wilgotny	126–150%
skrajnie wilgotny	> 150%

Tabela 3. Kryteria klasyfikacji temperatur powietrza według Łyczko i innych [12]
Table 3. Criteria of monthly air temperature classification according to Łyczko [12]

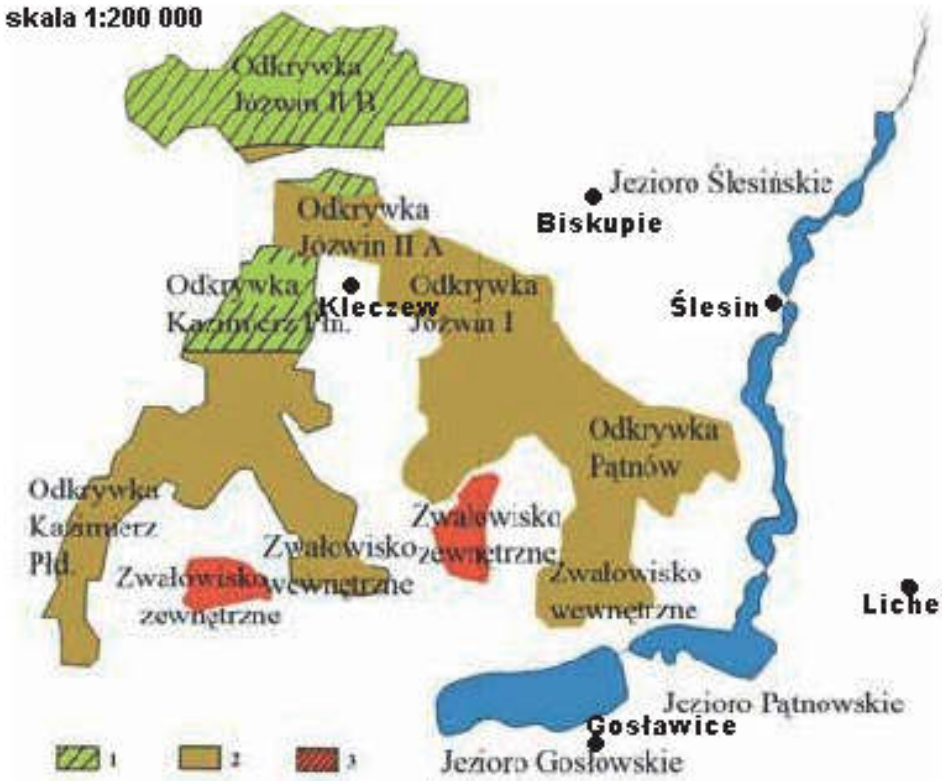
Rok	Odchylenie temperatur od średniej z wielolecia
bardzo ciepły	> +2,0°C
ciepły	0,5–2,0°C
normalny (średni)	0,5–(-0,5°C)
chłodny	-0,5°C–(-2,0°C)
bardzo chłodny	< -2,0°C

3. Wyniki badań

3.1. Charakterystyka warunków klimatycznych w rejonie Konina

Działalność wydobywcza kopalń węgla brunatnego niewątpliwie powoduje czasowe lub trwałe naruszenie powierzchni terenu i wyłączanie stosunkowo dużych powierzchni gruntu z dotychczasowego użytkowania rolnego i leśnego pod działalność górniczą [15]. Aktualnie powierzchnia zajmowana przez Kopalnie Węgla Brunatnego „Konin" wynosi około 14,5 tys. ha. Działalnością górniczą objęta jest ponad połowa tej powierzchni (7243 ha). Dalsze 1362 ha to grunty nie odkształcone, lecz związane z działalnością kopalń. Powierzchnia gruntów pogórniczych (odkształconych) wynosi 5627 ha. W wyniku działalności górniczej powstało wiele form ziemnych w postaci zwałowisk zewnętrznych i wewnętrznych, często wypiętrzonych ponad okoliczny teren oraz form o dużych powierzchniach będących wyrobiskami końcowymi. Włączenie ich do rolniczej lub leśnej przestrzeni produkcyjnej umożliwiają zabiegi rekultywacyjne. Grunty pogórnicze zlokalizowane są na dwudziestu zwałowiskach różniących się wysokością, powierzchnią i architekturą. Na wierzchowinach zwałowisk prowadzona jest przede wszystkim rekultywacja i zagospodarowanie rolnicze. Wiodącym kierunkiem rekultywacji jest rekultywacja rolnicza, którą objęto 4035 ha gruntów pogórniczych. Pod rekultywację leśną przekazano 1867 ha gruntów. Ogólna powierzchnia gruntów zrekultywowanych wynosi 5902 ha (rys. 1).

Warunki klimatyczno-fizjograficzne Wielkopolski, a także jej części oznaczonej w najnowszej klasyfikacji klimatycznej regionów według Wosia [19], jako 15. Pojezierze Gnieźnieńskie i górna część zlewni Noteci, na terenie którego znajdują się tereny pogórnicze Konińskiego Zagłębia Węgla Brunatnego są niekorzystne dla bilansu wodnego. Jak podaje Kędziora [10], przeciętny wieloletni bilans wodny w Wielkopolsce jest następujący: opad od 573 mm do 613 mm, średnio 595 mm, odpływ: od 80 mm do 112 mm, średnio 95 mm, parowanie: od 462 mm do 532 mm, średnio 500 mm. Na odpływ przypada od 13,1% do 19,5% rocznej sumy opadów. W okresie wegetacyjnym parowanie z terenu użytków rolnych przekracza sumę opadów przeciętnie o 10%, a z terenu leśnego o 40%.



Rys. 1. Tereny pogórnicze Kopalni Węgla Brunatnego „Konin": 1 – złoża eksploatowane; 2 – wyrobiska końcowe; 3 – zwałowiska zewnętrzne
Fig.1. Post mining grounds of quarry mine Konin 1 – area exploited, 2 – final excavations, 3 – exterior dumps

Na obszar Wielkopolski napływają najczęściej masy powietrza polarno-morskiego (59%) z zachodu, głównie w okresie letnim, późną jesienią i w pierwszej fazie zimy. Skutkuje to zwiększeniem opadów atmosferycznych, zmniejszeniem strumienia energii słonecznej dopływającej do ziemi, obniżeniem temperatury i wzrostem wilgotności powietrza. Prowadzi to w efekcie do zmian bilansu wodnego, polegających na zwiększeniu opadów i zmniejszeniu ewapotranspiracji. Napływ powietrza polarno-kontynentalnego ze wschodu występuje dwa razy rzadziej (28%). Przynosi, najczęściej wiosną odwrotny skutek tj. zmniejszenie opadów, wzrost parowania i susze. Powietrze arktyczne i zwrotnikowe występuje łącznie w 13% przypadków [18]. Z tych względów klimat rejonu pogórniczego Konina jest umiarkowany, z niezbyt niskimi średnimi temperaturami miesięcznymi w zimie i niezbyt wysokimi w lecie. W ostatnich latach, obserwuje się istotne zmiany warunków klimatycz-

nych, to jest wzrost temperatury powietrza, prędkości wiatru i usłonecznienia [10]. Kierunki wiatru w rejonie Konina są określane przez kierunki przemieszczania się mas atmosferycznych. Najwięcej jest wiatrów wiejących z sektora od południowego zachodniego do północnego zachodniego (około 50%). Prędkość wiatru w omawianym rejonie należy do przeciętnych w kraju i waha się od 1 do 4 $m \cdot s^{1}$. Największą prędkość wykazują wiatry z kierunków zachodnich (do 3,7 $m \cdot s^{1}$). Wiatry o prędkości większej od 5 $m \cdot s^{1}$ stanowią w ciągu roku zaledwie 8% [10].

W pracy szczegółowo poddano analizie dwa elementy meteorologiczne, jednak dla pełnej charakterystyki klimatu regionu pogórniczego, niezbędne, z punktu działalności człowieka, jest podanie informacji o innych elementach meteorologicznych.

O wielkości usłonecznienia decyduje wiele czynników, szczególnie te, które cechują się dużą zmiennością w ciągu roku. Wielkość usłonecznienia jest uwarunkowana głównie rodzajami mas powietrza zalegającymi nad danym obszarem. Według Wosia [20] średnia roczna liczba godzin usłonecznienia rzeczywistego na obszarze Niziny Wielkopolskiej waha się od 1462 h (w okolicach Gorzowa) do 1600 h (w Lesznie). Oznacza to, że średnie roczne wartości usłonecznienia przypadające na jedną dobę wahają się od 4 do 4,4 h. W rejonie Konina jego obliczona przybliżona wartość wynosi 4,4 h (tab. 4).

Tabela 4. Oszacowane wartości usłonecznienia rzeczywistego (h) i względnego (%) w wieloleciu 1965–2012, obliczone przez autorów na podstawie Miara i in.[13]
Table 4. Real (h) and relative(%) sunshine duration mean values for the Konin region, for the years 1965–2012 (estimated by the authors)

Usłonecznienie rzeczywiste Real sunshine	**I** 1,4	**II** 2,1	**III** 3,8	**IV** 5,1	**V** 6,9	**VI** 8,0	**VII** 7,0	**VIII** 6,7	**IX** 5,5	**X** 3,2	**XI** 1,3	**XII** 1,0	**Rok year 4,4**
Usłonecznienie względne Relative sunshine	15	19	28	35	44	47	42	48	38	28	16	13	**32**

Najmniejszą miesięczną sumę usłonecznienia rzeczywistego na obszarze pogórniczym konińskich kopalń odkrywkowych, zanotowano w grudniu, co w przeliczeniu na jeden dzień daje wartość 1 h. Roczny przebieg usłonecznienia rzeczywistego związany jest z długością dnia

i rośnie wraz ze wzrostem jego długości. Największe usłonecznienie rzeczywiste w rejonie Konina jest notowane od maja do sierpnia. Począwszy od maja notuje się systematyczny wzrost wielkości usłonecznienia, które w czerwcu osiąga roczne maksimum. Największa godzinna wartość usłonecznienia rzeczywistego występuje w sierpniu, wynosi około 0,6 h. Na podstawie wieloletnich wyników można stwierdzić, że roczna wielkość usłonecznienia rzeczywistego w rejonie antropogenicznie przekształconego obszaru pogórniczego w rejonie Konina, w poszczególnych latach może się różnić od wartości średniej za okres wieloletni. W danym roku może być ona od niej większa lub mniejsza o około 20%. Celem uzyskania lepszej porównywalności wielkości usłonecznienia w różnych porach roku, wyliczono stosunek usłonecznienia rzeczywistego do możliwego, czyli tak zwane usłonecznienie względne. Wartość tego wskaźnika dla okolic pogórniczych Konina waha się od około 47% w czerwcu i 48% sierpniu do 13% w grudniu. Z obserwacji wieloletnich wynika, że miesiącami najbardziej słonecznymi są czerwiec i sierpień, a najmniej usłoneczniony jest grudzień. Z kolei maj cechuje większe usłonecznienie niż lipiec (tab. 4).

Na podstawie wyników pomiarów i obserwacji meteorologicznych przeprowadzonych w latach od 1965 do 2012, sklasyfikowano pogodę każdego dnia i określono średnią roczną liczbę dni z charakterystycznymi typami pogody za okres analizowanego wielolecia na obszarach pogórniczych Konina (tab. 5).

Charakterystyczne typy pogody zostały wyróżnione na podstawie kryterium temperatury powietrza według Wosia [19]. Według autora podziału, pogoda ciepła w skład której wchodzi pogoda gorąca, bardzo ciepła, umiarkowanie ciepła i chłodna to taka, w której temperatura średnia dobowa waha się w przedziale od 0,1°C do powyżej 25°C, a temperatura dobowa minimalna i maksymalna są powyżej 0°C. Drugi typ pogody to pogoda przymrozkowa (w skład której wchodzi pogoda umiarkowanie chłodna, bardzo chłodna, umiarkowanie zimna i bardzo zimna), w której temperatura średnia dobowa waha się w przedziale od 5,0°C do poniżej -5,0°C, a temperatura dobowa minimalna jest poniżej lub równa 0°C, natomiast temperatura dobowa maksymalna wynosi powyżej 0°C. Trzeci typ pogody Woś [19] sklasyfikował jako pogodę mroźną (w skład której wchodzi pogoda umiarkowanie mroźna, dość mroźna i bardzo mroźna) której temperatura średnia dobowa waha się w przedziale od -5,0°C do poniżej -15,0°C, a temperatura dobowa minimalna i maksymalna wynosi

poniżej lub jest równa 0°C. W tab. 5 zestawiono dodatkowo także dwa typy pogody określone na podstawie kryterium opadów atmosferycznych, tj. pogodę bez opadu, gdzie dobowa suma opadu wyniosła poniżej 0,1 mm oraz pogodę z opadem (suma dobowa opadu równa lub większa od 0,1 mm).

Tabela 5. Średnia z wielolecia 1965–2012 roczna liczba dni z poszczególnymi typami pogody, notowana w rejonie Konina.
Table 5. Mean for the years 1965–2010 annual number of days wiht various types of weather in the Konin region.

Typy pogody Types of weather	Słoneczna sunny	Pochmurna cloudy	Z dużym zachmurz.m Very cloudy	**Razem total**	Bez opadu without precipitation	Z opadem with precipitation
Pogoda ciepła warm weather	29	156	75	**260**	145	113
Pogoda przymrozkowa ground-frost weather	10	30	25	**65**	41	27
Pogoda mroźna frosty weather	6	17	17	**40**	24	15
Razem total	**45**	**203**	**117**	**365**	**210**	**155**

Na analizowanym obszarze pogórniczym występuje 260 dni z typem pogody określonej przez Wosia [19] jako ciepłej, kiedy to minimalna temperatura powietrza w ciągu doby nie spada poniżej 0°C (tab. 5). Średnio w roku około 65 dni odznacza się pogodą przymrozkową, a 40 dni pogodą mroźną, z temperaturą powietrza w ciągu doby poniżej 0°C. Przeciętnie w roku na omawianym terenie występuje 45 dni słonecznych, ze średnim dobowym zachmurzeniem ogólnym nieba nie przekraczającym 20%, około 203 dni z dniami pochmurnymi oraz 117 dni charakteryzujących się dużym zachmurzeniem, przekraczającym w okresie doby 80%. Większość dni w roku cechuje brak opadu (210 dni), a dni z opadem jest przeciętnie tylko 155 (tab. 5).

Wśród dni z pogodą ciepłą (260 dni), dominuje pogoda umiarkowanie ciepła (127 dni), a pogody określonej jako bardzo ciepłej jest przeciętnie 89 dni w roku. Dni ciepłe częściej są notowane jako dni bez opadu (145 dni), niż ciepłe z jednocześnie notowanym opadem (113 dni). Na omawianym terenie przeciętnie w roku wśród dni z typem pogody przy-

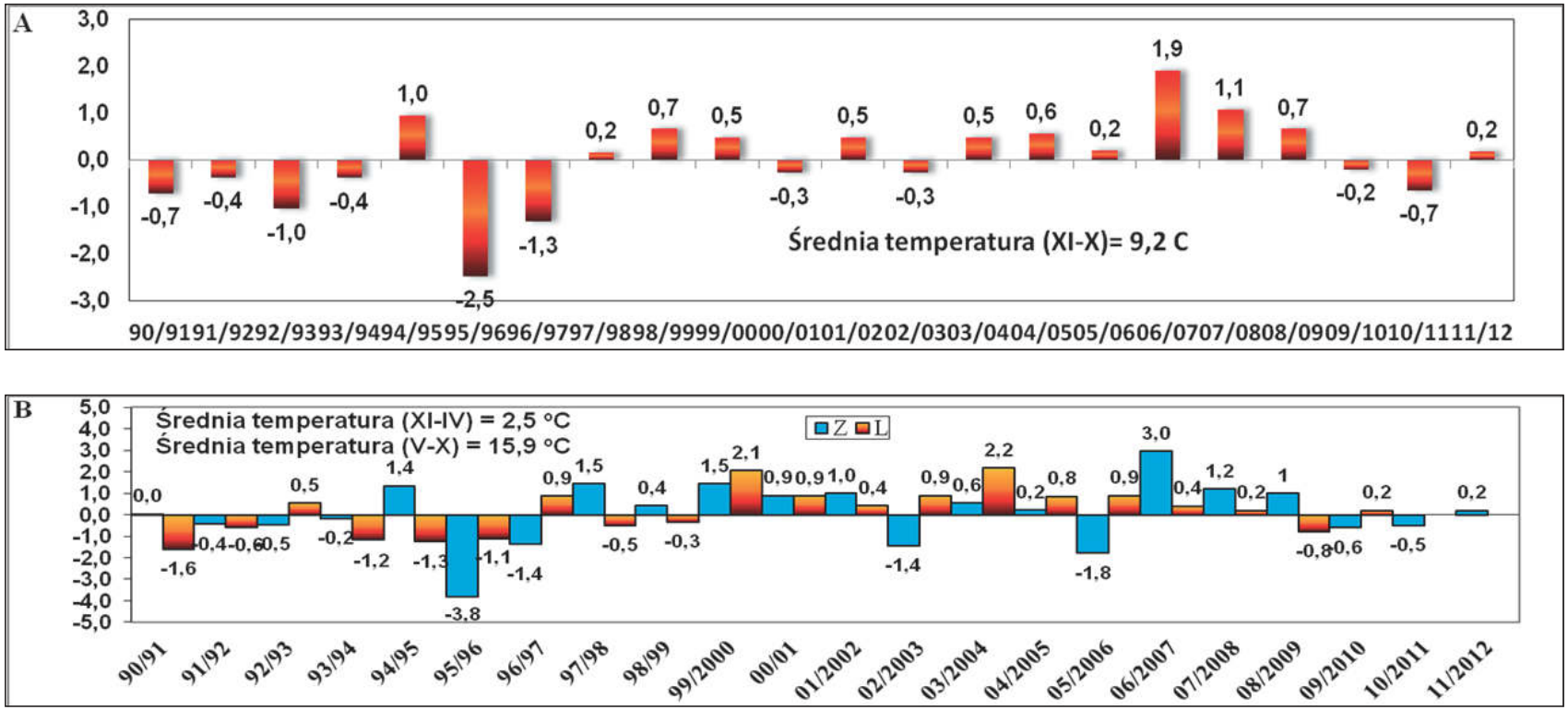
mrozkowej (65 dni), dominują dni z pogodą przymrozkową bez opadu (41 dni). Również na występujące w rejonie Konina 40 dni z typem pogody mroźnej, większość to dni bez opadu, których wyliczono przeciętnie w ciągu roku około 24 dni, a z opadem tylko około 15 dni (tab. 5).

Dokonany przegląd ważniejszych cech klimatu obszaru pogórniczego Konina, z punktu widzenia średniej rocznej liczby dni z określonymi typami pogody, może zostać wykorzystany przez użytkowników, głownie rolników, jako pomoc przy optymalizacji zabiegów rekultywacyjnych i zagospodarowania rolniczego terenów pogórniczych.

3.2. Zmienność temperatury powietrza w latach od 1980 do 2012

Średnia roczna temperatura powietrza na terenie Wielkopolski kształtuje się od 7,6°C na terenach zachodnich i południowych do około 8,6°C w północnej Wielkopolsce. Według *Atlasu Klimatu Województwa Wielkopolskiego* [1] tereny pogórnicze Konińskiego Zagłębia Węgla Brunatnego zaliczono do regionu 15. Pojezierza Gnieźnieńskiego i górnej część zlewni Noteci, na obszarze którego jest zimniej niż w centralnej i południowej części Wielkopolski. Najwyższe średnie dobowe temperatury powietrza w tym rejonie notuje się w lipcu, od 17,7°C do 18,2°C, a najniższe w styczniu, od -1,2°C (w części centralnej) do -1,6°C (w części wschodniej i południowej). Największe wahania średniej miesięcznej temperatury powietrza notuje się w lutym gdy dochodzą one do 14°C, a najmniejsze w lipcu gdy sięgają 5°C. Temperatury maksymalne latem wzrastają do 38°C, a temperatury minimalne spadają do 30°C. Średnie miesięczne temperatury powietrza wahają się od 1°C w styczniu do 23,9°C w lipcu, natomiast średnie miesięczne minimalne temperatury wahają się od 4,2°C w styczniu do 13°C w lipcu.

Na terenach działalności Kopalni Węgla Brunatnego „Konin", średnia roczna temperatura powietrza w wieloleciu 1980/81–2011/12 wynosi 9,2°C. Dla półrocza zimowego wynosi 2,5°C, z kolei dla letniego 15,8°C. W celu sklasyfikowania lat hydrologicznych pod względem termicznym, przeanalizowano odchylenia średniej rocznej i średnich półrocznych temperatur powietrza od średnich z wielolecia 1990/90–2011/2012. W wyniku analizy poszczególnych okresów hydrologicznych odnotowano lata, które pod względem temperatury powietrza można zaliczyć do ciepłych, normalnych (średnich), chłodnych i bardzo chłodnych, według kryterium podziału termicznego lat hydrologicznych zaproponowanego przez Łyczko i inni [12], (tab. 6).



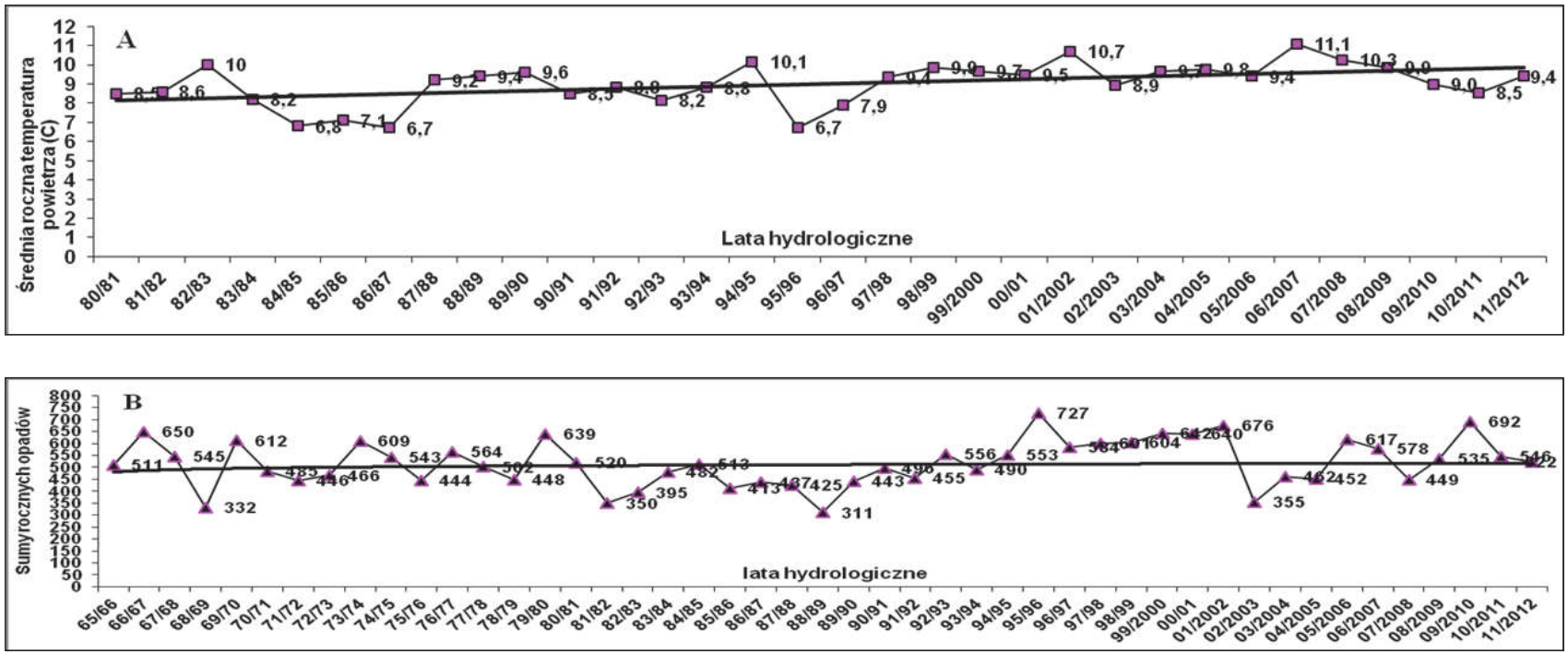
Rys. 2. Odchylenia średnich rocznych (A) i półrocznych (B) temperatur powietrza (T) od średnich z wielolecia 1980/81–2006/2007 w analizowanych latach hydrologicznych, mierzone w posterunku opadowym KWB "Konin" w Kleczewie

Fig. 2. Deviation of mean the yearly (A) and the half-yearly (B) air temperature(T) from mean for years 1980/81–2006/07, in the analised hydrological years , measured at the KWB "Konin" in Kleczew.

Jak wynika z rys. 2 lata hydrologiczne 1992/93 i 1996/97 oraz 2010/11, charakteryzowały się średnią roczną temperaturą powietrza mniejszą odpowiednio o -1°C, -1,3°C oraz -0,7°C od średniej temperatury z wielolecia, co kwalifikuje je do lat chłodnych. Natomiast rok hydrologiczny 1995/96 ze średnią roczną temperaturą wynoszącą tylko 6,7°C, niższą od średniej aż o -2,5°C, można zaklasyfikować jako bardzo chłodny (tab. 6).

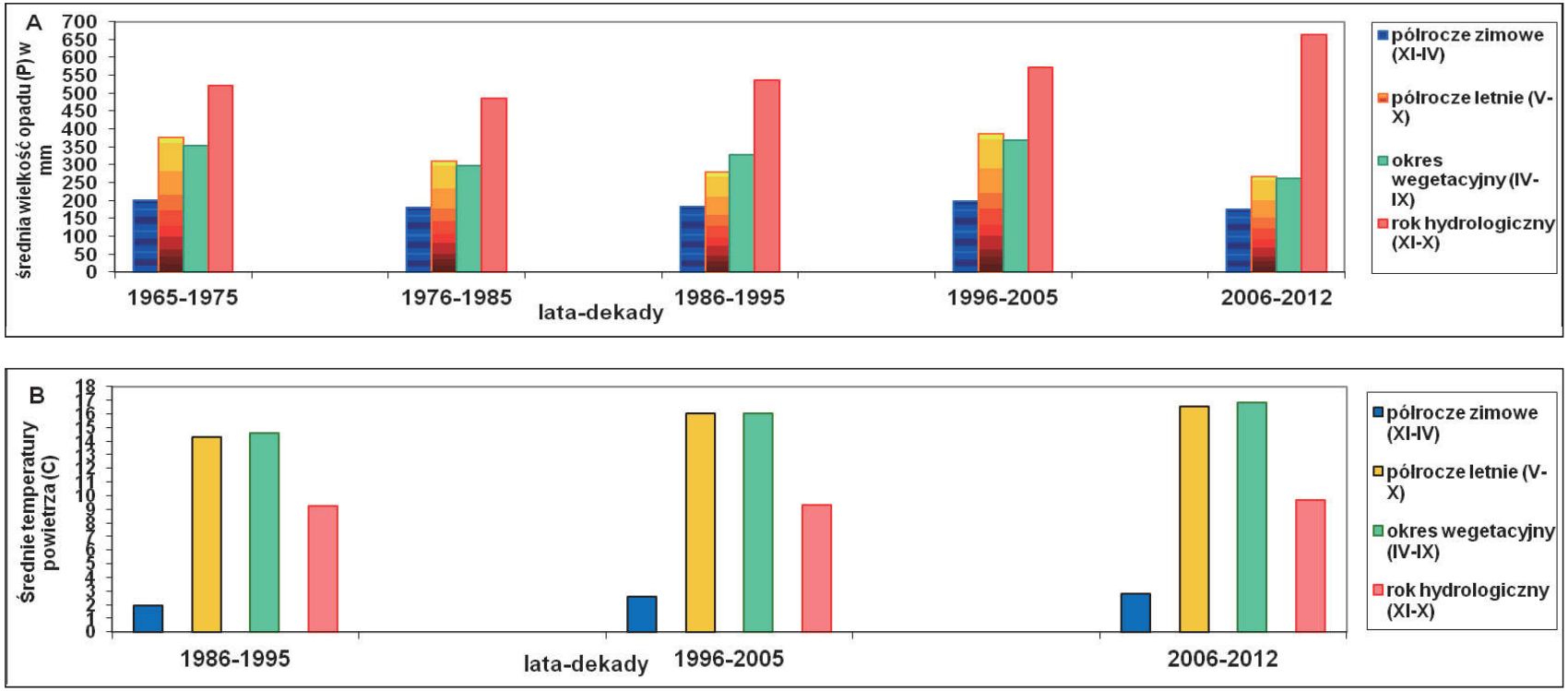
Tabela 6. Klasyfikacja wszystkich analizowanych lat hydrologicznych w wieloleciu od 1990/91 do 2011/12
Table 6. Classification of all hydrological years from 1990/91 to 2011/12

rok hydrologiczny	*odchylenie średnich rocznych temperatur powietrza (°C) od średniej*	*okres według kryterium termicznego podziału lat i półroczy hydrologicznych*
1990/91	**-0,6**	chłodny
1991/92	**-0,4**	normalny
1992/93	**-1,0**	chłodny
1993/94	**-0,4**	normalny
1994/95	**0,9**	ciepły
1995/96	**-2,5**	bardzo chłodny
1996/97	**-1,3**	chłodny
1997/98	**0,2**	normalny
1998/99	**0,7**	ciepły
1999/00	**0,5**	ciepły
2000/01	**-0,3**	normalny
2001/02	**0,5**	ciepły
2002/03	**-0,3**	normalny
2003/04	**0,5**	normalny
2004/05	**0,6**	ciepły
2005/06	**0,2**	normalny
2006/07	**1,9**	ciepły
2007/08	**1,1**	ciepły
2008/09	**0,7**	ciepły
2009/10	**-0,2**	normalny
2010/11	**-0,7**	chłodny
2011/12	**0,2**	normalny



Rys. 3. Przebieg średnich rocznych temperatur powietrza (A) i rocznych sum opadów atmosferycznych (B), ze stacji meteorologicznej KWB "Konin" w Kleczewie

Fig. 3. Course of mean annual air temperature (A) and of the yearly sums of precipitation (B) the meteorological stations KWB "Konin" in Kleczew.



Rys. 4. Zmiany średnich rocznych sum opadów atmosferycznych (mm) (A) oraz średnich temperatur powietrza (B) w dekadach, na stacjach meteorologicznych KWB "Konin" (w latach 1965–1979 ze stacji Jabłonka, 1980–1985 ze stacji Gosławice i Marantów, 1986–1992 ze stacji Koło, 1993–2000 z własnego posterunku opadowego w Pątnowie, od 2001 roku ze stacji meteorologicznej KWB "Konin" w Kleczewie.

Fig. 4. Changes in totals mean annual precipitation (mm) (A) and mean air temperatures (B) in decades meteorological stations KWB „Konin" (in the years 1965–1979 from the station Jabłonka, in the period 1980–1985 from the stations Gosławice and Murantów, in the years1986–1992 from the station Koło, in the period 1993–2000 from your station precipitation in Jabłonka, since 2001 the meteorological stations KWB "Konin" in Kleczew

Do lat ciepłych możemy zaliczyć rok hydrologiczny 2006/07 z średnią roczną temperaturą powietrza wynoszącą 11,3°C, wyższą o 1,9°C od średniej z wielolecia oraz lata hydrologiczne 1994/95 i 2007/2008 oraz 2008/2009, w których to średnia roczna temperatura była wyższa od średniej odpowiednio o 0,9°C i 1,1°C oraz 0,7°C (rys. 2A, tab. 6).W analizowanym wieloleciu, półrocze zimowe roku hydrologicznego 1995/96 należało do bardzo chłodnego, ze średnią temperaturą powietrza wynoszącą -1,3°C, niższą od średniej z wielolecia aż o -3,8°C. Do okresów chłodnych zaliczyć można półrocza zimowe lat hydrologicznych 1996/97 i 2002/2003, ze średnią temperaturą niższą o -1,4°C od średniej z wielolecia oraz półrocze zimowe 2005/2006, w którym średnia temperatura była niższa o -1,8°C dla analizowanego okresu. Natomiast do bardzo ciepłych zaliczyć można półrocze zimowe roku hydrologicznego 2006/2007, ze średnią temperaturą osiągającą wartość 5,4°C, wyższą od średniej o 3°C. Do ciepłych zaliczyć można półrocze zimowe 1994/95, z temperaturą wyższą od średniej o 1,4°C oraz półrocza zimowe lat hydrologicznych: 1997/98 i 1999/2000 (z temperaturą wyższą od średniej o 1,5°C) oraz jak również półrocza zimowe lat hydrologicznych: 2001/2002 i 2008/2009 z temperaturą wyższą od średniej od 1,0°C do 1,2°C (rys. 2B).

Oznacza to wzrost o 0,02°C w okresie 10 lat, co jest zgodne jak podkreśla Kędziora [10] z prognozami prezentowanymi w IV raporcie Międzynarodowego Zespołu ds. Zmian Klimatu (IPCC-2007), przewidującego wzrost temperatury w ostatnich latach o blisko 0,8°C, w porównaniu z latami 1850–1900 [14].

Szczególnie istotny jest fakt bardzo szybkiego wzrostu temperatury począwszy od 1985 roku. Porównując te dwa wyżej wymienione okresy w półroczu zimowym, również wystąpił istotny statystycznie (α = 0,05) trend dodatni, w których temperatura powietrza wzrosła o 0,9°C, co oznacza wzrost o 0,3°C na 10 lat. Porównanie średnich temperatur powietrza w latach 1981–2012, ze średnimi z 160 lat, wykazało iż największe ocieplenie wystąpiło od stycznia do kwietnia (+0,7°C do 1,0°C). Skutkowało to, jak zauważają Ilinicki i inni [7], w półroczu zimowym, częstszymi opadami deszczu zamiast śniegu i płytkim przemarzaniem gleby, co ułatwiało wsiąkanie wody z opadów atmosferycznych.

Największy wzrost średniej temperatury powietrza, stwierdzono w okresach letnich analizowanych lat. W półroczach letnich, podobnie

jak i w okresach wegetacji, pomiędzy jednym a drugim wyżej wymienionymi okresami, nastąpił wzrost średniej temperatury aż o 2,2°C (rys. 4B).

3.3. Opady atmosferyczne na terenach pogórniczych w latach od 1965 do 2012

Najbardziej zmiennym elementem meteorologicznym, w regionie konińskich kopalni odkrywkowych są opady. Zarówno ich sumy miesięczne jak i roczne, zmieniają się w zależności od okresu, dla którego się je wylicza. Według *Atlasu Klimatu Województwa Wielkopolskiego* [1], w Wielkopolsce roczna suma opadów nie przekracza 550 mm, a lokalnie nawet 500 mm. Tak niskie sumy opadów stały się przesłanką do wyrażenia poglądów o stepowieniu Niziny Wielkopolskiej. Średnie roczne sumy opadów kształtują się w tym regionie od poniżej 500 mm w rejonie Słupcy do 600 mm na Pojezierzu Wałeckim, Wzgórzu Tureckim, a lokalnie nawet 650 mm w rejonie Wzgórz Ostrzeszowskich. Najwyższe miesięczne opady najczęściej występują w lipcu i kształtują się od 150 mm do około 250 mm, natomiast najmniejsze w okresie zimowym. Jak podaje Ilnicki i inni [7], w wieloleciu 1851–2010 w Wielkopolsce średnia suma roczna opadów atmosferycznych wynosiła 532 mm. W poszczególnych dziesięcioleciach najczęściej wahały się one w przedziale od 521 mm do 540 mm.

Wyniki pomiarów z 10 posterunków opadowych w rejonie eksploatacji górniczej KWB ,,Konin" wykazały, że średni opad z wielolecia 1995–2004 wynosił 518 mm. Najwyższą średnią sumę opadów zanotowano na stacji Osówiec i wynosiła ona 585 mm, a najniższą w Wandowie – 470 mm (tab. 7). Najniższą roczną sumę opadów za okres 1995–2004 odnotowano w Naprusewie – 290 mm, a najwyższą na posterunku Osówiec i wynosiła ona 690 mm. Dla stacji Kleczew najniższa suma opadów kształtowała się na poziomie 344 mm, z kolei najwyższa roczna suma opadów wyniosła 646 mm (tab. 7).

W przebiegu rocznych sum opadów można stwierdzić, że w latach od 2001 do 2002 opady były najwyższe. Natomiast następne dwa lata od 2003 do 2004 należały do lat o najniższej sumie opadów wynoszącą od 320 do 420 mm (rys. 5). Średnia roczna suma opadów z wielolecia 1965–2012, na terenie Kopalni Węgla Brunatnego ,,Konin" wynosi 517 mm i jest niższa od przeciętnych dla Wielkopolski jak i całego kraju.

W ostatnich dwóch dekadach najniższą sumę opadów zanotowano w roku hydrologicznym 2002/2003 (355 mm), niższą aż o 162 mm od średniej z wielolecia. Również w latach 1991/92, 2003/04 i 2004/05 oraz w roku 2007/2008 sumy opadów były niższe od średniej z wielolecia od -55 mm do -68 mm (rys. 6A). Szczegółową ocenę okresów suszy meteorologicznej, stwierdzonych w tych okresach przedstawiono w pracy Stachowskiego [16].

Największą roczną sumą opadów charakteryzował się rok hydrologiczny 1995/96, w którym suma opadów wyniosła 727 mm i była aż o 210 mm większa od średniej z wielolecia. Prawdopodobieństwo wystąpienia takiej sumy opadów wraz z wyższymi wynosi raz na około 40 lat. W latach 2001/02 oraz 2009/10 sumy opadów (odpowiednio 676 mm i 692 mm), były również wyższe od średniej z wielolecia odpowiednio o 159 mm i 175 mm (prawdopodobieństwo wystąpienia raz na 20 i 25 lat) (tab. 8, 9).

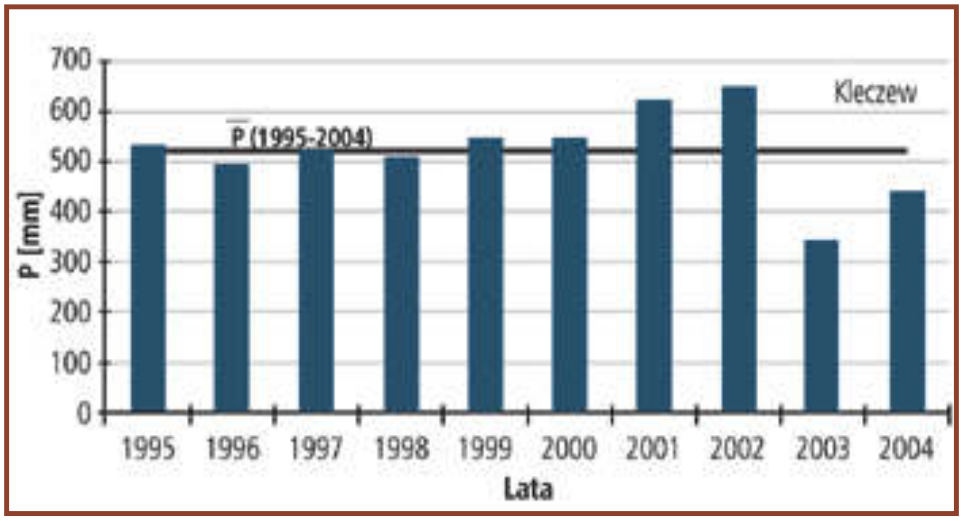
Obliczenia półrocznych sum opadów w analizowanym wieloleciu wykazały, iż średni opad dla półrocza zimowego (XI–IV) wyniósł 190 mm, natomiast dla półrocza letniego (V–X) osiągnął wartość 327 mm. Najbardziej mokrym półroczem letnim w analizowanym wieloleciu było lato roku hydrologicznego 1995/96, w którym suma opadów wyniosła 622 mm i była aż o 295 mm większa od średniej z wielolecia dla tego półrocza.

Również w półroczach letnich lat 2001/02 i 2009/10 wystąpiły sumy opadów wyższe od średniej w analizowanym wieloleciu odpowiednio o 165 mm i 170 mm. Najniższą sumą opadów charakteryzowały się półrocza letnie lat hydrologicznych 2007/08 (z sumą opadów 205 mm) oraz 1991/92 (214 mm), niższymi od średniej o 122 mm oraz 113 mm (rys. 6B).

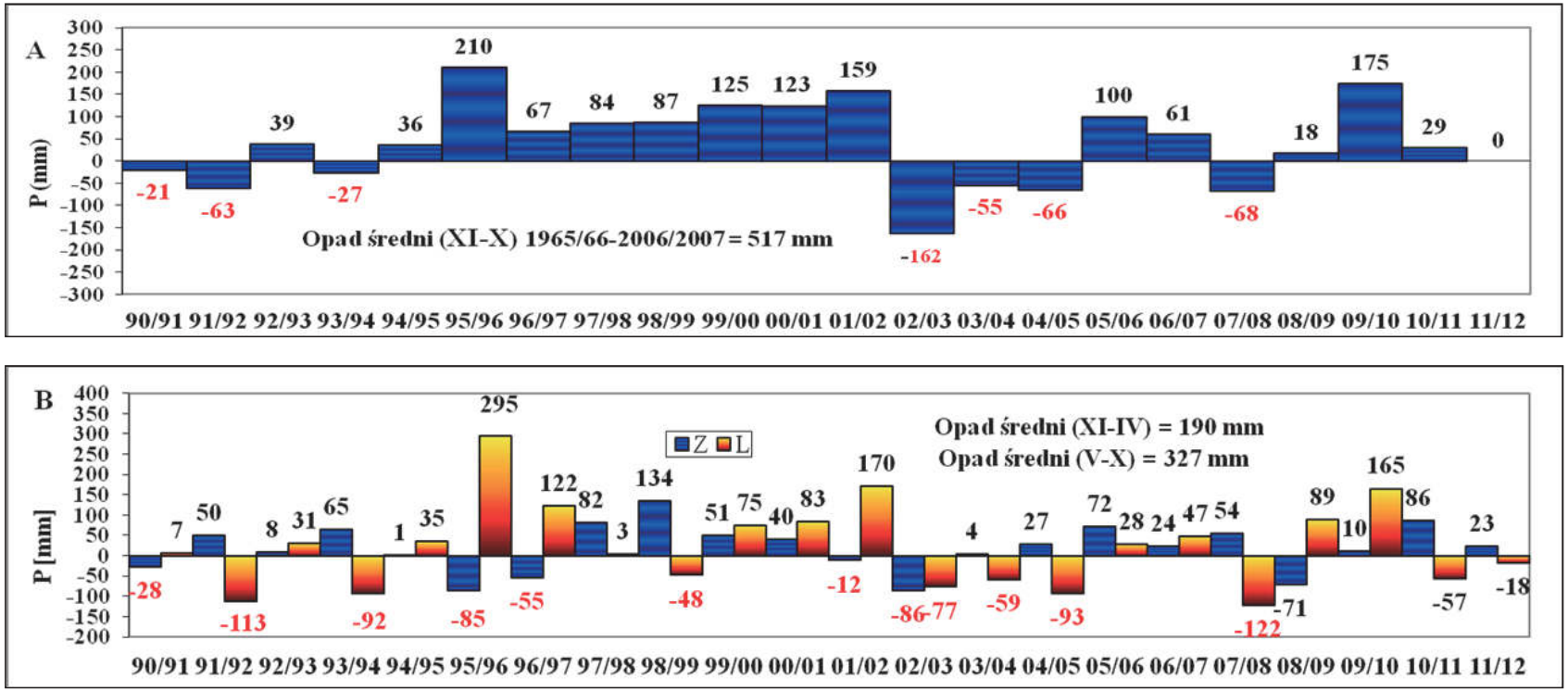
W półroczu zimowym najwięcej opadów spadło w roku hydrologicznym 1998/99, w który suma opadów (324 mm) była o 134 mm wyższa od średniej z wielolecia dla tego okresu. Z kolei półrocza zimowe lat: 1995/96, 2002/03, 2008/09, miały sumy opadu niższe od średnich od 71 mm do 86 mm.

Tabela 7 .Wysokość rocznych sum opadów atmosferycznych w posterunkach opadowych w rejonie działalności wydobywczej KWB „Konin" za okres 1995–2004
Table 7. Values of annual sums of precipitation In the mining areas of Konin from 1995–2004

Lp.	*Posterunek opadowy*	*najniższa suma opadów (mm)*	*średnia suma opadów (mm)*	*najwyższa suma opadów (mm)*
1	*Naprusewo*	290	**475**	572
2	*Osówiec*	413	**585**	690
3	*Głodowo-Brzeźniak*	323	**538**	632
4	*Kleczew*	344	**519**	646
5	*Maślaki*	317	**492**	618
6	*Gosławice*	348	**545**	687
7	*Jabłonka*	339	**500**	648
8	*Wandowo*	344	**470**	605
9	*Powidz*	325	**514**	586
10	*Dęby Szlacheckie*	384	**537**	621



Rys. 5. Roczne sumy opadów atmosferycznych (mm) dla stacji meteorologicznej KWB „Konin" w Kleczewie w latach od 1995 do 2004
Fig. 5. Value of annual precipitation (mm) for the Konin meteorological station



Rys. 6. Odchylenia sum opadów atmosferycznych (P) rocznych (A) i półrocznych (B) od średnich z wielolecia 1965/66–2006/2007 w analizowanych latach hydrologicznych, mierzone w posterunku opadowym KWB "Konin" w Kleczewie

Fig. 6. Deviation of the yearly (A) and the half-yearly (B) sums of precipitation(P) from mean for years 1965/66–2006/07, in the analised the hydrological years, measured at the KWB "Konin" in Kleczew.

W wieloleciu od 1990/91 do 2011/12, wystąpiło aż 14 lat mokrych (średnio-mokrych), według kryterium Dębskiego oraz 12 lat wilgotnych według Kaczorowskiej, co stanowi 50% wszystkich analizowanych lat (tab. 9). W badanym wieloleciu odnotowano tylko od 5 do 7 lat zaliczonych do suchych (bardzo-suchych, średnio-suchych) i trzy okresy normalne (średnie).

Tabela 8. Prawdopodobieństwo wystąpienia opadów w wieloleciu 1990/91– 2011/12
Table 8. Probability of water precipitation from 1990/91 to 2011/12

rok hydrologiczny	*suma opadu P (mm)*	*prawdopodobieństwo (%) wystąpienia opadów według Dębskiego*
1990/91	496	42
1991/92	454	62
1992/93	556	22
1993/94	494	44
1994/95	553	24
1995/96	727	2,5
1996/97	584	15
1997/98	602	12
1998/99	603	12
1999/00	643	7
2000/01	640	8
2001/02	675	5
2002/03	354	100
2003/04	462	57
2004/05	451	65
2005/06	617	11
2006/07	588	13
2007/08	449	67
2008/09	535	28
2009/10	692	4
2010/11	582	15
2011/12	509	35
średni opad za okres 1990–2012	**558**	

Tabela 9. Podział lat hydrologicznych w wieloleciu 1990/91–2011/12
Table 9. Classification of hydrological years from 1990/91 to 2011/12

Rok hydrologiczny	*suma opadu P (mm)*	*kryterium podziału lat hydrologicznych według Kaczorowskiej (1962)*	*prawdopodobieństwo wystąpienia opadu (%)*	*kryterium podziału lat hydrologicznych według Dębskiego (1967)*
1990/91	496	suchy	40	normalny (średni)
1991/92	455	suchy	65	średnio-suchy
1992/93	556	wilgotny	22	średnio-mokry
1993/94	490	suchy	44	normalny (średni)
1994/95	553	wilgotny	24	średnio-mokry
1995/96	727	bardzo wilgotny	3	mokry
1996/97	584	wilgotny	15	mokry
1997/98	602	wilgotny	12	mokry
1998/99	603	wilgotny	12	mokry
1999/00	643	bardzo wilgotny	7	mokry
2000/01	640	bardzo wilgotny	8	mokry
2001/02	676	bardzo wilgotny	5	mokry
2002/03	355	bardzo suchy	95	suchy
2003/04	462	suchy	57	średnio suchy
2004/05	452	suchy	65	średnio suchy
2005/06	617	wilgotny	11	mokry
2006/07	578	wilgotny	13	mokry
2007/08	449	suchy	67	średnio-suchy
2008/09	535	przeciętny	28	średnio-mokry
2009/10	692	bardzo wilgotny	4	mokry
2010/11	546	przeciętny	15	średnio-mokry
2011/12	522	przeciętny	35	normalny (średni)

Na podstawie zestawionych na rys. 3A i rys. 4A przebiegu średnich rocznych sum opadów atmosferycznych w ostatnim półwieczu, z obszaru pogórniczego w rejonie Konina, nie stwierdzono istotnych statystycznie tendencji zmian w tym okresie. Nie potwierdza to tezy, głoszonej przez między innymi użytkowników terenów pogórniczych, o zmniejszaniu się sum rocznych opadów atmosferycznych, co powodowałoby spadki w plonowaniu roślin, uprawianych w procesie rekultywacji i zagospodarowania rolniczego. Wyniki badań potwierdzają również wieloletnie obserwacje

Kędziory [9,10], który stwierdził brak wyraźnej tendencji zmian opadów w ostatnim półwieczu XX wieku w omawianym rejonie Wielkopolski. Badania wykazały, że jedynie w latach od 1965 do 1985 wystąpiły niższe średnie sumy opadów rocznych (od 520 mm w okresie 1965–1975 do 486 mm (w latach 1976–1985), w porównaniu do trzech pozostałych analizowanych okresów od 1986 do 2012 roku (rys. 4A).

Przy równoczesnym wzroście średniej temperatury powietrza powoduje to płytsze przemarzanie gleby, co ułatwia wsiąkanie zwiększonej w półroczu zimowym ilości wody, pochodzącej na terenach pogórniczych tylko i wyłącznie z opadów atmosferycznych.

Wpływa to dodatnio, w przypadku występujących często w ostatnich latach ciepłych, bezśnieżnych zim, na warunki odbudowy retencji pozimowej i zmniejsza tym samym deficyty wody w początkach okresów wegetacji.

4. Podsumowanie

W pracy poddano szczegółowej analizie podstawowe elementy klimatu w ostatnim półwieczu od 1965 do 2012 roku, na antropogenicznie przekształconych terenach w rejonie Konina. Szczegółowej ocenie zostały poddane dwa elementy klimatu tj. opad atmosferyczny i temperatura powietrza. Długoletnie serie pomiarów temperatury powietrza wykazały, że średnia roczna temperatura powietrza w wieloleciu 1980–2012 wynosi 9,2°C. Dla półrocza zimowego wynosi ona 2,5°C, z kolei dla letniego 15,8°C. Lata hydrologiczne, w których średnia roczna temperatura powietrza była niższa od -0,7°C do -1,3°C, od średniej temperatury z wielolecia, zakwalifikowano do chłodnych. Natomiast rok hydrologiczny 1995/96 ze średnią roczną temperaturą wynoszącą tylko 6,7°C, niższą od średniej aż o -2,5°C, sklasyfikowano jako bardzo chłodny. Do lat ciepłych zaliczono lata, w których średnia roczna temperatura powietrza była wyższa od 0,7°C (2008/2009) do 1,9°C (2006/2007) od średniej z wielolecia. W analizie termicznej półroczy, do bardzo chłodnego, z temperaturą niższą od średniej aż o -3,8°C, zaliczone zostało półrocze zimowe roku hydrologicznego 1995/96. Natomiast do bardzo ciepłych półrocze zimowe roku hydrologicznego 2006/2007, ze średnią temperaturą osiągającą wartość 5,4°C i wyższą od średniej o 3°C. Dla półroczy letnich analizowanego wielolecia, do bardzo ciepłego należy półrocze

letnie 2003/2004, w którym temperatura była wynosiła 18,1°C i była wyższa od średniej aż o 2,2°C. Do chłodnych, w których średnia temperatura była niższa od średniej dla tego okresu o -1,5°C, zaliczono okresy wegetacyjne (IV–IX) ostatniej dekady XX wieku.

Na podstawie przeprowadzonej analizy wyników pomiarów temperatury powietrza, stwierdzono wyraźną tendencję wzrostową temperatury powietrza w analizowanym trzydziestoleciu (1980–2012). Wzrost średniej rocznej temperatury powietrza w okresach pomiędzy latami od 1986 do 1995, a latami od 2005 do 2012, wyniósł 0,5°C, oznacza to wzrost o 0,02°C na 10 lat. Szczególnie istotny jest fakt bardzo szybkiego wzrostu temperatury począwszy od 1985 roku, w porównaniu z okresem poprzednim. Porównując półrocza zimowe tych dwóch wyżej wymienionych okresów można również zauważyć istotny statystycznie ($\alpha = 0,05$) trend dodatni temperatury powietrza (wzrost o 0,9°C), co oznacza wzrost o 0,3°C na 10 lat. Największy wzrost średniej temperatury powietrza, stwierdzono w okresach letnich analizowanych lat. W półroczu letnim, jak również w okresie wegetacji, pomiędzy latami 1986–95, a 2005–2012, wzrost średniej temperatury był jeszcze większy i wyniósł aż o 2,2°C, co daje wzrost 0,7°C na 10 lat.

Na obszarze działalności wydobywczej Kopalni Węgla Brunatnego „Konin", średnia roczna suma opadów w wieloleciu 1965–2012, wyniosła 517 mm i jest niższa od przeciętnych w Wielkopolsce jak i dla całego kraju. W ostatnich dwóch dekadach najniższą sumę opadów zanotowano w roku hydrologicznym 2002/2003 (355 mm), niższą aż o 162 mm od średniej z wielolecia. Największą roczną sumą opadów charakteryzował się rok hydrologiczny 1995/96, w którym roczna suma opadów wyniosła 727 mm i była aż o 210 mm większa od średniej wieloletniej Prawdopodobieństwo wystąpienia takiej sumy opadu wraz z wyższymi wyniosło raz na około 40 lat. Obliczenia półrocznych sum opadów w analizowanym wieloleciu wykazały, iż średni opad dla półrocza zimowego wyniósł 190 mm, natomiast dla półrocza letniego osiągnął wartość 327 mm. Najbardziej mokrym półroczem letnim w analizowanym wieloleciu było półrocze roku hydrologicznego 1995/1996, w którym suma opadów (622 mm) była aż o 295 mm większa od średniej z wielolecia dla tego półrocza. Najniższą sumą opadów charakteryzowały się półrocza letnie, w których suma opadów była niższa od średniej wieloletniej od 113 mm do 214 mm. W półroczu zimowym najwięcej opadu spadło w roku hydrolo-

gicznym 1998/1999, w którym suma opadu (324 mm) była o 134mm wyższa od średniej z wielolecia dla tego okresu. W analizowanym wieloleciu od 1990/1991 do 2011/2012, wystąpiło aż 12–14 lat zaliczonych do mokrych. W badanym wieloleciu odnotowano tylko od 5 do 7 lat zaliczonych do suchych i trzy okresy normalne (średnie).

Analiza zmian średnich rocznych sum opadów atmosferycznych w ostatnim półwieczu, z obszaru pogórniczego w rejonie Konina, nie potwierdziła tezy, głoszonej przez między innymi użytkowników terenów pogórniczych, o zmniejszaniu się sum rocznych opadów atmosferycznych, w ostatnim półwieczu XX wieku w omawianym rejonie Wielkopolski.

W analizowanym wieloleciu zauważono wzrost sumy opadów w półroczach zimowych przy równoczesnym wzroście temperatury powietrza w tym okresie. Spowodowało to zamianę opadów śniegu na opady deszczu, który przy niezamarzniętej lub krótko zamarzniętej glebie i niskiej ewapotranspiracji wsiąka, tym samym zwiększając retencję pozimową.

Przeprowadzona w pracy szczegółowa analiza podstawowych elementów klimatu w wieloleciu w rejonie odkrywkowej działalności KWB „Konin", potwierdziła wzrost temperatury powietrza, usłonecznienia oraz wzrost sum opadów w okresie zimowym, kosztem opadów letnich. Wszystko to, w powiązaniu z antropogenicznym oddziaływaniem na teren, może doprowadzić do zwiększenia ewapotranspiracji, co przy braku lub nawet niewielkim wzroście opadów doprowadzi do pogorszenia i tak ubogich zasobów wodnych. Istnieje zatem duże prawdopodobieństwo, że zaobserwowane zmiany w istotnych elementach klimatu regionu Pojezierza Gnieźnieńskiego i górnej część zlewni Noteci, będą powodować jeszcze większe zmiany w strukturze bilansu wodnego niż obecnie. Wymaga to opracowania kompleksowej strategii gospodarowania wodą w tym regionie, skoncentrowanej na retencjonowaniu wody w okresach jej obfitości oraz wykorzystaniu innych źródeł, takich chociażby jak wody odprowadzane w wyniku odwodnienia przez kopalnie odkrywkowe węgla brunatnego. Wydaje się jednak, że tak przyjęta strategia monitorowania zmian w środowisku pogórniczym, pozwoliłaby KWB Konin na kontrolę przebiegu procesu odbudowy środowiska naturalnego i określenie odpowiedzialności kopalni za szkody w nim wywołane. Umożliwiłaby również kopalni obronę przed ewentualnymi próbami zrzucania odpowiedzialności za zmiany w środowisku, za które kopalnia nie może odpowiadać.

Literatura

1. *Atlas Klimatu Województwa Wielkopolskiego*. Poznań 2004
2. **Bac S., Koźmiński C., Rojek M.:** *Agrometeorologia.* PWN, Warszawa, ss 252 (1993).
3. **Blyth E.M., Dolman A., Noilhan J.:** *The effect of forest on mesoscale rainfall: an example from Hapex -Mobilhy*. Journal of Applied Meteorology 33,: 445–454 (1994).
4. **Chandler T.J.:** *The climate of London*. Hutchison, London, 1965.
5. **Choiński A.:** *Analiza zmian układu sieci wód powierzchniowych i wód podziemnych w południowej części Konińskiego Zagłębia Węglowego.* Badania Fizjograficzne nad Polską Zachodnią, Seria A. Geografia Fizyczna 31, Poznań, 35–55 (1978).
6. **Dębski K.:** *Hydrologia*. Wyd. SGGW Warszawa, ss 322 (1967).
7. **Ilnicki P., Farat R., Górecki K., Lewandowski P.:** *Mit stepowienia Wielkopolski w świetle wieloletnich badań obiegu wody.* Wyd. Uniwersytet Przyrodniczy Poznań (w druku), 2012.
8. **Kaczorowska Z.:** *Opady w Polsce w przekroju wieloletnim*. *Sum: Precipitation in Poland in long-period averages.* Prace Geograficzne, Instytut Geografii PAN, „Prace Geograficzne" nr 33, Warszawa, ss 112 (1962).
9. **Kędziora A.:** *Bilans wodny krajobrazu konińskich kopalni odkrywkowych w zmieniających się warunkach klimatycznych.* Rocz. Gleboznawcze 59, nr 2, 104–118 (2008).
10. **Kędziora A.:** *Warunki klimatyczne i bilans wodny Pojezierza Kujawskiego.* Rocz. Gleb. Tom LXII, nr 2, 189–203 (2011).
11. **Lekan Sz., Terelak H.:** *Wpływ leja depresji hydrologicznej na gleby orne rejonu Bełchatowskiego Okręgu Przemysłowego*, Rocz. AR Poznań, CCCXVII, seria Rol. 56, 285–293 (2000).
12. **Łyczko W., Pływaczyk L., Klaus R.:** *Oddziaływanie budowli piętrzącej na wody gruntowe w terenie przyległym*. Rocz. AR. Poznań CCCXLII, Melior. Inż. Środ. 23, 267–278 (2000).
13. **Miara K., Paszyński J., Grzybowski J.:** *Zróżnicowanie przestrzenne bilansu promieniowania na obszarze Polski.* Przegląd Geograficzny. 59, 4, 487–509 (1987).
14. **Pachauri E.R.A., Reosinger A.J.:** *IPPC Fourth qssessment Report. Sumary for policymakers: Synthesis Report.* WMO, UNER, Genewa, 1997.
15. **Owczarzak W., Mocek A.:** *Wpływ opadów atmosferycznych na gospodarkę wodną gleb antropogenicznych przyległych do odkrywek kopalni węgla brunatnego.* Zesz. Nauk. Uniwersytetu Zielonogórskiego nr 131, 276–286 (2004).

16. **Stachowski P.:** *Ocena suszy meteorologicznej na terenach pogórniczych w rejonie Konina.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 12, 587–606 (2010).
17. **Szafrański Cz**., **Stachowski P., Kozaczyk P.:** *Stan aktualny i prognozy poprawy gospodarki wodnej gruntów na terenach pogórniczych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 485–509 (2011).
18. **Woś A.:** *Klimat Niziny Wielkopolskiej.* Wyd. Nauk. UAM, Poznań, 1994.
19. **Woś A.:** *Stosunki makroklimatyczne w rejonie Konina w świetle częstości występowania różnych typów pogody.* Rocz. AR. Poznań CCCXVII, Roln. 56, 35–51 (2000).
20. **Woś A.:** *Klimat Polski w drugiej połowie XX wieku*. Wyd. Nauk. UAM – Poznań, 2010.

Estimation of Meteorological Conditions in the Area of Postmining Grounds of the Konin Region

Abstract

This work documents the detailed analysis of the basic elements of climate during last 50 years. from 1965 to 2012, in the areas of the Konin region artificially transformed by human interaction. Two meteorological elements were analyzed in detail: water precipitation and air temperature. The air temperature measurements during the last years shows that the year average air temperature between 1980 and 2012 was 9,2°C It was 2,5°C for the winter half year and was 15,8°C for the summer half year. The hydrological years, in which the year's average air temperature was below -0,7°C to -1,3°C from that of the previous years average, were qualified as "cold ones"**.** The years classified as "hot ones" have the year average air temperature higher by 0,7°C to 1,9°C from the previous years average.

Based on the analysis of the air temperature, there is an important tendency of the increase of the air temperature during last 30 years. The increase of the year average air temperature from 1986 to1995, in comparison with the years from 2005 to 2012, was 0,5°C, which means an increase of about 0,02°C during the 10 years. Most important is the fact, that from the beginning of 1985 the increase of the temperature is very rapid in comparison with the last period. The largest increase of the air temperature average appeared in the summer periods during which the increase of the average air temperature was 2,2°C, which means an increase of 0,7°C for 10 years.

In the area of post mining grounds in the Konin quarry, the average year precipitation between 1965 and 2012, was 517 mm and was below that of the average in the Wielkopolska region and the whole country. The average precipitation during the winter half year was 190 mm and during summer half year was 327 mm. In the years from 1990/1991 to 2011/2012, there were 12–14 years classified as wet, 5–7 years classified as dry and 3 normal periods.

The analysis of water precipitation during the last 50 years on the post mining grounds in the Konin area, did not confirm the thesis propagated by the users of the post mining grounds about the decrease of annual precipitation during last 50 years of the 20th. Century in this Wielkopolska region. During this period, it was noticed that there is an increase of the total of precipitation during the winter half years, and a decrease of the precipitation during the summer half years. At the same time, the increase of the air temperature during the winter caused a change of the snow precipitation to water precipitation. In addition to this, the ground was weakly frozen and the evaporation was low which caused precipitation to soak into the soil and an increase of the water retention after winter. All of this, in association with human activity in this area, can lead to the increase of evaporation. Additional to this, the lack or even small increase of precipitation leads to the deterioration of water reserves. These changes in the climate of post mining grounds will change the situation of water reserves for the worse. It is necessary to create an integrated strategy of water management in this area, to concentrate the water retention during high precipitation, and to utilize the water from drainage from the quarry mine.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1862–1880

Wpływ aktywności termicznej zwałowiska odpadów węgla kamiennego na rozwój roślinności

Ewelina Zając, Jan Zarzycki
Uniwersytet Rolniczy, Kraków

1. Wstęp

Składowiska odpadów górnictwa węgla kamiennego zajmują duże powierzchnie, przekształcają krajobraz i wywierają negatywny wpływ na podstawowe komponenty środowiska przyrodniczego – glebę, wody i powietrze. W przeszłości odpady pogórnicze usypywane były głównie w formie wysokich zwałowisk nadpoziomowych, o kształcie stożkowym. Są one szczególnie uciążliwe ze względu na dużą ekspozycję na działanie słońca, wiatru oraz powietrza. Pomimo ich dużej podatności na samozapłon, nie stosowano wówczas żadnej profilaktyki przeciwpożarowej [16].

Zjawiska termiczne prowadzące do samozapalenia odpadów powęglowych są wypadkową wielu czynników, między innymi składu petrograficznego (domieszka składników palnych, głównie węgla i pirytu), uziarnienia, swobody wnikania powietrza do wnętrza obiektu i możliwość akumulacji w nim ciepła [4, 23]. Według szacunków Dulewskiego i innych [4] na terenie naszego kraju problem zagrożenia zjawiskami termicznymi dotyczy około połowy ilości odpadów wydobywczych pochodzących z górnictwa węgla kamiennego (około 30 mln Mg), a w ostatnim dziesięcioleciu odnotowano co najmniej 21 przypadków pożarów, głównie endogenicznych. Dotyczy to także obiektów zrekultywowanych.

Podstawowym kierunkiem rekultywacji terenów pogórniczych w Polsce jest ich zalesienie lub zadrzewienie. W ocenie warunków wyjściowych do rekultywacji biologicznej ważnym wskaźnikiem jest roślinność samoistnie wkraczająca na dany obiekt. Roślinność ta pełni funkcję indykatora, dostarcza informacji o warunkach siedliskowych oraz pozwa-

la określić kierunki ich zmian [7, 15]. Obserwacja samorzutnej sukcesji, a także zmian zachodzących w składzie gatunkowym roślinności wprowadzonej w ramach rekultywacji daje możliwość doboru gatunków najlepiej przystosowanych do danego siedliska. Rekultywacja może być wówczas prowadzona z wykorzystaniem metod opartych na współpracy z przyrodą [7]. Rozwój roślinności jest nieodłącznie związany z warunkami siedliskowymi. na terenach poprzemysłowych Właściwości podłoża mogą jednak znacząco odbiegać od właściwości gleb na obszarach rolnych lub leśnych, co stwarza problemy w ich biologicznej rekultywacji i zagospodarowaniu. W swoich badaniach nad rozwojem procesów glebotwórczych na zwałowiskach odpadów pogórniczych, Skawina [24] jako jeden z czynników glebotwórczych uznaje czynność termiczną zwałów. Celem pracy było dokonanie oceny wpływu aktywności termicznej hałdy pogórniczej na zróżnicowanie składu gatunkowego roślinności w aspekcie jej przystosowania się do nowych warunków.

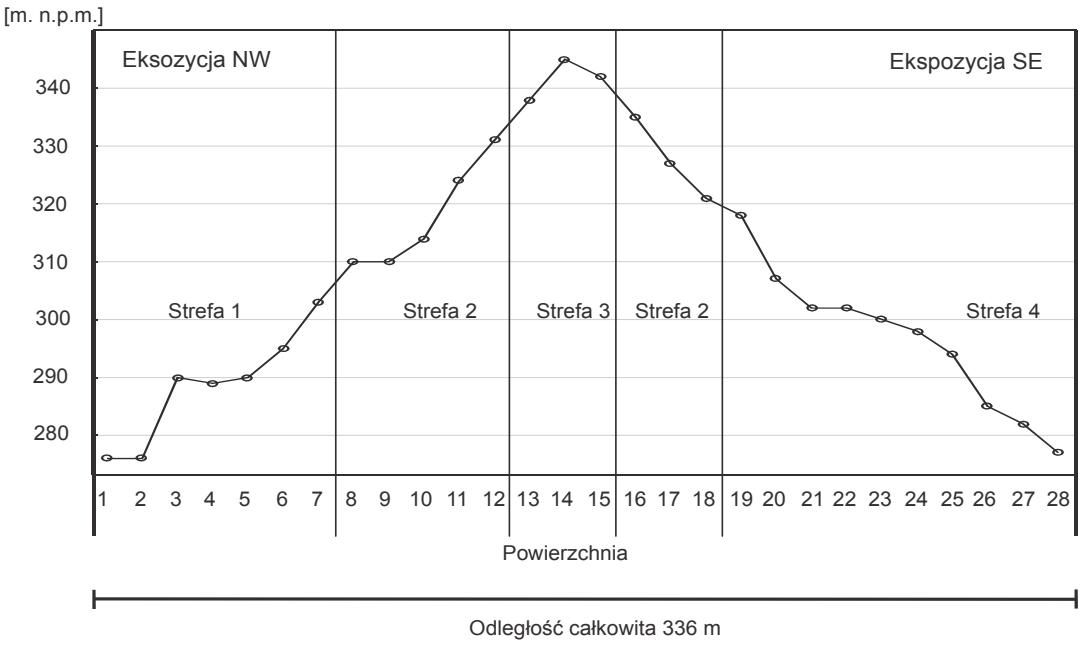
2. Materiały i metody

Składowisko odpadów pokopalnianych znajdujące się na terenie gminy i miasta Czerwionka – Leszczyny, powiat rybnicki, województwo śląskie jest pozostałością po działającej w latach 1898–2000 kopalni węgla kamiennego „KWK Dębieńsko". Składowisko tworzyło pięć hałd stożkowych, osadniki mułowe oraz zwał płaski. Hałdy stożkowe osiągnęły wysokość bezwzględną 351 m n.p.m., a wysokość względna najwyższej z nich to około 75 m. Składowano tu odpady powęglowe pochodzące z procesu wydobywczego (kamień z pomieszanymi drobnymi frakcjami węgla) oraz odpady przeróbcze (kamień popłuczkowy oraz muły zgromadzone w osadnikach). W strukturze odpadów przeważały odpady gruboziarniste, a drobnoziarniste stanowiły około 10% ogólnej ich ilości. Pod względem petrograficznym dominują skały ilaste zwięzłe, kaolinitowo-serycytowo-kwarcowe (średnio 72,2%) oraz kaolinitowe z pasemkami węgla (średnio 17,6%). W składzie mineralnym przeważają kaolinit, illit i mieszane warstwy illitowo-montmorillonitowe. Główną postacią występowania siarki w odpadach jest piryt, który w składzie chemicznym odpadów stanowi 0,9%. Domieszka węgla kamiennego w odpadach szacowna jest na 10–12% [3]. Obecnie dwa stożki są rozbierane w celu odzysku znajdującego się w odpadach węgla, a także materiału do budowy dróg i autostrad. Odpowiada to aktualnym tendencjom w zago-

spodarowaniu odpadów górnictwa węgla kamiennego zmierzającym do ich gospodarczego wykorzystania [1]. Pozostałe stożki zostały zrekultywowane. Według uzyskanych informacji wiadomo, że w latach 80. XX w. na hałdach wykonano nasadzenia drzew i krzewów, brak jednak dokładnych danych na ten temat.

Według podziału dokonanego przez Wosia [29] pod względem klimatycznym badany obszar znajduje się w regionie górnośląskim. Średnia roczna temperatura powietrza w wynosi tu 8,1°C, a roczna amplituda 19,9°C. Średnia roczna suma opadu to 675 mm. Okres wegetacyjny trwa około 194 dni.

Badania podłoża odpadowego oraz roślinności na terenie termicznie czynnej hałdy stożkowej (N 50°9′34,42″; E 18°40′45,33″) prowadzono w latach 2009–2011. W transekcie wysokościowym w kierunku NE-SW wyznaczono systematycznie co 12 m 28 powierzchni badawczych (rys. 1), każda o powierzchni 100 m^2 (10 x 10 m).



Rys. 1. Rozmieszczenie powierzchni badawczych w gradiencie wysokościowym i zasięg wyznaczonych stref
Fig. 1. Distribution of plots in altitude gradient and range of delimitated zones

W miesiącach styczeń, kwiecień i czerwiec w poziomie 0–10 cm mierzono temperaturę podłoża (3 powtórzenia). W celu określenia właściwości podłoża z każdej z wydzielonych powierzchni pobrano materiał do badań laboratoryjnych. Próby pobierano jako próby mieszane z trzech

powtórzeń z głębokości: 0–10 cm,10–30 cm i 30–50 cm. Analizy laboratoryjne obejmowały:

- skład granulometryczny – metoda areometryczna według Prószyńskiego (PN-R-04032),
- pH w H_2O i 1 M KCl – metoda potencjometryczna (stosunek gleba : roztwór 1:2,5),
- wskaźnik plastyczności (I_p) – jako różnicę pomiędzy granicą płynności i plastyczności [8],
- przewodność elektryczną właściwa (EC) – metoda konduktometryczna (stosunek gleba : roztwór 1:2,5),
- zawartość węglanu wapnia ($CaCO_3$) – metoda Scheiblera,
- całkowitą kationową pojemność sorpcyjną (CEC) – metoda sorpcji błękitu metylenowego [14].

Na podstawie wykonanych oznaczeń określono klasę przydatności gruntu do rekultywacji według oceny punktowej tzw. liczby bonitacyjnej (LB) [25]. Na liczbę bonitacyjną składają się cztery odpowiednio punktowane wskaźniki. Określana jest ona na podstawie: składu granulometrycznego (wskaźnik litologiczny W_L), zawartości węglanów (wskaźnik wapniowy W_{Ca}), pojemności sorpcyjnej (wskaźnik sorpcji W_{So}) i wskaźnika plastyczności (wskaźnik spoistości W_{Sp}). Zaletą metody jest względna stabilność oznaczanych wskaźników, a także potwierdzona w praktyce duża uniwersalność i przydatność w fazie rozpoznania warunków do rekultywacji biologicznej [15].

Na każdej powierzchni badawczej dokonano w okresie pełnego rozwoju roślinności (czerwiec 2010) inwentaryzacji roślinności. Oszacowano procent pokrycia powierzchni przez rośliny w poszczególnych warstwach: a – warstwa drzew (ponad 6 m), b – warstwa krzewów i podrostu (2–6 m), c – warstwa zielna (do 2 m) oraz warstwa d – warstwa mszaków. W warstwie c uwzględniono także siewki i formy młodociane drzew do 2 m wysokości. W warstwie tej spotyka się jedynie gatunki pojawiające się spontanicznie, a więc ich występowanie odzwierciedla występujące na danej powierzchni warunki siedliskowe. Dlatego wartości procentowego pokrycia powierzchni przez poszczególne gatunki w warstwie c zostały wykorzystane do przeprowadzenia numerycznej klasyfikacji powierzchni przy zastosowaniu programu TWINSPAN [6]. Na tej podstawie wydzielono trzy strefy o zróżnicowanej roślinności oraz czwartą, strefę ekshalacyj-

ną termicznie czynnej hałdy, na której roślinność nie występuje. Rozmieszczenie i zasięg wydzielonych stref przedstawiono na rysunku 1. Dla drzew określano wysokość oraz obwód pnia na wysokości 130 cm (pierśnica). Na tej podstawie przy użyciu wzorów empirycznych [27] obliczono ich miąższość. Dla każdego gatunku roślin w poszczególnych warstwach wyliczono stałość występowania, czyli procent powierzchni badawczych w każdej strefie, na których występował dany gatunek.

Analizę statystyczną wpływu czynników środowiskowych na zróżnicowanie powierzchni pod względem składu gatunkowego warstwy c dokonano metodami analizy wielocechowej. Zastosowano nietendencyjną analizę zgodności (DCA) przy użyciu programu CANOCO ver. 4.5 [28] porządkującą gatunki, powierzchnie i zmienne środowiskowe wzdłuż osi. Długość gradientu wyrażona w jednostkach odchylenia standardowego obliczana jest przez nieliniowe przeskalowanie każdej osi i wyraża wymianę gatunków względem osi. Spośród zmiennych środowiskowych analizowanych w badaniach (tab. 1) uwzględniono tylko te, co do których stwierdzono ich istotność statystyczną przy użyciu testu Monte Carlo.

3. Wyniki i dyskusja

Uziarnienie odpadów powęglowych wynika z zastosowanych metod udostępniania i eksploatacji złoża oraz technologii przeróbki surowca. W świeżych odpadach zazwyczaj przeważają części gruboziarniste, które z czasem w wyniku procesów mechanicznego rozdrabniania i wietrzenia ulegają rozpadowi na coraz mniejsze cząstki. Odpady powęglowe zalegające na zwałowiskach od 15 do 30 lat i dłużej, jak ma to miejsce w przypadku badanego obiektu, są bardzo zwietrzałe [23]. W składzie granulometrycznym badanego materiału we wszystkich z wydzielonych stref udział części szkieletowych (Ø > 2 mm) rośnie wraz z głębokością (tab. 1). W strefie korzeniowej tj. na głębokości 0–10 cm, zawartość części szkieletowych jest mniej więcej równa zawartość części ziemistych (Ø < 2 mm). Jedynie w strefie szczytowej (nr 4) stosunek ten jest inny, a średni udział części szkieletowych i ziemistych wynosi odpowiednio 67,2% i 32,8 %. Na głębokości 10–30 cm średnia zawartość szkieletu jest wyższa i waha się w granicach od 69,8% do 80,74%, a na głębokości 30–50 cm w zakresie od 71,2% do 82,75%. Najwyższe wartości odnotowano w strefie szczytowej. Wśród części ziemistych na wszystkich badanych głębokościach zdecydowanie przeważa frakcja piasku (65,5–71,5%). Frakcja pyłu stanowi od 22,1% do 24,7%, a iłu pomiędzy 6,3% a 11,3%.

Tabela 1. Wybrane właściwości badanego podłoża
Table 1. Selected properties of investigated substratum

Parametr	Głębokość [cm]	strefa 1 zakres (średnia)	strefa 2 zakres (średnia)	strefa 3 zakres (średnia)	strefa 4 zakres (średnia)
szkielet [%]	0–10	43–65 (51,25)	40–64 (55,32)	61–74 (67,19)	33–61 (49,53)
	10–30	67–74 (69,75)	69–82 (75,94)	79–82 (80,74)	65–75 (70,01)
	30–50	72–78(74,37)	73–82 (78,96)	82–83 (82,75)	66–76 (71,19)
części ziemiste [%]	0–10	35–57 (48,75)	35–60 (44,68)	25–38 (32,81)	38–67 (50,47)
	10–30	26–33(30,25)	17–30 (24,07)	18–21 (19,26)	24–35 (29,99)
	30–50	22–28 (25,63)	17–27 (21,04)	16–17 (17,25)	23–34 (28,81)
frakcje [%]					
2,00–0,05 mm	0–10	56–81 (70,43)	58–79 (69,75)	62–79 (67,67)	58–77 (68,50)
0,05–0,002 mm		17–30 (22,14)	16–31 (23,25)	18–29 (24,67)	17–29 (22,50)
<0,002 mm		2–14 (7,73)	4–11 (7,00)	3–11 (7,67)	6–13 (9,00)
2,00–0,05 mm	10–30	64–73 (69,43)	64–76 (71,50)	67–71 (69,33)	58–76 (65,60)
0,05–0,002 mm		19–24 (22,43)	18–25 (22,13)	23–25 (24,33)	22–25 (23,30)
<0,002 mm		6–13 (8,43)	4–11 (6,63)	6–8 (7,00)	2–19 (11,50)
2,00–0,05 mm	30–50	62–75 (70,43)	59–76 (70,00)	70–73 (71,67)	58–78 (67,90)
0,05–0,002 mm		20–24 (22,57)	20–25 (23,25)	21–24 (22,33)	20–24 (22,30)
<0,002 mm		4–14 (7,29)	2–16 (7,13)	5–8 (6,33)	0–19 (10,00)

Tabela 1. cd.
Table 1. cont.

Parametr	Głębokość [cm]	strefa 1 zakres (średnia)	strefa 2 zakres (średnia)	strefa 3 zakres (średnia)	strefa 4 zakres (średnia)
pH w H_2O	0–10	4,06–5,05 (4,61)	3,90–4,61 (4,37)	3,80–4,29 (4,06)	3,85–5,44 (4,83)
	10–30	4,10–4,61 (4,36)	4,00–4,51 (4,34)	3,70–3,99 (3,88)	4,25–5,03 (4,63)
	30–50	4,00–4,81 (4,54)	4,18–4,89 (4,51)	3,72–3,80 (3,77)	3,94–5,05 (4,60)
pH w KCl	0–10	3,33–4,35 (3,88)	3,30–3,72 (3,54)	3,30–3,94 (3,54)	2,96–4,60 (4,00)
	10–30	3,46–3,91 (3,70)	3,44–3,94 (3,63)	3,24–3,68 (3,63)	3,42–4,15 (3,79)
	30–50	3,32–4,04 (3,80)	3,30–4,19 (3,82)	3,20–3,61 (3,69)	3,12–4,12 (3,77)
EC [mS cm^{-1}]	0–10	0,08–0,15 (0,11)	0,06–0,23 (0,11)	0,15–7,00 (2,52)	0,11–0,15 (0,13)
	10–30	0,08–0,22 (0,13)	0,08–0,27 (0,14)	0,40–5,00 (2,00)	0,12–0,24 (0,15)
	30–50	0,09–0,26 (0,15)	0,09–0,31 (0,19)	0,40–4,98 (2,00)	0,13–0,90 (0,26)
T [˚C] styczeń	0–10	2,4–4,0 (3,1)	3,5–8,8 (5,3)	10,1–25,0 (15,9)	2,5–4,1 (3,1)
kwiecień		10,5–11,6 (10,9)	11,5–19,7 (5,2)	19,7–55,6 (34,1)	12,8–15,7 (13,8)
czerwiec		16,2–18,8 (17,5)	19,4–27,2 (22,1)	50,4–73,5 (61,5)	18,5–20,9 (19,6)
CEC [cmol(+) kg^{-1}]	0–10	5,00–5,48 (5,06)	3,99–5,48 (4,76)	3,96–4,37 (4,18)	4,68–5,72 (5,21)
	10–30	5,48–5,97 (5,73)	4,15–5,89 (5,07)	4,15–5,31 (4,67)	4,44–5,75 (5,36)
	30–50	3,96–5,67 (4,82)	4,65–5,72 (5,24)	4,72–5,21 (4,97)	4,78–5,67 (5,50)

Symbole: EC – electrical conductivity/przewodność elektryczna; T – temperature/temperatura; CEC – Cation Exchange Capacity/całkowita kationowa pojemność sorpcyjna

Odczyn badanych odpadów jest silnie kwaśny (tab. 1). Wartości pH mierzone w KCl mieszczą się w zakresie od 3,12 do 4,60, a w 3,70 do 5,44. W warstwie 0–10 cm wartości pH były nieznaczne wyższe niż głębiej. Najniższe pH stwierdzono na szczycie stożka, w strefie występowania najwyższych temperatur. Świeże odpady powęglowe wykazują odczyn obojętny do zasadowego. Może się on jednak znacząco obniżać w warunkach dostępu powietrza, w którego obecności dochodzi do utleniania zawartego w odpadach pirytu [23], co z kolei może być jedną z przyczyn wystąpienia reakcji termicznej.

Obecność węglanów oznaczanych metodą Scheiblera nie była wykrywalna, co wskazuje że ich zawartość była niższa niż 1%. Brak węglanów świadczy o słabej buforowości gruntu i stanowi problem w utrzymaniu optymalnego odczynu.

Kompleks sorpcyjny zwałowanych odpadów tworzy się w miarę procesu wietrzenia fizycznego i chemicznego [26]. Oznaczone wartości całkowitej kationowej pojemności sorpcyjnej (CEC) wahały się pomiędzy 3,96 a 5,89 cmol(+) kg^{-1} gleby (tab. 1). Według klasyfikacji Lityńskiego [8] zdolności sorpcyjne badanego gruntu należy określić jako małe do średnich.

Wartości średnie przewodnictwa elektrycznego w zakresie 0,11 do 0,18 mS cm^{-1}, wskazują na przemycie odpadów z nadmiaru soli przez infiltrujące wody opadowe do głębokości 50 cm (tab. 1). Odpady górnicze zdeponowane na składowisku charakteryzują się wysoką wodoprzepuszczalnością, co jest uwarunkowane dużą zawartością części gruboziarnistych. Umożliwia to swobodną infiltrację wód opadowych i wymywanie soli, takich jak chlorki i siarczany [3]. Toksyczne dla większości roślin wartości zasolenia, czyli ponad 2,0 mS cm^{-1} [11] stwierdzono jedynie na szczycie, gdzie wynosiło ono 7 mS cm^{-1} (strefa 4). Poziom zasolenia w tej strefie niewątpliwie związany jest z wytrącaniem się soli w warstwie powierzchniowej w wyniku zachodzącej w zgromadzonych odpadach powęglowych reakcji termicznej.

Pożary endogeniczne są efektem procesu samozagrzewania się obecnej w odpadach substancji węglowej lub np. pirytu, co prowadzi do samozpalania się materiału [23]. Proces ten powoduje wzrost temperatury zwałowiska. W tym przypadku zewnętrznym jej objawem jest wydobywanie się dymu. Temperatura zmierzona na szczycie badanego stożka w warstwie 0–10 cm w miesiącu czerwcu przekraczała 60°C. Najniższą temperaturę w tym miesiącu stwierdzono w strefie 1 – stok północny

(14,4°C), a wyższą w strefie 3 – stok południowy (19,6°C) oraz w strefie 2 (22,1°C) (tab. 1). Zaobserwowano również wzrost temperatury w warstwie powierzchniowej wraz z wysokością.

Na podstawie oznaczonych wskaźników, w oparciu o klasyfikację Skawiny i Trafas [25] badane grunty zaliczone zostały do klasy C. Oznacza to, że są to grunty wadliwe, nieprzydatne do rekultywacji rolnej, a do rekultywacji leśnej nadają się dopiero po częściowym ulepszeniu. Obliczona średnia wartość liczby bonitacyjnej (LB) dla badanych utworów wynosi 31 punktów i waha się pomiędzy 28 (strefa 3), a 33 punkty (strefa 4). Wartości poszczególnych wskaźników były słabo zróżnicowane i mieściły się w granicach: wskaźnik litologiczny (W_L) od 15 do 26, wskaźnik sorpcji (W_{So}) od 3 do 5, natomiast wartość wskaźnika wapniowy (W_{Ca}) wynosiła 0, a wskaźnika plastyczności (W_{Sp}) – 6.

Roślinność porastająca hałdę wykazuje znaczne zróżnicowanie fizjonomiczne i gatunkowe związane z temperaturą podłoża oraz ekspozycją stoku. Na powierzchniach badawczych stwierdzono występowanie 53 gatunków roślin naczyniowych: 15 gatunków leśnych i zaroślowych, 10 gatunków ruderalnych i 4 gatunków łąkowych. Pozostałe 24 gatunki nie miały jednoznacznej przynależności fitosocjologicznej. Takie zbiorowiska o niejednoznacznym charakterze fitosocjologicznym są typowe dla terenów poddanych silnym przekształceniom przez człowieka [15, 22]. Wśród gatunków porastających hałdę charakterystyczny jest duży udział gatunków drzewiastych i krzewiastych we wszystkich warstwach.

Gatunki wchodzące w skład drzewostanu są to gatunki zalecane do rekultywacji i biologicznego zagospodarowania odpadów górnictwa węgla kamiennego [26]. Obecność takich gatunków jak topola balsamiczna, czeremcha amerykańska, grab czy dąb czerwony wskazuje, że pochodzą one z nasadzeń celowych sprzed okresu aktywności termicznej. Pod względem miąższości w warstwie a zdecydowanie dominuje topola balsamiczna. Znacznie mniejszą miąższość osiągają kolejno brzoza brodawkowata, dąb szypułkowy i klon jawor (rys. 2). Warstwa b jest na większości powierzchni słabo wykształcona i składa się głównie z gatunków drzewiastych – osobników młodocianych lub form zdegenerowanych. Także w warstwie c stwierdzono bardzo obfite występowanie osobników młodocianych drzew. Gatunkami drzewiastymi pojawiającymi się najczęściej w warstwie c są: klon jawor, czeremcha amerykańska, jarząb pospolity, dąb czerwony (tab. 2). Spontaniczne rozprzestrzenianie się tych gatunków na zwałowiskach zaobserwował również Rostański

[22]. Z roślin zielnych najczęściej występuje trzcinnik piaskowy, gatunek który bardzo często opanowuje tereny silnie zdegradowane [22]. Na badanym obszarze pojawia się on z dużą stałością (tab. 2) lecz nie osiąga dużego pokrycia. Stosunkowo częste są także inne gatunki ruderalne: przytulia czepna i niecierpek drobnokwiatowy. Mszaki (warstwa d) osiągają duże pokrycie tylko na powierzchniach strefy drugiej od strony północnej (tab. 3).

Tabela 2. Częstotliwość występowania gatunków roślin w wydzielonych strefach
Table 2. Frequency of occurrence of plant species in delimitated zones

	Strefa 1			Strefa 2			Strefa 4		
	Warstwa roślinności			Warstwa roślinności			Warstwa roślinności		
Gatunek	c	b	a	c	b	a	c	b	a
Acer pseudoplatanus	57	29	14	13	13	8	100	90	
Quercus robur	14			25		13	80		50
Carpinus betulus	43		43				40	20	30
Ligustrum vulgare	29						40		
Sorbus aucuparia	86	14		38	25		30		
Poa nemoralis	57			13			20		
Geum urbanum	14						20		
Populus tremula			43		25		10	30	
Impatiens parviflora	100			13			40		
Sambucus nigra	100	71					10		
Galium aparine	100			38			50		
Humulus lupulus	86						50		
Galinsoga parviflora	86			13			10		
Stellaria media	71			13					
Eupatorium cannabinum	57			13			10		
Solidago gigantea	57			13			10		
Aposeris foetida	57			25			20		
Quercus rubra	57		14	25		13			10
Stellaria nemorum	43								
Dryopteris filix-mas	43								
Calamagrostis arundinacea	29								
Epilobium parviflorum	29								
Acer platanoides	29			13					
Symphoricarpos albus	29			13					
Larix europea			43						

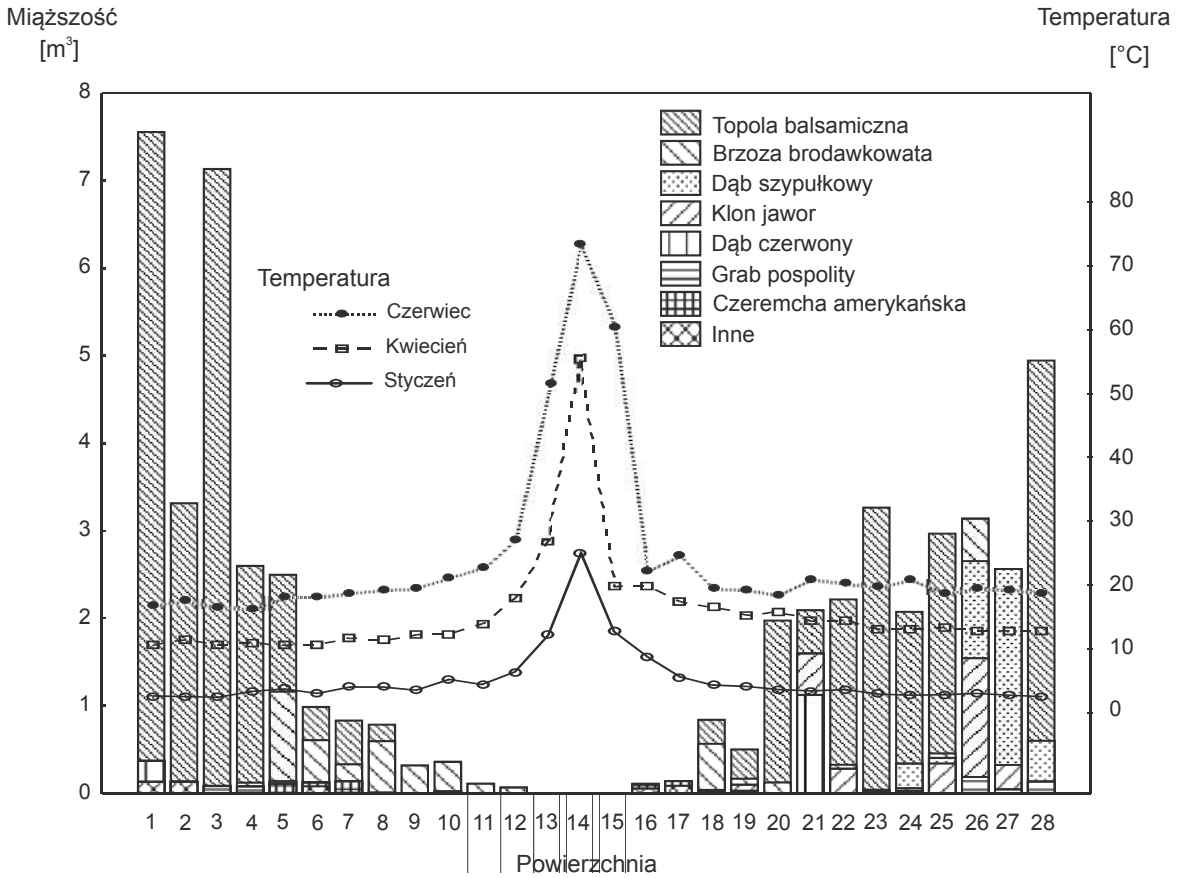
Tabela 2. cd.
Table 2. cont.

Gatunek	Strefa 1 Warstwa roślinności			Strefa 2 Warstwa roślinności			Strefa 4 Warstwa roślinności		
	c	b	a	c	b	a	c	b	a
Deschampsia flexuosa				88			20		
Prunus serotina	71	43	57	88	38	38	80	50	20
Calamagrostis epigeios	57			75			70		
Betula pendula			57	63	50	75		30	60
Bidens tripartita	14			50			20		
Robinia pseudacacia				50	25	25			
Holcus lanatus	29			38			10		
Rubus species	29			38					
Hypochoeris radicata				38					
Arrhenatherum elatius	14			25			10		
Pinus sylvestris				25					
Senecio jacobaea				25			20		
Lysimachia vulgaris	14			13					

Gatunki występujące na jednej powierzchni badawczej/Plant species occured in only one zone: Strefa (Zone) 1 – *Artemisia vulgaris, Festuca rubra, Malus sylvestris, Ribes uva-crispa, Tilia cordata;* Strefa (Zone) 2 – *Conyza canadensis, Spergula morisonii, Crataegus sp;* Strefa (Zone) 4 – *Rumex sp., Cirsium sp., Viburnum opulus, Taraxacum officinale, Euonymus europea*

Tabela 3. Średnie pokrycie roślinności w wydzielonych strefach [%]
Table 3. Mean vegetation cover in delimitated zones [%]

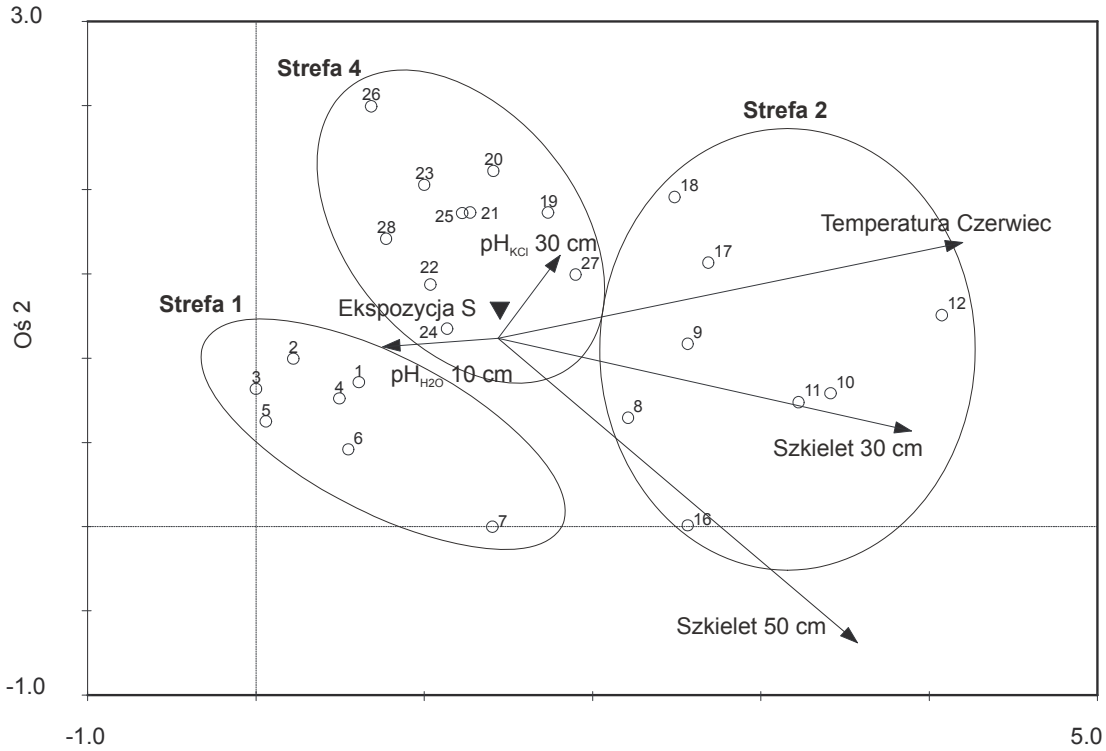
Strefa	Warstwa roślinności			
	a	b	c	d
1	60	13	36	6
2	25	50	26	25
3	0	0	0	0
4	70	36	24	0



Rys. 2. Miąższość poszczególnych gatunków drzew oraz temperatura podłoża (0–10 cm) na powierzchniach badawczych
Fig. 2. Stand volume of tree species and temperature of ground (0–10 cm) on plots

W wydzielonych strefach 1 i 4 głównym czynnikiem różnicującym roślinność jest ekspozycja stoku (rys. 3). Podobną zależność stwierdzono także na innych rekultywowanych zwałowiskach pogórniczych [9]. W strefie 1, o ekspozycji północnej, roślinność w większym stopniu przypomina zbiorowiska leśne (tab. 2). Warstwa c jest tu najlepiej rozwinięta, średnie pokrycie powierzchni wynosi 36% (tab. 3) i tworzą ją gatunki związane z siedliskami leśnymi i zaroślowymi takie jak: nerecznica samcza, gwiazdnica gajowa, bez czarny i chmiel zwyczajny. Z dużą częstotliwością występują także gatunki ruderalne takie jak: niecierpek drobnokwiatowy, gwiazdnica pospolita, żółtlica drobnokwiatowa czy przytulia czepna. Warstwa b jest z kolei słabo rozwinięta, rośliny pokrywają średnio 13% powierzchni (tab. 3), najczęściej spotykany jest bez czarny, czeremcha amerykańska i klon jawor. W warstwie drzewostanu (a) głównym gatunkiem jest topola balsamiczna. Inne gatunki drzewiaste,

których łącznie jest osiem (tab. 4) odgrywają znacznie mniejszą rolę (rys. 2). W strefie 4, o ekspozycji południowej, podobnie jak w strefie 1 głównym gatunkiem w drzewostanie jest topola balsamiczna, jednak jej miąższość jest znacznie mniejsza. Pozostałe gatunki drzewiaste mają podobną miąższość jak w strefie 1 (rys. 2). Warstwa b i c składa się głównie z form młodocianych czeremchy amerykańskiej oraz jaworu, który występuje tutaj prawie na wszystkich powierzchniach. Brak jest jednak dorosłych osobników jaworu w warstwie a. W strefie tej zanotowano najmniejszą liczbę gatunków roślin zielnych (tab. 4) i występują one z mniejszą stałością (tab. 2). Również w tej strefie często występuje trzcinnik piaskowy. Pokrycie roślin warstwy c (tab. 3) jest niewielkie (24%).



Rys. 3. Nietendencyjna analiza zgodności (DCA) oparta o pokrycie gatunków roślin warstwy c. Okręgi reprezentują powierzchnie badawcze, strzałki zmienne środowiskowe. Jedynie zmienne o istotnym statystycznie oddziaływaniu ($p < 0.05$) zostały przedstawione

Fig. 3. Detrended Correspondence Analysis (DCA) based on the coverage of plant species in layer c. Empty circles represent the plots, arrows represent environmental variables. Only environmental variables with significant effect ($p < 0.05$) are presented

Tabela 4. Liczba gatunków roślin występujących w wydzielonych strefach
Table 4. Number of plant species in delimitated zones

Strefa	Warstwa roślinności		
	a	b	c
1	8	4	35
2	7	7	30
3	0	0	0
4	6	7	27

Procesy termiczne zachodzące wewnątrz stożka spowodowały podniesienie temperatury powierzchni na pewnym obszarze hałdy, co jest głównym czynnikiem wpływającym na roślinność. Jest to obserwowane także na innych termicznie czynnych hałdach [32]. Wpływ rosnącej temperatury uwidacznia się stopniowo wraz z wysokością. Pierwsza oś DCA, przedstawiająca gradient największej zmienności składu gatunkowego, skorelowana jest głównie ze wzrastającą temperaturą podłoża (rys. 3). W przypadku roślinności drzewiastej oddziaływanie to objawia się początkowo zmniejszeniem miąższości drzew i widoczne jest już na najwyżej położonych powierzchniach badawczych strefy 1 i 4 (rys. 2). Największy wzrost temperatury ma miejsce w strefie 2, co powoduje także znacznie większe niż w przypadku strefy 1 i 4, zróżnicowanie roślinności we wszystkich warstwach (tab. 2). Uwidacznia się to również na wykresie DCA. Powierzchnie badawcze w obrębie stref 4 i 1 tworzą skupienia, natomiast w strefie 2 są one bardziej rozproszone (rys. 3). Warstwa drzew w strefie 2 jest bardzo słabo rozwinięta, o średnim pokryciu 25% (tab. 3) i ograniczona do niżej położonych powierzchni badawczych.

Rosnące tu głównie brzoza i robinia wykazują słaby wzrost, znaczne deformacje morfologiczne i dużą ilość posuszu. Podobne zaburzenia obserwowano także na innych hałdach pogórniczych [13, 22]. Często obserwuje się wywrócone drzewa, o płaskim, pozbawionym korzenia głównego systemie korzeniowym. Słaby rozwój sytemu korzeniowego jest częstym problemem przy rekultywacji różnego rodzaju obszarów zdegradowanych, o podłożu utrudniającym wzrost korzeni [18, 30]. Czynnikiem utrudniającym wzrost korzeni w strefie 2 może być zwiększona zawartość części szkieletowych w niższych częściach profilu (tab. 1, rys. 3). Penetracja korzeni drzew do warstwy łupków może powodować zainicjowanie utleniania pirytu i prowadzić do wypadania drzew [13]. Na badanej hałdzie

to głównie wysoka temperatura prowadzi do zaburzeń rozwoju systemu korzeniowego. Niewielkie ogrzanie jest zwykle korzystne dla wzrostu korzeni [21], jednak już w temperaturach powyżej 30°C mogą następować zaburzenia w funkcjonowaniu systemu korzeniowego [5]. Ogrzewanie gleby do pewnej wysokości w niewielkim stopniu wpływa na zmianę parametrów fizycznych i chemicznych gleby [19, 20, 31]. W strefie 2, a zwłaszcza 3 zauważalne jest już oddziaływanie temperatury na niektóre parametry podłoża. Najwyższe wartości osiąga temperatura w strefie 3, gdzie brak jest zupełnie roślinności. Bardzo wysoka temperatura wnętrza hałdy prowadzi także do powstania gazów będących wynikiem spalania (pirolizy). Ich wydzielanie się obserwowane jest w szczytowych partiach badanego stożka. Gazy te mogą zawierać wiele toksycznych substancji, takich jak CO_2, CO, CH_4, NO, NO_2, SO_2, H_2S, HF, NH_3, HCl, n-alkanes, n-alkenes, cukry, alkohole, PAH, Hg, As, Pb, i Se [16, 17 i literatura tam cytowana]. W strefach wyziewów gazów poprzez kondensację w powierzchniowych warstwach hałdy tworzą się także nowe minerały, do których zaliczyć można siarkę (S) oraz salmiaki (NH_4Cl) [2, 12]. Procesy te mogą wywoływać toksyczny wpływ na rosnące w głąb profilu korzenie. Płytkie i płaskie systemy korzeniowe roślin na aktywnej termicznie hałdzie stwierdził także Zhang i in [32]. Dodatkowo, wydostające się na powierzchnię gazy powodują zaburzenia we wzroście i rozwoju części nadziemnych roślin, objawiające się między innymi, licznymi nekrozami i zasychaniem liści. Obok wysokiej temperatury podłoża, emisja szkodliwych związków może być podstawową przyczyną braku roślinności w strefie objętej reakcją termiczną.

W strefie 2 wraz ze wzrostem temperatury następuje zmniejszanie się udziału wysokich drzew na korzyść roślinności warstwy b. Jest ona stosunkowo dobrze rozwinięta (tab. 3) i składa się z obficie występującej czeremchy amerykańskiej oraz brzozy na stoku północnym oraz robinii akacjowej na stoku południowym, która miejscami tworzy zwarte zakrzewienia. Wszystkie te gatunki mają także duży udział w pokryciu powierzchni w warstwie c. Najbardziej charakterystyczny dla tej strefy jest śmiałek pogięty, co związane jest z odczynem podłoża. Gatunek ten jest typowy dla gleb silnie kwaśnych i ubogich i występuje zarówno w siedliskach naturalnych jak i często na silnie zakwaszonych zwałowiskach pogórniczych [22]. Na powierzchniach badawczych położonych najwyżej w tej strefie, roślinność występuje w bardzo niewielkiej ilości i ograniczona jest do kilku gatunków zielnych np. uczep trójlistkowy i prosienicznik wyprostowany (tab. 2).

4. Wnioski

1. Na powierzchniach o ekstremalnych warunkach siedliskowych wywołanych zachodzącym procesem termicznym biologiczna rekultywacja nie jest możliwa bez wcześniejszego zahamowania aktywności termicznej składowiska.
2. Podstawowe właściwości fizyczne i chemiczne gruntu na badanym składowisku odpadów górnictwa węgla kamiennego nie różnią się zasadniczo od spotykanych na tego typu obiektach.
3. Zachodzące wewnątrz hałdy stożkowej procesy termiczne spowodowały podwyższenie temperatury podłoża i wynikające z tego silne zróżnicowanie roślinności zielnej i drzewiastej. W szczytowej partii stożka wysoka temperatura całkowicie uniemożliwiła rozwój roślinności.
4. Aktywność termiczna hałdy w większym stopniu oddziałuje na roślinność drzewiastą niż zielną, co można wiązać z głębszym systemem korzeniowym drzew. Wpływ zwiększającej się wraz z wysokością stożka temperatury uwidacznia się w malejącej miąższości drzew i ubożeniu składu gatunkowego drzewostanu.
5. Spośród gatunków zielnych najczęściej spotykanym na całym obszarze jest trzcinnik piaskowy, a na powierzchniach o podwyższonej temperaturze podłoża dominuje śmiałek darniowy.
6. Gatunkami drzewiastymi rozwijającymi się w strefie wysokich temperatur podłoża są brzoza brodawkowata, czeremcha amerykańska i robinia akacjowa, a więc gatunki pionierskie i ekspansywne.

Literatura

1. **Baic I., Witkowska-Kita B.:** *Technologie zagospodarowania odpadów z górnictwa węgla kamiennego – diagnoza stanu aktualnego, ocena innowacyjności i analiza SWOT* **.** Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1315–1326 (2011).
2. **Buchta D., Molenda T.:** *Minerały stref ekshalacyjnych termicznie czynnych składowisk odpadów górnictwa węgla kamiennego.* Miesięcznik Wyższego Urzędu Górniczego, 4, 8–10 (2007).
3. **Chudek M. [red].:** *Koncepcja zagospodarowania zwałowiska kamienia pokopalnianego w Czerwionce-Leszczynach.* KGBPiOP Politechnika Śląska, Gliwice, maszynopis, 2002.
4. **Dulewski J., Madej B., Uzarowicz R.:** *Zagrożenie procesami termicznymi obiektów zagospodarowania odpadów z górnictwa węgla kamiennego.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 26 (3), 125–142 (2010).

5. **Gosselin A., Trudell M. J.:** *Influence of root-zone temperature on growth, development and mineral content of tomato plants cv. Vendor.* J. Plant Sci., 62, 751–757 (1982).
6. **Hill M.O.:** *TWINSPAN – a FORTRAN Programme for Arranging Multivariate Data in an Ordered Two-way Table by Classification of Individuals and Attributes*, Section of Ecology and Systematics, Cornell University, Ithaca, New York, 1979.
7. **Krzaklewski W**.: *Wybrane metodyczne aspekty planowania i realizacji leśnej rekultywacji na przykładzie górnictwa odkrywkowego.* Zesz. Nauk. AGH, 1222 Sozol., 26, 331–338 (1988).
8. **Lityński T.:** *Żyzność gleby i nawożenie*. PWN, Warszawa, 1971.
9. **Martínez-Ruiz C., Fernández-Santos B.:** *Natural revegetation on topsoiled mining spoils according to the exposure.* Acta Oecol., 28, 231–238 (2005).
10. **Mocek A., Drzymała S.:** *Geneza, analiza i klasyfikacja gleb*. Wyd. UP, Poznań, 2010.
11. **Nowosielski O.** *Metody oznaczania potrzeb nawożenia*. PWRiL, Warszawa, 1974.
12. **Parafiniuk J., Kruszewski L.:** *Minerals of the ammonioalunite-ammoniojarosite series formed on a burning coal dump at Czerwionka*, *Upper Silesian Coal Basin, Poland*. Mineralogical Magazine, 74 (4), 731–745 (2010).
13. **Patrzałek A.:** *Ocena zbiorowisk roślinnych na zrekultywowanych zwałowiskach w Zabrzu w celu określenia ich dalszych funkcji w planie zagospodarowania przestrzennego.* Zesz. Nauk. P. Śl., Górnictwo, 267, 1690, 207–219 (2005).
14. **Piaskowski A.:** *Właściwości sorpcyjne i powierzchnia właściwa polskich gruntów. Badania nad sorpcją błękitu metylenowego*. Archiwum Hydrotechniki XXXI, 3, 297–314 (1984).
15. **Pietrzykowski M. [red.]:** *Analiza i optymalizacja metod klasyfikacji siedlisk i kryteriów oceny rekultywacji leśnej na wybranych terenach pogórniczych w Polsce*. Wyd. Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, Kraków, 2010.
16. **Pikoń K., Bugla J.:** *Emisja ze zrekultywowanych zwałowisk stożkowych*. Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, 6, 55–70 (2007).
17. **Querol X., Zhuang X., Font O., Izquierdo M., Alastuey A., Castro I., van Drooge B.L., Moreno T., Grimalt J.O., Elvira J., Cabañas M., Bartroli R., Hower J.C., Ayora C., Plana F., López-Soler A.:** *Influence of soil cover on reducing the environmental impact of spontaneous coal combustion in coal waste gobs: A review and new experimental data*. International Journal of Coal Geology, 85, 2–22 (2011).
18. **Robinson G. R., Handel S.N.:** *Woody Plant Roots Fail to Penetrate a Clay-Lined Landfill: Management Implications.* Environ. Manage., 19 (1), 57–64 (1995).

19. **Rosik-Dulewska C.:** *Wpływ podgrzewania gleby niskotemperaturowym ciepłem (odpadowym) na zmianę jej właściwości fizycznych*. Archiwum Ochrony Środowiska, 3–4, 191–198 (1994).
20. **Rosik-Dulewska C.:** *Wpływ podgrzewania gleby niskotemperaturowym ciepłem (odpadowym) na zmianę jej właściwości chemicznych*. Archiwum Ochrony Środowiska, 3-4, 199–206 (1994).
21. **Rosik-Dulewska C.:** *Wpływ podgrzewania gleby niskotemperaturowym ciepłem odpadowym na dynamikę rozwoju systemu korzeniowego Lycopersicon esculentum Mill.* Archiwum Ochrony Środowiska, 24 (4), 165–176 (1998).
22. **Rostański A.:** *Spontaniczne kształtowanie się pokrywy roślinnej na zwałowiskach po górnictwie węgla kamiennego na Górnym Śląsku*. Wyd. UŚ, Katowice, 2006.
23. **Skarżyńska K. M.:** *Odpady powęglowe i ich zastosowanie w inżynierii lądowej i wodnej*. Wyd. AR Kraków, 1997.
24. **Skawina T., Trafas M.:** *Zakres wykorzystania i sposób interpretacji wyników badań geologicznych dla potrzeb rekultywacji*. Ochr. Ter. Górn., 16, 3–10 (1971).
25. **Skawina T.:** *Przebieg rozwoju procesów glebotwórczych na zwałowiskach kopalnictwa węgla*. Rocz. Glebozn., 7, 149–162 (1958).
26. **Strzyszcz Z., Harabin Z.:** *Rekultywacja i biologiczne zagospodarowanie odpadów górnictwa węgla kamiennego ze szczególnym uwzględnieniem centralnych zwałowisk*. IPIŚ PAN, Zabrze, 2004.
27. **Sulinński J.:** *Modelowanie bilansu wodnego w wymianie między atmosferą, drzewostanem i gruntem przy użyciu kryteriów ekologicznych.* Zesz. Nauk. AR w Krakowie, ser. Rozpr. hab. 179, 1993.
28. **Ter Braak C.J.F., Smilauer P.:** *CANOCO Reference manual and CanoDraw for Windows User`s guide: Software for Canonical Community Ordination (version 4.5),* Microcomputer Power (Ithaca NY USA), 2002.
29. **Woś A.:** *Klimat Polski w drugiej połowie XX wieku*. Wyd. Nauk. UAM, Poznań, 2010.
30. **Zając E., Zarzycki J.:** *Revegetation of reclaimed soda waste dumps: effects of topsoil parameters*. Journal of Elementology, 3, 525–536 (2012).
31. **Zarzycki J.:** *Wpływ podziemnej sieci ciepłowniczej na sezonowe zróżnicowanie zbiorowisk roślinnych trawników Krakowa*. Acta Scientiarum Polonorum, ser. Formatio Circumiectus, 2(1), 87–101 (2003).
32. **Zhang C. L., Du Y. J., Hu Y. G.:** *Temperature Characteristics of Spontaneous Coal Combustion Waste Piles in Relation to Vegetation Pattern*. Journal of Agriculture, Biotechnology & Ecology, 3(2), 228–237 (2010).

The Effect of Thermal Activity of Colliery Waste Heap on Vegetation Development

Abstract

In the paper the effect of thermal activity of colliery spoil heap on plant species diversity is presented. Basic physical and chemical properties of the spoil do not differ significantly from that type of objects. The spoil consists of coarse and acidic material. Thermal processes inside the colliery heap lead to rise in temperature of the surface and have negative effect on vegetation development. Along with temperature increase diminish of stand volume, height reduction and morphological deformations of trees are observed. The variation of plant species composition also takes place. The most tolerant tree species to increased temperature of the surface are common birch, false acacia and black cherry while the dominant herbaceous species is tufted hair grass. Trees and shrubs are more influenced by thermal activity of the heap then the herbaceous vegetation, what can be explained by deeper root system of trees. Because of high temperature and toxic gases emission the top of the heap is bare. For complete reclamation of the heap it is essential to inhibit burning process.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1881–1898

Współoczyszczanie ścieków komunalnych i mleczarskich przy zastosowaniu technologii SBR

Joanna Struk-Sokołowska, Katarzyna Ignatowicz
Politechnika Białostocka

1. Wstęp

Z prognoz Organizacji Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa (Food and Agriculture Organization of the United Nations) oraz Instytutu Ekonomiki Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej – PIB wynika, że na rynku światowym w 2013 roku podtrzymana zostanie wzrostowa tendencja produkcji mleka, a popyt nadal będzie przewyższać jego podaż. Skup mleka krowiego w Unii Europejskiej w 2012 roku wzrósł o 3%, zaś produkcja zwiększyła się m. in.: o 9,9% w Nowej Zelandii, o 5,5% w Australii, o 4,2% w USA, o 12% w Argentynie [11]. Z powyższych danych wynika, iż więcej mleka podlegać będzie procesowi przetwórstwa. Fakt ten jednoznacznie wskazuje, że problem powstających ścieków mleczarskich będzie nadal bardzo istotny [5].

Podlasie jest krajowym centrum produkcji mleka. Województwa mazowieckie, wielkopolskie, kujawsko-pomorskie i lubelskie odgrywają także ważną rolę w w/w gałęzi produkcji rolniczej [11]. Średnia dobowa produkcja mleka w Polsce to 33 miliony litrów. 70% mleka trafia do zakładów przetwórstwa (Dąbrowski [4], Ziętara [20]), stanowiąc objętość 23 milionów litrów na dobę. Wskaźnik ilości powstających ścieków mleczarskich na jednostkę produkcji kształtuje się na poziomie 3,5 $m^3 \cdot m^{-3}$ przerabianego mleka [2], co mieści się w zakresie 1,17–4,69 $m^3 \cdot m^{-3}$ podanym w wytycznych Ministerstwa Rolnictwa i Rozwoju Wsi [19]. Dobowa objętość ścieków mleczarskich to ponad 80.000 m^3. Biorąc pod uwagę powyższe dane oraz średnią wartość BZT_5 = 3050 g $O_2 \cdot m^{-3}$ [4], stwierdza się, że ścieki mleczarskie w Polsce niosą ze sobą ładunek zanieczyszczeń ponad 4.000.000 RLM na dobę.

Ścieki mleczarskie charakteryzują się wysokim ładunkiem ChZT oraz BZT_5 (tłuszcze, cukry, białka), dużą zmiennością ilościową i jakościową (fazy mycia linii produkcyjnych), składem uzależnionym od profilu produkcji [3, 5, 10]. Kierowane są do oczyszczalni indywidualnych, bądź na podczyszczalnie w celu usunięcia tłuszczów i neutralizacji ścieków. Do biologicznego oczyszczania ścieków mleczarskich stosuje się: rowy cyrkulacyjne, SBR, reaktory beztlenowe UASB, metody kombinowane i rozwiązania hybrydowe [5, 6, 9, 10, 12, 16, 18]. Na świecie ścieki mleczarskie podczyszczane są metodami beztlenowymi z odzyskiem energii, a następnie kierowane do oczyszczalni komunalnych. Sekwencyjnych Reaktorów Biologicznych nie stosuje się do współoczyszczania ścieków komunalnych i mleczarskich. Do oczyszczania tego rodzaju mieszanin stosowane są systemy przepływowe, ze względu na zmienny dobowy ładunek ścieków mleczarskich. Prowadzone są natomiast badania dotyczące współoczyszczania ścieków mleczarskich i odcieków składowiskowych technologią SBR [10].

Układy oczyszczalni ścieków z osadem czynnym mogą stanowić oczyszczalnie jedno-, dwu-, trzystopniowe, oczyszczalnie z biosorpcją i biostabilizacją oraz z zastosowaniem chemicznego doczyszczania ścieków. W celu ograniczenia stosowania środków chemicznych zmniejszających stężenie związków biogennych w ściekach oczyszczonych stosowane są sekwencyjne bioreaktory membranowe MSBR, reaktory z wkładem włóknistym, ruchomym złożem, zeolitami naturalnymi lub modyfikowanymi [17]. Nierównomierność ładunku dopływającego wraz ze ściekami mleczarskimi stanowi obciążenie dla oczyszczalni komunalnych. Przed przyjęciem ścieków mleczarskich warto zbilansować układ oczyszczania w celu przyjęcia i efektywnego oczyszczenia ścieków dopływających do oczyszczalni komunalnych [14].

Celem przeprowadzonych badań było ustalenie proporcji surowych ścieków komunalnych i mleczarskich, przy których proces współoczyszczania ścieków technologią osadu czynnego w komorach SBR zachodzi z największą efektywnością.

2. Materiał i metody badań

Eksperyment polegał na oczyszczaniu rzeczywistych ścieków komunalnych i mleczarskich, z wykorzystaniem osadu czynnego, pobranego z obiektu oczyszczalni ścieków. Parametry technologiczne procesu oczyszczania ścieków, zawierających w składzie ścieki komunalne (bez

mleczarskich) i mleczarskie (przy ich ściśle kontrolowanym udziale) – tabela 1, w modelowych komorach SBR były takie same jak w rzeczywistych komorach SBR.

2.1. Materiał badawczy

Charakterystyka oczyszczalni ścieków w Hajnówce

Mechaniczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków w Hajnówce, o przepustowości dobowej 6600 m^3, obsługuje równoważną liczbę mieszkańców (RLM) wynoszącą 38800. Do obiektu dopływają ścieki bytowe oraz przemysłowe m.in. z zakładów: przetwórstwa mleka oraz węgla drzewnego. Ścieki mleczarskie z OSM w Hajnówce dopływają do napowietrzanego zbiornika uśredniająco-retencyjnego.

Ścieki surowe z kanalizacji miejskiej tłoczone są do komory rozprężnej oraz są dowożone w ilości 10150 $m^3 \cdot rok^{-1}$ do punktu zlewnego. Stację mechanicznego oczyszczania stanowi zblokowane urządzenie Rotomat Huber, skąd ścieki dopływają do przepompowni pośredniej, a następnie tłoczone są do komór SBR. Czas trwania pojedynczego cyklu wynosi 8 godzin i obejmuje: anaerobową fazę defosfatacji, aerobową fazę utleniania związków węgla i nitryfikacji, anoksyczną fazę denitryfikacji, sedymentację osadu czynnego (z okresowym spustem osadu nadmiernego) i dekantację ścieków oczyszczonych. Warunki tlenowe zmieniają się w zakresie 0–2 g $O_2 \cdot m^{-3}$. Istnieje możliwość dozowania PIX na kanale spustowym ścieków oczyszczonych. Sklarowane ścieki odprowadzane są do dwustopniowych, tlenowych stawów stabilizacyjnych. Osad nadmierny ustabilizowany tlenowo jest odprowadzany do zagęszczaczy grawitacyjnych, a następnie zagęszczany wirówką i higienizowany wapnem przed finalnym rolniczym wykorzystaniem. Osad ten może być także wykorzystany do ochrony terenów rolniczych przed migracją zanieczyszczeń agrochemicznych [7].

Okręgowa Spółdzielnia Mleczarska w Hajnówce

Zakład posiada nowoczesny park maszynowy. Nowo powstałe hale produkcyjne wyposażone w najbardziej nowoczesne linie technologiczne oraz wdrożony i sprawnie funkcjonujący System Analizy Zagrożeń i Krytycznych Punktów Kontroli dostosowały produkcję zakładu do wymogów Unii Europejskiej. Sery żółte, mleko w proszku, śmietana znalazły uznanie nie tylko wśród polskich klientów, ale także z Czech,

Węgier, Rosji, Holandii, Niemiec, Włoch, Algierii. Eksport stanowi ponad 40% ogólnej sprzedaży spółdzielni. Zakład odprowadza ścieki mleczarskie do napowietrzanego zbiornika uśredniająco-retencyjnego, umożliwiającego wyrównanie ładunku zanieczyszczeń. Średnia dobowa objętość ścieków mleczarskich wynosi 500 $m^3 \cdot d^{-1}$, co stanowi 10% objętości całkowitej ścieków dopływających do oczyszczalni komunalnej. Pod względem ładunku BZT_5 ścieki mleczarskie mają aż 32% udział, natomiast ładunek ChZT tych ścieków kształtuje się średnio na poziomie 21%.

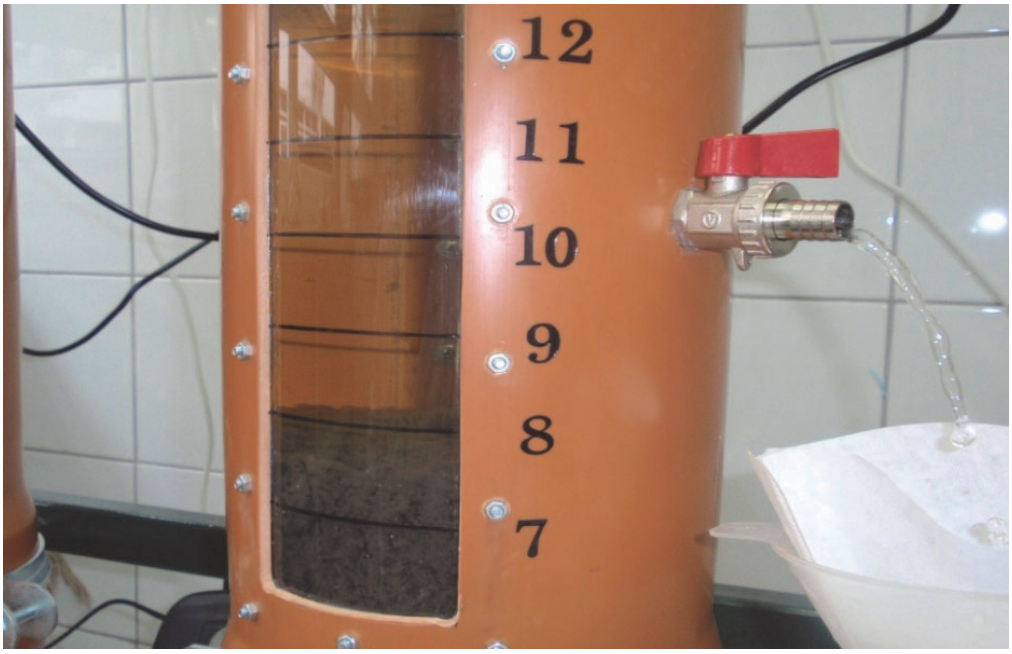
Laboratoryjne komory SBR

Model doświadczalny (rys. 1) składa się z jednakowych komór SBR o objętości całkowitej 17 dm^3 i objętości czynnej 13 dm^3, pracujących w układzie równoległym. Średnica komory wynosi 200 mm, a wysokości: całkowita 550 mm, czynna 420 mm, spustowa 260 mm. Ścieki do układu podawane są za pomocą 4-kanałowej pompy perystaltycznej. Każda komora wyposażona jest w mieszadło mechaniczne 31JB90B o wymiarach: 32x36x80cm. Kształt końcówki mieszającej zapewnia przepływ, który nie niszczy struktury kłaczków osadu czynnego.

Rys. 1. Model doświadczalny komór SBR
Fig. 1. Experimental model of SBR chambers

Napowietrzanie odbywa się przy użyciu 2 membranowych 4-wyjściowych urządzeń Sera Precision Air 550R plus oraz dysków napowietrzających Hailea Air Stone o wymiarach 80 x 15 mm i średnicy 80 mm, umieszczonych na dnie komory. Pomiar parametrów pracy układu tj.: stężenie tlenu rozpuszczonego, pH, przewodność, temperatura zapewnia sonda typu HQD z czujnikami INTELLICAL.

Dekantacja ścieków oczyszczonych (rys. 2) odbywa się przez boczny zawór spustowy. Osad nadmierny z SBR usuwany jest za pomocą zaworu spustowego umieszczonego w dnie komory. Czas trwania poszczególnych faz procesowych sterowany jest programatorem czasowym.



Rys. 2. Dekantacja ścieków oczyszczonych z komory SBR
Fig. 2. Decanting of treated effluent from the chamber SBR

2.2. Metodyka badań technologicznych

Przed każdą serią badań z komory SBR w oczyszczalni ścieków w Hajnówce pod koniec fazy napowietrzania pobierano mieszaninę osadu czynnego i ścieków oczyszczonych. Po dostarczeniu do laboratorium napełniono nią komory SBR (po 8 dm^3). Korygowano stężenie biomasy tak, aby stężenie zawiesin w osadzie czynnym wynosiło ok. 3,7 $kg \cdot m^{-3}$. Przez 24 godziny (3 pełne cykle) zawartość reaktorów poddano reżimowi technologicznemu, w którym długości faz w cyklu były takie same jak w Hajnówce. Przed rozpoczęciem eksperymentu pobrano świeże ścieki

komunalne i mleczarskie, w których oznaczono wartości i stężenia zanieczyszczeń. Następnie z w/w ścieków wykonano mieszaniny w proporcjach podanych w tabeli 1, w których dokonano analizy własności fizyczno-chemicznych.

Na podstawie uzyskanych wyników obliczono stosunek C:N:P. Przygotowane ścieki poddano 8-godzinnemu cyklowi oczyszczania w komorach SBR. Stosunek ilości ścieków wprowadzanych do reaktorów do ich objętości był taki sam jak w przypadku oczyszczalni ścieków w Hajnówce.

Tabela 1. Udziały procentowe oraz objętości ścieków komunalnych i mleczarskich
Table 1. The percentages and volume of municipal and dairy wastewater

SBR	Udział		Ścieki		Osad czynny i ścieki, cm^3
			Komunalne	**Mleczarskie**	
1	2		3	4	5
SBR 1	procentowy	%	95,0	5,0	
	objętościowy	cm^3	4750,0	250,0	13000,0
SBR 2	procentowy	%	80,0	20,0	
	objętościowy	cm^3	4000,0	1000,0	13000,0
SBR 3	procentowy	%	50,0	50,0	
	objętościowy	cm^3	2500,0	2500,0	13000,0

Czas trwania poszczególnych faz procesowych był następujący: napełnianie i mieszanie – 20 min, napowietrzanie i mieszanie – 300 min, sedymentacja – 100 min, dekantacja – 60 min. Parametry technologiczne procesu oczyszczania były identyczne w każdej komorze SBR. Warunki tlenowe zmieniały się w zakresie 0,0–2,0 g $O_2 \cdot m^{-3}$, stężenie osadu czynnego w komorach kształtowało się na poziomie 3700 $g \cdot m^{-3}$. Próbki pobrane do analiz to:

- surowe ścieki komunalne,
- surowe ścieki mleczarskie,
- ścieki komunalne z 5% udziałem mleczarskich,
- ścieki komunalne z 20% udziałem mleczarskich,
- ścieki komunalne z 50% udziałem mleczarskich,
- mieszanina osadu czynnego i ścieków oczyszczonych,
- ścieki po napełnieniu komór SBR – po 20 minutach mieszania,

- ścieki po 120 min. napowietrzania i mieszania w komorach SBR,
- ścieki po 300 min. napowietrzania i mieszania w komorach SBR.

Wykonano 3 serie pomiarowe. Podane w tabelach 2, 3 wartości stężeń stanowią średnią z uzyskanych wyników.

2.3. Metodyka badań analitycznych

Zakres analiz wykonanych w pobranych próbkach obejmował:

- $ChZT_{Cr}$ – metodą dwuchromianową wg: PN-74/C-04578.03;
- BZT_5 – metodą manometryczną systemem OxiTop Standard;
- Węgiel całkowity – metodą wysokotemperaturowego rozkładu z detekcją w podczerwieni analizatorem węgla TOC ThermoEuroglas, TOC-L Shimadzu;
- $N\text{-}NH_4^+$ – metodą spektrofotometryczną wg: PN-ISO 7150-1:2002;
- $N\text{-}NO_3^-$ – metodą spektrofotometryczną wg: PN-82/C-04576/08;
- N_{KJ} – metodą spektrofotometryczną, po mineralizacji;
- N ogólny – metodą obliczeniową;
- PO_4^{3-} – metodą spektrofotometryczną wg: PN-EN ISO 6878:2006;
- P ogólny – metodą spektrofotometryczną wg: PN-EN ISO 6878:2006;
- Indeks osadu czynnego – metodą wagową (pomiar objętościowy);
- Stężenie osadu – metodą wagową.

3. Omówienie wyników badań

W tabeli 2 podano charakterystykę ścieków komunalnych, mleczarskich oraz mieszanin tych ścieków. Uzyskane wyniki badań potwierdzają znaczny ładunek zanieczyszczeń organicznych doprowadzany do oczyszczalni komunalnych ze ściekami mleczarskimi. Na podstawie wyników wykonanych analiz stwierdzono, że średnia wartość ChZT ścieków komunalnych była zbliżona do podanej przez Sadecką i Płuciennik-Koropczuk [13], natomiast dwukrotnie niższa od średniej wartości w ściekach mleczarskich ChZT = 1300 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$. Jest to wartość niższa od prezentowanych przez Dąbrowskiego [4], Grala [6], Tawfika i in. [16], Wojnicza i Anielak [17], natomiast mieszcząca się w zakresie podanym przez Janczukowicza i in. [8] i Demirela i in [5]. Średnia wartość BZT_5 surowych ścieków komunalnych wynosiła 380 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$, zaś w

ściekach mleczarskich 820 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$, co stanowi niższą wartość od podanej przez Dąbrowskiego [4], ale w zakresie podanym przez Anielak [1]. Stwierdzono, że średnie stężenie azotu ogólnego wynosiło 36 mg $N \cdot dm^{-3}$ i było zdecydowanie niższe niż ustalone przez Anielak [1]. Stężenie fosforu ogólnego było zbliżone do uzyskanego przez Dąbrowskiego [4] oraz mieściło się w przedziale prezentowanym przez Janczukowicza [8]. Porównując skład surowych ścieków komunalnych i mleczarskich odnotowano zdecydowane różnice w wartościach oraz stężeniach wszystkich analizowanych zanieczyszczeń.

Dodatkowo określono skład mieszaniny ścieków komunalnych i mleczarskich, przy ich ściśle kontrolowanych proporcjach. Wyniki zestawiono w tabelach 2 i 3. Stwierdzono, że zmianom uległy wszystkie parametry charakteryzujące ścieki. BZT_5 zwiększało wartość wraz ze wzrostem udziału ścieków mleczarskich w mieszaninie, podobnie jak ChZT, azot azotanowy (V) i fosfor ogólny. Odwrotna sytuacja miała miejsce w odniesieniu do azotu Kjeldahla i azotu ogólnego, gdy stężenie zmniejszało się wraz ze wzrostem udziału ścieków mleczarskich. Największe stężenie azotu amonowego (44,6 mg $N\text{-}NH_4 \cdot dm^{-3}$) odnotowano w ściekach komunalnych z 20% udziałem ścieków mleczarskich i było ono wyższe od maksymalnego prezentowanego przez Janczukowicza [8] oraz Dąbrowskiego [4].

Zmiany składu ścieków po kolejnych fazach procesowych komór SBR podano w tabeli 4. Stwierdzono, że napełnienie komór SBR połączone z 20 minutowym mieszaniem (faza procesowa A–B) objętości reaktora doprowadziło do gwałtownego obniżenia wszystkich analizowanych parametrów – tabela 4 i 5. Było to spowodowane rozcieńczeniem ścieków w komorze oraz zachodzącą intensywnie defosfatacją. Największy spadek odnotowano w przypadku BZT_5 (w komorze z 5% udziałem ścieków mleczarskich) i ChZT (w reaktorze z ich 50% udziałem). W komorze SBR 1 znacznie obniżyło się stężenie węgla całkowitego, N_{KJ} i N_{og}, natomiast w SBR 3 azotany V, fosforany i P_{og}.

Faza procesowa B–C (120 minut napowietrzania i mieszania ścieków) w reaktorze oczyszczającym ścieki komunalne z 50% udziałem ścieków mleczarskich spowodowało obniżenie ChZT ścieków o ponad 47,0% z wartości 68,0 do 35,8 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$.

Tabela 2. Charakterystyka surowych ścieków komunalnych, mleczarskich oraz mieszanin ścieków
Tabele 2. Characteristics of raw municipal wastewater, dairy and wastewater mixtures

Parametr	Jednostka	Ścieki surowe		Mieszanina **95% komunalnych 5% mleczarskich**	Mieszanina **80% komunalnych 20% mleczarskich**	Mieszanina **50% komunalnych 50% mleczarskich**
		komunalne	**mleczarskie**			
1	2	3	4	5	6	7
BZT_5	mg $O_2 \cdot dm^{-3}$	380,0	820,0	400,0	460,0	500,0
ChZT	mg $O_2 \cdot dm^{-3}$	590,0	1299,0	672,0	751,0	870,0
Węgiel całkowity	mg $C \cdot dm^{-3}$	266,4	382,6	284,0	310,2	309,8
Azot amonowy	mg $N\text{-}NH_4 \cdot dm^{-3}$	53,4	19,7	34,7	44,6	31,9
Azot azotanowy (V)	mg $N\text{-}NO_3^- \cdot dm^{-3}$	4,2	8,6	6,5	10,3	14,8
Azot Kjeldahla	mg $N \cdot dm^{-3}$	64,3	27,3	62,5	61,0	38,7
Azot ogólny	mg $N \cdot dm^{-3}$	69,0	36,0	70,0	72,0	54,0
Fosforany	mg $P\text{-}PO_4^{3-} \cdot dm^{-3}$	13,50	31,80	13,70	15,60	20,30
Fosfor ogólny	mg $P\text{-}PO_4^{3-} \cdot dm^{-3}$	15,11	35,20	15,20	17,30	24,00

Kolejne 180 minut napowietrzania (faza procesowa C–D) zmniejszyło ChZT o 18,0% do wartości 29,2 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$. Obniżenie ChZT w trakcie całej fazy napowietrzania i mieszania o długości 300 minut (B–C + C–D) było większe w mieszaninie ścieków komunalnych z 20% udziałem ścieków mleczarskich, natomiast mniejsze w komorze oczyszczającej ścieki komunalne z 5% udziałem ścieków mleczarskich. Najmniejszą efektywność usuwania BZT_5 podczas fazy procesowej B–C odnotowano w mieszaninie ścieków komunalnych z 50% udziałem ścieków mleczarskich (SBR 3). Wyniosła ona 50,0% obniżając BZT_5 z 50,0 do 25,0 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$. W mieszaninie ścieków oczyszczanych w SBR 1 faza B–C spowodowała obniżenie BZT_5 o blisko 67,0%, a w SBR 2 aż o 75,0% (z 40,0 do 10,0 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$) – tabela 3. Faza procesowa C–D (kolejne 180 minut napowietrzania i mieszania zawartości komór SBR) spowodowała obniżenie BZT_5 o 50,0% w SBR 2 i o 60,0% w SBR 3. Natomiast nie odnotowano zmiany tego parametru w komorze oczyszczającej ścieki komunalne z 5% udziałem ścieków mleczarskich. Faza procesowa B–C, trwająca 120 minut, spowodowała znikome obniżenie węgla całkowitego mniejsze od 1,0% z wartości 106,9 do 106,2 mg $C \cdot dm^{-3}$ w komorze SBR 1 oczyszczającej ścieki komunalne z 5% udziałem ścieków mleczarskich, podczas gdy w komorze z 50% udziałem ścieków mleczarskich sprawność usunięcia węgla całkowitego przekroczyła 20,0%, z 140,2 do 112,0 mg $C \cdot dm^{-3}$ – tabela 3. Największe obniżenie stężenia azotu amonowego (ponad 96,0%), podczas fazy B–C zaobserwowano w komorze SBR 3, mimo najmniejszego stężenia tego zanieczyszczenia w mieszaninie ścieków surowych wynoszącego 31,9 mg $N\text{-}NH_4 \cdot dm^{-3}$. W komorze SBR 1, gdzie ścieki mleczarskie stanowiły tylko 5% 120 minut napowietrzania i mieszania (faza procesowa B–C) przyniosło zaledwie 35,0% usunięcia azotu amonowego z 17,2 do 11,2 mg $N\text{-}NH_4 \cdot dm^{-3}$. Nie odnotowano wpływu fazy procesowej C–D na zmianę stężenia azotu amonowego w SBR 3, podczas gdy w komorze SBR 1 efekt usunięcia tego parametru przekroczył 85,0% obniżając stężenie z 11,2 do 1,6 mg $N\text{-}NH_4 \cdot dm^{-3}$. W komorze SBR 1 oczyszczającej ścieki komunalne z 5% udziałem ścieków mleczarskich nie odnotowano obniżenia azotanów V podczas faz procesowych B–C i C–D. Ich stężenie wzrosło w trakcie 120 minut fazy B–C we wszystkich modelowych komorach SBR.

Tabela 3. Jakość ścieków podczas faz procesowych SBR
Tabele 3. Wastewater quality during the phases of the SBR process

Parametr	Faza procesowa SBR	SBR 1 **95% kom 5% mlecz**	SBR 2 **80% kom 20% mlecz**	SBR 3 **50% kom 50% mlecz**
1	2	3	4	5
BZT_5 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$	B	30,00	40,00	50,00
	C	10,00	10,00	25,00
	D	10,00	5,00	10,00
ChZT mg $O_2 \cdot dm^{-3}$	B	63,00	69,00	68,00
	C	34,10	34,20	35,80
	D	30,30	27,50	29,20
Węgiel całkowity mg $C \cdot dm^{-3}$	B	106,90	128,40	140,20
	C	106,20	107,90	112,00
	D	90,40	80,20	91,20
Azot amonowy mg $N\text{-}NH_4 \cdot dm^{-3}$	B	17,20	18,20	13,80
	C	11,20	3,30	<0,50
	D	1,60	<0,50	<0,50
Azot azotanowy (V) mg $N\text{-}NO_3^- \cdot dm^{-3}$	B	4,30	3,40	4,70
	C	6,00	13,60	14,60
	D	10,30	11,80	14,00
Azot Kjeldahla mg $N \cdot dm^{-3}$	B	22,05	23,76	24,76
	C	14,53	5,48	2,86
	D	2,98	2,27	1,87
Azot ogólny mg $N \cdot dm^{-3}$	B	26,40	27,20	29,50
	C	20,70	20,50	18,90
	D	14,15	14,10	15,90
Fosforany mg $P\text{-}PO_4^{3-} \cdot dm^{-3}$	B	12,10	14,00	17,30
	C	11,00	11,10	14,20
	D	5,00	4,80	6,80
Fosfor ogólny mg $P\text{-}PO_4^{3-} \cdot dm^{-3}$	B	13,85	15,40	20,40
	C	11,90	12,00	16,80
	D	5,50	5,00	8,00

B – po 20 minutach mieszania, C – po 120 minutach napowietrzania i mieszania, D – po 300 minutach napowietrzania i mieszania

Tabela 4. Efektywność usuwania BZT_5, ChZT, $C_{całk}$, N_{og}, P_{og} podczas faz procesowych SBR
Tabele 4. BOD_5 removal efficiency, COD, C_{tot}, N_{tot}, P_{tot} in the SBR process phases

Parametr jednostka	Fazy procesowe SBR	SBR 1 **95% kom + 5% mlecz**	SBR 2 **80% kom + 20% mlecz**	SBR 3 **50% kom + 50% mlecz**
		Efektywność usuwania [%]		
1	2	3	4	5
BZT_5 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$	A–B	92,5	91,3	90,0
	B–C	66,7	75,0	50,0
	C–D	nie odnotowano	50,0	60,0
	całkowita	97,5	98,9	98,0
ChZT mg $O_2 \cdot dm^{-3}$	A–B	90,6	90,8	92,2
	B–C	45,9	50,4	47,4
	C-D	11,1	19,6	18,4
	całkowita	95,5	96,3	96,6
Węgiel całkowity mg $C \cdot dm^{-3}$	A–B	62,4	58,6	54,8
	B–C	0,7	16,0	20,1
	C–D	14,9	25,7	18,6
	całkowita	68,2	74,2	70,6
Azot ogólny mg $N \cdot dm^{-3}$	A–B	62,3	62,2	45,4
	B–C	21,6	24,6	35,9
	C–D	31,6	31,2	15,9
	całkowita	79,8	80,4	70,6
Fosfor ogólny mg $P\text{-}PO_4^{3-} \cdot dm^{-3}$	A–B	8,9	11,0	15,0
	B–C	14,1	22,1	17,7
	C–D	53,8	58,3	52,4
	całkowita	63,8	71,1	66,7

A – ścieki surowe, B – po 20 minutach mieszania, C – po 120 minutach napowietrzania i mieszania, D – po 300 minutach napowietrzania i mieszania

Tabela 5. Efektywność usuwania związków azotu i fosforu podczas faz procesowych SBR
Tabele 5. Removal efficiency of nitrogen and phosphorus in the SBR process phases

Parametr jednostka	Fazy procesowe SBR	SBR 1 **95% kom + 5% mlecz**	SBR 2 **80% kom + 20% mlecz**	SBR 3 **50% kom + 50% mlecz**
		Efektywność usuwania [%]		
1	2	3	4	5
Azot amonowy mg $N\text{-}NH_4 \cdot dm^{-3}$	A–B	50,4	59,2	56,7
	B–C	34,9	81,9	96,4
	C–D	85,7	84,9	nie odnotowano
	całkowita	95,4	98,9	98,4
Azot azotanowy (V) mg $N\text{-}NO_3^- \cdot dm^{-3}$	A–B	33,9	67,0	68,2
	B–C	nie odnotowano	nie odnotowano	nie odnotowano
	C–D	nie odnotowano	13,2	4,1
	całkowita	nie odnotowano	nie odnotowano	5,4
Azot Kjeldahla mg $N \cdot dm^{-3}$	A–B	64,7	61,1	36,1
	B–C	34,1	76,9	88,5
	C–D	79,5	58,6	34,6
	całkowita	95,2	96,3	95,2
Fosforany mg $P\text{-}PO_4^{3-} \cdot dm^{-3}$	A–B	11,7	10,3	14,8
	B–C	9,1	20,7	17,9
	C–D	54,6	56,8	52,1
	całkowita	63,5	69,2	66,5

A – ścieki surowe, B – po 20 minutach mieszania, C – po 120 minutach napowietrzania i mieszania, D – po 300 minutach napowietrzania i mieszania

Natomiast podczas fazy C–D azotany V zmniejszyły się w SBR 2 o ponad 13,0% z 13,0 do 11,8 mg $N\text{-}NO_3^- \cdot dm^{-3}$, a w SBR 3 nieznacznie o 4,0% z 14,6 do 14,0 mg $N\text{-}NO_3^- \cdot dm^{-3}$. Sprawność usuwania N_{KJ} podczas napowietrzania i mieszania zawartości komór SBR była zdecydowanie odmienna w każdej z komór modelowych. Faza procesowa B–C miała największą skuteczność (ponad 88,0%) w mieszaninie ścieków komunalnych z 50% udziałem ścieków mleczarskich, natomiast najmniejszą (34,0%) w mieszaninie z ich 5% udziałem. Sytuacja wyglądała odmiennie w trakcie fazy C–D (kolejne 180 minut napowietrzania i mieszania ścieków). Największą efektywność usunięcia N_{KJ} (bliską 80,0%) odnotowano w SBR 1, natomiast najmniejszą (niespełna 35,0%) w SBR 3. Obniżenie stężenia azotu ogólnego podczas fazy procesowej B–C w komorach SBR było bardzo zbliżone i wahało się od blisko 22,0 do 36,0% (tabela 4). Natomiast w trakcie fazy C–D w SBR 1 i SBR 2 było takie same i wynosiło ok. 31,0%. W SBR 3, gdzie ścieki mleczarskie miały 50% udział, efekt usunięcia azotu ogólnego w czasie fazy C–D osiągnął niecałe 16,0%. Po napełnieniu komór SBR średnie stężenie fosforu ogólnego w ściekach mieściło się w zakresie od 13,85 mg $P\text{-}PO_4^{3-} \cdot dm^{-3}$ w SBR 1, 15,40 mg $P\text{-}PO_4^{3-} \cdot dm^{-3}$ w SBR 2 do 20,40 mg $P\text{-}PO_4^{3-} \cdot dm^{-3}$ w SBR 3 – tabela 4. Największą efektywność obniżenia Pog przekraczającą 22,0%, w trakcie fazy procesowej B–C (120 minut napowietrzania i mieszania) odnotowano w komorze SBR 2, oczyszczającej ścieki komunalne z 20% udziałem ścieków mleczarskich. Stężenie Pog zmieniło się z 15,40 do 12,00 mg $P\text{-}PO_4^{3-} \cdot dm^{-3}$, aby następnie zmniejszyć się do 5,00 mg $P\text{-}PO_4^{3-} \cdot dm^{-3}$ (o ponad 58,0%) podczas fazy C–D (kolejne 180 minut napowietrzania i mieszania ścieków i biomasy).

Substancja organiczna charakteryzowana za pomocą BZT_5 w układzie ścieki surowe – ścieki po 300 minutach napowietrzania i mieszania oraz sedymentacji usunięta została o 97,5% w komorze oczyszczającej ścieki komunalne z 5% udziałem ścieków mleczarskich, natomiast o blisko 99,0% w komorze SBR 2, gdzie udział ścieków mleczarskich w mieszaninie wynosił 20% – tabela 4. Obliczone na podstawie wyników eksperymentu efektywności usuwania BZT_5 są większe niż prezentowane przez Janczukowicza [8]. Największy całkowity efekt usunięcia ChZT przekraczający 96,0% odnotowano w komorze SBR 3, gdzie oczyszczano ścieki komunalne z 50% udziałem ścieków z przemysłu spożywczego. Stanowi to wartość większą od podanej przez Janczu-

kowicza [8], ale zgodną z prezentowaną przez Struk-Sokołowską [15]. Natomiast węgiel całkowity najsprawniej (o ponad 74,0%) usunięty został w komorze SBR 2, gdzie ścieki mleczarskie miały 20% udział, a z najmniejszym efektem (o 68,0%) podczas oczyszczania mieszaniny ścieków z 5% udziałem ścieków mleczarskich. Podobnie największą sprawność usunięcia Nog (przekraczającą 80,0%) odnotowano w SBR 2. Była ona mniejsza od prezentowanej przez Struk-Sokołowską [15], natomiast większa od podanej przez Janczukowicza [8]. Najlepszy średni efekt usuwania Pog odnotowano również w komorze SBR 2. Jego wartość kształtowała się na poziomie przekraczającym 71,0%, będąc wielkością nieco większą od prezentowanej przez Janczukowicza [8] i zdecydowanie mniejszą od podanej przez Struk-Sokołowską [15].

4. Wnioski

Analiza wyników wykonanych pomiarów i obliczeń pozwala na następujące stwierdzenia:

1. Mieszaniny ścieków komunalnych i mleczarskich, przy ściśle kontrolowanych proporcjach różnią się składem jakościowo-ilościowym zanieczyszczeń.
2. Jakość przygotowanych do eksperymentu mieszanin ścieków komunalnych z udziałem ścieków z przemysłu mleczarskiego zapewniała właściwe biologiczne oczyszczanie metodą osadu czynnego zachowując odpowiednie proporcje między związkami węgla oraz azotu i fosforu.
3. W komorach SBR uzyskano średnią efektywność usuwania: ChZT w zakresie 95,5–96,6%, BZT_5 w przedziale 97,5–98,9%, C całkowitego w granicach 68,2–74,2%.
4. Azot ogólny usuwany był ze średnią efektywnością od 70,6 do 79,8%, fosfor ogólny w zakresie 63,8–71,1% w trzech modelowych komorach SBR.
5. Porównanie wyników analiz ścieków pobranych podczas procesu oczyszczania mieszanin ścieków komunalnych i mleczarskich, przy ściśle kontrolowanym udziale ścieków z przemysłu spożywczego pozwala stwierdzić, iż największą efektywność usunięcia większości zanieczyszczeń odnotowano przy objętościowym udziale ścieków mleczarskich równym 20% w komorze SBR 2.

Podziękowania składamy pracownikom PWiK w Hajnówce, a w szczególności Panu Januszowi Bilkiewicz za pomoc w badaniach. Publikacja współfinansowana jest ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach projektu „Stypendia dla doktorantów kluczem rozwoju woj. podlaskiego" (nr projektu WND-POKL.08.02.01-20-070/11).

Literatura

1. **Anielak A.M.:** *Gospodarka wodno-ściekowa przemysłu mleczarskiego.* Agro Przemysł 2/2008, 57–59 (2008).
2. **Bartkiewicz B., Umiejewska K.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych.* PWN, 2010.
3. **Buczak B.:** *Oczyszczanie ścieków mleczarskich z uwzględnieniem usuwania azotu – mity i rzeczywistość.* III Konferencja Naukowo-Techniczna nt.: Ochrona środowiska. Woda i ścieki w przemyśle spożywczym, Białystok, 2010.
4. **Dąbrowski W., Puchlik M.:** *Udział frakcji ChZT w ściekach mleczarskich w oczyszczalni stosującej intensywne usuwanie związków węgla, azotu i fosforu.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 12, 735–746 (2010).
5. **Demirel B., Yenigun O., Onay T. T.:** *Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review*. Proc. Biochem., 40, 2583–2595 (2005).
6. **Grala A., Zieliński M., Dudek M, Dębowski M.:** *Efektywność oczyszczania ścieków mleczarskich w reaktorze beztlenowym o przepływie pionowym*. Inż. Ekolog. 22, 97–105 (2010).
7. **Ignatowicz K.:** *Use of natural waste materials as sorbents for limiting the migration of pesticides from graveyards*. Przemysl Chemiczny, 87, 5, 464–466 (2008).
8. **Janczukowicz W.:** *Usuwanie fosforu ze ścieków mleczarskich w bioreaktorze sekwencyjnym w obecności wybranych lotnych kwasów tłuszczowych (LKT).* Rozprawy i monografie 107, Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego, Olsztyn, 2005.
9. **Janczukowicz W., Rodziewicz J., Filipkowska U.:** *Ocena procesów biologicznego usuwania azotanów (V) i fosforanów w komorze SBR z zewnętrznym źródłem węgla*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 453–470 (2011).
10. **Neczaj E., Kacprzak M., Kamizela T., Lach J., Okoniewska E.:** *Sequencing batch reactor system for the co-treatment of landfill leachate and dairy wastewater*. Desalination, 222, 404–409 (2008).

11. **Olkowska O**.: *Raport Rynek mleka – styczeń 2012*. Polska Federacja Hodowców Bydła i Producentów Mleka, 2012.
12. **Rajesh Banu J., Anandan S., Kaliappan S., Ick-Tae Y.:** *Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods*. Solar Energy 82, 812–819 (2008).
13. **Sadecka Z., Płuciennik-Koropczuk E.:** *Frakcje ChZT w modelach biokinetycznych*. Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych, Uniwersytet Zielonogórski, 39–48 (2009).
14. **Struk-Sokołowska J.:** *Zmiany udziału frakcji ChZT podczas oczyszczania ścieków komunalnych z dużym udziałem ścieków mleczarskich.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 2015–2032 (2011).
15. **Struk-Sokołowska J.:** *Wpływ modernizacji oczyszczalni ścieków na frakcje ChZT oraz sprawność procesu oczyszczania.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 6, 273–276 (2012).
16. **Tawfik A., Sobhey M., Badawy M.:** *Treatment of a combined diary and domestic wastewater in an up-flow anaerobie sludge blankiet (UASB) reaktor followed by activated sludge (AS system)*. Desalination 227, 167–177 (2008).
17. **Wojnicz M., Anielak A.M.:** *Badania nad możliwością oczyszczania ścieków przemysłu mleczarskiego w systemie SBR z wykorzystaniem zeolitu naturalnego*. W:// Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych, Oficyna Wydawnicza Uniwersytet Zielonogórski, Zielona Góra, 2, 133–142 (2008).
18. **Wojnicz M.:** *Wpływ modyfikacji układu faz procesowych na efektywność oczyszczania ścieków przemysłu mleczarskiego w systemie SBR.* Monografie PAN Komitetu Inż. Środ., 59, 2, Lublin, 2009.
19. *Wytyczne w zakresie wykorzystania produktów ubocznych oraz zalecanego postępowania z odpadami w rolnictwie i przemyśle rolno-spożywczym*, Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi, Instytut Technologiczno-Przyrodniczy, Falenty–Warszawa, listopad 2010.
20. **Ziętara W.:** *Tendencje zmian w produkcji mleka w Polsce.* Rocznik Nauk Rolniczych, seria G, 96, 1, 2009.

Municipal and Dairy Wastewater Co-treatment Using SBR Technology

Abstract

The aim of the study was to determine the proportion of raw municipal wastewater and dairy, at which the process co-treatinging the activated sludge treatment technology SBR occurs in the cells of most higher efficiency.

The study used real municipal wastewater, dairy and activated sludge taken from the wastewater treatment plant in Hajnówka. The study was conducted in an experimental model of chambers SBR. Prepared a mixture of municipal wastewater and dairy (with their 5, 20, 50 percent share), which was 8-hour cycle of SBR treatment chambers. Comparison of results of analyzes of wastewater collected during the treatment of mixtures of municipal wastewater and dairy, with the participation of a strictly controlled waste from the food industry to the conclusion that the most effective to remove most of the contaminants were recorded with the participation of dairy sewage volume of 20% in the chamber SBR 2.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1899–1915

Technologie zagospodarowania odpadów z górnictwa węgla kamiennego – wyniki projektu FORESIGHT OGWK

Ireneusz Baic
Instytut Mechanizacji Budownictwa i Górnictwa Skalnego
Centrum Gospodarki Odpadami i Zarządzania Środowiskowego
Oddział Zamiejscowy IMBiGS, Katowice

1. Wstęp

Sektor górnictwa węgla kamiennego w Polsce wytwarza rocznie ponad 28 mln Mg odpadów wydobywczych i przetwórczych, co stanowi blisko 23% odpadów wytwarzanych przez sektor gospodarczy. Dodatkowo szacuje się, że blisko 480 mln Mg tego rodzaju odpadów jest już zdeponowana w środowisku. Z analizy dostępnych danych wynika, że około 80% odpadów powstających podczas eksploatacji i przeróbki węgla kamiennego jest obecnie wykorzystywana gospodarczo [1]. Z tej ilości zaledwie 30% jest wykorzystywane przemysłowo, m.in. do produkcji granulatów stanowiących jeden z produktów w mieszankach energetycznych, kruszyw sztucznych, spoiw hydraulicznych oraz mieszanek stabilizowanych kruszywowo-popiołowych. Pozostałe 70% wykorzystuje się do niwelacji i rekultywacji terenów zdegradowanych, w tym działalnością wydobywczą, w budownictwie hydrotechnicznym i ziemnym oraz do podsadzania wyrobisk eksploatacyjnych.

Potrzebą chwili staje się więc podjęcie kompleksowych działań, rozumianych jako wdrożenie innowacyjnych technologii w celu efektywniejszego wykorzystania skały płonnej, a także pozostałych odpadów powstających w trakcie udostępniania złóż, wydobycia i uszlachetniania.

Przykładem takich działań jest zrealizowany przez konsorcjum, w skład którego weszły Instytut Mechanizacji Budownictwa i Górnictwa

Skalnego Oddział zamiejscowy w Katowicach, Politechnikę Śląska w Gliwicach oraz Akademię Górniczo-Hutniczą w Krakowie, projekt badawczy pt. „*Foresight* w zakresie priorytetowych i innowacyjnych technologii zagospodarowania *odpadów* pochodzących z górnictwa węgla kamiennego".

Myślą przewodnią tego projektu było wskazanie priorytetów inwestycyjnych w sferze badań i rozwoju technologicznego, zmiana orientacji nauki i sytemu innowacji, wzmocnienie polskiego potencjału sfery badawczo-rozwojowej oraz przedsiębiorstw sektora publicznego i prywatnego funkcjonujących w sektorze gospodarczego wykorzystania odpadów pochodzących z przemysłu wydobywczego, przez rozwój i wdrażanie metodyki foresight w zakresie innowacyjnych technologii zagospodarowywania odpadów. Natomiast jako główny cel przyjęto identyfikację wiodących technologii zagospodarowania odpadów z górnictwa węgla kamiennego o znaczeniu strategicznym, których rozwój w następnych 20 latach będzie priorytetowy oraz opracowanie scenariuszy ich rozwoju przez zastosowanie usystematyzowanej metodyki badawczej.

2. Identyfikacja i ocena technologii zagospodarowania odpadów z górnictwa węgla kamiennego

Do podstawowych kierunków gospodarczego wykorzystania odpadów z górnictwa węgla kamiennego zaliczyć należy redukcję u „źródła" – na etapie projektowania oraz poprzez optymalizację zastosowanych technologii drążenia złoża, odzysk – w kopalni pod ziemią i na powierzchni oraz unieszkodliwianie poprzez składowanie. Kierunki gospodarczego wykorzystania odpadów z górnictwa węgla kamiennego są ściśle powiązane ze stosowanymi rozwiązaniami technologicznymi. Z tego też względu zidentyfikowane w ramach projektu technologie podzielono na następujące grupy:

- Grupa I – Budownictwo hydrotechniczne, ziemne, rekultywacja terenów.
- Grupa II – Roboty likwidacyjne w kopalniach węgla kamiennego.
- Grupa III – Podsadzanie wyrobisk eksploatacyjnych.
- Grupa IV – Kruszywa, ceramika.
- Grupa V – Odzysk substancji węglowej.

Łącznie zidentyfikowano i opisano kilkadziesiąt technologii, dla których następnie opracowano kryteria oceny innowacyjności uwzględ-

niające zarówno aspekty natury technologiczno-ekonomicznej, jak i społeczno-środowiskowej [2].

Jako kryteria natury technologiczno-ekonomicznej przyjęto:

- sprawność energetyczną (niskie zużycie energii elektrycznej, wody, gazu i innych mediów),
- wytwarzanie konkurencyjnego cenowo produktu handlowego, na który istnieje zapotrzebowanie na rynku,
- stopień automatyzacji,
- możliwość kontroli i rejestracji parametrów procesu.

Natomiast jako kryteria natury społeczno-środowiskowej przyjęto:

- stopień oddziaływania procesu technologicznego na środowisko (wody, powietrze, gleby),
- poziom emisji hałasu i wibracji,
- ilość generowanych przez proces odpadów,
- wielkość zatrudnienia na stanowiskach technologicznych,
- stopień narażenia załogi na istniejące zagrożenia życia i zdrowia.

W oparciu o przyjęte kryteria do dalszych badań wytypowano 24 technologie. Technologie te zostały poddane analizie SWOT na poziomie instytucjonalnym i technologicznym [2].

Analiza SWOT na poziomie instytucjonalnym, tzn. firm zajmujących się zagospodarowaniem i unieszkodliwianiem odpadów z górnictwa węgla kamiennego wykazała:

- niski poziom innowacyjności stosowanych rozwiązań (produktów, technologii, materiałów),
- brak wiedzy o możliwościach wykorzystania różnych instrumentów finansowych,
- brak wiedzy o funkcjonowaniu instytucji B+R, ich ofercie i możliwościach transferu technologii,
- barierę kapitałową przy wprowadzaniu nowoczesnych rozwiązań technologicznych.

Analizę SWOT na poziomie technologicznym przeprowadzono, mając za podstawę następujące założenia:

- mocne i słabe strony stosowania technologii charakteryzują czynniki dotyczące samych odpadów bądź zakładów generujących te odpady, a także grupy technologii wykorzystujących odpady,

- szanse stosowania technologii charakteryzują czynniki dotyczące warunków zewnętrznych, mających wpływ na funkcjonowanie technologii, możliwości ich rozwoju i poszerzenia kierunków zastosowań,
- zagrożenia stosowania technologii charakteryzują czynniki dotyczące warunków zewnętrznych, które stanowić mogą przeszkodę w stosowaniu technologii obecnie i w przyszłości.

Przedmiotowa analiza wykazała że:

Mocne strony to:

- znaczne zasoby odpadów powstających i zdeponowanych w okresach wcześniejszych,
- wysoki stopień przetworzenia surowca poddawanego procesowi wzbogacania,
- znaczna zawartość nośnika energii w odpadach zdeponowanych w okresach wcześniejszych,
- niskie koszty pozyskania materiału odpadowego.

Słabe strony to:

- zmiany w sposobach wydobywania węgla,
- konieczność budowy dodatkowej infrastruktury,
- niechęć do powtórnego wzbogacania odpadów,
- silna konkurencja pomiędzy zakładami prowadzącymi obecnie wzbogacanie węgla,
- konieczność wykonywania specjalistycznych badań jakościowych odpadów wydobywczych,
- zmieniające się warunki górniczo-geologiczne i tym samym właściwości odpadów wydobywczych.

Szanse to:

- „moda” na efektywne wykorzystanie odpadów,
- wzrost liczby zakładów energetycznych wykorzystujących jako nośniki energii produkty pozyskiwane w ocenianych technologiach,
- ambitne plany samorządów terytorialnych w zakresie rekultywacji terenów i zmian sposobu ich użytkowania.

Zagrożenia to:

- skomplikowane procedury finansowania i brak środków finansowych na inwestycje,
- wahania koniunktury i popytu na nośniki energii,

- uwarunkowania prawne dotyczące przetwarzania odpadów i wykorzystywania pozyskanego z nich produktu.

Jednym z priorytetowych badań wykonanych w ramach projektu było określenie czynników mających istotny wpływ na rozwój zidentyfikowanych technologii zagospodarowania odpadów z górnictwa węgla kamiennego. W badaniach tych wykorzystano metodę analizy strukturalnej wpływów. Metoda ta pozwoliła zaklasyfikować przyjęte czynniki do następujących grup: kluczowe, decydujące, regulujące, pomocnicze oraz autonomiczne. We wszystkich grupach technologii jako czynnik kluczowy zidentyfikowano niskie koszty przetwarzania odpadów. Natomiast w przypadku pozostałych czynników wystąpiło duże zróżnicowanie w zależności od grupy poddanej analizie [3].

W ramach projektu przeprowadzono także przy udziale ekspertów zewnętrznych ocenę innowacyjności zidentyfikowanych technologii z zastosowaniem metody Delphi [4], mając na uwadze hierarchizację postępowania z odpadami, wynikającą z zapisów zawartych w ustawie o odpadach wydobywczych, tzn. zapobieganie, minimalizację, gospodarcze wykorzystanie i unieszkodliwianie. Jako priorytetowy cel strategiczny eksperci wskazali „Pełne wykorzystanie odpadów wytwarzanych obecnie i w okresach wcześniejszych przez górnictwo węgla kamiennego" podkreślając, że możliwość jego realizacji uzależniona jest od stworzenia odpowiednich mechanizmów prawnych i fiskalnych preferujących wykorzystanie surowców odpadowych. Natomiast, oceniając hierarchię ważności kryteriów mających wpływ na innowacyjność technologii eksperci uznali, że niezależnie od kierunków gospodarczego wykorzystania odpadów wydobywczych, najistotniejszą rolę odgrywają kryterium ekonomiczne i kryterium techniczno-technologiczne. Dla kryterium ekonomicznego za czynniki najbardziej istotne uznano koszty wdrożenia i eksploatacji instalacji do przetwarzania odpadów wydobywczych, natomiast dla kryterium techniczno-technologicznego – dostępność odpadów o wymaganych właściwościach jakościowych.

Według ekspertów szanse rozwoju technologicznego w poszczególnych kierunkach gospodarczego wykorzystania odpadów z górnictwa węgla kamiennego wynikają głównie z dostępności przedmiotowych odpadów i konieczności minimalizacji skutków eksploatacji na powierzchni obszaru górniczego, zaś zagrożenia wynikają z konieczności budowy dodatkowej infrastruktury i braku środków finansowych.

Eksperci stwierdzili również, że występuje pilna konieczność podjęcia prac naukowo-badawczych nad opracowaniem nowych innowacyjnych technologii wykorzystania odpadów z górnictwa węgla kamiennego oraz opracowanie wytycznych technicznych dla prac rekultywacyjnych z wykorzystaniem tych odpadów.

W ramach projektu przeprowadzono również ocenę innowacyjności technologii zagospodarowania odpadów z górnictwa węgla kamiennego, rozumianej jako zdolność technologii do adaptowania i wykorzystywania najnowszych rozwiązań technicznych, technologicznych i organizacyjnych. W tym celu wykorzystano metodę AHP (*Analytic Hierarchy Process)* [5]. Innowacyjność wybranych technologii oceniano w pięciu grupach mając za podstawę 5 kryteriów głównych oraz 25 szczegółowych.

Technologie uznane przez ekspertów za najbardziej innowacyjne w poszczególnych grupach to:

- Grupa I – Zagospodarowanie odpadów przeróbczych do rekultywacji technicznej terenów zdegradowanych,
- Grupa II – Zagospodarowanie skały płonnej do likwidacji pustek po eksploatacji resztek pokładów.
- Grupa III – Zagospodarowanie odpadów flotacyjnych w podsadzce samozestalającej.
- Grupa IV – Produkcja kruszyw z odpadów pozyskiwanych z hałdy.
- Grupa V – Pozyskiwanie węgla z odpadów drobnoziarnistych i poflotacyjnych zdeponowanych w stawach osadowych.

3. Scenariusze rozwoju technologii zagospodarowania odpadów z górnictwa węgla kamiennego

Jednym z najistotniejszych etapów projektu była budowa scenariuszy rozwoju technologii zagospodarowania odpadów pochodzących z górnictwa węgla kamiennego. Przedstawiono je w trzech wariantach: optymistycznym, umiarkowanym i pesymistycznym. Podstawą trzech różnych wariantów scenariuszy rozwoju technologii zagospodarowania odpadów z górnictwa węgla kamiennego było przyjęcie różnych czynników wewnętrznych i zewnętrznych wpływających na ten rozwój, tj.:

- rozwój gospodarczy Polski mierzony wzrostem PKB,
- strategia energetyczna Unii Europejskiej, w tym głównie założenia tzw. pakietu klimatycznego,

- uwarunkowania prawne i ekonomiczne dotyczące odpadów wydobywczych,
- popyt na produkty odpadowe,
- akceptacja społeczna dla poczynań związanych z zagospodarowaniem odpadów z górnictwa węgla kamiennego.

Wskaźniki ekonomiczno-gospodarcze przyjęto dla horyzontu czasowego wynoszącego 20 lat, którego dotyczy analiza realizowanego projektu „Foresight…".

3.1. Scenariusz optymistyczny

W scenariuszu optymistycznym założono:

- dobrą koniunkturę, tzn. rozwój społeczno-gospodarczy i tym samym wzrost PKB na wysokim poziomie w granicach 7–8%,
- wzrost zapotrzebowania na energię elektryczną i cieplną w granicach 14–16% rocznie,
- zmianę założeń w strategii energetycznej Unii Europejskiej oraz w pakiecie klimatycznym odnośnie poziomu opłat za emisję CO_2,
- w okresie budżetowym 2014–2020 dopływ środków unijnych na poziomie 60 mld zł,
- umiarkowany wzrost ilości energii pozyskiwanej z alternatywnych źródeł energii (OZE, gaz łupkowy, energia atomowa),
- znaczny wzrost wolumenu wydzielanych odpadów z produkcji węgla kamiennego ze względu na:
  - wzrost zapotrzebowania na energię i tym samym wzrost zapotrzebowania na węgiel kamienny na poziomie zdolności produkcyjnych funkcjonujących kopalń tj. do poziomu 116 mln Mg,
  - produkcję węgla o wyższych parametrach jakościowych z uwagi na zmieniające się technologie spalania wymagające głębszego wzbogacania węgla,
  - wzrost eksportu węgla o wyższych parametrach jakościowych,
  - eksploatację węgla prowadzoną w filarach ochronnych i resztkach pokładów,
  - prywatyzację sektora wydobywczego węgla kamiennego,
  - wyższy niż obecnie odzysk węgla z odpadów drobnoziarnistych;
- całkowite zagospodarowanie odpadów wydobywczych z bieżącej produkcji wymuszone warunkami prawnymi i ekonomicznymi,

- całkowite zagospodarowanie odpadów wydobywczych zdeponowanych w środowisku w okresach wcześniejszych wymuszone warunkami prawnymi i ekonomicznymi,
- likwidację barier biurokratycznych i fiskalnych utrudniających działalność gospodarczą,
- znaczny wzrost zapotrzebowania na odpady z górnictwa węgla kamiennego z uwagi na:
  - prawny obowiązek przywrócenia funkcji pierwotnej terenom, pod którymi prowadzona była i jest eksploatacja,
  - rozwój infrastruktury na terenach poddanych rekultywacji,
  - szerokie wykorzystanie odpadów z górnictwa węgla kamiennego w budownictwie drogowym i ziemnym,
  - szerokie wykorzystanie odpadów z górnictwa węgla kamiennego w pracach hydrotechnicznych, mających na celu zwalczanie zagrożeń przeciwpowodziowych,
  - wzrost zapotrzebowania na wypełnianie odpadami z górnictwa węgla kamiennego pustek, powstałych po wybieraniu węgla w filarach ochronnych i resztkach pokładów w celu ochrony powierzchni,
  - szerokie wykorzystanie odpadów z górnictwa węgla kamiennego w profilaktyce przeciwpożarowej (izolacja zrobów);
- wysoki poziom akceptacji społecznej z uwagi na korzyści wynikające z dbałości o środowisko, tworzenie nowych miejsc pracy w podmiotach gospodarczych przetwarzających i wykorzystujących odpady wydobywcze, korzyści fiskalne samorządów lokalnych.

Mając za podstawę przyjęte powyżej założenia, a w szczególności wydatny wzrost ilości wydzielanych odpadów oraz uwarunkowania prawne i ekonomiczne, stwierdzić należy, że wszystkie technologie wyszczególnione w pięciu grupach charakteryzujących kierunki ich gospodarczego wykorzystania, uzyskają uznanie i będą się rozwijały. Najintensywniej, przez upowszechnienie, przejawiające się powoływaniem do życia nowych podmiotów gospodarczych, wykorzystujących rozwiązania technologiczne i techniczne, rozwijały się będą technologie uznane w realizowanym projekcie „Foresight…" jako najbardziej innowacyjne. Niezwykle sprzyjające czynniki wewnętrzne, jak i zewnętrzne sprawią, że pojawią się nowe innowacyjne technologie, które szeroko wykorzystywały będą najdrobniejsze klasy odpadów przeróbczych powstających

w wyniku głębokiego wzbogacania węgla kamiennego. Zintensyfikowanie działań nad opracowaniem innowacyjnych technologii możliwe będzie dzięki finansowemu stymulowaniu badań i wdrożeń przez różne zainteresowane podmioty gospodarcze tzn.: wytwarzające odpady, przetwarzające odpady oraz stosujące wyroby z odpadów przetworzonych. Związane to będzie z popytem na wyroby powstające w wyniku przetwarzania odpadów. Największy postęp prognozowany jest dla technologii ujętych w grupie IV.

Prace naukowo-badawcze gwarantujące rozwój technologii w scenariuszu optymistycznym ukierunkowane powinny być na:

- opracowanie innowacyjnych technologii wykorzystania najdrobniejszych klas odpadów, powstających w wyniku głębokiego wzbogacania węgla kamiennego,
- opracowanie technologii pozyskiwania metali strategicznych (krytycznych) z odpadów z górnictwa węgla kamiennego,
- opracowanie nowych technologii produkcji kruszywa dla budownictwa ziemnego na bazie odpadów z górnictwa węgla kamiennego,
- opracowanie innowacyjnych technologii produkcji paliw alternatywnych na bazie odpadów z górnictwa węgla kamiennego, zdeponowanych w środowisku,
- opracowanie technologii wydzielania kamienia z urobku surowego metodami suchymi na dole lub na powierzchni kopalni,
- opracowanie technologii minimalizacji ilości wytwarzanych odpadów wydobywczych u źródła poprzez m.in. prowadzenie eksploatacji z zastosowaniem odpowiedniego sprzętu technicznego, ograniczenie zakresu robót kamiennych i udostępniających, minimalizację zanieczyszczenia pozapokładowego,
- opracowanie metod badań pozwalających na szybką i wiarygodną ocenę przydatności odpadów z górnictwa węgla kamiennego do wielokierunkowych zastosowań oraz metodyk oceny oddziaływania tych odpadów na środowisko,
- doskonalenie systemów monitoringu oddziaływania odpadów z górnictwa węgla kamiennego na środowisko,
- opracowanie kompleksowej bazy danych o zdeponowanych w okresach wcześniejszych odpadach z górnictwa węgla kamiennego,
- opracowanie kompleksowej bazy danych opartej na badaniach geologicznych o przewidywanych w okresach przyszłych ilościach i właściwościach odpadów z górnictwa węgla kamiennego.

3.2. Scenariusz umiarkowany

W scenariuszu umiarkowanym założono:

- rozwój społeczno-gospodarczy i tym samym wzrost PKB na przeciętnym poziomie w granicach średnio 2–4%,
- wzrost zapotrzebowania na energię elektryczną i cieplną w granicach 6–7%,
- przyjęcie w strategii energetycznej UE oraz w pakiecie klimatycznym zapisów wymuszających ograniczenia w energetyce opartej na węglu,
- wzrost ilości energii pozyskiwanej z alternatywnych źródeł energii (OZE, gaz łupkowy, energia atomowa),
- niewielki dopływ środków unijnych w granicach 20–30 mld zł rocznie w kolejnych okresach budżetowych,
- utrzymanie obecnego poziomu ilości wydzielanych odpadów z produkcji węgla kamiennego ze względu na:
  - niewielki wzrost zapotrzebowania na energię, a także niewielki wzrost zapotrzebowania na węgiel kamienny na poziomie 70–80 mln Mg,
  - produkcję węgla o podobnych parametrach jakościowych jak obecnie,
  - utrzymanie eksportu węgla na tym samym poziomie,
  - eksploatację węgla na obecnym poziomie,
  - odzysk węgla z odpadów drobnoziarnistych na obecnym poziomie;
- zagospodarowanie odpadów wydobywczych z bieżącej produkcji wymuszone warunkami prawnymi,
- częściowe zagospodarowanie odpadów wydobywczych zdeponowanych w środowisku w okresach wcześniejszych,
- niewielki postęp w usunięciu barier biurokratycznych i fiskalnych utrudniających działalność gospodarczą,
- utrzymanie obecnego poziomu zapotrzebowania na odpady z górnictwa węgla kamiennego z uwagi na:
  - prawny obowiązek przywrócenia funkcji pierwotnej terenom, pod którymi prowadzona była i jest eksploatacja,
  - zachowanie obecnego poziomu inwestowania w infrastrukturę na terenach poddanych rekultywacji,

  - wykorzystanie odpadów z górnictwa węgla kamiennego w budownictwie drogowym i ziemnym na obecnym poziomie,
  - wykorzystanie odpadów z górnictwa węgla kamiennego na obecnym poziomie w pracach hydrotechnicznych, mających na celu zwalczanie zagrożeń przeciwpowodziowych,
  - niewielkie zapotrzebowanie na wypełnianie odpadami z górnictwa węgla kamiennego pustek, powstałych po wybieraniu węgla w filarach ochronnych i resztkach pokładów w celu ochrony powierzchni,
  - wykorzystanie odpadów z górnictwa węgla kamiennego w profilaktyce przeciwpożarowej (izolacja zrobów) na obecnym poziomie;
- obecny poziom akceptacji społecznej odnoszony do poczynań związanych z zagospodarowaniem odpadów z górnictwa węgla kamiennego.

Mając za podstawę przyjęte powyżej założenia, a w szczególności niewielki wzrost ilości wydzielanych odpadów, ograniczenia finansowe, uwarunkowania prawne i niewielki postęp w usunięciu barier biurokratycznych i fiskalnych utrudniających działalność gospodarczą, stwierdzić należy, że nie wszystkie technologie wyszczególnione w pięciu grupach charakteryzujących kierunki ich gospodarczego wykorzystania, znajdą uznanie i będą powszechnie stosowane.

Technologiami mającymi największe szanse na upowszechnienie będą te, które w poszczególnych grupach zastosowań mają najwyższy poziom innowacyjności, charakteryzują się niskim poziomem kosztów przetwarzania odpadów i są pożądane społecznie (pod względem bezpieczeństwa pracy, likwidacji zagrożeń). Do technologii tych zaliczyć należy:

- zagospodarowanie skały płonnej w budownictwie hydrotechnicznym,
- zagospodarowanie odpadów przeróbczych do rekultywacji technicznej terenów zdegradowanych,
- zagospodarowanie odpadów przeróbczych w robotach inżynierskich na powierzchni,
- produkcja kruszyw z odpadów pozyskiwanych z hałdy,
- pozyskiwanie węgla z odpadów drobnoziarnistych i poflotacyjnych zdeponowanych w stawach osadowych.

Mało korzystne czynniki wewnętrzne, jak i zewnętrzne sprawią, że rzadkością będzie pojawienie się nowych innowacyjnych technologii zagospodarowania odpadów z górnictwa węgla kamiennego. Najistot-

niejszym czynnikiem będzie niski poziom środków na sfinansowanie działań innowacyjnych, w tym na prace naukowo-badawcze. Zainteresowanie podmiotów gospodarczych produkujących odpady, przetwarzających odpady i stosujących wyroby z odpadów przetworzonych, przejawiało się będzie wszędzie tam, gdzie wystąpią możliwości szybkiego uzyskania korzyści materialnych. Szczególna uwaga tych podmiotów skierowana będzie na doraźny popyt na wyroby powstające w wyniku przetwarzania odpadów.

Prace naukowo-badawcze gwarantujące rozwój technologii w scenariuszu umiarkowanym ukierunkowane powinny być na:

- opracowanie technologii pozyskiwania metali strategicznych (krytycznych) z odpadów z górnictwa kamiennego,
- opracowanie nowych technologii produkcji kruszywa dla budownictwa ziemnego na bazie odpadów z górnictwa węgla kamiennego,
- opracowanie innowacyjnych technologii produkcji paliw alternatywnych na bazie odpadów z górnictwa węgla kamiennego zdeponowanych w środowisku,
- opracowanie technologii wydzielania kamienia z urobku surowego metodami suchymi na dole lub na powierzchni kopalni,
- opracowanie metod badań pozwalających na szybką i wnikliwą ocenę przydatności odpadów z górnictwa węgla kamiennego do wielokierunkowych zastosowań oraz ocenę oddziaływania tych odpadów na środowisko,
- opracowanie kompleksowej bazy danych o zdeponowanych w okresach wcześniejszych odpadach z górnictwa węgla kamiennego.

3.3. Scenariusz pesymistyczny

W scenariuszu pesymistycznym założono:

- dalsze pogłębianie się kryzysu ekonomicznego na świecie, czego konsekwencją będzie sytuacja polskiej gospodarki,
- ograniczony rozwój społeczno-gospodarczy i tym samym minimalny wzrost PKB na poziomie 1%,
- nieznaczny spadek zapotrzebowania na energię elektryczną i cieplną w granicach 2–3%,
- przyjęcie w strategii energetycznej UE oraz w pakiecie klimatycznym zapisów wymuszających drastyczne zmiany w energetyce opartej na węglu,

- nieznaczny dopływ lub wręcz brak dopływu środków unijnych w kolejnych okresach budżetowych,
- znaczny wzrost ilości energii pozyskiwanej z alternatywnych źródeł energii (OZE, gaz łupkowy, energia atomowa),
- spadek wydobycia węgla kamiennego,
- spadek ilości wydzielanych odpadów z produkcji węgla kamiennego ze względu na:
  - zmniejszone zapotrzebowanie na energię i tym samym zmniejszenie zapotrzebowania na węgiel kamienny,
  - spadek eksportu węgla;
- zagospodarowanie odpadów wydobywczych tylko z bieżącej produkcji,
- pozostawienie barier biurokratycznych i fiskalnych utrudniających działalność gospodarczą,
- zmniejszenie zapotrzebowania na odpady z górnictwa węgla kamiennego z uwagi na:
  - zmniejszenie powierzchni terenów, pod którymi prowadzona jest eksploatacja,
  - ograniczenie funduszy na rozwój infrastruktury na terenach rekultywowanych,
  - niewielkie wykorzystanie odpadów z górnictwa węgla kamiennego w budownictwie drogowym i ziemnym ze względu na brak środków finansowych,
  - niewielkie wykorzystanie odpadów z górnictwa węgla kamiennego w pracach hydrotechnicznych, mających na celu zwalczanie zagrożeń przeciwpowodziowych ze względu na ograniczenie środków finansowych,
  - ograniczone potrzeby wypełniania odpadami z górnictwa węgla kamiennego pustek, powstałych po wybieraniu węgla w filarach ochronnych i resztkach pokładów w celu ochrony powierzchni ze względu na ograniczenie wydobycia węgla
  - ograniczone wykorzystanie odpadów z górnictwa węgla kamiennego w profilaktyce przeciwpożarowej (izolacja zrobów) ze względu na spadek wydobycia węgla;
- niski poziom lub wręcz brak akceptacji społecznej do stosowania produktów wytwarzanych z odpadów z górnictwa węgla kamiennego, niewielkie korzyści fiskalne samorządów lokalnych z tytułu działalności w zakresie wykorzystywania odpadów z górnictwa węgla kamiennego.

Mając za podstawę przyjęte powyżej założenia, a w szczególności wydatny spadek ilości wydzielanych odpadów z górnictwa węgla kamiennego oraz brak środków finansowych stymulujących działania związane z zagospodarowaniem odpadów z górnictwa węgla kamiennego, stwierdzić należy, że uznanie i zastosowanie w gospodarce znajdą tylko technologie charakteryzujące się niskimi kosztami wdrożenia i eksploatacji, a więc na ogół niskim poziomem przetworzenia odpadów oraz takie, których wyroby są stosowane do likwidacji pojawiających się zagrożeń. Do takich technologii można zaliczyć jedynie:

- zagospodarowanie odpadów przeróbczych do rekultywacji technicznej terenów zdegradowanych,
- produkcję kruszyw z odpadów pozyskiwanych z hałdy.

Prace naukowo-badawcze gwarantujące rozwój technologii w scenariuszu pesymistycznym ukierunkowane powinny być na opracowanie nowych technologii produkcji kruszywa dla budownictwa ziemnego z pozyskiwanych odpadów z górnictwa węgla kamiennego,

4. Podsumowanie

Głównym celem projektu była identyfikacja wiodących technologii zagospodarowania odpadów wydobywczych z górnictwa węgla kamiennego o znaczeniu strategicznym, których rozwój w następnych 20 latach będzie priorytetowy dla Polski oraz opracowanie scenariuszy ich rozwoju. W oparciu o kryteria oceny innowacyjności uwzględniające zarówno aspekty natury technologicznej i ekonomicznej, pozwalające na uzyskanie wymiernych efektów finansowych, jak i aspekty natury społeczno-środowiskowej, wytypowano 24 technologie, uznając je za innowacyjne. Następnie w oparciu o specjalistyczne metody badawcze, tj. metodę Delphi i AHP oraz analizę SWOT dokonano hierarchizacji zidentyfikowanych technologii. Przeprowadzono również krzyżową analizę wpływu wybranych czynników na rozwój innowacyjnych technologii zagospodarowania odpadów z górnictwa węgla kamiennego. Badania te jednoznacznie potwierdziły tezę o nadrzędności czynników ekonomicznych nad czynnikami prawnymi i technologicznymi. Określono również kierunki prac naukowo-badawczych. Prace w projekcie „Foresight…" objęły również prognozowanie scenariuszy rozwoju innowacyjnych technologii zagospodarowania odpadów z górnictwa węgla ka-

miennego z uwzględnieniem czynników wewnętrznych i zewnętrznych, tj. planowany rozwój gospodarczy Polski, Strategia Energetyczna oraz Pakiet Klimatyczny Unii Europejskiej, uwarunkowania prawne i ekonomiczne, popyt na produkty odpadowe oraz akceptacja społeczna.

Reasumując, stwierdzono, że obecnego stanu rozwoju technologii zagospodarowania odpadów z górnictwa węgla kamiennego nie można uznać za zadowalający. Jest to spowodowane wieloma czynnikami, do których zaliczyć należy:

- niedostatek technicznie, ekologicznie i ekonomicznie sprawdzonych technologii przeróbki kopalin i odzysku surowców odpadowych,
- brak wystarczających mechanizmów ekonomicznych sprzyjających odzyskowi surowców odpadowych,
- barierę kapitałową przy wprowadzaniu nowoczesnych rozwiązań technologicznych w eksploatacji i przeróbce kopalin.

Za główne czynniki mające dominujący wpływ na gospodarcze wykorzystanie odpadów z górnictwa węgla kamiennego i związanych z nimi technologii uznano:

- sytuację ekonomiczną na świecie, w Unii Europejskiej i w Polsce oraz związany z tym wzrost lub spadek zapotrzebowania na energię elektryczną i cieplną,
- ewolucję prawa środowiskowego w zakresie odpadów, w tym odpadów wydobywczych w kierunku bardziej restrykcyjnych zapisów,
- stanowisko Polski odnośnie zapisów zawartych w tzw. pakiecie klimatycznym, wymuszającym redukcję emisji CO_2 – akceptacja zapisów to konieczność modernizacji polskiej energetyki, a tym samym wzrost zapotrzebowania na tzw. ultra czyste paliwa,
- wzrost lub spadek znaczenia alternatywnych źródeł energii (OZE, gaz łupkowy, energia atomowa),
- planowaną prywatyzację sektora górnictwa węgla kamiennego,
- wzrost lub spadek zapotrzebowania rynkowego na produkty wytworzone na bazie odpadów wydobywczych z górnictwa węgla kamiennego, w tym głównie w drogownictwie, pracach ziemnych i hydrotechnicznych oraz w energetyce,
- poziom akceptacji społecznej dla poczynań związanych z zagospodarowaniem odpadów z górnictwa węgla kamiennego.

Literatura

1. *Ochrona środowiska 2012*, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2013.
2. **Baic I., Witkowska-Kita B.:** *Technologie zagospodarowania odpadów z górnictwa węgla kamiennego – diagnoza stanu aktualnego, ocena innowacyjności i analiza SWOT*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 1315–1327 (2011).
3. **Baic I. i in..:** *Wpływ wybranych czynników na rozwój innowacyjnych technologii zagospodarowania odpadów pochodzących z górnictwa węgla kamiennego metodą krzyżowej analizy wpływów*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13 1339–1359 (2011).
4. **Baic I. i in.**.: *Foresight OGWK – Analiza innowacyjności innowacyjnych technologii zagospodarowania odpadów pochodzących z górnictwa węgla kamiennego z zastosowaniem metody Delphi*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13 1289–1301 (2011).
5. **Kozioł W. i in.**.: *Zastosowanie analitycznego procesu hierarchicznego (AHP) do wielokryterialnej oceny innowacyjności technologii zagospodarowania odpadów z górnictwa węgla kamiennego*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 1619–1635 (2011).

Technologies of Hard Coal Mining Waste Management – Results of the FORESIGHT OGWK Project

Abstract

Research in mineral resources management clearly indicate that more substances known as waste become mineral resources in new technologies. The common meaning of the word *"waste"* is replaced with the term *"potential mineral resource"* and most recently as *"secondary resource"*. This reflects both usage properties and potential benefits.

Basing on statistical data (the end of 2011) the amount of waste produced by the economic sector in Poland is nearly 123,5 mil Mg. In this, hard coal mining waste constitute about 28 mil Mg, meaning nearly 23%. Additionally, it is estimated that nearly 480 mil Mg of such waste is deposited in the environment.

The result of the data analysis is that around 80% of waste produced during exploitation and processing of minerals is – in order to avoid fees for dumping – used in economy. Only 30% of this is industrially used and almost 70% is applied in ground levelling, engineering works or in so called "ground constructions". This way the abundance of potential mineral is irretrievably lost.

The basic legal act for waste management issues is the Act from 10 July 2008 on extractive waste (Dz. U. Nr 138, poz. 865) adapting to the existing Polish law Directive 2006/21/EC. The aim of this Act is to prevent production of waste in extractive industry, diminishing their negative influence on the environment and people's health.

The major aim of the project *"Foresight in priority and innovative technologies of hard coal mining waste management"* is identification of leading technologies in mining waste management of primary meaning, as their development in next 20 years in Poland will be a priority as well as creating scenario of their development through applying systematized research methodology. The project is conducted by the consortium including Institute of Mechanised Construction and Rock Mining, Silesian Technical University in Gliwice and AGH University of Science and Technology in Cracow.

The article presents current situation of hard coal mining waste management in Poland, including criteria of their economic usage. It also presents the diagnosis of current state of development in economic management of hard coal waste technologies, defines evaluation criteria of innovativeness of currently applied technological solutions, provides SWOT analysis results on institutional and technological level, scenarios for the development of innovative technologies for utilisation of hard coal mining waste and future research and development work.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1916–1928

Ocena zawartości metali ciężkich w osadach dennych wstępnej części zbiornika retencyjnego Stare Miasto na rzece Powie

Mariusz Sojka
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań

Marcin Siepak
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań

Emilia Gnojska
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań

1. Wstęp

Jeziora i sztuczne zbiorniki retencyjne podlegają zamulaniu. Tempo tego procesu zależy od wielu czynników naturalnych takich jak: budowa geologiczna zlewni, topografia terenu, rodzaj i gatunek gleb w zlewni, intensywność i czas trwania opadów, położenia zbiornika wodnego w zlewni, typu zbiornika, wieku zbiornika, wielkości zbiornika oraz reżimu hydrologicznego rzeki zasilającej zbiornik. Proces zamulania zbiornika modyfikowany jest przez człowieka poprzez sposób użytkowania i zagospodarowania zlewni, budowę dróg oraz wprowadzenie zanieczyszczeń z oczyszczalni ścieków. Warunki hydrodynamiczne panujące w zbiorniku tj. rozkład przestrzenny prędkości i kierunek ruchu wody w zbiorniku, czas zatrzymania wody w zbiorniku mają natomiast istotny wpływ na ilość i miejsce odkładania się rumowiska [8].

Do zbiorników powierzchniowych docierają cząsteczki mineralne i organiczne o różnej wielkości. Z punktu widzenia gospodarki wodnej prowadzonej na zbiorniku ważne jest nie tylko określenie ilości docierającego i odkładanego w zbiorniku rumowiska ale też jego zanieczyszcze-

nie. Skład chemiczny osadów dennych jest zależny od typów i rodzajów gleb w zlewni, użycia nawozów sztucznych i środków ochrony roślin [5]. Innymi źródłami zanieczyszczeń są m.in.: resztki roślinne, osady ściekowe, odcieki ze składowisk odpadów, popioły z elektrowni i elektrociepłowni, jak również ścieki przemysłowe pochodzące głównie z przemysłu metalurgicznego, elektrochemicznego i chemicznego [4].

Monitorowanie stężeń metali ciężkich w osadach dennych zbiorników wodnych jest jedną z metod, która pozwala ocenić stan zanieczyszczenia środowiska wodnego. Niektóre metale ciężkie, takie jak kadm, miedź, ołów i cynk ze względu na ich możliwość biologicznej akumulacji tworzą szczególne zagrożenie dla organizmów żywych [6].

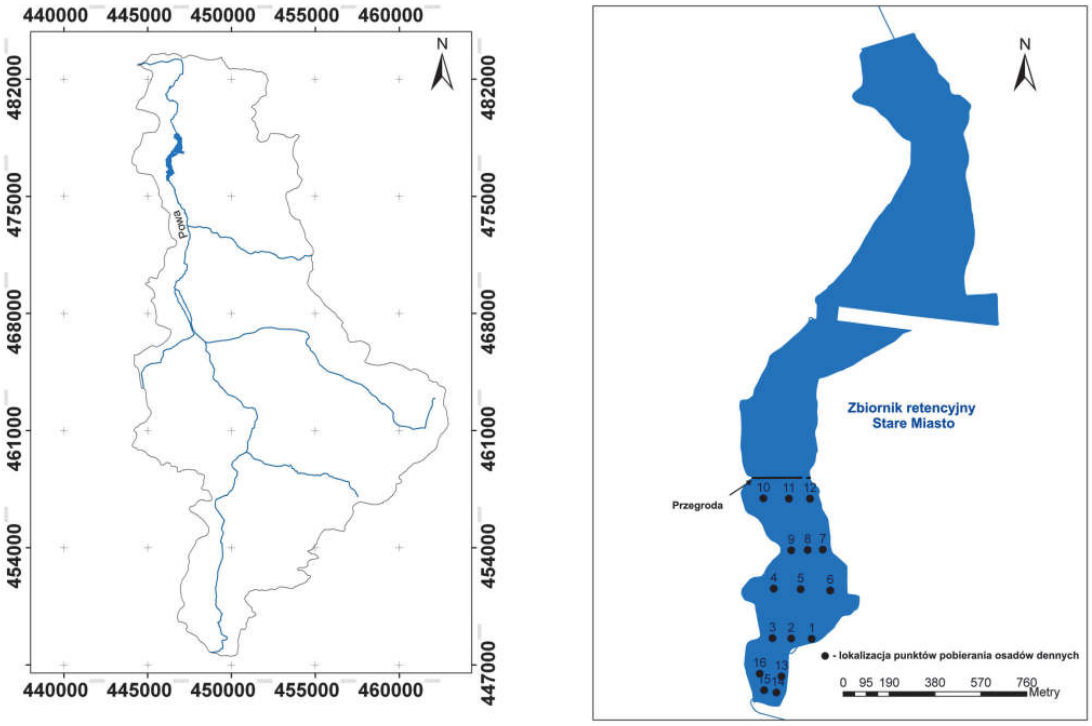
Celem pracy była próba oceny przestrzennej zmienności stężeń metali ciężkich oraz składu granulometrycznego osadów dennych na przykładzie wstępnej części zbiornika retencyjnego Stare Miasto na rzece Powie.

2. Materiały i metody

2.1. Teren badań

Obszar zlewni rzeki Powy znajduje się w obrębie północnej części makroregionu Nizina Południowowielkopolska, w mezoreginach: Dolina Konińska, Równina Rychwalska i Wysoczyzna Turecka [9].

Rzeka Powa jest ciekiem trzeciego rzędu, lewobrzeżnym dopływem Warty i uchodzi do niej w miejscowości Rumin. Zlewnia rzeki Powy pod względem wielkości zalicza się do zlewni średnich jej powierzchnia wynosi 344,48 km^2. Długość rzeki wynosi 48,23 km a gęstość sieci rzecznej wynosi 0,26 km·km^{-2}. Profil zamykający zlewnię znajduje się na wysokości 77,0 m n.p.m., natomiast wysokość na dziale wodnym wynosi 130,0 m n.p.m. Dolny bieg rzeki Powy wyróżnia duży spadek wynoszący około 0,9‰, który miejscami zwiększa się nawet do około 1,6‰. Natomiast średni spadek podłużny zlewni jest równy 1,09‰. Średnie nachylenie zlewni przyjmuje wartość 6,14‰. Obszar zlewni rzeki Powy pod względem struktury użytkowania jest bardzo urozmaicony. Niewiele ponad połowę (52%) powierzchni zlewni rzeki Powy zajmują grunty orne. W odniesieniu do całej powierzchni analizowanego obszaru tereny zalesione stanowią ponad 27%, łąki nieco ponad 14% a tereny zabudowane 3,1%. W zlewni rzeki Powy dominują utwory o składzie granulometrycznym piasków słabo gliniastych (51%), piasków luźnych (16%) oraz piasków gliniastych lekkich (11%).



Rys. 1. Położenie obiektu badań
Fig. 1. Study site location

Zbiornik Stare Miasto powstał w wyniku Programu Małej Retencji, którego celem jest zarówno poprawa zdolności retencyjnych zlewni, jak również ochrona przed powodzią i suszą. Zbiornik Stare Miasto powstał poprzez przegrodzenie doliny rzeki Powy zaporą czołową zlokalizowaną w 9+100 km biegu rzeki. Dla zbiornika retencyjnego Stare Miasto powierzchnia zlewni w przekroju zapory wynosi 299,7 km^2, co stanowi 87% całkowitej powierzchni zlewni. Powierzchnia terenu przeznaczona pod wybudowanie zbiornika wynosiła 144 ha. Całkowita pojemność zbiornika przy normalnym poziomie piętrzenia wynosi 2,159 mln m^3, pojemność użytkowa jest znacznie mniejsza i wynosi 1,216 mln m^3. Natomiast pojemność martwa zbiornika przy minimalnym poziomie piętrzenia wynosi tylko 0,943 mln m^3. Średnia głębokość zbiornika wynosi 2,38 m, a długość to 4,90 km. Maksymalny poziom piętrzenia (max PP) znajduje się na rzędnej 94,00 m n.p.m. Normalny poziom piętrzenia (NPP) znajduje się na rzędnej 93,50 m n.p.m., natomiast powierzchnia zalewu przy tym poziomie piętrzenia jest równa 90,68 ha. Rzędna piętrzenia przy minimalnym poziomie piętrzenia (min PP) wynosi 92,00 m n.p.m. Przy tym poziomie piętrzenia powierzchnia zalewu wynosi już

tylko 75,77 ha. Tereny przyległe znajdujące się pod wpływem oddziaływania zbiornika stanowią użytki rolne o niskiej klasie bonitacyjnej, nie posiadające większej wartości rolniczej.

Przeprowadzone badania wstępnej części zbiornika Stare Miasto wykazały, że zbiornik podlega silnemu procesowi zamulania.

2.2. Prace terenowe i laboratoryjne

Podstawą oceny były próbki osadów dennych pobrane z wstępnej części zbiornika retencyjnego Stare Miasto na rzece Powie w listopadzie 2011 roku. Próby osadów dennych ze zbiornika pobierano sondą typu „Nurek" wyposażoną w szklany zagłębnik oraz chwytaczem rurowym typu „Czapla". Łącznie pobrano 16 prób osadów dennych, a lokalizację miejsc pobierania próbek zaznaczono na rys. 1.

Podczas prac laboratoryjnych dokonano analizy składu granulometrycznego osadów dennych zgodnie z normą PN-R-04032:1998 [13]. Przeprowadzono oznaczenia węgla organicznego metodą objętościową Tiurina.

Próbki osadów dennych poddano mineralizacji w kwasie chlorowodorowym o stężeniu 0,1 mol/l z wykorzystaniem mikrofalowego systemu MARS 5 Xpress (CEM, Matthews, North Carolina, USA).

Oznaczeń metali (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn) w próbkach osadów dennych dokonano techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją płomieniową (F-AAS), wykorzystując szybko sekwencyjny aparat firmy Varian (Mulgrave, Victoria, Australia), model SpectrAA 280 FS. Granice wykrywalności dla poszczególnych pierwiastków wynosiły: Cd – 0,1 mg/kg, Cu – 0,1 mg/kg, Cr – 0,2 mg/kg, Ni – 0,3 mg/kg, Pb – 0,3 mg/kg i Zn – 0,2 mg/kg.

Podczas prac laboratoryjnych korzystano z odczynników chemicznych o odpowiedniej czystości analitycznej oraz wody o oporności 18,2 MΩ·cm (w 25°C) oczyszczonej z wykorzystaniem urządzenia Direct-Q® UV3, firmy Millipore (Millipore, Francja). W trakcie oznaczeń metali techniką F-AAS wykorzystano roztwory wzorcowe i kwasy firmy Merck (Merck, Darmstadt, Niemcy). Jako gaz palny zastosowano acetylen analityczny firmy Messer (Messer, Chorzów, Polska). Poprawność uzyskanych wyników oznaczeń metali została sprawdzona poprzez wykorzystanie materiału certyfikowanego – CRM 027-050 (US).

2.3. Analiza statystyczna

Analiza statystyczna polegała na ocenie podobieństw i różnic w składzie granulometrycznym osadów oraz zawartości metali ciężkich. Do oceny ich zmienności zastosowano wielowymiarowe statystyczne metody analizy danych, tj. analizę skupień (CA), analizę składowych głównych (PCA) oraz analizę czynnikową (FA).

Przed rozpoczęciem analizy statystycznej sprawdzono zgodność rozkładu badanych metali ciężkich z rozkładem normalnym na poziomie p_{α}=0,05 przy pomocy testu W (Shapiro-Wilka). Przeprowadzone analizy wykazały, że oznaczone zawartości metali ciężkich w osadach dennych zbiornika nie miały rozkładu zgodnego z rozkładem normalnym, dlatego poddano je transformacji [12]. Po dokonaniu transformacji wszystkie analizowane zawartości metali ciężkich miały rozkład normalny na poziomie p_{α} = 0,05, tak wstępnie przygotowany zbiór danych poddano standaryzacji, a następnie analizie przy wykorzystaniu trzech wielowymiarowych metod statystycznych tj.: CA, PCA i FA. Analizę skupień (CA) wykonano metodą Warda w celu zobrazowania podobieństw i różnic pomiędzy punktami pobierania próbek osadów dennych. Metody PCA i FA wykorzystano do wyeksponowania składników/czynników charakteryzujących przestrzenną zmienność zawartości metali ciężkich w osadach dennych [10, 14–17].

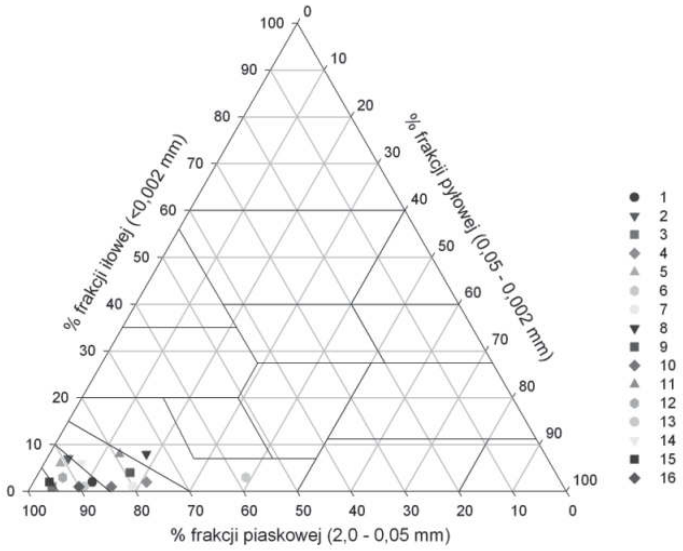
W ostatnim etapie anzliz statystycznych poszukiwano zależności pomiędzy zawartością metali ciężkich, a średnicami miarodajnymi ziaren (d_{10}, d_{50} i d_{90}), procentową zawartością frakcji ilastej, pylastej i piaskowej w próbie, zawartością materi organicznej, głębokością wody w miejscu pobierania próbek oraz odległość pobranej próbki od: głównej lini przepływu wody w zbiorniku, miejsca zasilania zbiornika, budowli upustowej na przegrodzie środkowej oraz najkrótszą odległoscią od miejsca pobierania próbek do miejsca zasilania lub odpływu wody ze zbiornika.

3. Wyniki badań

3.1. Analiza składu granulometrycznego osadów

Analiza składu granulometrycznego osadów dennych zbiornika Stare Miasto wykazała, że w obrębie zbiornika wstępnego występuje dość typowe wyraźne zróżnicowanie uziarnienia. Najgrubsze uziarnienie – piasków, miały materiały denne w początkowej części zbiornika

wstępnego w miejscu dopływu rzeki Powy stanowiska 3, 13, 15 i 16 oraz w końcowej części na wypływie ze zbiornika wstępnego w pobliżu przegrody – stanowisko 12 (rys. 2). Spowodowane jest to tym, że w tych częściach zbiornika występują najmniej korzystne warunki do osiadania części najdrobniejszych iłowych i pyłowych. Drobniejsze frakcje zaobserwowano w środkowej części zbiornika w stanowiskach 4, 6, 7, 8 i 9 najbardziej oddalonych od dopływu i odpływu ze zbiornika. Osady zakumulowane w tej części zbiornika charakteryzowały się łączną zawartością frakcji ilastej i pylastej od 20 do 42%. Większy zasięg odkładania w zbiorniku grubszych frakcji piaskowych zaobserwowano w początkowej jego części w miejscu dopływu rzeki Powy (stanowiska 2, 13, 14, 15 i 16) natomiast w pobliżu budowli upustowej grubsze frakcje rumowiska występowały tylko na stanowisku zlokalizowanym w jej bezpośrednim sąsiedztwie (stanowisko 12).



Rys. 2. Skład granulometryczny osadów dennych wstępnej części zbiornika Stare Miasto
Fig. 2. Particle size of bottom sediments of Stare Miasto pre-dam reservoir

Zawartość materii organicznej w poddanych analizie próbach osadów dennych wahała się od 1,01% do 18,8%, nie zaobserwowano zależności pomiędzy miejscem pobierania próbek osadów a zawartością materii organicznej. Największą zawartością materii organicznej charakteryzowały się próby 6, 8 i 9 od 11,8 do 18,8%. Najniższą zawartość materii organicznej nie przekraczającą 3% zanotowano w próbach 2, 3, 5, 7, 10 i 16.

3.2. Rozkład stężeń metali ciężkich w osadach dennych

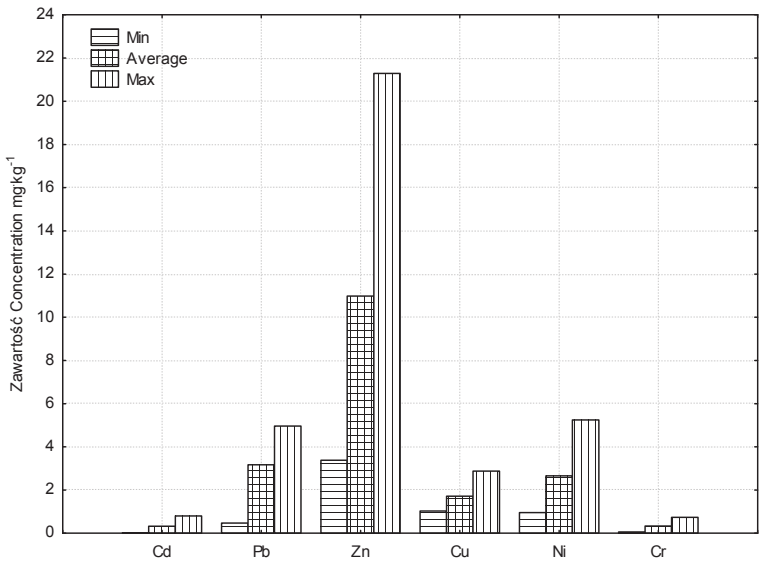
Stwierdzono niskie stężenia matali ciężkich w osadach dennych wstępnej części zbiornika retencyjnego Stare Miasto. Uzyskane wyniki badań zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Zawartość metali ciężkich w osadach dennych wstępnej części zbiornika Stare Miasto
Table 1. Heavy metal concentration in bottom sediments of Stare Miasto pre-dam reservoir

Nr próby Sampling No	Cd	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr
	Jednostka Unit [mg·kg^{-1}]					
1	0,36	4,43	13,2	2,05	3,33	0,30
2	0,21	2,71	10,2	1,88	1,91	0,15
3	0,19	3,72	9,62	1,91	1,73	0,06
4	0,38	3,50	17,5	2,88	3,56	0,21
5	0,15	4,12	6,76	1,26	1,64	0,39
6	0,57	2,12	14,5	1,71	4,04	0,13
7	0,13	3,73	7,17	1,63	1,68	0,11
8	0,73	4,96	20,0	1,14	5,25	0,52
9	0,62	4,79	12,0	2,51	5,10	0,62
10	0,16	2,80	7,31	1,28	2,66	0,30
11	0,80	4,86	21,3	2,46	4,76	0,74
12	0,78	4,52	15,5	1,35	2,11	0,73
13	0,02	0,83	3,38	1,08	0,96	0,24
14	0,08	1,49	5,54	2,07	1,01	0,38
15	0,07	1,64	5,35	1,16	1,60	0,31
16	0,05	0,47	6,59	1,03	1,23	0,22

Pobrane próbki osadów dennych charakteryzowały się najwyższą zawartością cynku od 3,38 do 21,3 mg·kg^{-1} przy wartości średniej 11,0 mg·kg^{-1} (rys. 3). Średnia zawartość cynku w osadach dennych na terenie Polski wynosi około 73 mg·kg^{-1} [11], cynk związany jest głównie przez frakcję ilastą i substancję organiczną. Przeprowadzone w latach 2003–2005 badania geochemiczne osadów dennych jezior na terenie zlewni rzeki Warty, wykazały, że zawartość cynku wahała się od 16 do 319 mg·kg^{-1} przy wartości średniej 82 mg·kg^{-1} [2]. Zawartość ołowiu i niklu w osadach dennych kształtowała się na podobnym poziomie, odpowiednio od 0,47 do 4,96 mg·kg^{-1} i od 0,96 do 5,25 mg·kg^{-1}. Ołów jest naturalnym składnikiem osadów dennych, jego podwyższona zawartość jest między innymi konsekwencją wykorzystywania do napędzania samo-

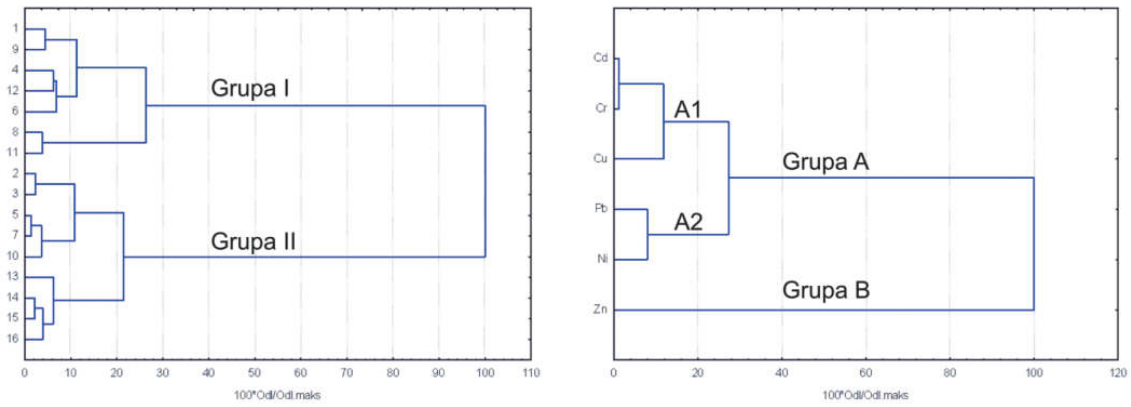
chodów etylin zawierających związki ołowiu [1, 3, 7]. Wartość tła geochemicznego w odniesieniu do ołowiu jest stosunkowo wysoka i wynosi 11 $mg \cdot kg^{-1}$. Stężenie ołowiu w osadach dennych jezior na terenie zlewni rzeki Warty wynosiła średnio 32 $mg \cdot kg^{-1}$ [2]. Zawartość niklu w niezanieczyszczonych osadach wodnych na terenie Polski nie przekracza 10 $mg \cdot kg^{-1}$, natomiast w obrębie zlewni rzeki Warty jego zawartość kształtowała się na poziomie od 1 do 17 $mg \cdot kg^{-1}$ [2]. W pobranych próbach zaobserwowano nieco niższą zawartość miedzi, która wynosiła średnio 1,71 $mg \cdot kg^{-1}$. Zawartość miedzi w osadach wodnych związana jest z rodzajem skał macierzystych, jej zawartość średnia wynosi kilka $mg \cdot kg^{-1}$. Zawartość miedzi w odsadach dennych jezior na terenie RZGW w Poznaniu wynosi średnio 16 $mg \cdot kg^{-1}$ przy wartości minimalnej 2 $mg \cdot kg^{-1}$ i maksymalnej 203 $mg \cdot kg^{-1}$ [2]. W pobranych próbkach osadów dennych najniższa była zawartość kadmu od 0,02 do 0,80 $mg \cdot kg^{-1}$ i chromu od 0,06 do 0,74 $mg \cdot kg^{-1}$. Tło geochemiczne w odniesieniu do kadmu w osadach dennych wynosi około 0,5 $mg \cdot kg^{-1}$, a jego zawartość w osadach dennych jezior położonych w zlewni rzeki Warty wynosi średnio 0,6 $mg \cdot kg^{-1}$ [2]. Natomiast w przypadku chromu jego zawartość w niezanieczyszczonych osadach dennych wynosi 6 $mg \cdot kg^{-1}$ natomiast w osadach dennych jezior objętych monitoringiem na terenie RZGW w Poznaniu wahała się od 1 do 23 $mg \cdot kg^{-1}$ [2].



Rys. 3. Minimale, maksymalne i średnie zawartości metali ciężkich w osadach dennych zbiornika wstępnego Stare Miasto
Fig. 3. Minimum, maximum and mean heavy metal concentration in bottom sediments of Stare Miasto pre-dam reservoir

3.3. Analiza statystyczna zawartości metali ciężkich w osadach dennych

Przeprowadzona statystyczna analiza skupień CA zawartości metali ciężkich w osadach dennych zbiornika retencyjnego wykazała, że pobrane 16 prób osadów można podzielić na dwie grupy charakteryzujące się różną zawartością metali ciężkich (rys. 4 A). W grupie I próbki 1, 9, 4, 12, 8, i 11 charakteryzowały się wyższą zawartością metali w odniesieniu do pozostałych próbek, zakwalifikowanych do grupy II. Analiza skupień w odniesieniu zmienności zawartości metali ciężkich pozwoliła wydzielić dwie grupy główne (rys. 4B). W grupie B znajdował sie tylko cynk, co wynika z jego największej zawartości w osadach natomiast w grupie A znalazły się pozostałe pierwiastki. Wyłączenie z dalszej analizy cynku spowodowało wydzielenie dwóch kolejnych podgrup, których zawartość w osadach dennych była na podobnym poziomie i charakteryzowały się podobną zmiennością czasową – grupa A1 – kadm, chrom i miedź, grupa A2 – ołów i nikiel.

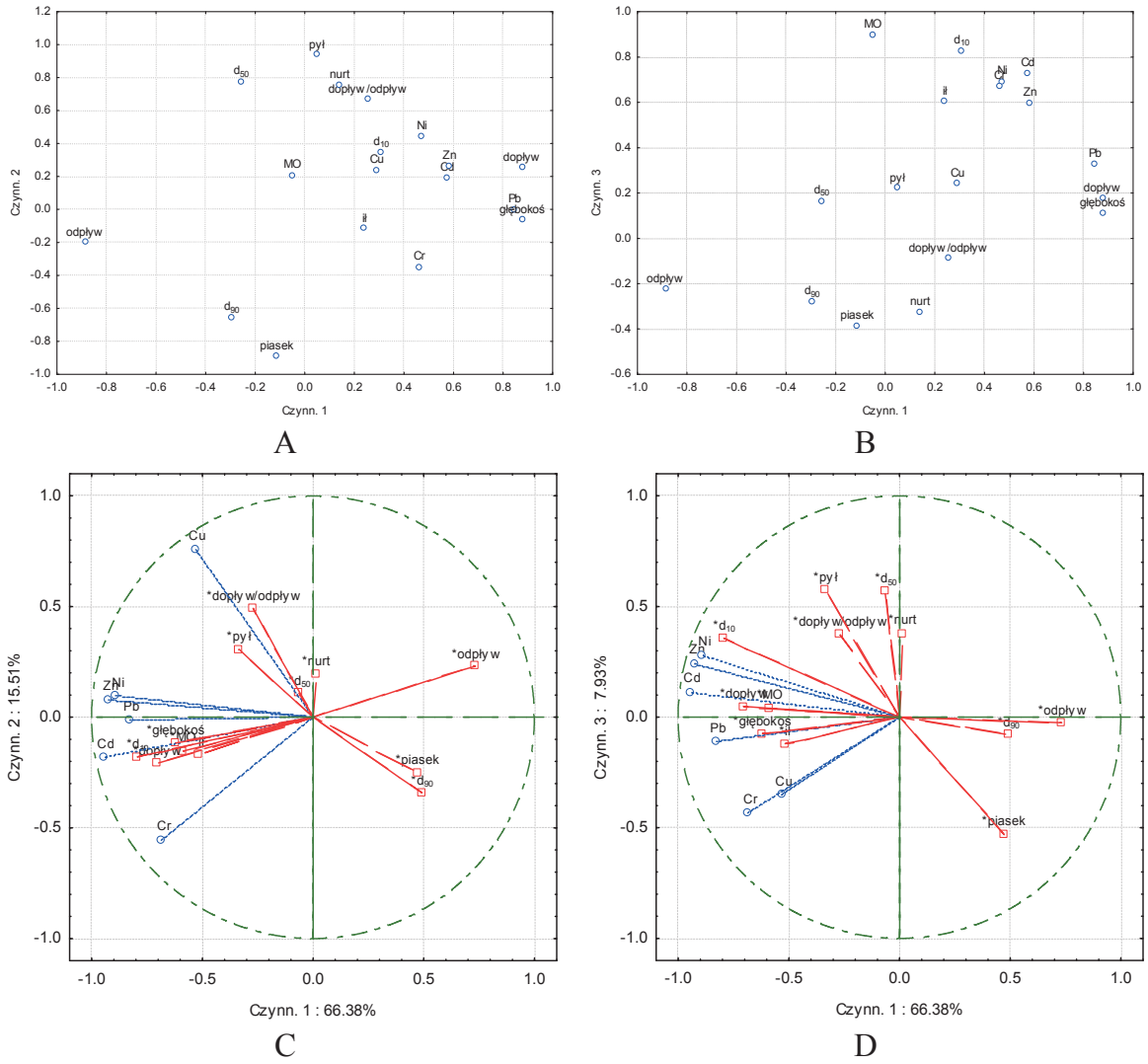


A B

Rys. 4. Analiza skupień zawartości metali ciężkich w osadach dennych wstępnej części zbiornika Stare Miasto
Fig. 4. Cluster analysis of heavy metal concentration in bottom sediments of Stare Miasto pre-dam reservoir

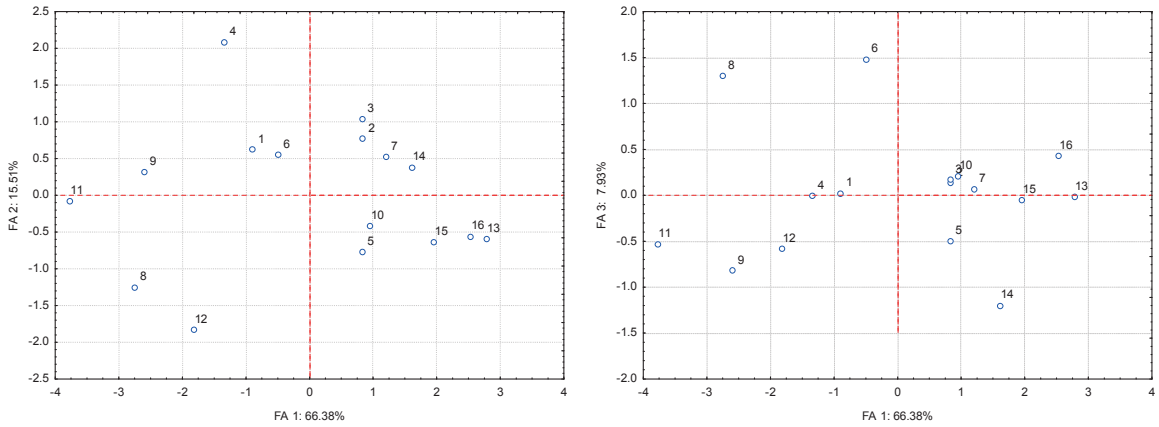
W pracy poszukiwano zależności pomiędzy stężeniami metali ciężkich, a średnicami miarodajnymi ziaren (d_{10}, d_{50} i d_{90}), procentową zawartością frakcji ilastej, pylastej i piaskowej w próbie, zawartością materi organicznej, głębokością wody w miejscu pobierania próby oraz odległością pobierania próbki od: głównej lini przepływu wody w zbiorniku, miejsca zasilania zbiornika, budowli upustowej na

przegrodzie środkowej oraz najkrótszą odległością od miejsca pobierania próbki do miejsca zasilania lub odpływu wody ze zbiornika (rys. 5A i 5B). Przeprowadzona analiza wykazała, że o zawartości kadmu, ołowiu, niklu, chromu i cynku decydowały przede wszystkim zawartość części ilastych i materii organicznej, głębokość pobierania próbki i odległość pobierania próbki od punktu zasilania zbiornika rzeką natomiast w przypadku miedzi odległość pobierania próbek od punktu zasilania i odpływu z wstępnej części zbiornika oraz zawartość części pylastych (rys. 5C i 5D).



Rys. 5. Analiza składowych głównych stężeń metali ciężkich w osadach dennych wstępnej części zbiornika Stare Miasto
Fig. 5. Principal component analysis of heavy metal concentration in bottom sediments of Stare Miasto pre-dam reservoir

Analiza czynnikowa FA, nie wykazała pełnej zgodności z analizą skupień CA. Skumulowana wariancja dla dwóch pierwszych czynników FA1 i FA2 wynosi około 82% (rys. 6A) natomiast dla czynnika pierwszego FA1 i trzeciego FA3 odpowiednio 74 % (rys. 6B). Chociaż ogólny podział próbek na grupy w zależności od zawartości metali w osadach został zachowany to zmianie uległ podział na podgrupy. Podział na podgrupy jest wyraźny w odniesieniu do próbek charakteryzujących się wyższą zawartością metali (rys. 6A) natomiast w przypadku próbek o niskiej zawartości metali grupa ta jest rozproszona i trudno wydzielić podgrupy (rys. 6B).



A B

Rys. 6. Analiza czynnikowa stężeń metali ciężkich w badanych próbach osadów dennych
Fig. 6. Factor analysis of heavy metal contamination in bottom sediments

4. Wnioski

1. Analiza składu granulometrycznego osadów dennych wykazała, że osady podlegają wyraźnej segregacji, większe frakcje obserwowane są w początkowej części zbiornika a mniejsze w centralnej części.
2. Analiza skupień pozwoliła podzielić analizowane próbki w zależności od zawartości metali ciężkich na dwie grupy.
3. Analiza skupień pozwoliła podzielić oznaczane pierwiastki na trzy grupy charakteryzujące się podobną zawartością w osadach dennych.
4. Analiza składowych głównych wykazała, że poziom stężeń metali ciężkich w osadach dennych determinowany był zawartością części ilastych i materii organicznej, głębokością pobierania próbki oraz odległością od miejsca zasilania zbiornika rzeką Pową.
5. Analiza czynnikowa wykazała, że przyjęty podział oznaczanych metali ciężkich na dwie grupy główne jest uzasadniony.

Praca naukowa finansowana jest ze środków na naukę w latach 2010–2013 jako projekt badawczy nr N N305 296740 Narodowego Centrum Nauki.

Literatura

1. **Ahmed F., Ishiga, H.:** *Trace metal concentration in street dusts of Dhaka city, Bangladesh.* Atmospheric Environment, 40, 3835–3844 (2006).
2. **Bojakowska I., Gliwicz T., Małecka K.:** *Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych Polski w latach 2003–2005.* Biblioteka Monitoringu Środowiska. Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa, 2006.
3. **Bojakowska, I. Duszyński J., Jaroń I., Kucharzyk J., Lech D., Maksymowicz A.:** *Zróżnicowanie zawartości metali ciężkich w glebach przy drogach wylotowych z Warszawy.* Przegląd Geologiczny, 57, 1073–1077 (2009).
4. **Czaplicka-Kotas A., Szostak A.:** *Mangan i żelazo w wodach zbiornika Goczałkowice i jego dopływach.* Gospodarka Wodna nr 12/2006, 2006.
5. **Gałka B., Wiatkowski M.:** *Charakterystyka osadów dennych zbiornika zaporowego Młyny oraz możliwość rolniczego ich wykorzystania,* Instytut Technologiczno-Przyrodniczy, Falenty, t. 10, z. 4 (32), 53–63 (2010).
6. **Ibragimow A., Głosińska G., Siepak M., Walna B.:** *Heavy metals in sediments of the Odra river flood-plains – introductory research.* Quaestiones Geographicae 29/1, 37–47 (2010).
7. **Johansson C., Norman M., Burman L.:** *Road traffic emission factors for heavy metals.* Atmospheric Environment, 43, 4681–4688 (2009).
8. **Kasperek R., Wiatkowski M.:** *Badania osadów dennych ze zbiornika Mściwojów.* Przegląd Naukowy Inżynieria i Kształtowanie Środowiska, Annals XVII, Nr 2(40), 194–201 (2008).
9. **Kondracki J.:** *Geografia regionalna Polski.* PWN, Warszawa, 2009.
10. **Kowalkowski T., Zbytniewski R., Szpejna J., Buszewski B.:** *Application of chemometrics in river water classification*. Water Res. 40, 744–752 (2006).
11. **Lis J., Pasieczna A.:** *Atlas geochemiczny Polski w skali 1:2500 000.* Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa, 1995.
12. **Mazerski J.:** *Fundamental of chemometrie.* Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gadńsk 2000 (in Polish).
13. **PN-R-04032:1998**. *Gleby i utwory mineralne – Pobieranie próbek i oznaczanie składu granulometrycznego.*
14. **Shrestha S., Kazama F.:** *Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin, Japan*, Environmental Modeling and Assessment 22, 464–475 (2007).
15. **Singh K.P., Malik A., Singh V.K.:** *Chemometric analysis of hydrochemical data of an alluvial river – a case study.* Water, Air and Soil Pollution 170, 383–404 (2005).

16. **Singh K.P., Malik A., Sinha S.:** *Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomti river (India) using multivariate statistical techniques— a case study.* Analytical Chimica Acta 538, 355–374 (2005).
17. **Sojka M., Siepak M., Zioła A., Frankowski M., Murat-Błażejewska S., Siepak J.:** *Application of multivariate statistical techniques to evaluation of water quality in the Mała Wełna River (Western Poland).* Environ. Monit. Assess. 147, 159–170 (2008).

Assessment of Heavy Metal Concentration in Bottom Sediments of Stare Miasto Pre-dam Reservoir on the Powa River

Abstract

The aim of this study was the assessment of spatial variability of heavy metals concentration in the Stare Miasto pre-dam reservoir on the Powa river. Sediment samples from 16 locations were collected and analyzed for the trace metal contents (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb), organic carbon and grain size. The variability of heavy metal concentration in bottom sediments was assessed by multivariate statistical methods like cluster analysis (CA), factor analysis (FA) and principal components analysis (PCA).

They made it possible to observe similarities and differences in trace metal content in samples taken from specific locations, to identify indicators suitable for characterizing its spatial variability and to uncover hidden factors accounting for the structure of the data.

Data of the grain size indicated that sandy sediments dominated in the initial part of the pre-dam reservoir were the Powa river inflow. The mean concentrations of Zn 3.38 – 21.3 $mg \cdot kg^{-1}$ was the highest followed by Pb and Ni, 0.47 – 4.96 $mg \cdot kg^{-1}$ and 0.96 – 5.25 $mg \cdot kg^{-1}$ respectively, relative to other metals. The concentrations of Cu was 1.03 – 2.88 $mg \cdot kg^{-1}$ while Cd and Cr were the least 0.02 – 0.80 $mg \cdot kg^{-1}$ and 0.06 do 0.74 $mg \cdot kg^{-1}$ respectively.

Cluster analysis CA of heavy metals content in bottom sediments of the reservoir showed that 16 samples of sediments can be divided into two groups characterized by different content of heavy metals.

The analysis showed that the content of Cd, Pb, Ni, Cr and Zn were associated with content of clay and organic matter, depth of sampling and the sampling distance from the inflow point of the river. The concentration of the copper was associated with sampling distance from inflow and out flow point and the content of the silt.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1929–1936

Badania skuteczności usuwania mykoestrogenów z roztworów wodnych w zintegrowanym procesie sorpcja-rozkład fotokatalityczny-nanofiltracja

Mariusz Dudziak
Politechnika Śląska, Gliwice

1. Wstęp

W nowoczesnych układach oczyszczania wody coraz częściej znajdują zastosowanie reaktory wielofunkcyjne [1], a do usuwania substancji organicznych z wody wykorzystuje się ciśnieniowe procesy membranowe wchodzące w skład tzw. procesów zintegrowanych [2–4]. W badaniach wstępnych określono, że istnieje możliwość skutecznego usuwania mykoestrogenów z roztworów wodnych w jednostkowych procesach oczyszczania wody tj. sorpcja na węglu aktywnym [5], utlenianie fotokatalityczne [6, 7] i nanofiltracja [8].

Celem niniejszej pracy była ocena zintegrowanego procesu oczyszczania wody, łączącego sorpcję z fotokatalizą i nanofiltracją. Miało to za zadanie zmniejszenie ograniczeń tych procesów realizowanych oddzielnie. W przypadku sorpcji jest to konieczność stosowania dużych dawek węgla aktywnego i długiego czasu kontaktu [5], a w przypadku fotokatalizy dużych dawek katalizatora i długiego czasu naświetlania [6]. Fotokataliza stwarza również niebezpieczeństwo pojawienia się w wodzie związków organicznych o mniejszej masie cząsteczkowej niż występujące w wodzie surowej, co może zmniejszyć skuteczność procesu oczyszczania [7]. Z kolei, w nanofiltracji obserwowana jest mała wydajność membran spowodowana występowaniem zjawiska foulingu [8–12]. Skuteczność procesu zintegrowanego oceniona została na podstawie stopnia usunięcia wybranych związków z grupy mykoestrogenów z wody. Badano również wydajność hydrauliczną membran.

2. Materiały i metodyka badań

W badaniach zastosowano roztwór wody modelowej sporządzony na bazie wody wodociągowej z dodatkiem kwasów humusowych oraz wodę powierzchniową (tabela 1). Do obu badanych próbek wody dodano zearalenon (ZON) i α-zearalenol (α-Zol) w ilości 500 μg/dm^3. Wzorce kwasów humusowych, zearalenonu i α-zearalenolu pochodziły z firmy Sigma-Aldrich. Wysokocząsteczkowe substancje organiczne (kwasy humusowe) oznaczano w wodzie poprzez pomiar absorbancji w nadfiolecie (λ=254 nm) z użyciem spektrometru UV VIS Cecil 1000 firmy Jena AG, a substancje nieorganiczne poprzez pomiar przewodności właściwej wody przy pomocy laboratoryjnego miernika wieloparametrowego inoLab® 740 firmy WTW. Z kolei mykoestrogeny oznaczano metodą ekstrakcji do fazy stałej (SPE) oraz analizy chromatografii cieczowej (HPLC). Szczegóły metody podano w pracy [7].

Tabela 1. Charakterystyka fizyczno-chemiczna roztworów wodnych
Table 1. Physicochemical characteristics of the model solutions

Parametr	Woda wodociągowa + kwasy humusowe	Woda powierzchniowa
Odczyn (pH)	7,0	7,0
Absorbancja w UV_{254} [1/cm]	0,170	0,117
Przewodność wł. [mS/cm]	1,112	1,299

Proces sorpcji na pylistym węglu aktywnym (CWZ-30 firmy Gryfskand, dawka od 5 do 20 mg/dm^3) prowadzono łącznie z fotokatalizą (dwutlenek tytanu P25 firmy Degussa, dawka 100 mg/dm^3) w temperaturze 20°C w reaktorze firmy Heraeus z średniociśnieniową lampą zanurzeniową o mocy 150 W (czas naświetlania 5 min). W celu porównania, proces fotokatalizy prowadzono również bez dodatku węgla aktywnego. Warunki te zostały dobrane na podstawie wyników badań przedstawionych w pracach [5–7]. Przed nanofiltracją roztwory przesączono przez filtr 0,45 μm wykonany z octanu celulozy firmy Millipore, w celu odseparowania cząstek węgla aktywnego i katalizatora. W badaniach zastosowano komercyjną membranę nanofiltracyjną NF-270 firmy Dow Film-

tec (USA) o symbolu producenta NF-270 i granicznej masie molowej 200 Da (tabela 2). Filtrację prowadzono pod ciśnieniem transmembranowym 2,0 MPa w stalowej celi membranowej (objętość 350 cm^3, powierzchnia aktywna membrany 38,5 cm^2) umożliwiającej prowadzenie procesu w układzie filtracji jednokierunkowej dead-end. Nanofiltrację badano również jako proces pojedynczy i zintegrowany fotokataliza -nanofiltracja, który był prowadzony bez dodatku węgla aktywnego (próba porównawcza).

Tabela 2. Charakterystyka membrany NF-270
Table 2. Characteristics of the NF-270 membrane

Membrana	Graniczna masa molowa [Da]	J_w* [$m^3/m^2 \cdot s$]	Usunięcie $MgSO_4$ [%]
NF-270	200	$70{,}6 \cdot 10^{-6}$	96

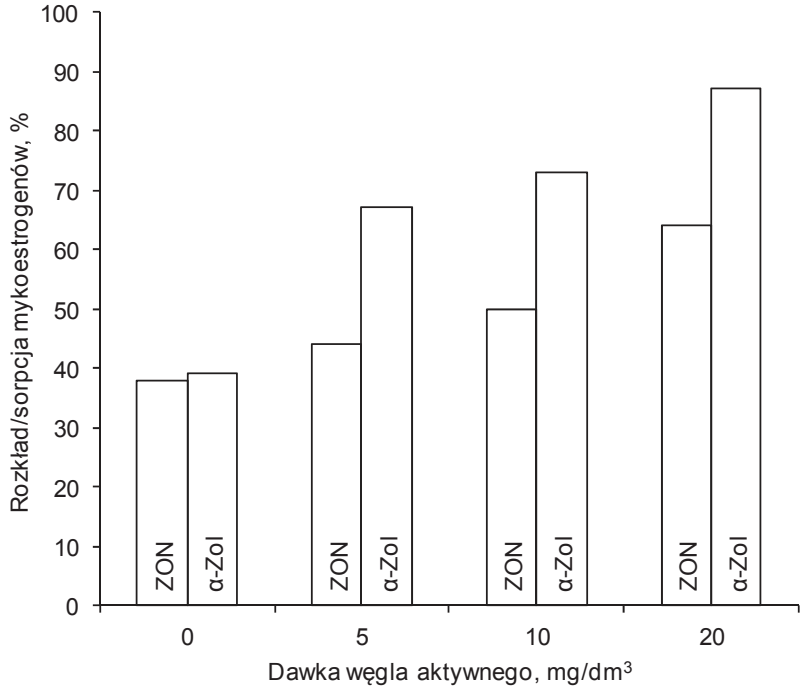
** objętościowy strumień wody zdejonizowanej, wyznaczony podczas wpracowania membrany przy ciśnieniu transmembranowym 2,0 MPa z zależności $J_w=V/F \cdot t$ (V – objętość [m^3]; F – powierzchnia membrany [m^2]; t – czas filtracji [s])*

Badania określające skuteczność usuwania mykoestrogenów w zintegrowanym procesie sorpcja-fotokataliza-nanofiltracja polegały na oczyszczaniu wody w łącznym procesie sorpcji i fotokatalizy, a następnie separacji cząstek węgla aktywnego i katalizatora, po których wodę poddawano procesowi nanofiltracji.

3. Wyniki i dyskusja

Skuteczność usuwania mykoestrogenów w procesie fotokatalizy z zastosowaniem wybranych warunków procesowych (dawka katalizatora i czas naświetlania odpowiednio 100 mg/dm^3 i 5 min) nie przekraczała 39% (rys. 1). Nie zaobserwowano również znacznych różnić pomiędzy usunięciem poszczególnych mikrozanieczyszczeń. Wzrost stopnia usunięcia mykoestrogenów uzyskano, gdy proces fotokatalizy połączono z sorpcją na węglu aktywny. Na obserwowaną zależność miała wyraźnie wpływ dawka węgla aktywnego (rys. 1). Dla największej z zastosowanych dawek PWA 20 mg/dm^3 usunięcie mykostrogenów przekraczało 64%, przy czym większy stopień eliminacji obserwowano dla α-zearalenonu niż dla zearalenonu. Po odseparowanie cząstek węgla ak-

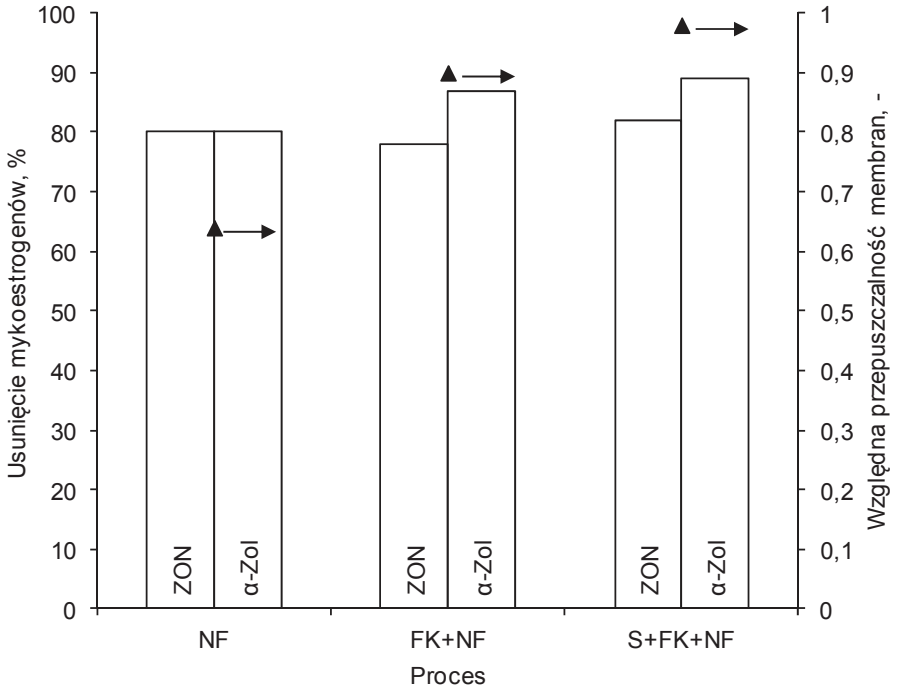
tywnego i katalizatora, próbki wody poddano dalszemu oczyszczaniu w procesie nanofiltracji.



Rys. 1. Skuteczność usuwania mykoestrogenów w procesie fotokatalizy bez i z dodatkiem węgla aktywnego
Fig. 1. Efficiency of mycoestrogens removal in photocatalysis without and with activated carbon

Proces nanofiltracji umożliwia skuteczne doczyszczanie wody z badanych mikrozanieczyszczeń (rys. 2). Skuteczność usunięcia mykoestrogenów w zintegrowanym procesie sorpcja-utleniania fotokatalityczne-nanofiltracja przekraczało 82% i było znacznie większe niż w pojedynczym procesie fotokatalizy prowadzonym bez jak i z dodatkiem węgla aktywnego (rys. 1). Porównując nanofiltrację realizowaną jako proces pojedynczy i w zintegrowanym procesie utlenianie fotokatalityczne-nanofiltracja (bez dodatku węgla aktywnego) określono, że skuteczność usuwania mykoestrogenów w obu przypadkach jest zbliżona. Wyraźne różnice obserwuje się jednak we właściwościach transportowych membran (rys. 2). Względna przepuszczalność membran (iloraz strumienia permeatu wyznaczonego podczas filtracji wody modelowej i zdejonizowanej J_v/J_w) wyraźnie zależy od rodzaju zastosowanego procesu. Najmniejszą wartość tego parametru obserwowano podczas pojedynczego

procesu nanofiltracji, a największą w procesie zintegrowanym sorpcja-utleniania fotokatalityczne-nanofiltracja.



Rys. 2. Skuteczność nanofiltracji realizowanej jako proces pojedynczy oraz w ramach procesu zintegrowanego
Fig. 2. Efficiency of nanofiltration performed as a unit process or a part of integrated process

W końcowym etapie pracy oczyszczaniu w zintegrowanym procesie sorpcja-utlenianianie fotokatalityczne-nanofiltracja poddano wodę powierzchniową (tabela 3). Uzyskane wyniki porównano do skuteczności procesu zintegrowanego realizowanego bez dodatku węgla aktywnego.

Usunięcie mykoestrogenów w procesie zintegrowanym sorpcja -utlenianianie fotokatalityczne-nanofiltracja przekraczało 97% i było większe niż obserwowane podczas realizacji tego procesu bez dodatku węgla aktywnego. Podobną zależność uzyskano w przypadku wysokocząsteczkowych związków organicznych, których zawartość określono poprzez pomiar absorbancji w nadfiolecie. Włączenie nanofiltracji do procesu oczyszczania umożliwia również obniżenie stężenia substancji nieorganicznych w wodzie (określono poprzez pomiar przewodności wł.). Zaproponowany w ramach pracy proces zintegrowany był również korzystniejszy pod względem wydajności hydraulicznej membrany.

Tabela 3. Skuteczność oczyszczania wody powierzchniowej
Table 3. Efficiency of surface water treatment

Zmniejszenie wartości wskaźnika/parametr	Proces zintegrowany	
	fotokataliza -nanofiltracja (100 mg TiO_2/dm^3, 5 min)	sorpcja-fotokataliza -nanofiltracja (20 mg PWA/dm^3, 100 mg TiO_2/dm^3, 5 min)
ZON [%]	89,6	97,1
α-Zol [%]	89,0	99,3
Absorbancja w UV [%]	94,9	100
Przewodność wł. [%]	45,5	46,0
Względna przepusz-czalność membran [-]	0,94	1,00

Połączenie procesu sorpcji i fotokatalitycznego utleniania stanowi nowe spojrzenie na możliwość usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych, co jest współcześnie przedmiotem intensywnych badań [13, 14]. Powyższe rozwiązanie może zarówno zwiększyć skuteczność usuwania małocząsteczkowych związków organicznych, jak również obniżyć intensywność niekorzystnych zjawisk obserwowanych podczas realizacji tych procesów w pojedynczych układach oczyszczania wody m.in. powstawanie ubocznych produktów utleniania [13].

4. Wnioski

W pracy wykazano wysoką skuteczność zintegrowanego procesu oczyszczania wody sorpcja-rozkład fotokatalityczny-nanofiltracja pod kątem usuwania mykoestrogenów. Usunięcie mykoestrogenów w procesie zintegrowanym (woda modelowa) przekraczało 82% i było znacznie większe niż w pojedynczym procesie fotokatalizy prowadzonym bez jak i z dodatkiem węgla aktywnego. Określono również, że dodatek węgla aktywnego do procesu oczyszczania ma wyraźny wpływ na poprawę wydajności hydraulicznej membrany. Względna przepuszczalność membran była wyższa, gdy przed nanofiltracją zastosowano łącznie sorpcję i fotokatalizę. Z kolei włączenie nanofiltracji do procesu oczyszczania umożliwia kompletne usunięcie z wody powierzchniowej wysokocząsteczkowych związków organicznych jak i obniżenie stężenia związków nieorganicznych.

Literatura

1. **Adamski W., Majewska-Nowak K.:** *Zastosowanie reaktorów wielofunkcyjnych do oczyszczania wody*. Ochrona Środowiska. Nr 1 Tom 32, 3–8 (2010).
2. **Kabsch-Korbutowicz M., Urbanowska A.:** *Water treatment in integrated process using ceramic membrane*. Polish Journal of Environmental Studies. Nr 4 Tom 19, 731–737 (2010).
3. **Lee K.-W., Choo K.-H., Choi S.-J., Yamamoto K.:** *Development of an integrated iron oxide adsorption/membrane separation system for water treatment*. Water Science and Technology: Water Supply. Nr 5–6 Tom 2, 293–300 (2002).
4. **Glucina K., Alvarez A., Laîné J.M.:** *Assessment of an integrated membrane system for surface water treatment*. Desalination. Nr 1–3 Tom 132, 73–82 (2010).
5. **Dudziak M.:** *Usuwanie mykoestrogenów w procesie koagulacji, sorpcji i nanofiltracji – procesy pojedyncze i układy zintegrowane*. Nauka Przyroda Technologie. Nr 4 Tom 5, 1–7 (2011).
6. **Dudziak M.:** *Fotokatalityczne utlenianie zearalenonu oraz wysokocząsteczkowych substancji organicznych w roztworach wodnych*. Instal. Nr 5, 24–26 (2011).
7. **Dudziak M.:** *Usuwanie mykoestrogenów z roztworów wodnych w zintegrowanym procesie fotokataliza-mikrofiltracja-nanofiltracja*. Ochrona Środowiska. Nr 1 Tom 34, 29–32 (2012).
8. **Dudziak M.:** *Rejection of mycoestrogens in nanofiltration – the impact of solute, membrane properties and operating system*. Environmental Protection Engineering. Nr 2 Tom 38, 5–17 (2012).
9. **Kabsch-Korbutowicz M., Urbanowska A., Majewska-Nowak K., Kawiecka-Skowron J.:** *Usuwanie substancji organicznych z roztworów wodnych z wykorzystaniem ceramicznych membran ultrafiltracyjnych*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 12, 467–478 (2011).
10. **Kabsch-Korbutowicz M., Urbanowska A.:** *MIEX®DOC process as a useful water pretreatment method prior to filtration on ceramic membranes*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 11, 595–605 (2009).
11. **Kabsch-Korbutowicz M.:** *Ultrafiltration as a method of natural organic matter separation from water* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 10, 17–27 (2008).

12. **Dudziak M., Bodzek M.:** *A study of selected phytoestrogens retention by reverse osmosis and nanofiltration membranes - the role of fouling and scaling*. Chemical Papers Nr 2 Tom 64, 139–146 (2010).
13. **Lim T.-T., Yap P.-S., Srinivasan M., Anthony G.:** *TiO_2/AC composites for synergistic adsorption - photocatalysis processes: present challenges and further developments for water treatment and reclamation*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, Nr 13 Tom 41, 1173–1230 (2011).
14. **Li W., Liu S.:** *Bifunctional activated carbon with dual photocatalysis and adsorption capabilities for efficient phenol removal*. Adsorption. Nr 2 Tom 18, 67–74 (2012).

The Study on the Effectiveness of the Mycoestrogens Removal from Water via Integrated Sorption-Photocatalysis-Nanofiltration System

Abstract

The efficiency of mycoestrogens removal by means of integrated sorption-photocatalysis-nanofiltration system was evaluated. The hydraulic capacity of membranes was also investigated. The simulated solution based on tap water with the addition of humic acids as well as surface water were treated. Zearalenone and α-zearalenol were added to both treated waters in the amount of 500 μg/dm^3. The sorption process with the use of powdered activated carbon was carried out simultaneously with photocatalysis in the medium-pressure reactor equipped with immersed lamp (the time of the treatment was established at 5 min). Next, after separation of carbon and photocatalyst particles the water was treated via nanofiltration. The obtained results were compared with ones derived for single stage treatments (i.e. photocatalysis, nanofiltration) and integrated systems of photocatalysis-nanofiltration and sorption-photocatalysis. The removal rate of mycoestrogens exceeded 82% (simulated water) for 3-stage integrated system and was much higher than for photocatalysis performed as a single stage and integrated with sorption. It was also found that the addition of activated carbon improved the hydraulic capacity of membranes. The relative permeability of nanofiltration membranes was higher for the system with photocatalysis enhanced with sorption. Additionally, the polishing of water via nanofiltration enabled the total removal of high-molecular weight organic compounds (UV absorbance values) as well as the decrease of inorganic compounds concentration (conductivity measurements).

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1937–1951

Zastosowanie modelu LandscapeDNDC do symulacji warunków wodnych gleby oraz plonu roślin uprawnych

Jędrzej Nyćkowiak, Jacek Leśny, Radosław Juszczak, Janusz Olejnik, Andrzej Blecharczyk
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań

Edwin Haas, Ralf Kiese, Klaus Butterbach-Bahl
Karlsruhe Institute of Technology, Garmisch-Partenkirchen, Niemcy

1. Wstęp

W pracy oceniono wyniki symulacji zawartości wody w glebie (SWC – soil water content) oraz symulowanych wielkości plonów roślin uprawnych przy użyciu modułowego modelu LandscapeDNDC [10], należącego do rodziny modeli DNDC [18]. Celem tej oceny było określenie poprawności symulowania warunków wodnych w glebie oraz plonowania roślin. Błąd oszacowania SWC oceniono porównując wymodelowane wyniki z wartościami zmierzonymi na automatycznej stacji pomiarowej. Natomiast wzrost i plonowanie roślin oceniono poprzez porównanie symulowanego plonu roślin z faktycznie uzyskanym plonem, przy czym należy zaznaczyć, iż oceny tej dokonano na terenie poletek eksperymentalnych mogących odbiegać w niektórych przypadkach od średniej krajowej pod względem wielkości plonów. Wybrane poletka eksperymentalne znajdują się na terenie Rolniczej Stacji Doświadczalnej w Brodach, są częścią doświadczenia polowego trwającego nieprzerwanie od roku 1957 [2]. Doświadczenie charakteryzuje się stałym zmianowaniem oraz bardzo dokładnymi danymi dotyczącymi zarówno zabiegów agrotechnicznych, środków ochrony roślin oraz wielkości plonów. Na

stacji od roku 2011 funkcjonuje automatyczna stacja meteorologiczna. Dzięki tak dużej dostępności danych dotyczących zarówno użytkowania terenu, jak i poszczególnych elementów meteorologicznych stanowisko to jest doskonałym miejscem do prowadzenia badań modelowych.

Model LandscapeDNDC symuluje przede wszystkim emisje/pochłanianie następujących gazów cieplarnianych: ditlenku węgla (CO_2), tlenku diazotu (N_2O) oraz metanu (CH_4). Ich źródłem, lub też pochłaniaczem mogą być na przykład uprawiane rolniczo grunty orne [3, 5, 20, 23, 26, 33]. Grunty te stanowiły w roku 2009 niespełna 38,4% obszaru całej Polski [9]. Zachodzi w nich wiele biofizykochemicznych procesów, wśród których najważniejszymi z punktu widzenia globalnych zmian klimatycznych są procesy nitryfikacji oraz denitryfikacji (pozostałe to mineralizacja, metanogeneza i utlenianie metanu) [21, 22, 28, 33]. Procesy te mają wpływ na wielkość emisji/pochłaniania N_2O jak również CO_2 i CH_4. Mogą być symulowane przez modele numeryczne oparte na procesach, które symulują biogeochemiczne reakcje zachodzące w glebie. Wykorzystanie modeli numerycznych takich jak rodzina DNDC nie jest limitowane przestrzenią i czasem w porównaniu z możliwościami wykonywania pomiarów terenowych metodami kowariancji wirów czy też pomiarami komorowymi używając komór statycznych lub dynamicznych [1, 16, 24, 32].

2. Materiał i metody

2.1. Ogólny opis modelu

Pierwotna wersja modelu DNDC (ang. DeNitrification – DeComposition) została opisana szczegółowo przez Li i in. w roku 1992. Pozwala ona na symulację emisji podtlenku azotu (N_2O) i azotu (N_2) z gleb rolniczych [18]. Dodatkowo, model ten symuluje również: koncentrację azotanów, azotynów, amonu; ilość pozostałości organicznych, biomasy mikrobiologicznej, próchnicy stałej, węgla rozpuszczalnego; wielkość mineralizacji C i N oraz wymycia azotanów; emisje dwutlenku węgla (CO_2) oraz amoniaku (NH_3) z gleby. Model ten składa się z trzech współpracujących ze sobą submodeli: warunków termiczno-wodnych, dekompozycji oraz denitryfikacji [18]. Jako danych wejściowych wymaga:

- informacji na temat warunków meteorologicznych (dobowa średnia temperatura powietrza, opad atmosferyczny, koncentracja NH_3^- w opadzie),
- charakterystyki gleby (typ; gęstość; pH; początkowa zawartość: resztek pożniwnych, węgla organicznego, azotanów i kationów amoniowych; początkowa temperatura i wilgotność gleby),
- charakterystyki użytkowania terenu (typ uprawy oraz daty siewu i zbioru),
- informacji o zabiegach agrotechnicznych (uprawa gleby; nawożenie mineralne: rodzaj, ilość, data, głębokość; nawożenie obornikiem: typ, ilość, data; nawadnianie: ilość, data; zmianowanie).

Submodel warunków termiczno-wodnych odczytuje dobowe wartości elementów meteorologicznych z pliku wejściowego. Następnie wykonuje m.in. obliczenia strumieni ciepła glebowego i przepływu wody w glebie z których oblicza godzinowe i dobowe temperatury i wilgotności gleby w profilu. Profil ten należy rozumieć jako układ warstw gleby o grubości 2 cm, w których występują homogeniczne warunki termiczne i wilgotnościowe. Dane z submodelu warunków temiczno-wilgotnościowych wykorzystywane są przez submodele denitryfikacji oraz dekompozycji. Podczas stanu natlenienia gleby dominującym procesem jest dekompozycja materii organicznej oraz inne procesy utleniania, m.in. nitryfikacja. Obliczenia w submodelu dekompozycji wykonywane są z krokiem dobowym. W przypadku wystąpienia opadu atmosferycznego submodel dekompozycji zaprzestaje symulacji rozkładu materii organicznej, natomiast rozpoczyna pracę submodel denitryfikacji. Submodel ten pracuje z krokiem godzinowym do czasu gdy gleba osiągnie porowatość wierzchniej warstwy (20 cm) poniżej 40%, lub maksymalnie przez okres dziesięciu dni. Następnie denitryfikacja ustaje z powodu wyczerpania substratów w glebie. Po tym okresie, submodel dekompozycji wznawia swoją pracę. Powyższy opis w bardzo dużym uproszczeniu przedstawia schemat działania pierwotnego modelu DNDC [18]. Należy wspomnieć, iż w tej wersji modelu DNDC założono brak możliwości wystąpienia spływu powierzchniowego, natomiast jako początek wystąpienia opadu przyjęto północ.

W następnych latach rozwijano model, w efekcie czego powstało wiele wersji skupionych na wybranym ekosystemie, czy też pozwalających symulować wybrane procesy biogeochemiczne. Były to m.in.: Fo-

rest-DNDC [17, 31], Wetland-DNDC [34], PnET-N-DNDC [13] i Manure-DNDC [19]. Powstały również dwie wersje modelu pozwalające symulować procesy zachodzące w ekosystemach rolniczych, leśnych oraz podmokłych. Były to MoBiLE-DNDC [4] oraz opisany w 2012 roku LandscapeDNDC [10].

W niniejszej pracy wykorzystano wspomniany modułowy model LandscapeDNDC [10]. Jest on zbudowany z sześciu modułów częściowo opartych na wynikach wcześniejszych prac nad innymi modelami z rodziny DNDC. Moduły te to: chemia powietrza, mikroklimat, fizjologia roślin, struktura wegetacji (tylko symulacja leśnego środowiska), cykl wodny oraz biogeochemia gleby [12, 17, 18, 31]. Poszczególne moduły mogą być wybrane z listy dostępnych w danej wersji modelu, bądź też w przypadku ich braku mogą zostać „dopisane" do kodu źródłowego modelu.

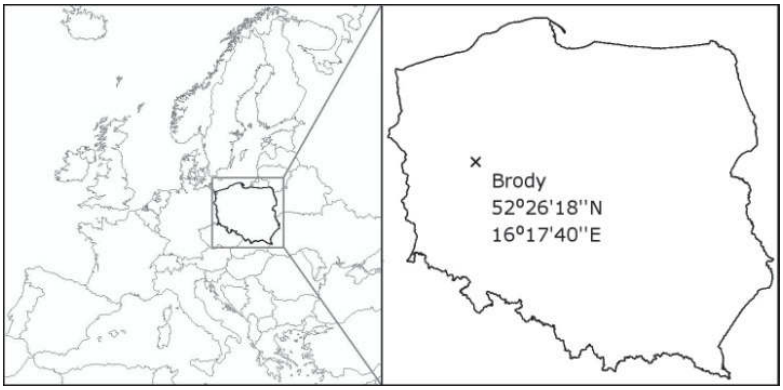
W modelu tym zintegrowano w jeden moduł elementy dotyczące procesów biogeochemicznych zarówno z pierwotnego modelu DNDC wykorzystywanego do symulacji przebiegów procesów zachodzących w ekosystemach rolnych [18], jak również z modelu Forest-DNDC służącego do symulacji ekosystemów leśnych [17, 31]. Dzięki temu połączeniu jest on pierwszym modelem, który umożliwia symulację obiegu węgla i azotu w ekosystemach, zmian wielkości zasobów tych pierwiastków na stanowiskach rolniczych, łąkowych i leśnych. Połączono w ten sposób wersje modelu dla ekosystemów rolniczych/łąkowych oraz leśnych w jeden model mogący symulować zmiany użytkowania gruntu na danym stanowisku. Obecnie jest to jedyny model oparty na procesach biogeochemicznych mogący symulować m.in. zmianę z ekosystemu rolnego na leśny, czy też z ekosystemu leśnego na rolny, lub użytek zielony. Jest to odpowiedź na raport specjalny IPCC z roku 2000 [11] dotyczący emisji CO_2 wynikającej z konkretnych typów użytkowania gruntów oraz ich zmian na inne [10]. Z uwagi na symulowanie emisji/pochłaniania gazów cieplarnianych przez LandscapeDNDC może on w przyszłości być przydatny w corocznej inwentaryzacji gazów cieplarnianych wykonywanej zgodnie z zaleceniami IPCC, lub posłużyć do określenia dokładniejszych współczynników emisji.

Model ten umożliwia wykonanie symulacji zarówno w skali lokalnej, jak i regionalnej. Nowością jest kolejność wykonywania symulacji przez model dla konkretnych gridów mapy. Symulacje w trybie regionalnym są wykonywane symultanicznie we wszystkich gridach [10].

Dzięki temu dane wyjściowe mają ten sam czas powstania, co ułatwia ich dalsze przetwarzanie.

2.2. Opis stanowiska pomiarowego w Brodach

Obszar analiz znajduje się na terenie Rolniczej Stacji Doświadczalnej w Brodach (własność Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu) zlokalizowanej w województwie wielkopolskim, powiecie nowotomyskim, gminie Lwówek: 52°26’18”N, 16°17’40”E (rys. 1).

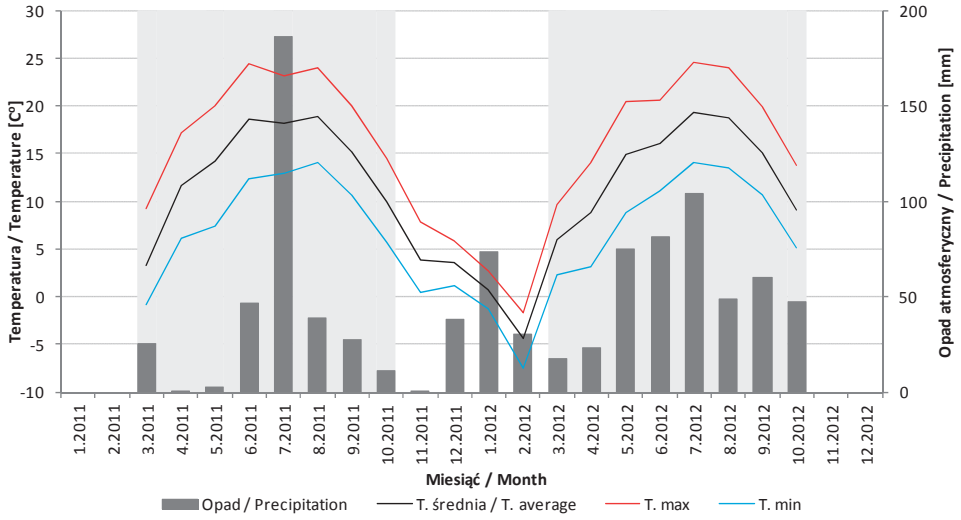


Rys. 1. Lokalizacja stacji doświadczalnej w Brodach
Fig. 1. Localization of experimental plots at Brody site

Stanowisko to jest częścią doświadczenia polowego trwającego nieprzerwanie od roku 1957 charakteryzującego się regularnym zmianowaniem (7 gatunków roślin w 11 systemach nawożenia). Jest dla niego prowadzona bardzo szczegółowa dokumentacja dotycząca zabiegów agrotechnicznych (nawożenie, uprawa gleby, zabiegi środkami ochrony roślin). Doświadczenie usytuowane jest na glebie klasyfikowanej przez FAO jako Albic Luviosols (Typic Hapludalfs według USA Soil Taxonomy), o pH = 6,0 oraz zawartości frakcji poniżej 0,02 mm w wysokości średnio 12% [2].

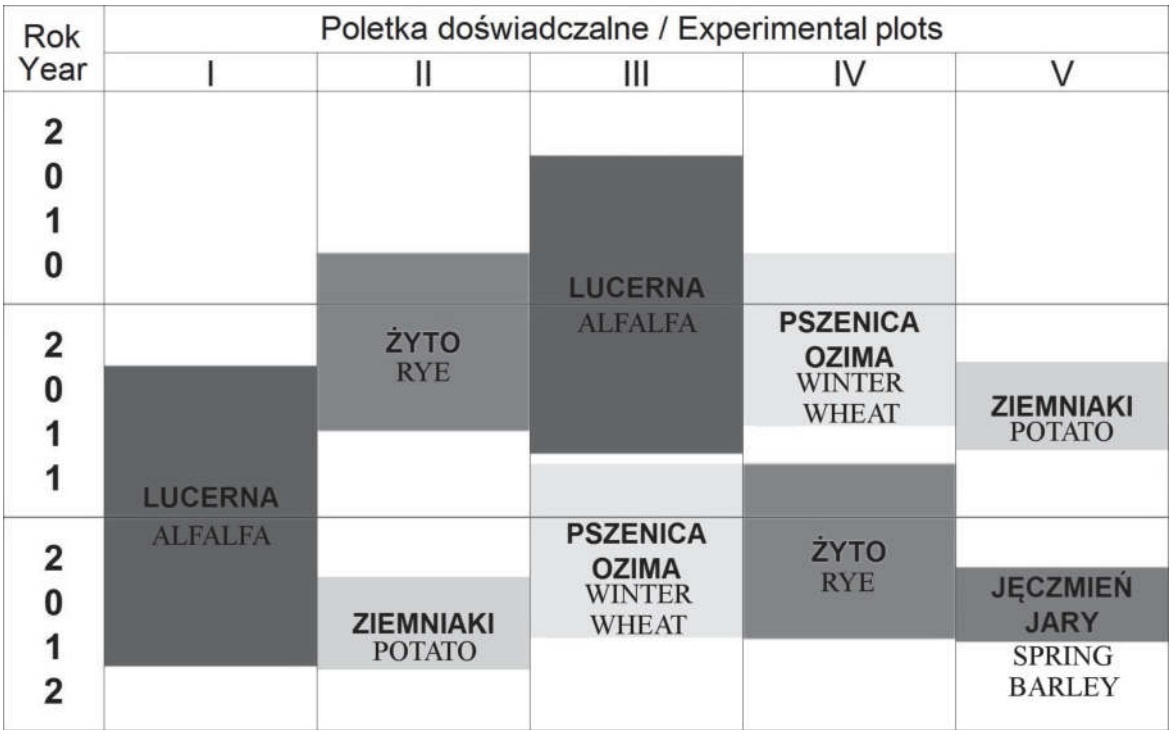
Pomiary automatyczne podstawowych parametrów meteorologicznych rozpoczęto od marca 2011 roku. Są to m.in.: temperatura powietrza na wysokości 30 i 200 cm; temperatury gleby na głębokości 2, 5, 10 oraz 20 cm; opad; głębokość zalegania wód gruntowych; promieniowanie fotosyntetycznie aktywne; siła ssąca oraz wilgotność objętościowa gleby (SWC) [29]. Wilgotność objętościowa gleby mierzona jest w trzech powtórzeniach na głębokości 10 cm (CS-616, Campbell Sci., USA).

Dane wejściowe dotyczące elementów meteorologicznych zaimplementowane do modelu w niniejszej pracy to skontrolowane jakościowo [25] dobowe dane meteorologiczne: temperatura średnia, temperatura maksymalna i minimalna, opad atmosferyczny (rys. 2) oraz prędkość wiatru.



Rys. 2. Średnia miesięczna temperatura powietrza oraz sumy opadu na stanowisku badawczym (szare tło: marzec–październik)
Fig. 2. Monthly temperatures (average, maximum, minimum) and precipitation sums at Brody site (grey backgrounds: March–October)

Wykonane symulacje w modelu LandscapeDNDC obejmują okres od 2010 do 2012 roku. Natomiast w pracy skupiono się na okresie od 28 marca do 13 sierpnia 2012 roku. Wybrano pięć poletek eksperymentalnych, na których uprawiano w roku 2012: lucernę dwuletnią, ziemniaki, pszenice ozimą, żyto oraz jęczmień jary w kombinacji nawozowej zawierającej azot (90 kg N ha^{-1} a^{-1}), fosfor (60 kg P_2O_5 ha^{-1} a^{-1}), potas (120 kg/ha K_2O ha^{-1} a^{-1}) oraz Ca – CaO (1,5 Mg ha^{-1} a^{-1}). Rysunek 3 przedstawia zmianowanie uprawianych roślin na pięciu wybranych poletkach eksperymentalnych (od I do V) w okresie 2010–2012. Natomiast w roku 2011 na poletkach od II do IV uprawiano rośliny ozime zasiane w roku 2010. Tak więc symulacje obejmują rok 2010 oraz 2011 z uwagi na uwzględnienie roślin uprawianych bezpośrednio przed okresem w roku 2012. Na rys. 3 określono również czas siewu i zbioru poszczególnych roślin poprzez ich rozmieszczenie w pionie na danym poletku w okresie od 2010 do 2012 roku.



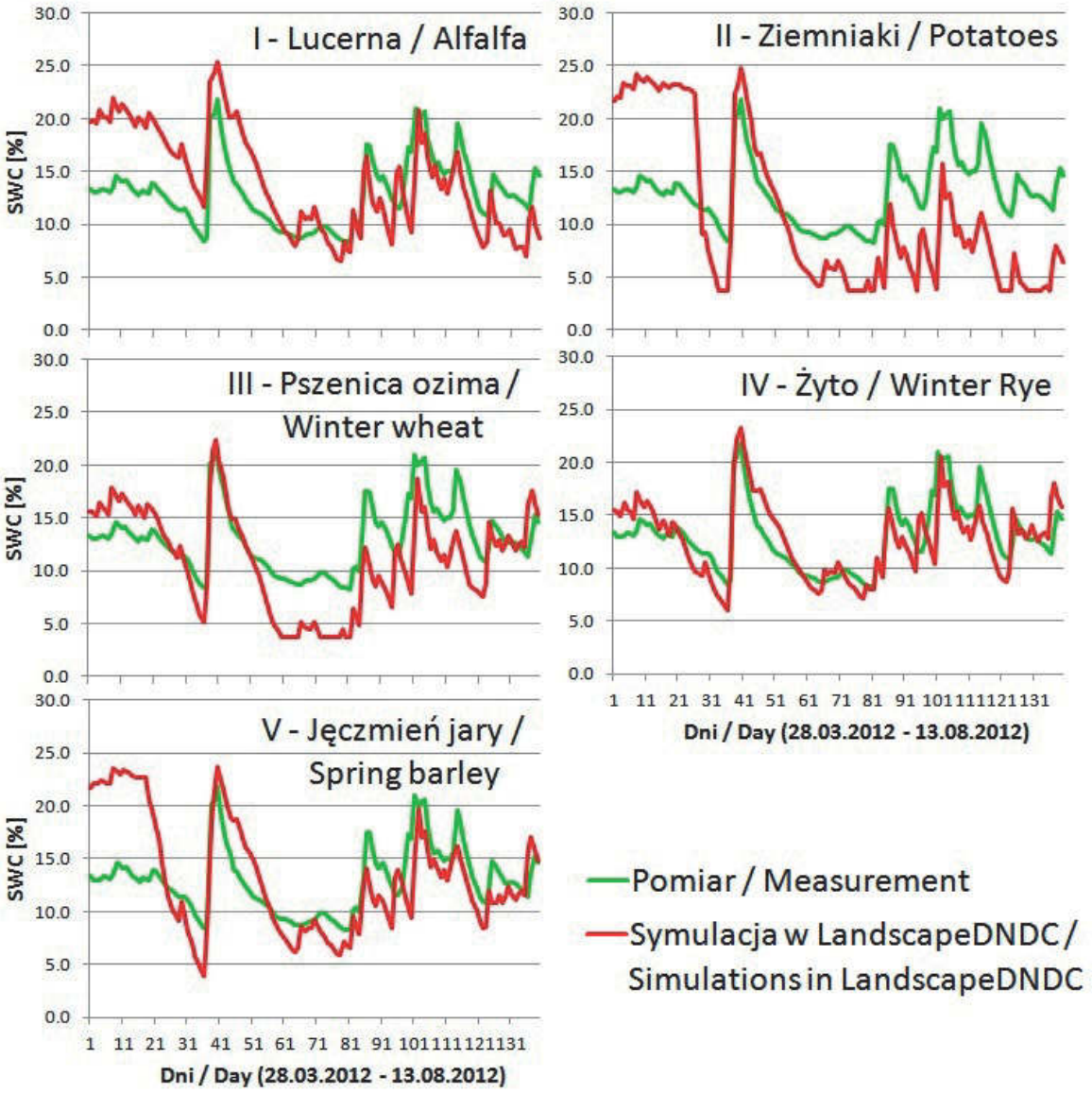
Rys. 3. Zmianowanie na poletkach doświadczalnych w latach 2011–2012
Fig. 3. Crop rotation at experimental plots, in the years 2011–2012

W pracy oceniono poprawność symulowanych dobowych zawartości wody w glebie na głębokości 10 cm od 28 marca do 13 sierpnia 2012 roku oraz symulowanych rocznych wielkości otrzymanego plonu roślin z wartościami zmierzonymi..

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Zawartość wody w glebie (soil water content – SWC)

Symulowane zawartości wody w glebie w porównaniu do danych zmierzonych przedstawiono na rys. 4 oraz w tab. 1. Średnia zmierzona zawartość wody w glebie wynosiła w okresie od 28 marca do 13 sierpnia 2012 12,95 ± 0,52% (95% przedział ufności). Jest to wartość uzyskana z pomiarów polowych wykonywanych w obrębie automatycznej stacji meteorologicznej usytuowanej w odległości od 20 do 60 metrów od poletek eksperymentalnych. Obszar ten w latach 2011/2012 był porośnięty niską roślinnością (rośliny jedno i dwuliścienne).



Rys. 4. Symulowana zawartość wody w glebie na poszczególnych poletkach eksperymentalnych w okresie od 28 marca do 13 sierpnia 2012 roku
Fig. 4. Soil water content simulations in the experimental plots , in the period 28 March–12 August 2012

Najdokładniejsze wyniki symulacji SWC uzyskano dla poletka IV obsianego żytem ozimym (SWC = 12,78%). Symulacja ta charakteryzuje się najmniejszym odchyleniem standardowym wynoszącym 3,49% oraz najmniejszym pierwiastkiem błędu średniokwadratowego (Root mean squared error – RMSE) równym 2,16%. Symulowane wartości są wysoce skorelowane z wartościami mierzonymi (r = 0,79). Również wyniki

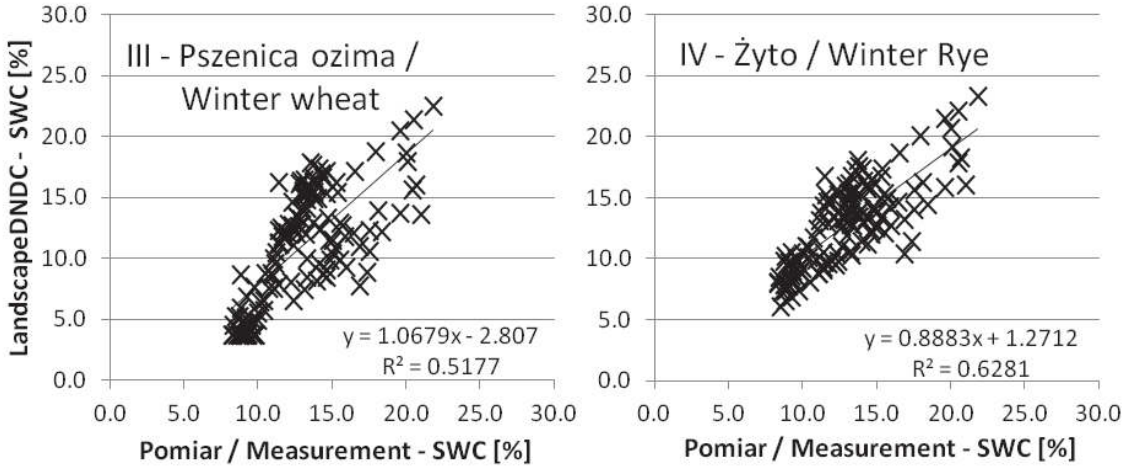
SWC dla poletka III obsianego pszenicą ozimą charakteryzują się nie dużym odchyleniem standardowym równym 4,62% oraz RMSE równym 3,75%. W obu powyższych przypadkach wartości SWC wysymulowano poprawnie z tego względu, iż również na obszarze stacji pomiarowej w okresie marca 2012 występowała roślinność. Poszczególne wartości SWC przedstawiono w tab. 1 natomiast wyniki symulacji z poletka IV (żyto ozime) oraz III (pszenica ozima) będących najbliżej wartości rzeczywistych zilustrowano na rys. 5.

Tabela 1. Symulowana zawartość wody w glebie (SWC) dla pięciu poletek eksperymentalnych w porównaniu do danych pomiarowych.
Table 1. Soil water content (SWC) simulated by LandscapeDNDC for five experimental plots comparison with measurements data sets.

	Zawartość wody w glebie: głębokość: – 10 cm [%] Soil water content: depth: – 10 cm [%]				
Poletka doświadczalne Experimental plots	Landscape DNDC	Odch. st. St. Dev. σ	$\Delta_{(DNDC\text{-}pomiar)}$ $\Delta_{(DNDC\text{-}measurement)}$	RMSE	R^2
I–Lucerna / Alfalfa	14,14	4,77	1,19	4,23	0,29
II–Ziemniaki / Potatoes	10,87	7,29	-2,09	6,94	0,18
III–Pszenica ozima / Winter wheat	11,03	4,62	-1,93	3,75	0,52
IV–Żyto ozime / Winter rye	12,78	3,49	-0,18	2,16	0,63
V–Jęczmień jary / Spring barley	13,33	5,36	0,37	4,28	0,37

Występujące rozbieżności wyników symulacji SWC z pomiarami, na terenie automatycznej stacji, szczególnie dla poletek lucerny oraz ziemniaków wynikają głównie z różnic w wielkości ewapotranspiracji co z kolei spowodowane było różnym tempem rozwoju roślin pokrywających poszczególne poletka.

W porównaniu do wartości średniej SWC równej 12,95 ± 0,52%, która została zmierzona na stacji doświadczalnej w Brodach RMSE dla SWC na poszczególnych poletkach wynosił od 2,16% (poletko IV – żyto ozime) do 6,94% (poletko II – ziemniaki), średnio 4,27%. Średnia wartość SWC z pięciu poletek eksperymentalnych to 12,43 ± 0,85%.



Rys. 5. Porównanie pomiarów polowych SWC do wartości symulowanych w okresie 28 marzec–13 sierpień 2012 roku (poletko III i IV)
Fig. 5. Comparison of measured data with simulated SWC in the period 28 March–12 August 2012 (plot III and IV)

3.2. Plonowanie roślin

Istotnymi wynikami symulacji są dane wyjściowe dotyczące rozwoju roślin i ilości otrzymanego plonu w suchej masie (m in.: plon ziarna, bulw, drewna, czy też liści). Wynikami, które można porównać z wartościami zmierzonymi są wielkości plonu głównego roślin uzyskanego na poszczególnych poletkach doświadczalnych. Symulacje wykonane w LandscapeDNDC dostarczyły wyniki plonów w wielkości od 64,4 do 116,1% uzyskanego plonu. Najlepiej wysymulowany został plon jęczmienia jarego, następnie lucerny, pszenicy ozimej oraz ziemniaków (tab. 2). Plon jęczmienia jarego wysymulowano na poziomie 100,2% otrzymanego plonu. Jest to najlepiej symulowana wartość na wszystkich pięciu poletkach eksperymentalnych. Drugi pod względem bliskości do plonu otrzymanego jest symulowany plon lucerny równy 100,6% plonu otrzymanego.

Zmierzona wielkość plonu żyta ozimego (7,1 t ha^{-1}) odbiega od średniej krajowej wynoszącej 2,4 t ha^{-1} w latach od 1999 do 2011 [GUS]. Tak duży plon otrzymany na poletku doświadczalnym jest niespotykany w warunkach gospodarskich, czego wynikiem jest jego niedoszacowanie przez model.

Tabela 2. Plon główny roślin symulowany w LandscapeDNDC oraz zmierzony
Table 2. Simulated mean yields using LandscapeDNDC and measured

Poletka doświadczalne / Experimental plots	Plon / Yield LandscapeDNDC [Mg s.m. ha^{-1}]	Plon zmierzony / Measured yield [Mg s.m. ha^{-1}]	Plon symulowany / Simulated yield [Measured yield = 100%]
I–Lucerna Alfalfa	27,8	27,6	100,6
II–Ziemniaki Potatoes	7,5	6,5	116,1
III–Pszenica ozima Winter wheat	6,1	5,9	105,1
IV–Żyto ozime Winter rye	4,6	7,1	64,4
V–Jęczmień jary Spring barley	3,7	3,7	100,2

4. Podsumowanie

Otrzymane dane wyjściowe dotyczące symulowanej zawartości wody w glebie pozwalają stwierdzić, iż model LandscapeDNDC bardzo dobrze symuluje warunki wodne gleby na stanowiskach rolniczych. Symulacje dla poletek żyta ozimego i pszenicy ozimej charakteryzowały się najlepszym dopasowaniem danych wyjściowych SWC do danych pomiarowych natomiast najgorszy wynik pochodził z symulacji SWC dla poletka ziemniaków. Jednak rozbieżności te wynikają z faktu, iż czujniki SWC znajdowały się pod glebą porośniętą przez niską i bujną roślinność o innym cyklu rozwojowym niż uprawa ziemniaka dla której zanotowano największe rozbieżności. Należy uznać że również plon poszczególnych upraw został wymodelowany na dobrym poziomie. Wyjątek stanowił niedoszacowany symulowany plon żyta ozimego, którego uzyskany plon rzeczywisty wynosił blisko trzykrotność średniej krajowej plonu żyta.

Literatura

1. **Baldocchi D., Valentini R., Running S., Oechel W., Dahlman R.**: *Strategies for measuring and modeling carbon dioxide and water vapour fluxes over terrestrial ecosystems.* Global change biology. Vol. 2, 159–168 (1996).
2. **Blecharczyk A.**: *Reakcja żyta ozimego i jęczmienia jarego na system następstwa roślin i nawożenie w doświadczeniu wieloletnim.* Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu. Rozprawy naukowe. Zeszyt 236 (2002).
3. **Bogner J., Spokas K., Burton E., Sweeney R., Corona V.**: *Landfills as atmospheric methane sources and sinks.* Chemosphere. Vol. 31, no. 9, 4119–4130 (1995).
4. **Chirinda N., Kracher D., Laegdsmand M., Porter J.R., Olesen J.E., Petersen B.M., Doltra J., Kiese R., Butterbach-Bahl K.**: *Simulating soil N2O emissions and heterotrophic CO2 respiration in arable systems using FASSET and MoBiLE-DNDC.* Plant and soil. Vol. 343, 139–160 (2011).
5. **Cole C.V., Flach K., Lee J., Sauerbeck D., Stewart B.**: *Agricultural sources and sinks of carbon.* Water, air, and soil pollution. Vol. 70, 111–122 (1993).
6. **Denman K.L., Brasseur G., Chidthaisong A., Ciasis P., Cox P.M., Dickinson R.E., Hauglustaine D., Heinze C., Holland E., Jacob D., Lohmann U., Ramachandran S., da Silva Dias P.L., Wofsy S.C., Zhang X.** *Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry.* W: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Red. S. Solomon et al.). Cambridge University Press, 2007.
7. **Forster P., Ramaswamy V., Artaxo P., Berntsen T., Betts R., Haywood D.W., Lean J., Lowe D.C., Myhre G., Nganga J., Prinn R., Raga G., Schulz M., Van Dorland R.**: *Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing.* W: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Red. S. Solomon et al.)., Cambridge University Press. 2007 [online: http://www.ipcc.ch/pdf/-assessment-report/ar4/wg1/ar4-wg1-chapter2.pdf]
8. **Freney J.R.**: *Emission of nitrous oxide from soils used for agriculture.* Nutrient Cycling in Agroecosystems. Vol. 49, 1–6 (1997).
9. GUS**.** online:www.stat.gov.pl
10. **Haas E., Klatt S., Frohlich A., Kraft P., Werner C., Kiese R., Grote R., Breuer L., Butterbach-Bahl K.**: *LandscapeDNDC: a process model for simulation of biosphere–atmosphere–hydrosphere exchange processes at site and regional scale.* Landscape ecology, 2012.

11. **IPCC.**: *Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories.* Red. Eggleston S, Buendia L., Miwa K., Ngara T., Tanabe K., 2006.
12. **Kiese R., Heinzeller C., Werner C., Wochele S., Grote R., Butterbach-Bahl K.**: *Quantification of nitrate leaching from German forest cosystems by use of a process oriented biogeochemical model.* Environmental Pollution. Vol. 159, 3204–3214 (2011).
13. **Kiese R., Li C., Hilbert D.W., Papen H., Butterbach-Bahl K.**: *Regional application of PnET-N-DNDC for estimating the N2O Skurce strength of tropi cal rainforests in the Wet Tropics of Australia.* Global Change Biology. Vol. 11, 128–144 (2005).
14. **KOBIZE**: *Krajowy raport inwentaryzacyjny 2011.* Inwentaryzacja gazów cieplarnianych w Polsce dla lat 1988–2009. 2011. [online: http://www.kashue.pl/materialy/Inwentaryzacje_krajowe/NIR_2011_Polska_25.05.2011.pdf]
15. **KOBIZE**: *Poland's national inventory report 2010.* Greenhouse Gas Inventory for 1988–2008. 2010. [online: http://www.kashue.pl/materialy/Inwentaryzacje_krajowe]
16. **Leśny J.**: *Bilans cieplny powierzchni czynnej wybranych upraw w Wielkopolsce*. Rozprawy naukowe. Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu. Zeszyt 429 (2011).
17. **Li C., Aber J., Stange F., Butterbach-Bahl K., Papen H.**: *A process-oriented model of N2O and NO emissions from forest soils: 1 model development.* Journal of geophysical research. Vol. 105, 4369–4384 (2000).
18. **Li C., Frolking S., Frolking T.A.**: *A model of nitrous-oxide evolution from soil driven by rainfall events. 1. Model structure and sensitivity.* Journal of Geophysical Research. Vol. 97, 9759–9776 (1992).
19. **Li C., Salas W., Zhang R., Krauter C., Rotz A., Mitloehner F.**: *Manure-DNDC: a biogeochemical process model for quantifying greenhouse gas and ammonia emissions from livestock manure systems.* Nutrient Cycling in Agroecosystems. Vol. 93, 163–200 (2012).
20. **Maljanen M., Hytonen J., Martikainen P.J.**: *Fluxes of N2O, CH4 and CO2 on afforested boreal agricultural soils.* Plant and soil. Vol. 231, 113–121 (2001).
21. **Mihailovic D.T., Lalic B., Leśny J., Olejnik J.**: *Modeling surface fluxes over a sparse vegetation.* Archives of Biological Sciences. Vol. 64, 1533–1542 (2012).
22. **Mihailovic D.T., Lazic J., Leśny J., Olejnik J., Lalic B., Kapor D., Cirisan A.**: *A new design of the LAPS land surface scheme for use over and through heterogeneous and non-heterogeneous surfaces: Numerical simulations and tests.* Theor. Appl. Climatol. Vol. 100, 299–323 (2010).

23. **Mosier A.R.**: *Nitrous oxide emissions from agricultural soils.* Fertilizer Research. Vol. 37, 191–200 (1994).
24. **Norman J.M., Kucharik C.J., Gower S.T., Baldocchi D.D., Crill P.M., Rayment M., Savage K., Striegl R.G.**: *A comparison of six methods for measuring soil-surface carbon dioxide fluxes.* Journal of Geophysical Research. Vol. 102, 28771–28777 (1997).
25. **Nyćkowiak J., Leśny J.**: *Verification of data quality from automatic weather stations.* Acta Agrophysica. Vol. 184, 218–228 (2010).
26. **Nyćkowiak J.**: *Rola N_2O w efekcie cieplarnianym.* Doktorant a innowacyjność podejmowanych tematów badań. Cz. 2. CreativeTime. 2011.
27. **Ravishankara A.R., Daniel J.S., Portmann R.W.**: *Nitrous oxide (N2O): the dominant ozone-depleting substancje emitted in the 21st Century.* Science. Vol. 326, no. 5949, 123–125 (2009).
28. **Robertson G.P., Groffman P.**: *Nitrogen transformations.* W: Soil microbiology, ecology, and biochemistry. Elsevier. New York. 341–364 (2007).
29. **Sakowska K., Juszczak R., Uździcka B., Olejnik J.**: *Zmienność dobowa strumieni CO2 wymienianych między atmosferą a różnymi uprawami rolniczymi.* Woda-Środowisko-Obszary wiejskie. t. 12, z. 2, 221–244 (2012).
30. **Smith P., Martino D., Cai Z., Gwary D., Janzen H., Kumar P., McCarl B., Ogle S., O'Mara F., Rice C., Scholes B., Sirotenko O.**: *Agriculture.* W: Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Metz B., Davidson O.R., Bosch P.R., Dave R., Meyer L.A.). Cambridge University Press, 2007.
31. **Stange F., Butterbach-Bahl K.,Papen H., Zechmeister-Boltenstern S., Li C., Aber J.**: *A process-oriented model of N2O and NO emissions from forest soils: 2 sensitivity analysis and validation.* Journal of geophysical research. Vol. 105, 4385–4398 (2000).
32. **Swinbank W.C.**: *The measurement of vertical transfer of heat and water vapour by eddies in the Lower atmosphere.* Journal of Meteorology. Vol. 8, 135–145 (1951).
33. **Topp E. i Pattey E.**: *Soils as sources and sinks for atmospheric methane.* Canadian journal of soil science. Vol. 77, 167–178 (1997).
34. **Zhang Y., Li C., Trettin C.C., Li H., Sun G.**: *An integrated model of soil, hydrology, and vegetation for carbon Dynamics in wetland ecosystems.* Global Biogeochemical Cycles. Vol. 16, No. 4, 1–17 (2002).

Application of LandscapeDNDC Model for Simulating Soil Water Content and Crop Yield Quantity

Abstract

The purpose of the work was to assess the results of simulation of soil water content (SWC) and the simulated crop yield quantity using a module LandscapeDNDC model which belongs to the family of DNDC models. The assessment was conducted on the outcome data gathered during the simulation carried out in the experimental plots of Agricultural Experimental Station in Brody (nearby Poznań, Poland) in the period of 28 March to 13 August 2012. The crops grown in the experimental fields were as follows: alfalfa, potatoes, winter wheat, rye and spring barley.

Average daily content of water in the soil at the depth of 10 cm from 28 March to 13 August 2012 was 12.95 ± 0.52% (CI = 95%). This value was measured by the sensors installed in the automatic measurement site located 20–60 meters from individual experimental fields. This area in 2011/2012 was overgrown by low vegetation (monocotyledons and dicotyledons).

Simulated average value of SWC for the experimental plots in the same period was 12.43 ± 0.85%. These results lead to a conclusion that the model correctly simulates water conditions of the soil.

Simulations conducted in LandscapeDNDC brought the crop yield results which amounted from 64.4 to 116.1% of the specific actual crop yield. The crop yield quantity of spring barley was simulated most accurately, then the crops of alfalfa, winter wheat and potatoes. The measured quantity of winter rye crop yield (7.1 t ha^{-1}) differs from national average quantity which was 2.4 t ha^{-1} in the years from 1999 to 2011. Such a big crop yield obtained in the experimental plot is rare in farming conditions, which results in the overestimation of the crop yield quantity by the model.

.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1952–1964

Wpływ procesu elektrochemicznego na stężenie azotu ogólnego i ortofosforanów w odpływie z reaktora z unieruchomioną błoną biologiczną

Izabella Kłodowska, Joanna Rodziewicz,
Wojciech Janczukowicz, Urszula Filipkowska
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

1. Wstęp

Uregulowania prawne zmierzające do zrównoważonego rozwoju środowiska, wymuszają podejmowanie działań ograniczających proces eutrofizacji. Odprowadzane do naturalnych ekosystemów wodnych ścieki komunalne i przemysłowe, muszą zatem charakteryzować się znikomym ładunkiem związków biogennych. Powszechnie stosowane fizyko-chemiczne, chemiczne i biologiczne metody oczyszczania, nie zawsze okazują się skuteczne i ekonomicznie opłacalne.

Alternatywnym sposobem usuwania związków biogennych ze ścieków, może być połączenie biologicznych i chemicznych procesów oczyszczania w reaktorze z unieruchomioną błoną biologiczną, w warunkach przepływu prądu elektrycznego.

Elektrokoagulacja jako proces elektrochemiczny, charakteryzujący się wysoką skutecznością w usuwaniu rozpuszczonych związków fosforu ze ścieków, był obiektem licznych badań [4, 10, 15–17, 22, 24]. Pod wpływem prądu elektrycznego przebiega proces elektrolitycznego roztwarzania zamontowanych w układzie elektrod, wykonanych najczęściej z aluminium lub żelaza. Generowane jony metali łącząc się z jonami hydroksylowymi wydzielanymi w procesie elektrolizy na katodzie, tworzą wytrącające się wodorotlenki metali, które absorbują rozpuszczalne związki fosforu. Powstałe aglomeraty są oddzielane od ścieków oczyszczonych poprzez sedymentację, flotację lub filtrację [2, 5, 15].

W odróżnieniu od konwencjonalnej koagulacji, elektrokoagulacja nie wymaga dozowania koagulantów, gdyż jony metali są wprowadzane w wyniku rozpuszczania elektrod, a ich ilość regulowana jest natężeniem prądu elektrycznego [11]. Ponadto proces ten charakteryzuje się mniejszą ilością powstających osadów, o lepszych właściwościach sedymentacyjnych i odwadniających [19]. Małe zapotrzebowanie na energię umożliwia korzystanie z ekologicznych źródeł energii np.: w postaci ogniw paliwowych, ogniw słonecznych, wiatraków itp. [16].

Zastosowanie reaktora z unieruchomioną błoną biologiczną umożliwia jednoczesne usuwanie związków fosforu w procesie elektrokoagulacji oraz usuwanie związków azotu w wyniku hydrogenotroficznej denitryfikacji. W warunkach przepływającego prądu elektrycznego, wodór generowany na powierzchni katody w procesie elektrolizy wody, stanowi wewnętrzne źródło energii bakterii hydrogenotroficznych, wykorzystujących go do redukcji azotanów [3, 9]. W odróżnieniu od heterotroficznej denitryfikacji proces ten charakteryzuje się wysoką wydajnością oraz znikomą produkcją osadów ze względu na powolny przyrost biomasy [6]. Poza tym, wodorowy donor jest czysty, mało rozpuszczalny w wodzie (w 20°C – 1,6 $mg \cdot L^{-1}$) i nie ma konieczności usuwania jego nadmiaru. Jest stosunkowo tanim źródłem elektronów [13, 18, 20].

Celem pracy, było określenie wpływu gęstości prądu elektrycznego na usuwanie związków biogennych ze ścieków, w procesie symultanicznej elektrolitycznie wspomaganej denitryfikacji i elektrokoagulacji, w reaktorze z unieruchomioną błoną biologiczną.

2. Metodyka badań

2.1. Charakterystyka ścieków

Doświadczenie prowadzono na zmodyfikowanych ściekach syntetycznych wg Weinbergera (PN-87/C-04616/10). Wskaźniki zanieczyszczeń w ściekach dopływających przedstawiono w tabeli 1.

2.2. Założenia technologiczne

Eksperyment prowadzono przy niskim obciążeniu złoża biologicznego ładunkiem związków organicznych wynoszącym 2,03 $[g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}]$ oraz ładunkiem ortofosforanów równym 0,41 $[g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}]$. Równocześnie zastosowano wysokie obciążenie ładunkiem azotu ogólnego na poziomie

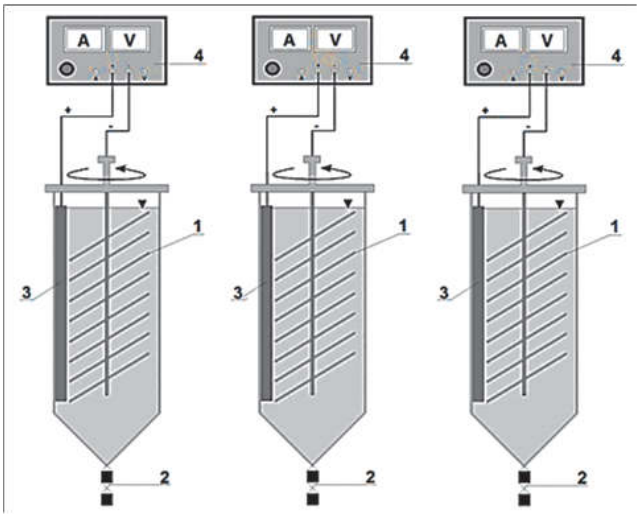
4,07 [$g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$]. Obciążenie hydrauliczne powierzchni złoża wynosiło 50 [$dm^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$], przy natężeniu przepływu ścieków równym 5 [$dm^3 \cdot d^{-1}$]. W badaniach zastosowano zmienne natężenie prądu elektrycznego tj.: 10 mA, 50 mA i 100 mA. Wartości te, odpowiadały gęstości prądu wynoszącej od 0,01 do 0,1 $mA \cdot cm^{-2}$. Hydrauliczny czas zatrzymania dla każdego układu był równy 24 h. Niski stosunek C_{ChZT}/N_{NO3} oraz C_{ChZT}/P_{PO4} w ściekach doprowadzanych do złoża, nie zapewniał warunków do przebiegu denitryfikacji i defosfatacji.

Tabela 1. Parametry zanieczyszczeń w ściekach syntetycznych
Table 1. Pollution parameters in synthetic wastewater

Parametr	Jednostka	Wartość
Azot ogólny	mg $N_{og} \cdot dm^{-3}$	81,36
Ortofosforany	mg $PO_4 \cdot dm^{-3}$	8,1
ChZT	mg $O_2 \cdot dm^{-3}$	40,52
Przewodnictwo elektrolityczne	$mS \cdot cm^{-1}$	1,3
Odczyn, pH	–	7,54
Temperatura	°C	25,8

2.3. Stanowisko badawcze

Badania prowadzono równolegle w 3 anaerobowych reaktorach z zanurzonymi złożami biologicznymi o obj. 5,0 dm^3 każdy (rys. 1). W pojedynczym reaktorze zamontowano 8 tarcz ze stali nierdzewnej z unieruchomioną biomasą, stanowiących katodę o łącznej powierzchni 1000 cm^2 oraz anodę aluminiową o powierzchni całkowitej 900 cm^2. Tarcze zamocowane współosiowo na pionowym wale, obracały się z prędkością 10 obr./min.. Elektrody były podłączone przewodami izolowanymi do prostownika w celu zapewnienia wymaganego natężenia prądu elektrycznego.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego: (1) katoda – tarcze z unieruchomioną błoną biologiczną, (2) spust, (3) anoda, (4) źródło prądu elektrycznego
Fig. 1. Scheme of the experimental stand: (1) cathode – disks with immobilized biomass, (2) cast, (3) anode, (4) power source

2.4. Metody analityczne i obliczeniowe

W ściekach wykonywano następujące analizy fizyko-chemiczne:

- ortofosforany metodą kolorymetryczną z kwasem askorbinowym [PN 88/C-04537/04],
- azot ogólny analizatorem TOC-L/TNM-L Shimadzu – Analytical & Measuring Instruments Division,
- ChZT metodą dwuchromianową [PN-ISO 6060:2006],
- odczyn i temperaturę miernikiem typu pH HI 123 Hanna Instruments,
- przewodnictwo elektrolityczne miernikiem Conductivity meter, OK-102/1.

Sprawność usuwania ortofosforanów i azotu ogólnego [%]:

$$\eta = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100 \qquad (1)$$

gdzie:

C_o – stężenie ortofosforanów i azotu ogólnego w dopływie [mg·dm^{-3}],
C_e – stężenie ortofosforanów i azotu ogólnego w odpływie [mg·dm^{-3}].

Teoretyczną ilość uwalnianych jonów Al^{3+} w procesie elektrochemicznym [mol], obliczono korzystając ze wzoru [22]:

$$N = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \tag{2}$$

gdzie:

I – natężenie prądu elektrycznego [A],
t – czas elektrolizy [s],
F – stała Faraday'a – 96 486 [$C \cdot mol^{-1}$],
z – liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej [dla Al, z = 3].

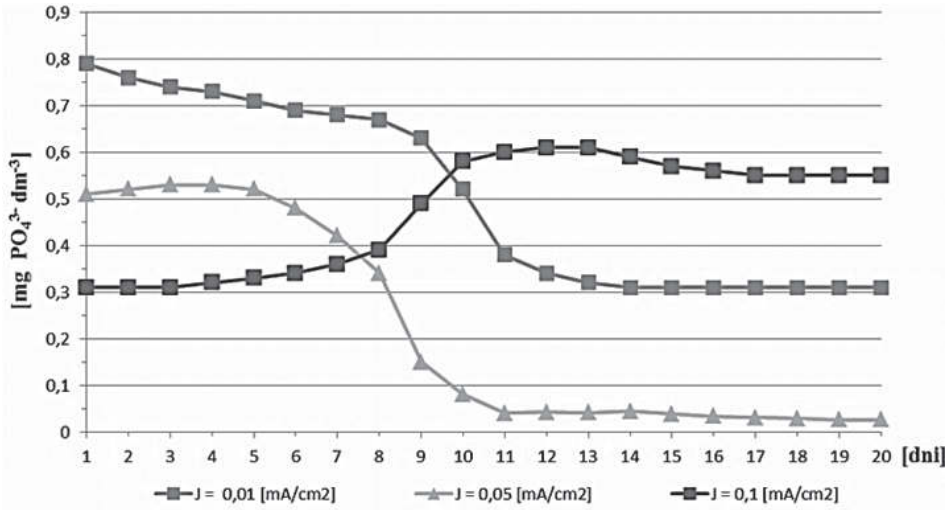
3. Wyniki badań i dyskusja

Stosowanie niskich natężeń prądu elektrycznego, może skutecznie zmniejszyć koncentrację azotu i fosforu w ściekach [14, 21]. Osiąga się tym samym, mniejsze zużycie energii i elektrod, a także ograniczenie ilości powstających osadów [23].

W niniejszych badaniach kształtowanie się koncentracji mineralnych form fosforu w ściekach oczyszczonych w zależności od gęstości przepływającego prądu elektrycznego przedstawiono na rys. 2 i 3. W ściekach dopływających do bioreaktorów stężenie ortofosforanów wynosiło 8,1 mg $PO_4 \cdot dm^{-3}$. W procesie elektrokoagulacji koncentracja ta, bez względu na gęstość prądu, obniżyła się do poziomu poniżej 1 mg $PO_4 \cdot dm^{-3}$. Stwierdzono, iż zwiększanie gęstości prądu powodowało wzrost odczynu ścieków, co bezpośrednio wpłynęło na proces elektrokoagulacji. Najintensywniej przebiegał on przy gęstości prądu równej 0,05 $mA \cdot cm^{-2}$, kiedy stężenie odpływu wyniosło 0,22±0,22 mg $PO_4 \cdot dm^{-3}$ przy średnim pH równym 8,07. Najwyższą koncentrację zaobserwowano dla najniżej gęstości 0,01 $mA \cdot cm^{-2}$ – 0,51±0,20 mg $PO_4 \cdot dm^{-3}$ przy pH 7,61, co mogło być spowodowane mniejszą ilością wydzielanego Al^{3+} z elektrody. Niewiele niższe stężenie ortofosforanów zanotowano dla najwyżej gęstości prądu elektrycznego 0,1 $mA \cdot cm^{-2}$ na poziomie 0,47±0,12 mg $PO_4 \cdot dm^{-3}$ przy odczynie 9,46.

Obserwowane od połowy eksperymentu wyższe stężenia ortofosforanów w odpływie przy gęstości prądu 0,1 $mA \cdot cm^{-2}$, w porównaniu ze

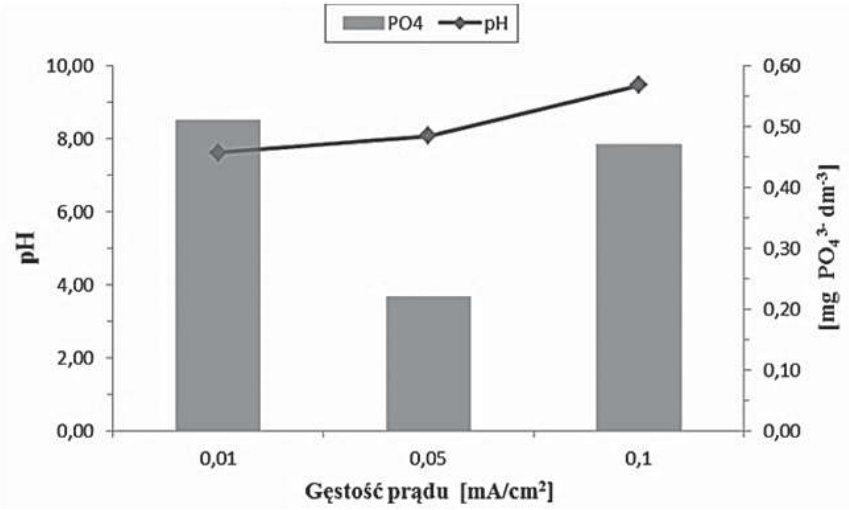
stężeniami notowanymi dla gęstości 0,01 mA·cm^{-2} i 0,05 mA·cm^{-2} pokazują, iż zwiększanie gęstości prądu powodowało wzrost odczynu ścieków promując rozpuszczanie wodorotlenku aluminium oraz przyrost warstwy tlenku glinu na powierzchni anody, co zmniejszało ilości uwalnianego Al^{3+} z elektrody (rys. 2 i 3). Nadmierna ilości powstających anionów hydroksylowych, wraz ze wzrostem gęstości prądu elektrycznego, mogła wpływać na podwyższenie odczynu, a tym samym na obniżenie elektrokoagulacji [12]. Potwierdzają to inni autorzy, którzy obserwowali przy silnie kwaśnym, jak i zasadowym odczynie, spadek efektywności procesu [24, 25]. Wynika to z amfoterycznego charakteru wodorotlenku aluminium, który przy kwaśnym odczynie (pH<6) przechodzi w formę rozpuszczalnych kationowych monomerów Al^{3+}, a przy alkalicznym (pH>9) w rozpuszczalne monomeryczne aniony $Al(OH)_4^-$ [7, 24].



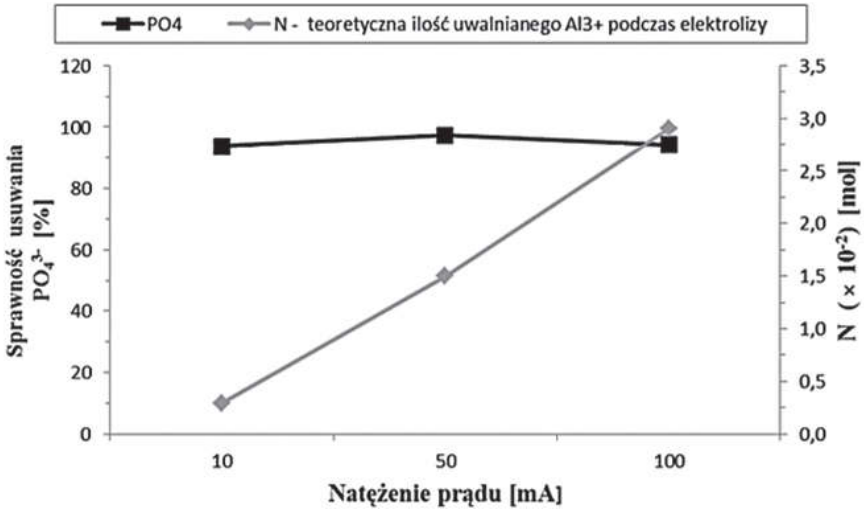
Rys. 2. Wpływ gęstości prądu elektrycznego na stężenie ortofosforanów w odpływie
Fig. 2. Effect of electric current density on the concentration of orthophosphates in the effluent

Zaletą omawianego procesu elektrochemicznego z wykorzystaniem anody aluminiowej, w porównaniu z koagulantem chemicznym w postaci soli glinu, jest znaczne zmniejszenie ilości dozowanego koagulanta do układu oraz brak rozpuszczania w szerokim zakresie pH wodorotlenku glinu, mieszczącego się w przedziale od 6,0 do 8,5 [7, 17, 22]. Wskazuje to, na większą wydajność alternatywnej techniki w usuwaniu fosforu ze ścieków. Przeprowadzone badania pokazały, iż zastosowanie

niższej gęstości prądu elektrycznego wynoszącej 0,05 mA·cm^{-2} w porównaniu z wyższą gęstością 0,1 mA·cm^{-2} powodowało niższe końcowe pH ścieków – 8,07 (rys. 3). Miało to istotny wpływ na efektywniejsze wytrącanie się $AlPO_4$. Odnotowano, obniżenie stężenia ortofosforanów w ściekach oczyszczonych o 97,27±2,45% (rys. 4).



Rys. 3. Wpływ gęstości prądu na odczyn i stężenie ortofosforanów
Fig. 3. Effect of current density on the pH and the concentration of orthophosphates



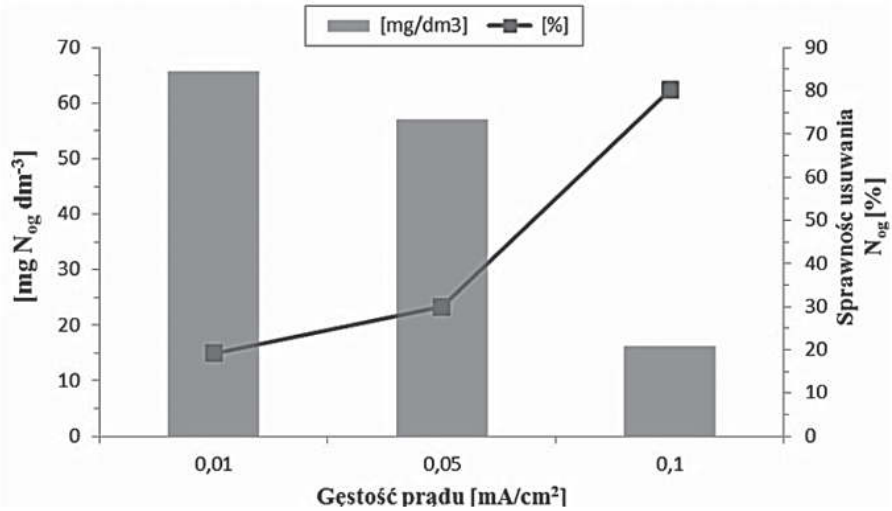
Rys. 4. Ilość uwalnianych jonów aluminium i efektywność usuwania fosforanów w zależności od natężenia prądu
Fig.4. Amount of aluminum ions released and phosphates removal efficiency depending on the current intensity

Stosując elektrodę aluminiową jako anodę, można spodziewać się, iż ilość produkowanego aluminium podczas elektro-utleniania, wraz z czasem elektrolizy i wzrostem natężenia prądu będzie wyższa, niż wynika to z prawa Faraday`a [4, 8]. Zjawisko to jest powodowane rozpadem chemicznym elektrody [4, 12]. W niniejszych badaniach, teoretyczna wartość wydzielanego z powierzchni anody Al^{3+} wraz ze wzrostem natężenia prądu wyniosła odpowiednio – $0{,}29 \cdot 10^{-2}$ mol, $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ mol oraz $2{,}9 \cdot 10^{-2}$ mol. Jak można zauważyć, była niższa niż eksperymentalna, co potwierdza chociażby wysoka sprawność usuwania ortofosforanów przy najniższym natężeniu prądu – 10 mA, wynosząca 93,75±2,45% (rys. 4). Porównywalna wydajność uzyskana przy najwyższym natężeniu prądu elektrycznego – 100 mA, stanowiąca 94,15±1,50% dowodzi, iż nie cały wytrącony $Al(OH)_3$ mógł zostać wykorzystany w adsorpcji jonów fosforu, ze względu na zbyt wysoką alkaliczność ścieków w reaktorze – 9,46 pH. Ponadto, mogło być to spowodowane tworzeniem się warstwy pasywnej na anodzie, hamującej proces uwalniania Al^{3+}.

Skuteczność procesu elektrokoagulacji w usuwaniu jonów fosforanowych z zanieczyszczonej wody została potwierdzona przez Bani-Melhema i Smitha [1]. Autorzy stwierdzili to, porównując wydajności dwóch zanurzonych bioreaktorów membranowych SMBR. W jednym z nich nie prowadzono procesu elektrokoagulacji (reaktor kontrolny), zaś w drugim reaktorze zamontowano elektrody aluminiowe, jako anodę i katodę. W wyniku generowania jonów aluminiowych z powierzchni anody, obserwowano obniżanie się stężenia fosforanów w ściekach z poziomu 0,53 mg $PO_4 \cdot dm^{-3}$ do 0,03±0,02 mg $PO_4 \cdot dm^{-3}$. Uzyskana sprawność wynosząca 94,3%, była wyraźnie wyższa od tej zanotowanej w reaktorze kontrolnym – 65,0%, co odpowiadało koncentracji fosforanów w odpływie z reaktora w granicach 0,18±0,08 mg $PO_4 \cdot dm^{-3}$.

Równocześnie z procesem elektrokoagulacji, zbadano wpływ prądu elektrycznego na stężenie azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych. Odnotowano wyraźną tendencję obniżania się stężenia azotu w ściekach oczyszczonych (rys. 5). W dopływie do reaktorów, koncentracja azotu ogólnego wynosiła 81,36 mg $N_{og} \cdot dm^{-3}$ (tab. 1). Jak można zauważyć, efektywność produkcji i wykorzystywania wewnętrznego źródła energii przez bakterie hydrogenotroficzne rosła, wraz ze wzrostem gęstości prądu elektrycznego. Co miało bezpośredni wpływ na sprawność procesu. Najniższe stężenie azotu na odpływie równe 16,15±2,33 mg

$N \cdot dm^{-3}$, uzyskano przy najwyższej gęstości prądu wynoszącej 0,1 $mA \cdot cm^{-2}$. Odnotowana wówczas wydajność na poziomie 80,15±2,73% była znacznie wyższa od tych, które zanotowano przy niższych gęstościach prądu, najprawdopodobniej ze względu na mniejszą intensywność produkcji H_2. Przy wspomnianych gęstościach (0,01 i 0,05 $mA \cdot cm^{-2}$) koncentracja azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych była w zakresie od 55–65 mg $N \cdot dm^{-3}$, co odpowiadało efektywności 20–30%.



Rys. 5. Wpływ gęstości prądu na stężenie azotu ogólnego w odpływie
Fig. 5. Effect of current density on the concentration of total nitrogen in the effluent

Skuteczność procesu elektrochemicznego w usuwaniu azotu ogólnego znajduje potwierdzenie w badaniach prowadzonych przez Li i in., [14]. Badacze obserwowali wzrost efektywności usuwania azotu wraz ze wzrostem gęstości prądu elektrycznego z poziomu 10 $mA \cdot cm^{-2}$ do 60 $mA \cdot cm^{-2}$ w reaktorze o poj. 200 ml, stosując jako anodę Ti/IrO_2–Pt oraz katodę Fe. Zanotowali najwyższą sprawność usuwania dla gęstości równej 20 $mA \cdot cm^{-2}$, przy której stężenie azotu na odpływie wynosiło 12,9 mg $N \cdot dm^{-3}$, dla początkowej koncentracji 100 mg $N \cdot dm^{-3}$. Mousavi i in., [18] uważają, iż skuteczność procesu elektrolitycznie wspomaganej denitryfikacji zachodzącej w bio-elektrochemicznym reaktorze, może zależeć od wielu parametrów technologicznych i środowiskowych, a także od konfiguracji zastosowanego reaktora. Dlatego też, osiągnięcie wysokich wydajności układu, wymaga optymalizacji tych parametrów.

4. Wnioski

W niniejszym doświadczeniu, badano wpływ gęstości prądu elektrycznego na wydajność procesu elektrokoagulacji i hydrogenotroficznej denitryfikacji, odpowiednio w usuwaniu azotu i fosforu ze ścieków syntetycznych, z wykorzystaniem reaktora z unieruchomioną błoną biologiczną.

Z przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski:

- Proces usuwania ortofosforanów, najwydatniej przebiegał przy gęstości równiej 0,05 $mA \cdot cm^{-2}$ dla pH 8,07. Sprawność procesu wyniosła 97,27±2,45%.
- Obniżenie procesu elektrokoagulacji ze wzrostem gęstości do 0,1 $mA \cdot cm^{-2}$, było spowodowane większą rozpuszczalnością wodorotlenku aluminium w miarę wzrostu alkaliczności ścieków oraz zmniejszającą się ilością wydzielanego Al^{3+}, z powodu tworzenia się warstwy pasywnej na powierzchni anody.
- Wzrost efektywności procesu elektrolitycznie wspomaganej denitryfikacji, wraz ze zwiększaniem gęstości prądu elektrycznego, świadczy o wzroście produkcji wodorowego donora na powierzchni katody i jego wykorzystywania przez bakterie hydrogenotroficzne.
- Najwyższą wydajność, zanotowano dla gęstości prądu równej 0,1 $mA \cdot cm^{-2}$. Sprawność procesu wyniosła 80,15±2,73%.
- Mniejsze wydajności procesu elektro-denitryfikacji, obserwowane dla niższych gęstości przepływającego prądu elektrycznego, wynikają ze zmniejszonej produkcji H_2 na powierzchni katody w procesie elektrolizy wody.

Literatura

1. **Bani-Melhem K., Smith E.:** *Grey water treatment by a continuous process of an electrocoagulation unit and a submerged membrane bioreactor system.* Chemical Engineering Journal 198–199, 201–210 (2012).
2. **Bayat O., Kilic O., Bayat B., Anil M., Akarsu H., Poole C.:** *Electrokinetic dewatering of Turkish glass sand plant tailings.* Water Research 40, 61–66 (2006).
3. **Chang C.C., Tseng S.K., Huang H.K.:** *Hydrogenotrophic denitrification with immobilized Alcaligenes eutrophus for drinking water treatment*. Bioresource Technology 69, 53–58 (1999).

4. **Chen X., Chen G., Yue P. L.:** *Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation.* Separation and Purification Technology 19, 65–76 (2000).
5. **Chen G.:** *Electrochemical technologies in wastewater treatment.* Separation Purification Technology 38, 11–41 (2004).
6. **Dash B. P., Chaudhari S.:** *Electrochemical denitrification of simulated ground water*. Water Research 39, 4065–4072 (2005).
7. **Emamjomeh M. M., Sivakumar M.:** *Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes.* Journal of Environmental Management 90 (5), 1663–1679 (2009).
8. **Gamagea N. P., Chellama S.:** *Aluminum electrocoagulation pretreatment reduces fouling during surface water microfiltration*. Journal of Membrane Science 379 (1–2), 97–105 (2011).
9. **Ghafari S., Hasan M., Aroua M.K.:** *Nitrate remediation in a novel upflow bio-electrochemical reactor (UBER) using palm shell activated carbon as cathode material*. Electrochimica Acta 54, 4164–4171 (2009).
10. **İrdemez S., Demircioğlu N., Yildiz Y. S.:** *The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes*. Journal of Hazardous Materials 137 (2), 1231–1235 (2006).
11. **Koparal A.S., Öğütveren Ü.B.:** *Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation*. Journal of Hazardous Materials B 89, 83–94 (2002).
12. **Lacasa E., Cañizares P., Sáez C., Fernández F.J., Rodrigo M.A.:** *Electrochemical phosphates removal using iron and aluminium electrodes.* Chemical Engineering Journal 172 (1), 137–143 (2011).
13. **Lee K.C., Rittmann B.E.:** *Applying a novel autohydrogenotrophic hollow-fiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water*. Water Research 36, 2040–2052 (2002).
14. **Li M., Feng Ch., Zhang Z., Yang S., Sugiura N.:** *Treatment of nitrate contaminated water using an electrochemical method.* Bioresource Technology 101 (16), 6553–6557 (2010).
15. **Meas Y., Ramirez J. A., Villalon M. A., Chapman T. W.:** *Industrial wastewaters treated by electrocoagulation*. Electrochimica Acta 55 (27), 8165–8171 (2010).
16. **Mollah M.Y.A., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Parga J., Cocke D.L.:** *Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation*. Journal of Hazardous Materials 114, 199–210 (2004).
17. **Mouedhen G., Feki M., De Petris Wery M., Ayedi H.F.:** *Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process*. Journal of Hazardous Materials 150 (1), 124–135 (2008).

18. **Mousavi S., Ibrahim S., Aroua M.K., Ghafari S.:** *Development of nitrate elimination by autohydrogenotrophic bacteria in bio-electrochemical reactors – A review.* Biochemical Engineering Journal 67, 251–264 (2012).
19. **Rajeshwar K., Ibanez J.K.:** *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*. Academic Press, San Diego, 234 (1997).
20. **Rittmann B.E., Nerenberg R., Lee K.C., Najm I., Gillogly T.E., Lehman G.E., Adham S.S.:** *The hydrogen-based hollow-fiber membrane biofilm reactor (HFMBfR) for reducing oxidized contaminants.* Water Science Technology.: Water Supply 4, 127–133 (2004).
21. **Rodrigo M.A., Cañizares P., Buitrón C., Sáez C.:** *Electrochemical technologies for the regeneration of urban wastewaters*. Electrochimica Acta 55 (27), 8160–8164 (2010).
22. **Tchamango S., Nanseu-Njiki Ch.P., Ngameni E., Hadjiev D., Darchen A.:** *Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes.* Science of The Total Environment 408 (4), 947–952 (2010).
23. **Tran N., Drogui P., Blais J.F., Mercier G.:** *Phosphorus removal from spiked municipal wastewater using either electrochemical coagulation or chemical coagulation as tertiary treatment.* Separation and Purification Technology 95, 16–25 (2012).
24. **Vasudevan S., Lakshmi J., Jayaraj J., Sozhan G.:** *Remediation of phosphate-contaminated water by electrocoagulation with aluminium, aluminium alloy and mild steel anodes.* Journal of Hazardous Materials 164 (2–3), 1480–1486 (2009).
25. **Yan M., Wang D., Qu J., He W., Chow C.W.K.:** *Relative importance of hydrolyzed Al(III) species (Ala, Alb, and Alc) during coagulation with polyaluminum chloride: a case study with the typical micro-polluted source waters.* Journal Colloid Interface Science 316, 482–489 (2007).

Effect of Electrochemical Process on the Concentration of Total Nitrogen and Orthophosphates in the Outflow from the Reactor with Immobilized Biofilm

Abstract

Municipal and industrial wastewaters discharged to water reservoirs should be characterized by a low load of nutrients. Nitrogen and phosphorus are responsible for eutrophication, is therefore necessary to find the effective solutions for their removal.

The experiment has been carried in order to determine the impact of the electric current density on the course of simultaneous electrocoagulation and hydrogenotrophic denitrification in the rotating electro-biological contactor (REBC).The study was conducted in the laboratory scale, parallely in three anaerobic reactors, in conditions of the flow electric current. In the REBC unit, rotating disks made of stainless steel with immobilized biofilm were the cathode. Hydrogen donor produced on the surface of cathode, in water electrolysis process, was used by denitrifying bacteria for nitrates reduction. As the anode an aluminum electrode mounted in the reactors was used. As a result of the anode electrolytic dissolution releasing Al^{3+} ions combined with the hydroxyl ions emitted on the cathode, formed metal hydroxides, which functioned as a coagulant in the binding of phosphate ions. In crude wastewaters inflowing to the bioreactors the concentration of orthophosphates was 8.1 mg$PO_4 \cdot dm^{-3}$ and total nitrogen 81.36 mg $N_{og} \cdot dm^{-3}$ and the concentration of organic compounds was equal 40.52 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$.

The study showed that regardless the operating parameter of the electrolysis process, effluent concentration of orthophosphate below 1 mg $PO_4 \cdot dm^{-3}$ was obtained. However, the lowest concentration were observed at a density 0.05 $mA \cdot cm^{-2}$. The efficiency of 97.27% corresponded to the phosphate concentration equal 0.22 mg $PO_4 \cdot dm^{-3}$. The increase of electric current density resulted in a higher concentration of orthophosphate in the effluent from the reactors, because of more intensive dissolution of aluminum hydroxide with the increase of wastewater alkalinity and a limited amount of secreted Al^{3+} ions, as a result of aluminum oxide accumulation on the anode surface. In the same time, electrolytically-aided denitrification process affected the reducing concentration of total nitrogen in the wastewaters with the increase of electric current density, as a result of intensive use a hydrogen donor by denitrifying bacteria. The lowest concentration of total nitrogen in the treated wastewaters was achieved at the highest current density 0.1 $mA \cdot cm^{-2}$ – 16.15 mg$N_{og} \cdot dm^{-3}$, which corresponded to 80.15% effectiveness. The research has shown that bio-electrochemical reactor may be an alternative solution for reactors with suspended biomass designed for nutrients removal.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1965–1981

Czasowa zmienność zawartości wybranych składników rozpuszczonych w wodach gruntowych układu katenalnego na Pojezierzu Poznańskim

Michał Kozłowski, Jolanta Komisarek
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań

1. Wstęp

Ilość składników rozpuszczonych w wodach gruntowych a tym samym ich jakość jest funkcją wielu naturalnych procesów i czynników, na które niejednokrotnie nakłada się działalność człowieka. Stąd też skład chemiczny wód gruntowych jest zmienną cechą, zarówno w czasie, jak i przestrzeni [7, 11, 13].

Z punktu widzenia optymalizacji produkcji roślinnej, ochrony i kształtowania zasobów wodnych i glebowych ocena przestrzennej i czasowej zmienności zawartości składników rozpuszczonych w wodach gruntowych ma szczególne znaczenie. W celu zrozumienia czasowego i przestrzennego zróżnicowania chemizmu wód gruntowych stosowano wiele technik badawczych [1-7, 11-14, 16, 17, 19, 23, 24, 26]. Jedne z nich korzystały z klasycznych czy wielowymiarowych analiz statystycznych [6, 14, 19, 23, 24], natomiast drugie – z metod geostatystycznych [1–3, 7, 8, 10, 11, 26]. Zwykle techniki geostatystyczne używane były do oceny przestrzennej zmienności właściwości gleb, natomiast mniej uwagi poświęcono na ich przydatność do określenia zmienności czasowej chemizmu wód gruntowych. Jedynie w nielicznych pracach [3, 9] zastosowano metody geostatystyczne do parametryzacji zmienności czasowej składników rozpuszczonych w wodach gruntowych.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad oceną czasowej zmienności chemizmu wód gruntowych w układzie katenalnym, który definiowany jest jako, sekwencja gleb wzdłuż stoku, powiązanych

ze sobą całokształtem procesów glebotwórczych i wietrzenia, a także translokacji produktów wietrzenia wraz z dynamiką wód powierzchniowych i podpowierzchniowych. Oceny tej dokonano na podstawie ilościowej kwantyfikacji zmienności czasowej zawartości składników rozpuszczonych w wodach gruntowych określonej przy pomocy metod geostatystycznych.

2. Materiał i metody

Badania przeprowadzono w mikrozlewni rolniczej na terenie Rolniczo-Sadowniczego Gospodarstwa Doświadczalnego Przybroda (UP Poznań) położonego w północno-wschodniej części Pojezierza Poznańskiego w obrębie Równiny Szamotulskiej (rys. 1). Pod względem geomorfologicznym teren ten stanowi fragment falistej moreny dennej zlodowacenia bałtyckiego fazy poznańskiej.

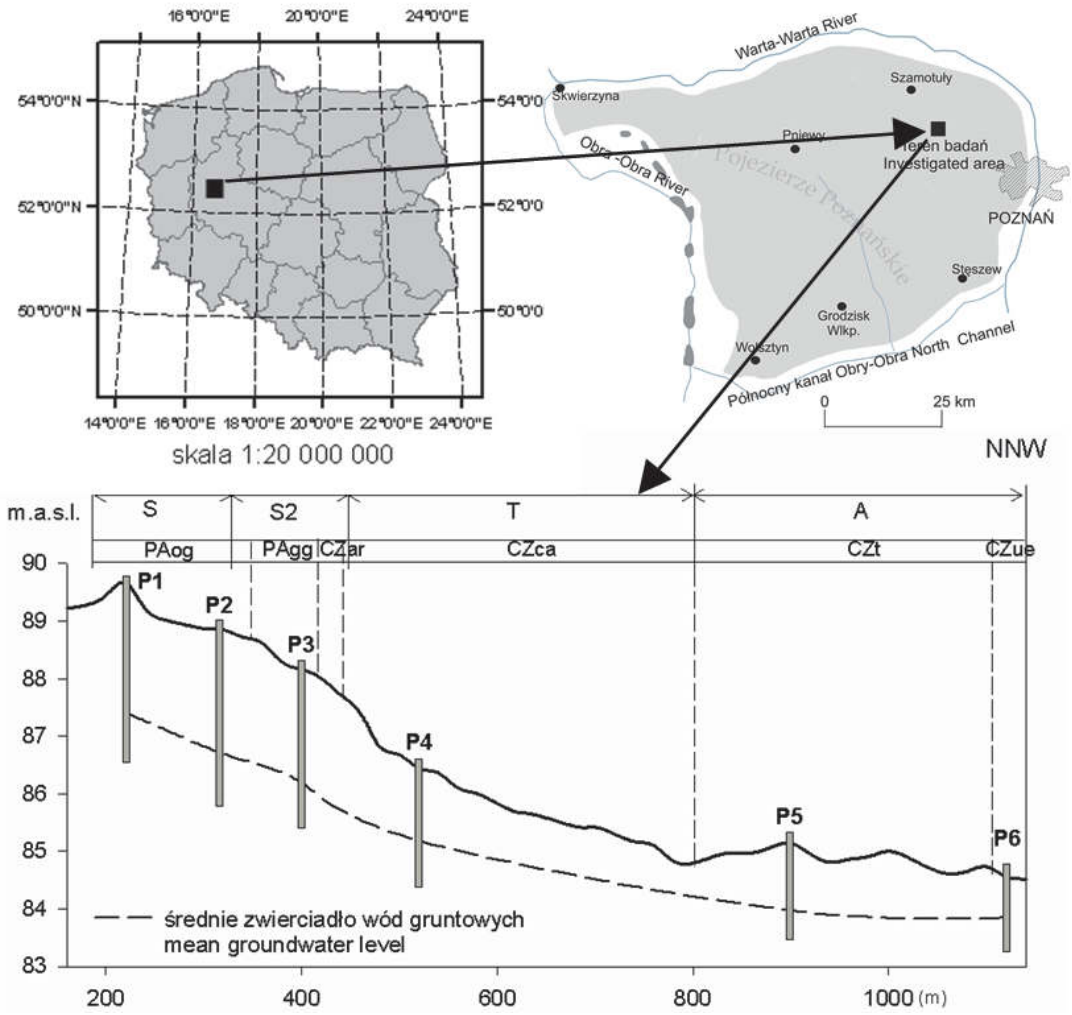
Czasową zmienność zawartości wybranych składników rozpuszczonych w wodach gruntowych przebadano w układzie katenalnym gleb płowoziemnych i czarnych ziem o kierunku SSW-NNE [15] (rys. 1). Próbki wód gruntowych pobierano z 6 studzienek w latach 2004–2006 w odstępach dwu lub czterotygodniowych, po uprzednim pomiarze zwierciadła wód i usunięciu ze studzienek wód stagnujących [22]. Studzienki wykonano z rur PCV o średnicy 80 mm, które powierzchniowo zabezpieczono rurą osłonową PCV o średnicy 160 mm. Studzienki te zainstalowano w następujących podtypach gleb: P1, P2 – gleby płowe zaciekowe opadowo-glejowe, P3 – gleba płowa zaciekowa gruntowo-glejowa, P4 – czarna ziemia z poziomem cambic, P5 – czarna ziemia typowa, P6 – czarna ziemia murszasta (rys. 1).

W pobieranych wodach gruntowych oznaczano zawartości podstawowych kationów: Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+} i Na^{+} metodą AAS, przewodność elektryczną właściwą (EC) – konduktometrycznie, odczyn (pH) – elektrometrycznie, zawartość jonów PO_4^{3-} – metodą kolorymetryczną [21], zawartość jonów HCO_3^{-} – metodą miareczkową oraz jonów SO_4^{2-} – metodą wagową [9].

Ocenę zmienności czasowej zawartości badanych składników określono przy zastosowaniu metod geostatystycznych, w których podstawową funkcją jest semiwariancja ($\gamma_{(k)}$) [25]:

$$\gamma_{(k)} = \frac{1}{2 \cdot n(k)} \cdot \sum_{i=1}^{n(k)} [z(x_i) - z(x_{i+k})]^2$$

gdzie: n(k) – liczba par obserwacji, $z(x_i)$ – wartość analizowanego składnika w czasie x_i, $z(x_{i+k})$ – wartość analizowanego składnika w czasie x_{i+k}, k – przedział czasowy.



Rys. 1. Lokalizacja terenu badań i schemat rozmieszczenia stacjonarnych punktów pomiarowych w katenie: S – kulminacja stoku, S2 – stok swobodny, T – stok usypiskowy, A – podnóże, PAog – gleby płowe zaciekowe opadowo-glejowe, PAgg – gleby płowe zaciekowe gruntowo-glejowe, Czar – czarne ziemie z poziomem argic, CZca – czarne ziemie z poziomem cambic, CZt – czarne ziemie typowe, CZue – czarne ziemie murszaste

Fig.1. Location of investigated area and distribution of stationary measurement spots: S – summit, S2 – shoulder, T – pediment, A – footslope, PAog – Cutanic Stagnic Albeluvisols, PAgg – Cutanic Gleyic Albeluvisols (Eutric), Czar – Luvic Chernozem. CZca – Gleyic Calcic Chernozem, CZt – Mollic Calcic Gleysol (Eutric), CZue – Mollic Calcic Gleysol (Eutric, Drainic)

Zależności pomiędzy wartościami semiwariancji, a skorelowanymi przedziałami czasowymi (tygodnie) określono za pomocą programu Variovin 2.21 [20]. Strukturę zmienności czasowej chemizmu wód gruntowych opisano podwójnym modelem sferycznym, pozwalającym na wydzielenie w strukturze zmienności czasowej krótkookresowych (0<k<a1) i długookresowych zmian (a1<k<a2):

$$\gamma_{(k)} = \begin{cases} C_o & k = 0 \\ C_o + C_1 \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{k}{a1} - 0.5 \cdot \left(\frac{k}{a1} \right)^3 \right) + C_2 \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{k}{a2} - 0.5 \cdot \left(\frac{k}{a2} \right)^3 \right) & 0 < k < a1 \\ C_o + C_1 + C_2 \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{k}{a2} - 0.5 \cdot \left(\frac{k}{a2} \right)^3 \right) & a1 < k < a2 \\ C_o + C_1 + C_2 & a2 < k \end{cases}$$

gdzie: C_0 – zmienność losowa, C_1 i a1 – kolejno, zmienność systematyczna i zakres oddziaływania pierwszego członu modelu (0<k<a1), C_2 i a2 – kolejno, zmienność systematyczna i zakres oddziaływania drugiego człony modelu (a1<k<a2).

3. Wyniki badań

W okresie przeprowadzonych badań (2004–2006) przebieg wahania zwierciadła wód gruntowych (zwg) był podobny w analizowanych studzienkach, natomiast średnie zaleganie i amplituda wahań uzależniona były od położenia gleb w reliefie (tab. 1). W położonych najwyżej w reliefie glebach płowych zaciekowych zwg średnio zalegało na głębokości 330, 315 i 258 cm p.p.t, kolejno w studzienkach P1, P2 i P3. Wraz z obniżaniem się rzędnej terenu wody gruntowe zalegały płycej wykazując jednocześnie mniejszą amplitudę wahań. W czarnych ziemiach wody gruntowe zalegały średnio na głębokości 215 (P4), 134 (P5) i 118 (P6) cm p.p.t..

W tabeli 1 przedstawiono średnie wartości analizowanych składników na tle wartości minimalnej i maksymalnej.

Tabela 1. Wartości średnie zalegania zwierciadła wód gruntowych i stężeń analizowanych składników rozpuszczonych w wodach gruntowych

Table 1. The average values of the groundwater level and concentration of components dissolved in groundwater

Parametr		**P1**	**P2**	**P3**	**P4**	**P5**	**P6**
ZWG	cm p.p.t	330 219–396	315 238–406	258 138–340	215 105–287	134 47–197	118 34–165
EC	$dS \cdot m^{-1}$	2,3 1,27–3,07	2,5 1,48–3,19	2,1 1,14–2,92	1,9 0,97–2,53	2,7 0,754–3,5	3,2 2,04–4,16
Odczyn	pH	7,4 6,35–8,12	7,4 6,84–8,03	7,5 6,95–8,20	7,5 6,86–8,34	7,7 7,12–8,29	7,4 6,82–8,08
Ca^{2+}	$mg \cdot dm^{-3}$	89,5 39,5–154,2	118,5 73,0–181,3	111,2 68,5–160,4	93,7 55,3–165,7	52,7 11,3–110,3	84,7 24,5–170,9
Mg^{2+}		53,9 39,4–79,7	46,2 29,2–62,8	34,1 10,1–45,9	39,2 13,78–57,5	116,4 13,5–170,2	114,1 87,8–194,4
K^{+}		2,46 1,60–4,45	2,24 1,35–3,15	0,87 0,25–1,95	0,64 0,02–1,70	4,68 0,45–8,25	4,35 2,43–6,55
Na^{+}		22,7 14,80–35,20	28,3 15,65–44,55	15,3 6,85–27,35	17,0 6,30–25,35	73,2 4,80–130,8	52,4 29,90–88,74
HCO_3^{-}		539,9 268,4–1000,4	408,9 225,7–786,9	341,1 97,6–640,5	341,9 176,9–489,2	576,3 208,0–957,7	989,8 494,4–1433,5
SO_4^{2-}		177,3 76,0–365,0	213,5 38,0–344,0	140,2 35,0–315,7	180,9 35,0–393,5	310,9 41,6–556,4	242,6 23,0–415,0
PO_4^{3-}		0,14 0,001–0,653	0,20 0,001–1,810	0,11 0,001–0,469	0,11 0,001–0,595	0,16 0,001–0,554	0,17 0,001–0,762

średnia
minimum–maksimum

W wodach gruntowych gleb płowych zaciekowych (P1–P3) średnie wartości przewodności elektrycznej właściwej wahały się od 2,4 do 2,1 $dS \cdot m^{-1}$, natomiast w wodach czarnych ziem podnóża stoku (P5 i P6) wartości te były wyraźnie wyższe i wynosiły od 2,7 do 3,2 $dS \cdot m^{-1}$. Odczyn badanych wód gruntowych kształtował się od 7,4 (w P1) do 7,7 (w P5) pH. Średnia zawartość wapnia w analizowanych wodach wynosiła od 52,7 (w P5) do 118,5 (w P2) $mg \cdot dm^{-3}$. Poza jonami wapnia kationem występującym w dużych ilościach był magnez, którego zawartości w wodach były wyraźnie zróżnicowane pomiędzy analizowanymi studzienkami. Średnie stężenia Mg^{2+} w wodach czarnych ziem podnóża stoku (P5 i P6) były dwu- a nawet trzykrotnie większe (114,1 i 116,4 $mg \cdot dm^{-3}$) w porównaniu ze stężeniami tego pierwiastka w wodach gruntowych gleb położonych wyżej w reliefie, które wynosiły od 34,1 do 53,9 $mg \cdot dm^{-3}$ (od P1 do P4). W przypadku potasu także jego najwyższe średnie zawartości obserwowano w wodach studzienek P5 i P6, które kolejno wynosiły 4,68 i 4,35 $mg \cdot dm^{-3}$. W wodach gruntowych pozostałych gleb stężenia te kształtowały się od 0,87 (P3) do 2,46 (P1) $mg \cdot dm^{-3}$. Również ilości sodu w analizowanych wodach gruntowych charakteryzowały się dużymi dysproporcjami stężeń. Średnie ilości Na^{+} w wodach studzienek P1, P2, P3 i P4 wynosiły odpowiednio: 22,7, 28,3, 15,3 i 17,0 $mg \cdot dm^{-3}$. Wyraźnie wyższe zawartości Na^{+} obserwowano w wodach gruntowych stanowisk P5 i P6 (kolejno 73,2 i 52,4 $mg \cdot dm^{-3}$) w porównaniu z zawartościami w pozostałych wodach (P1–P4), co związane jest ze składem chemicznym gleb [12].

W składzie chemicznym wód gruntowych spośród analizowanych anionów dominowały jony HCO_3^{-}, których średnie zawartości kształtowały się od 341,1 (P3) do 989,8 (P6) $mg \cdot dm^{-3}$. Również w dużych ilościach występował anion siarczanowy (SO_4^{2-}), którego średnie stężenia wnosiły 177,3, 213,5, 140,2 i 180,9 $mg \cdot dm^{-3}$, kolejno dla P1, P2, P3 i P4. W wodach gruntowych czarnych ziem podnóża stoku zawartości SO_4^{2-} były wyższe i średnio wynosiły 310,9 (P5) i 242,6 (P6) $mg \cdot dm^{-3}$. Jony PO_4^{3-} nie wykazywały takiego wyraźnego zróżnicowania przestrzennego, jak stężenia SO_4^{2-}. Średnie zawartości PO_4^{3-} wynosiły od 0,11 (P3) do 0,20 (P2) $mg \cdot dm^{-3}$.

W tabeli 2 przedstawiono parametry semiwariogramów czasowej zmienności (systematycznej i losowej) zawartości analizowanych składników rozpuszczonych w wodach gruntowych. Zmiany stężeń analizo-

wanych charakterystyk zachodziły stopniowo, wykazując przy tym dużą zmienność systematyczną i małą zmienność losową. Mały udział zmienności losowej wskazuje, że zmiany stężeń analizowanych składników były ze sobą czasowo skorelowane. W strukturze zmiennej przewidywalnej (systematycznej) widoczne były dwa okresy czasowego zróżnicowania zawartości składników rozpuszczonych. Pierwszy z nich dotyczy systematycznych zmian realizujących się w krótszych przedziałach czasowych, które mogły wynikać z dopływu do wód gruntowych związków rozpuszczonych wraz z perkolującymi wodami oraz z dopływami i odpływami poziomymi. Natomiast drugi, charakteryzuje zmiany dla dłuższych okresów, które mogły być związane z dynamiczną równowagą, jaka ustala się pomiędzy procesami wietrzenia i translokacji produktów wietrzenia, a także ich ługowania i precypitacji. Wraz z obniżaniem położenia gleb w reliefie wartość przewidywalna (zmienność systematycza) zarówno w pierwszej (C_1), jak i w drugiej fazie cykliczności (C_2) skorelowana była w krótszych przedziałach czasowych.

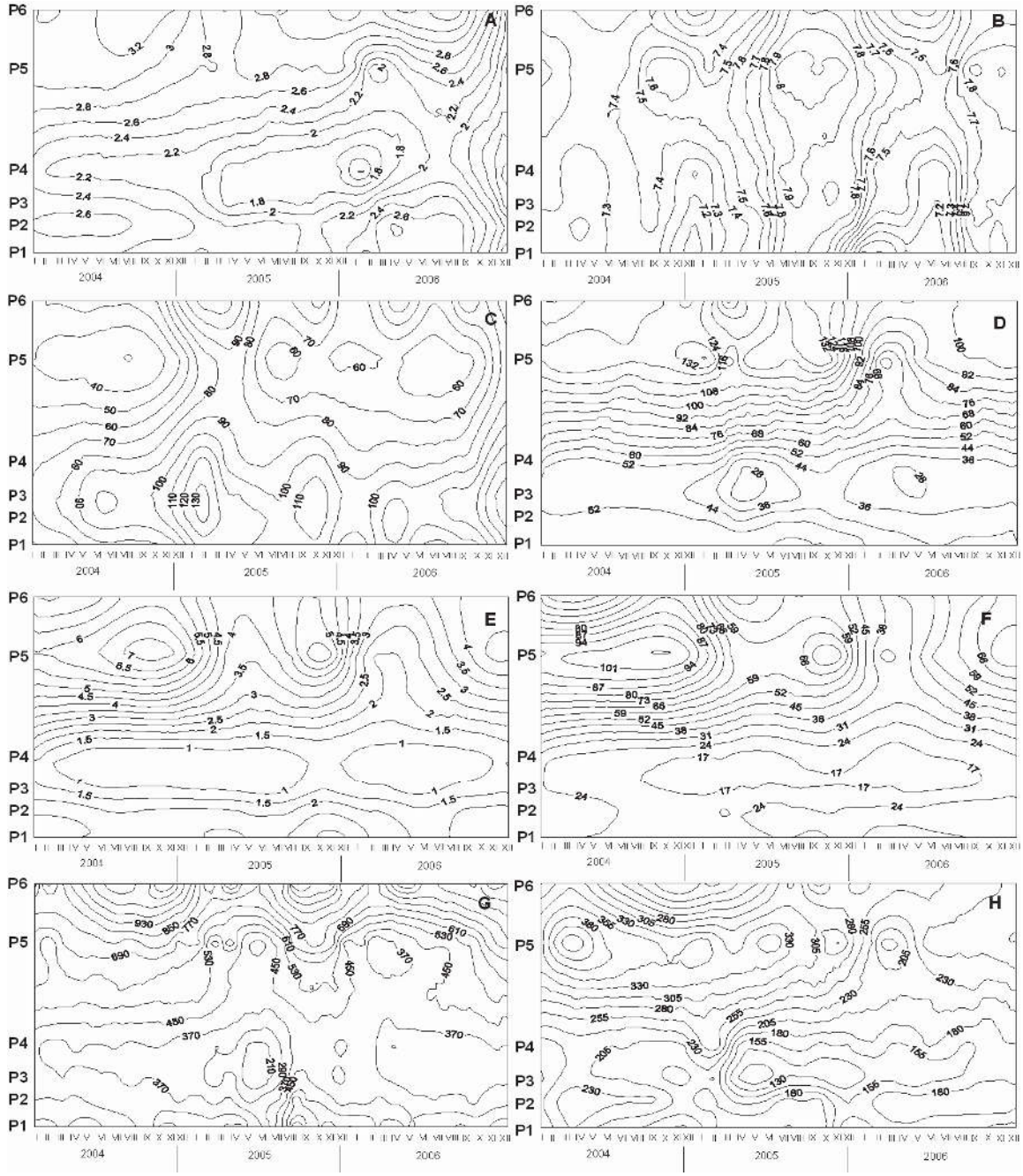
Tabela 2. Wartości parametrów semiwariogramów
Table. 2. Parameters of semivariograms

Wyszczególnienie Specification	Studzienka Well	Parametry semiwariogramów Parameters of semivariograms				
		C_o	C_1	C_2	a_1 [tygodnie weeks]	a_2 [tygodnie weeks]
Ca^{2+} $[mg \cdot dm^{-3}]^2$	**P1**	200	320	320	19	45
	P2	200	250	200	20	40
	P3	130	170	180	13	40
	P4	231	220	200	12	40
	P5	150	250	200	12	38
	P6	290	300	750	8	30
Mg^{2+} $[mg \cdot dm^{-3}]^2$	**P1**	9	12	38	17	50
	P2	13	15	35	18	50
	P3	3	29	50	15	42
	P4	5	45	61	9	37
	P5	22	200	880	8	36
	P6	90	100	240	8	36

Tabela 2. cd
Table. 2. cont.

Wyszczególnienie Specification	Studzienka Well	Parametry semiwariogramów Parameters of semivariograms				
		C_o	C_1	C_2	a_1 [tygodnie weeks]	a_2 [tygodnie weeks]
K^+ $[mg \cdot dm^{-3}]^2$	**P1**	0,029	0,120	0,160	18	42
	P2	0,031	0,080	0,090	17	41
	P3	0,033	0,047	0,028	15	35
	P4	0,030	0,050	0,034	22	39
	P5	0,087	0,620	4,193	10	33
	P6	0,050	0,600	1,650	11	33
Na^+ $[mg \cdot dm^{-3}]^2$	**P1**	3,4	5	9	15	45
	P2	2	15	7	12	42
	P3	3,0	12,3	7,3	12	40
	P4	3,9	9,5	7,5	11	38
	P5	48	12	550	11	35
	P6	10	80	225	10	35
HCO_3^- $[mg \cdot dm^{-3}]^2$	**P1**	4609	9571	5089	10	39
	P2	4080	2551	2773	11	38
	P3	3479	3951	4003	10	38
	P4	924	3486	2236	10	34
	P5	8061	6449	27057	9	31
	P6	6333	16820	32790	6	32
SO_4^{2-} $[mg \cdot dm^{-3}]^2$	**P1**	230	1140	–	25	–
	P2	420	820	–	23	–
	P3	650	1250	–	23	–
	P4	420	1620	–	17	–
	P5	1180	2000	4000	17	43
	P6	700	800	2000	14	40
$[pH]^2$	**P1**	0,01996	0,01517	0,16880	21	49
	P2	0,00715	0,00945	0,09100	22	42
	P3	0,01680	0,02413	0,06032	21	46
	P4	0,00461	0,01726	0,06555	13	28
	P5	0,00604	0,03143	0,04538	8	28
	P6	0,00053	0,01100	0,07650	8	26
EC $[dS \cdot m^{-1}]^2$	**P1**	0,07692	0,03922	0,11310	13	44
	P2	0,06240	0,02017	0,04163	13	42
	P3	0,07691	0,03061	0,11800	12	40
	P4	0,05638	0,04182	0,04849	11	35
	P5	0,12270	0,12280	0,15200	9	31
	P6	0,11310	0,11600	0,13050	9	30

Na podstawie przeprowadzonej analizy geostatystycznej można stwierdzić, że wartości przewodności elektrycznej właściwej analizowanych wód gruntowych skorelowane były w czasie od 9 (P6) do 13 (P1) tygodni w pierwszym okresie zmian, natomiast w drugim od 30 (P6) do 43 (P1) tygodni. W przypadku odczynu jego zmiany krótkookresowe skorelowane były w czasie od 8 (P6) do 20 (P1) tygodni a długookresowe od 26 (P6) do 49 (P1) tygodni. Zmienność systematyczna stężeń Ca^{2+} dla pierwszej struktury modelu semiwariogramu realizowała się od 8 (P6) do 19 (P1) tygodni, natomiast dla drugiej w czasie od 30 (P6) do 45 (P1). Również czasowa zmienność stężeń Mg^{2+} wykazywała związek z rozmieszczeniem gleb w układzie katenalnym. Systematyczne zmiany zawartości Mg^{2+} w glebach płowych zaciekowych opadowo-glejowych (P1 i P2) skorelowane były w czasie od 17 do 18 tygodni (zmiany krótkookresowe) i 50 tygodni (zmiany długookresowe), podczas gdy w czarnych ziemiach podnóża stoku (P5 i P5) zmiany te wynosiły 8 tygodni (zmiany krótkookresowe) i 36 tygodni (zmiany długookresowe). Stężenia potasu dla pierwszego okresu zmian skorelowane były od 10 (P5) do 18 (P1) tygodni, natomiast dla drugiego od 33 (P5 i P6) do 42 (P1) tygodni. Również czasowe zróżnicowanie zawartości sodu charakteryzowało się dwoma strukturami zmienności przewidywalnej. Pierwsza z nich realizowała się w czasie od 10 (P6) do 15 (P1) tygodni a druga od 35 (P6) do 45 (P1) tygodni. W przypadku analizowanych anionów także obserwowano wyraźne dwa okresy skorelowania ich stężeń. Jony HCO^{-} dla pierwszej struktury modelu skorelowane były w czasie od 6 tygodni w wodach gruntowych czarnej ziemi murszastej (P6) do 10 tygodni w wodach gleby płowej zaciekowej opadowo-glejowej (P1), natomiast dla drugiej struktury modelu od 31 (P5) do 39 (P1) tygodni. Krótkookresowa systematyczna zmienność czasowa zawartości jonów SO_4^{2-} w analizowanych wodach gruntowych skorelowana była w czasie 25 tygodni (P1), 23 tygodni (P2 i P3), 17 tygodni (P4 i P5) i 14 tygodni (P6). W wodach gleb od P1 do P4 nie obserwowano długookresowej zmienności, podczas gdy w pedonach podnóża stoku zmienność ta wystąpiła i skorelowan była w czasie 43 i 40 tygodni, kolejno P5 i P6.



Rys. 2. Izolinie czasowej i przestrzennej zmienności zawartości analizowanych składników: A – EC [dS·m^{-1}], B – odczynu [pH], C – Ca^{2+} [mg·dm^{-3}], D – Mg^{2+} [mg·dm^{-3}], E – K^{+} [mg·dm^{-3}], F – Na^{+} [mg·dm^{-3}], G – HCO_3^{-} [mg·dm^{-3}], H – SO_4^{2-} [mg·dm^{-3}]

Fig. 2. Isolines of seasonal and spatial variability of analyzed components concentration: A – EC [dS·m^{-1}], B – pH, C – Ca^{2+} [mg·dm^{-3}], D – Mg^{2+} [mg·dm^{-3}], E – K^{+} [mg·dm^{-3}], F – Na^{+} [mg·dm^{-3}], G – HCO_3^{-} [mg·dm^{-3}], H – SO_4^{2-} [mg·dm^{-3}]

Na rysunku 2 przedstawiono izolinie czasowej zmienności zawartości analizowanych składników w układnie katenalnym. W latach 2004 i 2006 obserwowano wyższe wartości EC, aniżeli w roku 2005, przy czym wyraźnie większe wartości EC obserwowano w wodach czarnych ziem podnóża stoku (P5 i P6) w porównaniu z wodami pozostałych gleb (P1–P4). Odczyn badanych wód nie był istotnie zróżnicowany przestrzennie, natomiast przebieg izolinii wskazuje na dużą zależność czasową (rys. 2 B). Najniższe wartości odczynu zanotowano w miesiącach grudzień–styczeń, natomiast najwyższe w sierpieniu–wrzesieniu 2005 roku i w wrzesieniu–listopadzie 2006 roku. W roku 2004 najwyższe stężenia Ca^{2+} były na przełomie czerwiec/lipiec, w 2005 roku w lutym (P1–P4) i marcu (P5–P6), natomiast w 2006 roku w styczniu i lutym (P5 i P6) oraz na przełomie kwiecień/maj (P1–P4). Wyraźnie mniejsze stężenia Ca^{2+} stwierdzono w wodach gruntowych pedonów położonych najniżej w reliefie (P5 i P6) w porównaniu do stężeń Ca^{2+} w wodach gleb położonych wyżej w układzie katenalnym (P1–P4). Wody gruntowe czarnych ziem podnóża (P5 i P6) stoku cechowały się dużymi zawartościami Mg^{2+}, które skorelowane były w krótszych przedziałach czasowych w porównaniu z wodami pozostałych pedonów (P1–P4). Najniższe stężenia Mg^{+} obserwowano w miesiącach kwiecień i maj, natomiast najwyższe w październiku (2005) i grudniu (2004 i 2006). Podobnym przebiegiem izolinii charakteryzowały się stężenia K^{+} i Na^{+} (rys. 2 E i F), które były najwyższe w studzienkach zlokalizowanych najniżej w reliefie i jednocześnie były skorelowane w krótszym okresie czasowym. Również zawartości analizowanych anionów były wyższe w wodach gruntowych studzienek zlokalizowanych najniżej w katenie (P5 i P6) niż w wodach pozostałych studzienek (P1–P4) (rys. 2 G i H).

4. Dyskusja

Wyniki niniejszych badań potwierdzają [11, 13, 16, 17] zależności pomiędzy zróżnicowaniem zawartości składników rozpuszczonych w wodach gruntowych a układem topohydrosekwencyjnym gleb, które należy rozpatrywać na tle geochemii materiałów macierzystych gleb, reliefu oraz reżimu wodnego gleb. Przykładem są wody gruntowe czarnych ziem podnóża stoku (P5, P6), które charakteryzowały się wyższymi stężeniami większości badanych składników w porównaniu z wodami

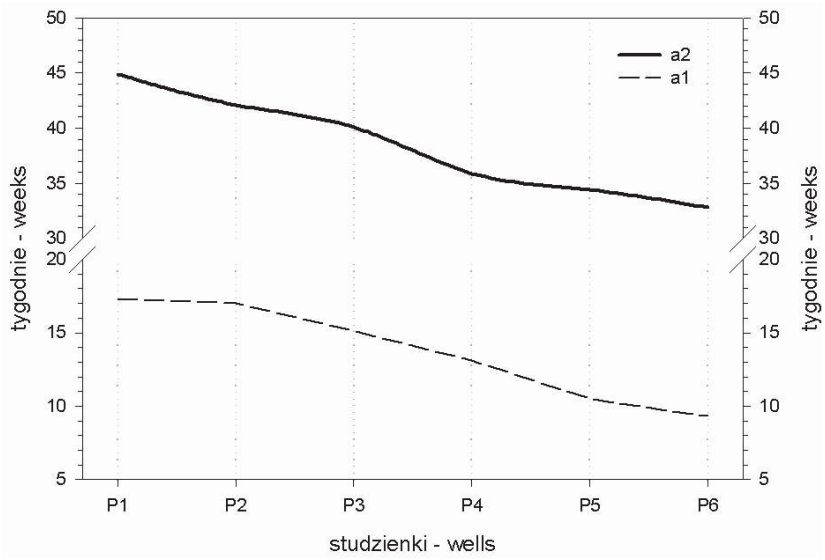
gleb wyższych partii kateny. Spośród kationów Ca^{2+} i Mg^{2+}, pierwszy jon dominował w wodach gruntowych studzienek P1–P4, natomiast drugi w wodach stanowisk P5 i P6. Związane to było z występowaniem w materiale macierzystym podnóża stoku węglanów magnezowo-wapniowych i węglanów magnezu [12, 13].

Przeprowadzone badania wykazały, że w chemizmie wód gruntowych układu katenalnego występują wyraźne dwa okresy systematycznej zmienności czasowej, które nie były obserwowane we wcześniejszych badaniach przeprowadzonych przez **Marcinka** i **in**. [16, 17], natomiast **Komisarek** i **Kozłowski** [11] wskazują na dwie struktury semiwariogramów zmienności czasowej zawartości kationów w wodach gruntowych.

Wydaje się, że z punktu widzenia ochrony i kształtowania zasobów wodnych i glebowych istotne znaczenie mają zmiany krótkookresowe, wynoszące od 6 tygodni dla stężenia wodorowęglanów w wodach gruntowych czarnej ziemi murszastej (P6) do 25 tygodni dla zawartości siarczanów w wodach gruntowych studzienki zlokalizowanej najwyżej w badanej katenie w glebie płowej zaciekowej opadowo-glejowej (P1). Średnio zmiany krótkookresowe stężeń składników rozpuszczonych w wodach gruntowych wynosiły od 9 do 17 tygodni (rys. 3), co może być związane z cyklicznym letnim przesychaniem gleb i obniżaniem zwierciadła wód gruntowych oraz zimowo-wiosennym nawilżaniem i odbudową retencji oraz zwierciadła wód gruntowych. Zmiany długookresowe, wynosiły od 26 dla pH w wodach gleby P6 do 50 tygodni dla stężeń magnezu w stanowisku P1 i P2. Średnie zmiany stężeń analizowanych składników skorelowane w dłuższych przedziałach czasowych wynosiły od 33 tygodni (P6) do 45 tygodnie (P1) (rys. 3). Obserwowane systematyczne zmiany długookresowe mogą wynikać z równowagi dynamicznej, jaka ustala się pomiędzy procesami wietrzenia i translokacji produktów wietrzenia, a także ich ługowania i precypitacji w układzie katenalnym, Jak podają **Komisarek** [12] oraz **Kozłowski i Komisarek** [13] w wodach tych może dochodzić wytrącania kalcytu i dolomitu i ich rozpuszczania.

Z przeprowadzonej analizy geostatystycznej wynika, że wraz z obniżaniem się rzędnej terenu wartość przewidywalna (zmienność systematycza) zarówno w pierwszej, jak i w drugiej fazie zmian skorelowana jest w coraz krótszych przedziałach czasowych. Zależność powyższą należy wiązać z krótszym czasem migracji wód opadowych do zwierciadła wód gruntowych przez zmniejszającą się miąższość strefy nienasyco-

nej wraz z obniżaniem rzędnej terenu [18]. Uzyskane wartości semiwariogramów z jednej strony wskazują, że pomiary chemizmu wód gruntowych można prowadzić w dłuższych przedziałach czasowych, natomiast z drugiej, interwały pomiarowe zależą od położenia studzienek w reliefie.



Rys. 3. Średnie wartości krótko- (a1) i długookresowej (a2) systematycznej zmienności stężeń analizowanych składników
Fig. 3. The average values of the short (a1) and long (a2) time range of systematic variability of analyzed components

5. Wnioski

Wyniki niniejszych badań nad czasową zmiennością zawartości wybranych składników rozpuszczonych w wodach gruntowych pozwalają na sformułowanie następujących wniosków i stwierdzeń:

1. Zróżnicowanie zawartości składników rozpuszczonych w wodach gruntowych wykazuje istotny związek z układem katenalnym czyli sekwencją gleb wzdłuż stoku oraz geochemią materiałów macierzystych gleb.
2. Czasowe zmiany stężenia badanych składników charakteryzują się dużą zmiennością systematyczną i małą losową. W zmiennej systematycznej widoczne są dwa okresy stopniowych zmian zawartości składników – zmienność krótko- i długookresowa.
3. Krótkookresowe stopniowe zmiany EC, pH oraz stężeń Ca^{2+}, Mg^{2+},Na^{+}, K^{+}, SO_4^{2-}, HCO_3^{-} w analizowanych wodach gruntowych

skorelowane były przeważnie w czasie od 9 do 17 tygodni (zmienność krótkookresowa) oraz od 33 do 45 tygodni (zmienność długookresowa).
4. Wraz z obniżaniem rzędnej terenu wartość przewidywalna (zmienność systematyczna) stężeń składników rozpuszczonych w wodach gruntowych, wykazuje krótszy czas ich skorelowania. Czas ten, kolejno dla systematycznych zmian krótko- i długookresowych wynosił średnio 17 i 45 tygodni w wodach gruntowych kulminacji stoku, podczas gdy w wodach podnóża kateny 9 i 33 tygodnie.

Literatura

1. **Adhikary P.P, Chandrasekharan H, Chakraborty D, Kamble K.:** *Assessment of groundwater pollution in west Delhi, India using geostatistical approach*. Environmental Monitoring and Assessment 167, 599–615 (2010).
2. **Adhikary P.P, Dash C.J., Chandrasekharan H., Rajput T. B. S., Dubey S. K.:** *Evaluation of groundwater quality for irrigation and drinking using GIS and geostatistics in a peri-urban area of Delhi, India.* Arabian Journal of Geosciences 5, 1423–1434 (2012).
3. **Banaszuk P., Wysocka-Czubaszek A., Kondratiuk P.:** *Spatial and temporal patterns of groundwater chemistry in the river riparian zone.* Agriculture Ecosystems and Environment 107, 167–179 (2005).
4. **Bartoszewicz A.:** *Zmiany zawartości rozpuszczalnych w wodzie form niektórych składników mineralnych w glebie płowej pod kilkuletnim zadrzewieniem śródpolnych*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 478, 405–411 (2001).
5. **Benson V.S, Van Leeuwen J.A., Stryhn H., Somers G.H.:** *Temporal analysis of groundwater nitrate concentrations from wells in Prince Edward Island, Canada: application of a linear mixed effects model.* Hydrogeology Journal 15, 1009–1019 (2007).
6. **Chou C.J.:** *Assessing spatial, temporal, and analytical variation of groundwater chemistry in a large nuclear complex, USA.* Environmental Monitoring and Assessment 119, 571–598 (2006).
7. **D'Agostino V., Greene E. A., Passarella G., Vurro M.:** *Spatial and temporal study of nitrate concentration in groundwater by means of coregionalization.* Environmental Geology 36 (3–4), 285–295 (1998).
8. **Grzebisz W., Cieśla L., Komisarek J., Potarzycki J.:** *Geochemical assessment of heavy metals pollution of urban soils*. Polish Journal of Environmental Studies 11 (5), 493–499 (2002).
9. **Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J.:** *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków.* Wyd. Arkady. Warszawa, 1999.

10. **Jakubus M., Komisarek J., Walkowiak R., Mocek A., Czekała J., Moliński K.:** Spatial *distribution of cadmium, nickel and lead in soil humus horizon in the middle part of Wielkopolska region*. Fresenius Environmental Bulletin Volume 19 (4), 569–575 (2010).
11. **Komisarek J., Kozłowski M.:** *Czasowa zmienność zawartości kationów w wodach gruntowych gleb kateny falistej moreny dennej Pojezierza Poznańskiego*. Rocz. AR Pozn. 357, Melior. Inż. Środ. 25, 257–266 (2004).
12. **Komisarek J.:** *Kształtowanie się właściwości gleb płowych i czarnych ziem oraz chemizmu wód gruntowych w katenie falistej Pojezierza Poznańskiego.* Rocz. AR Pozn. Rozp. Nauk. 307, 2000
13. **Kozłowski M., Komisarek J.:** *Specjacja wybranych składników rozpuszczonych w wodach gruntowych układu katenalnego na Pojezierzu Poznańskim.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 14, 607–622 (2012).
14. **Liu CW., Lin KH., Kuo YM.:** *Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a blackfoot disease in Taiwan.* The Science of the Total Environmental. 313, 77–89 (2003).
15. **Marcinek J. Kaźmierowski C. Komisarek J.:** *Rozmieszczenie gleb i zróżnicowanie ich właściwości w katenie falistej moreny dennej Pojezierza Poznańskiego.* Zesz. Prob. Post. Nauk Roln. 460, 53–73 (1998).
16. **Marcinek J., Komisarek J., Kaźmierowski C.:** *Czasowa i przestrzenna zmienność chemizmu wód gruntowych w układzie katenalnym gleb Wielkopolski.* Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 418, 149–156 (1995).
17. **Marcinek J., Komisarek J., Kaźmierowski C.:** *Dynamika składników rozpuszczonych w wodach gruntowych uprawnych gleb płowych i czarnych ziem.* Rocz. AR Pozn. 268, Melior. Inż. Środ. 15, cz. 1, 69–82 (1994).
18. **Marcinek J., Komisarek J.:** *Pojemność wymienna kationów i czas migracji składników rozpuszczonych w wodzie od powierzchni gleby do zwierciadła wód gruntowych.* Pr. Kom. Nauk Roln. Kom. Nauk Leśn. PTPN 69, 1990.
19. **Mitra B.K., Sasaki C., Enari K., Matsuyama N., Pongpattanasiri S.:** *Groundwater quality in sand dune area of northwest Honshu island in Japan.* Journal of Agronomy 6(1), 81–87 (2007).
20. **Pannatier Y.:** *VARIOWIN: Software for Spatial Data Analysis in 2D. Springer Verlag,* 91p, 1996.

21. PN-88-C04537/04. Woda i ścieki. Badania zawartości związków fosforu. Oznaczanie rozpuszczonych ortofosforanów kolorymetryczną metodą molibdenianową z kwasem askorbinowym jako reduktorem. Polski Komitet Normalizacyjny. Warszawa.
22. PN-EN 25667-1. Jakość wody. Pobieranie próbek.. Wytyczne dotyczące opracowania programów pobierania próbek. Polski Komitet Normalizacyjny. Warszawa, 2003.
23. **Shahbazi A., Esmaeili-Sari A.:** *Groundwater quality assessment in north of Iran:A case study of the Mazandaran Province.* World Applied Sciences Journal 5 (Special Issue for Environment), 92–97 (2009).
24. **Varsanyi I.:** *Temporal variability in groundwater chemistry in the Great Hungarian Plain during the period 1975–1989.* Hydrological Sciences Journal des Sciences Hydrologiques 37 (2), 119–128 (1992).
25. **Warrick A.W., Myers D.E., Nielsen D.R.:** *Geostatistical methods applied to soil science.* W: Method of soil analysis. P. 1. Physical and mineralogical methods. R. A. Klute, Agronomy Monograph 9. ASA-SSSA, Madison: 53–82 (1986).
26. **Yeh MS., Lin YP, Chang TK.:** *Designing an optimal multivariate geostatistical groundwater quality monitoring network using factorial kriging and genetic algorithms*. Environmental Geology 50, 101–121 (2006).

Temporal Variability of Selected Dissolved Components Content in Groundwater of the Catena System of Poznań Lakeland

Abstract

This paper presents results of temporal variability of groundwater chemical composition in catena of arable Albeluvisols and Gleysols/Chernozem. The purpose of this study was to assess temporal variability of dissolved components in groundwater with particular reference to soil toposequence. The researches were carried out in the cultivated catchment area of the Przybroda Experimental Station located in the north-central part of the Poznań Lakeland (west part of Poland) within the Szamotuly Plain. Every two or four weeks from 2004 to 2006 the groundwater samples from six stationary points (wells) were collected. In groundwater samples the Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}, HCO_3^{-}, SO^{2-}_4, PO_4^{3-}, pH and EC were determined. Temporal variability of dissolved components in groundwater of catena was determined using the geostatistical analysis in which the semivariance is the basic function. Relations between values of semivariance and time correlation ranges were determined using the

Variovin and the Surfer programmes. The purpose of this study was to evaluate the temporal variability of concentrations of the selected components dissolved in groundwater using geostatistical methods.

The results of the researches indicate, that the quantity of dissolved components in groundwater was connected with a soil location in a relief and properties of soil parent materials. The groundwater of soil located higher in a catena ware characterized by smaller concentrations of the analyzed components, compared with water of lowest elements of the slope.

The results show that temporal changes in the content of the analyzed components were characterized by large values of systematic variability and small values of random variability (nugget effect). Low nugget effects indicate that the temporal changes in concentration of the analyzed components were temporary correlated. Systematic variability was characterized by two temporary structures. The first concerns the systematic changes in shorter periods of time, which could be the result of groundwater inflow of compounds dissolved in percolating water and lateral inflow and outflow. The second was characterized by changes for longer periods, which can be related to the dynamic balance established between the weathering processes and translocation of weathering products, as well as their solubility and precipitation. Depending on a relief, the systematic variability has shown shorter temporal range for concentrations of analyzed dissolved components in groundwater (in both the first and in the second structure of semivariograms). This relationship should be associated with a shorter duration of migration of rainwater to groundwater table by decreasing the thickness of the unsaturated zone with decreasing soil position on the slope. Values of the time correlation range obtained in this study indicate that on the one hand it is possible to monitor the concentrations of the components dissolved in the groundwater in longer time intervals but on the other hand the temporal intervals depend on well location in a catena.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 15. Year/Rok 2013 ISSN 1506-218X 1982–2002

Chemofitostabilizacja gleby zanieczyszczonej kadmem, cynkiem i ołowiem

Anna Grobelak, Małgorzata Kacprzak,
Anna Grosser, Anna Napora
Politechnika Częstochowska

1. Wstęp

Pierwiastki śladowe stały się bardzo uciążliwym zanieczyszczeniem środowiska. W wyniku kumulowania się w glebie możliwe jest ich dalsze rozprzestrzenianie do środowiska a także akumulacja w kolejnych poziomach łańcucha pokarmowego [1]. Wspomagana fitostabilizacja polega na stosowaniu roślin i dodatków glebowych do fizycznej stabilizacji gruntu jak i chemicznego unieruchomienia zanieczyszczeń [25, 44]. Głównym celem tej techniki jest zmniejszenie ryzyka włączenia metali do łańcucha pokarmowego przez ograniczenie ich wychwytu przez rośliny i zmniejszenie ługowania w wyniku erozji i spływu powierzchniowego. W procesach immobilizacji metali ciężkich może dochodzić do sorpcji, wymiany jonowej, procesów redox, tworzenia stabilnych kompleksów z ligandami organicznymi oraz ich wytrącania, a tym samym do zmniejszania ilości metali bezpośrednio dostępnych dla korzeni roślin [29]. Dominującym mechanizmem, dzięki któremu metale są unieruchomione, jest precypitacja wodorotlenków na stałej matrycy glebowej. Sorbowane jony mogą tworzyć zewnętrzny lub wewnętrzny kompleks z reaktywnymi grupami powierzchniowymi matrycy glebowej. Kiedy wewnętrzny kompleks zawiera sorbowane polimery, może dochodzić do zarodkowania a następnie do procesów precypitacji metali na ich powierzchni. Jeżeli natomiast adsorbowany jon metalu znajduje się w matrycy sorbentu, to wtedy może mieć miejsce współstrącanie [25]. Odpady

organiczne mogą być wykorzystane jako skuteczne dodatki glebowe. Obecnie możliwość zastosowania odpadów organicznych w rekultywacji zdegradowanych gleb spotyka się z dużym zainteresowaniem. W ostatnim czasie odnotowuje się zwiększenie wytwarzanej ilości odpadów organicznych ze względu na intensyfikację hodowli, rozwój przemysłu i rozbudowę infrastruktury kanalizacyjnej [42, 43]. Dodatek osadów ściekowych o niskiej zawartości metali ciężkich do gleby na terenach zdegradowanych znacząco poprawia parametry fizyczne, chemiczne i biologiczne gleb [2, 3, 6, 17]. Niemniej jednak często zastosowanie jedynie pojedynczego dodatku organicznego nie wpływa skutecznie na poprawę takich właściwości gleb jak: silne zanieczyszczenie, kwasowość, zasolenie itp. Z tego względu, wytwarzanie dodatków glebowych na cele rekultywacyjne może wymagać mieszania kilku różnych produktów ubocznych w celu zapewnienia ich najlepszej efektywności. Neutralizacja gleb kwaśnych lub alkalicznych jest jedną z najprostszych i niedrogich metod wykorzystywanych do unieruchamiania metali ciężkich w skażonej glebie [19]. Rozpuszczalność wszystkich metali jest silnie uzależnione od potencjału redox i wartości pH gleb. Rozpuszczalność większości metali zmniejsza się wraz ze wzrostem pH, co z kolei prowadzi do zmniejszenia ich dostępności [43]. Wykazano, że alkaliczne związki są bardziej przydatne, jeśli są wykorzystywane jako suplementy neutralizujące kwasowość gleby spowodowaną wprowadzeniem innych dodatków jak np. fosforany [19]. Granulowane wapno i węglan wapnia z powodzeniem zostały zastosowane jako koagulanty w procesie oczyszczania wody zanieczyszczonej metalami ciężkimi, gdzie jak wykazały badania, głównym mechanizmem była precypitacja [21]. Proces ten jest także wykorzystywany w immobilizacji metali ciężkich o wysokim stężeniu w warunkach redukujących. Najczęściej stosowanymi dodatkami wapniowymi są wodorotlenek wapnia ($Ca(OH)_2$), węglan wapnia, ($CaCO_3$) oraz tlenek wapnia (CaO) [19]. Minerały fosforanowe mogą sorbować i/ lub współ wytrącać metale śladowe. Sorpcja metali (Cd, Cu, Ni, Pb i Zn) na powierzchni hydroksyapatytu wskazuje, że kompleksowanie na powierzchni i współstrącanie są najważniejszymi mechanizmami wyjaśniającymi unieruchomienie Zn i Cd. Obiecujące rezultaty przynoszą badania dotyczące wytrącania ołowiu. W przypadku tego pierwiastka zastosowanie znalazły m.in. syntetyczne i naturalne apatyty i hydroksyapatyty [40], fosforyty [9], fosforany [8, 28]. Podczas procesu chemofito-

stabilizacji do zanieczyszczonej metalami gleby wprowadzane są nie tylko dodatki glebowe, ale również roślinność (trawy, krzewy lub drzewa) [5]. Rośliny przeznaczone do stosowania w fitostabilizacji powinny charakteryzować się następującymi cechami/właściwościami [47]:

- zmniejszać ilość wody sączącej się przez matrycę gleby, ponieważ może ona powodować tworzenie się niebezpiecznych odcieków,
- zapobiegać erozji gleby i przenoszeniu toksycznych metali do innych obszarów,
- tolerancją na skrajne warunki glebowe(np. niskie pH, wysokie stężenie metali, zasolenie),
- szybkim wzrostem i tworzeniem wystarczającej ilości biomasy, aby stworzyć okrywę na całej powierzchni gleby [5, 41].

Ponadto cechami charakterystycznymi roślin stosowanych w fitostabilizacji są: niekumulowanie metali w nadziemnych tkankach roślinnych, które mogą stanowić pożywienie dla ludzi i zwierząt oraz wytwarzanie stosunkowo rozbudowanego systemu korzeniowego [5, 11]. Przykładem takich roślin są trawy z rodziny kostrzew, które są wykorzystane do stworzenia okrywy wegetatywnej na terenach pokopalnianych i hałdach [20, 22].

2. Materiał i metody

2.1. Zastosowane materiały

Badania prowadzono z zastosowaniem gatunku trawy *Festucaarundinacea* Schreb. W badaniach wykorzystaną silnie zanieczyszczoną glebę pochodząca z terenów przyległych do Huty Cynku „Miasteczko Śląskie", położonej w centralnej części województwa śląskiego, w powiecie tarnogórskim (tab. 1).

Ze względu na niską 2,2% zawartość części szkieletowych glebę zaklasyfikowano do utworów zwykłych, piasek luźny, do grupy granulometrycznej – piaski, podgrupy – piasek średnioziarnisty. W doświadczeniach stosowano ustabilizowane tlenowo osady ściekowe wytwarzane w zakładzie produkującym wody mineralne i soki. Ze względu na niską zawartość metali ciężkich (tab. 2) osady mogą znaleźć zastosowanie do celów rekultywacyjnych.

W doświadczeniu zastosowano w różnych dawkach także nieorganiczne dodatki doglebowe: fosforan potasu (FP) zawierający w swym składzie: 52% P_2O_5 i 34% K_2O, superfosfat potrójny granulowany (SF) 46% P_2O_5 oraz wapno rolnicze mieszane (TW) o zawartości 50% CaO.

Tabela 1. Właściwości fizyczne i chemiczne gleby
Table 1. Chemical and physical characteristics of the soil

Parametr	Jednostka	Wartość
Wilgotność	[%]	15,73–18,46
CEC	[cmol(+) kg^{-1}s.m.]	8,34–10,9
pH w H_2O	[-]	4,96– 5,27
pH w 1M KCl	[-]	4,45–4,81
C ogólny	[g kg^{-1} s.m.]	10,14–14,33
C organiczny	[g kg^{-1} s.m.]	8,42–13,21
N ogólny	[g kg^{-1} s.m.]	0,79–0,95
P biodostępny	[mg kg^{-1}s.m.]	13,45–18,97
P ogólny	[mg kg^{-1}s.m.]	54,63–70,81
Pb	[mg/kg s.m]	9045–1209.7
Cd	[mg/kg s.m]	8,57–16,8
Zn	[mg/kg s.m]	773–1100

Tabela 2. Charakterystyka fizyczna i chemiczna osadów ściekowych
Table 2. Chemical and physical characteristics of the sewage sludge

Parametr	Jednostka	Wartość
Uwodnienie	[%]	91,43
pH (w H_2O)	[-]	8,06
Węgiel ogólny	[mg/g]	500,41
Azot ogólny	[mg N/kg s.m.]	15678,62
Fosfor ogólny	[mg Pog./kg s.m.]	220,05
Cd	[mg/kg s.m.]	0,487
Pb	[mg/kg s.m.]	17,5
Zn	[mg/kg s.m.]	193,6
Ni	[mg/kg s.m.]	15,55
Cr	[mg/kg s.m.]	93,47
Cu	[mg/kg s.m.]	66,91

2.2. Zastosowane procedury badawcze

Analizowaną glebę po uprzednim przesianiu oraz osady ściekowe poddano procesowi suszenia w temperaturze 105°C. Następnie próbki rozdrobniono w moździerzu oraz wykonano następujące oznaczenia:

- pH w H_2O i 1M KCl oznaczono metodą potencjometryczną według normy PN-ISO 10390:1997 [31] (wodna zawiesina glebowa w stosunku 1:1),
- zawartość węgla ogólnego oznaczono po suchym spaleniu, zgodnie z Polską Normą PN-ISO 10694:2002 [32]; analizator węgla i azotu Multi N/C H1300 Analitykjena,
- zawartość azotu ogólnego (Kjeldahla) oznaczono zgodnie z Polską Normą PN-ISO 11261:2002 [35]; destylarka z parą wodną model K-355 BűchiLabortechnik AG, mineralizator Buchi K-435,
- zawartość fosforu ogólnego oznaczono zgodnie z Polską Normą PN-ISO 11263:2002 [36],
- zawartość przyswajalnych form fosforu oznaczono metodą Egnera-Riehma[18],
- zawartość suchej masy oznaczono metodą suszarkowo-wagową zgodnie z normą PN-ISO 11465:1999 [37],
- kwasowość hydrolityczną oznaczono zmodyfikowaną metodą Kappena [18],
- sumę kationów zasadowych oznaczono metodą Kappena[18],
- rozpuszczalne formy metali ciężkich (fitoprzyswajalnych); metoda wykorzystuje ekstrakcję metali z gleby 0,01M roztworem chlorku wapnia (iloraz masy gleby do objętości roztworu wynosił 1:10) [18],tak wyekstrahowane metale ciężkie oznaczono na spektrofotometrze plazmowym ICP-OES IRIS Interpid II XSP ThermoICP,
- zawartość metali ciężkich oznaczono zgodnie z Polską Normą PN-ISO 11047:2001 [33]. Próbki biomasy części nadziemnej i korzeni zmineralizowano w analitycznie czystym kwasie azotowym przy zastosowaniu mineralizatora mikrofalowego Berghof; zawartość metali ciężkich oznaczono na spektrofotometrze plazmowym ICP- OES IRIS Interpid II XSP ThermoICP,

- skład granulometryczny gleby wykonano metoda sitową zgodnie z polskimi normami PN-ISO 11277:2005 [34] oraz PN-R-04032:1998 [38]. W procedurze wykorzystano zestaw sit firmy Retsch. Przy podziale na frakcje i grupy granulometryczne wykorzystano Polska Normę PN-R-04033:1998 [39].

2.3. Przebieg doświadczenia wazonowego

W przeprowadzonym doświadczeniu sporządzono mieszaniny przesianej przez sita o średnicy otworów 1 mm gleby i nieorganicznych dodatków z odpowiednim procentem osadów ściekowych w ilości 1% i 3% s.m. (procent wagowy) oraz wapna nawozowego i nawozów nieorganicznych o stężeniu 0,8% każdy. Dla wariantów samej gleby oraz gleby z osadami zastosowano wapnowanie w stężeniu 0,5%. Takie postępowanie miało na celu utrzymanie wartości pH gleby na poziomie 7. Zastosowanie gleby z dodatkiem piasku miało na celu wykazanie braku efektu „rozcieńczenia". Przygotowane próbki przeniesiono do wazonów mogących pomieścić 1 kg materiału w doniczce. Dla każdej kombinacji wykonano trzy powtórzenia. Po upływie dwóch tygodni wysiano do połowy przygotowanych wazonów po 0,4 g nasion kostrzewy trzcinowej (*Festucaarundinacea* Schreb.). Natomiast druga połowa wazonów stanowiła próbę kontrolną i pozostała bez obsiewu. Doświadczenie prowadzone było w komorze fitotronowej w warunkach kontrolowanych, optymalnych dla wzrostu i rozwoju roślin. Czas trwania doświadczenia wynosił 10 tygodni. Temperatura w ciągu dnia kształtowała się na poziomie 21ºC, natomiast w nocy 18ºC, wilgotności wynosiła od 60 do 100%. Glebę z roślinami oraz samą glebę w wazonach celu utrzymania optymalnych warunków wodnych podlewano wodą destylowaną oraz zastosowano fotoperiod 16/8. Po 8 tygodniowym okresie wzrostu roślin zebrano biomasę. Nadziemną część oddzielono 1cm nad powierzchnią gleby, a następnie zważono przed jak i po wysuszeniu. Korzenie roślin zostały wypłukane pod bieżącą wodą w celu pozbycia się resztek gleby, a następnie przepłukane wodą dejonizowaną. Po wysuszaniu zostały zważone, następnie rozdrobnione i poddane mineralizacji.

2.4. Wykonane analizy matematyczne

2.4.1. Analiza statystyczna

Analizę matematyczną otrzymanych danych wykonano w programie Statistica 10.0 oraz Excel 2007. Dane analizowano stosując, jako metodę statystyczną jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA) lub test ANOVA rang Kruskala-Wallisa (w przypadku nie spełnienia założeń ANOVY). Dla danych, w których stwierdzono istotne różnice pomiędzy zmiennymi przeprowadzono dalsze analizy przy zastosowaniu testu Tukey'a (HSD). Wyznaczono także współczynnik korelacji Pearsona.

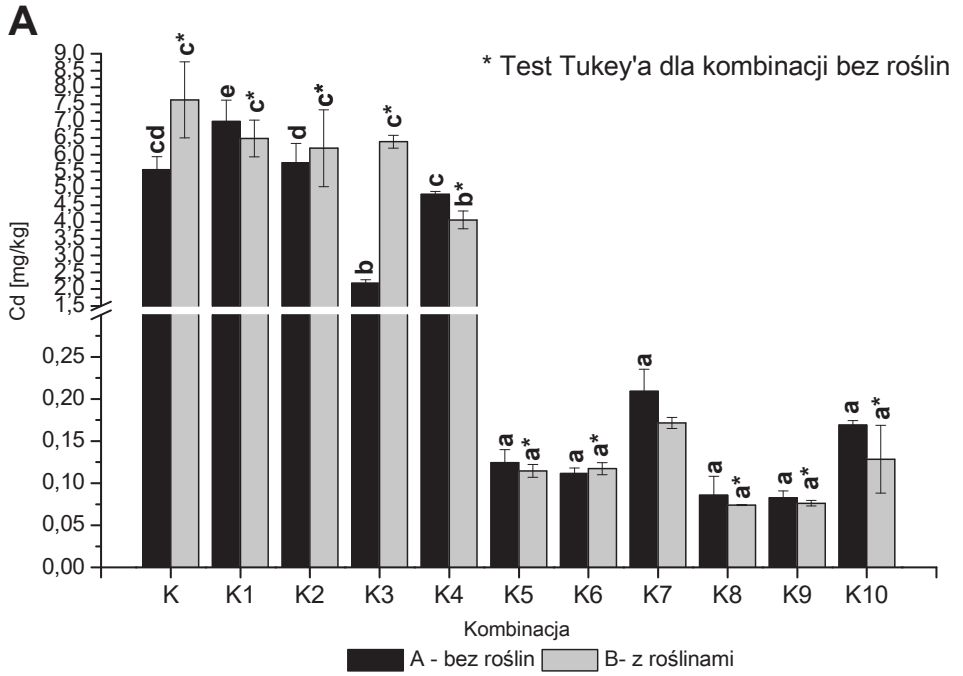
3. Wyniki badań

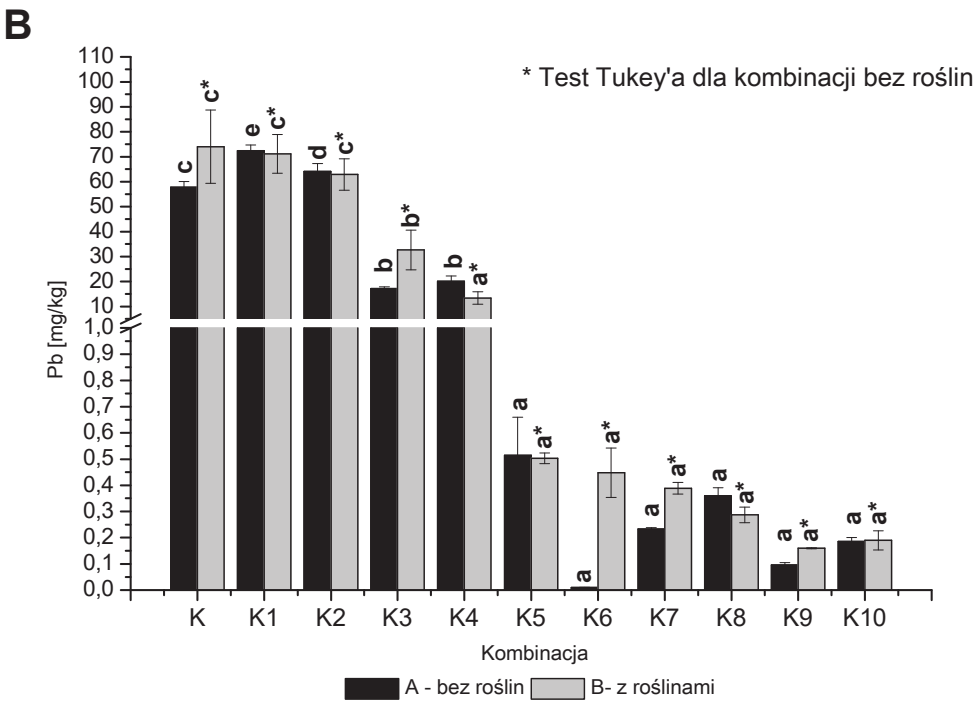
3.1. Zmiany zawartości metali ciężkich w materiale glebowym i uzyskanej biomasie

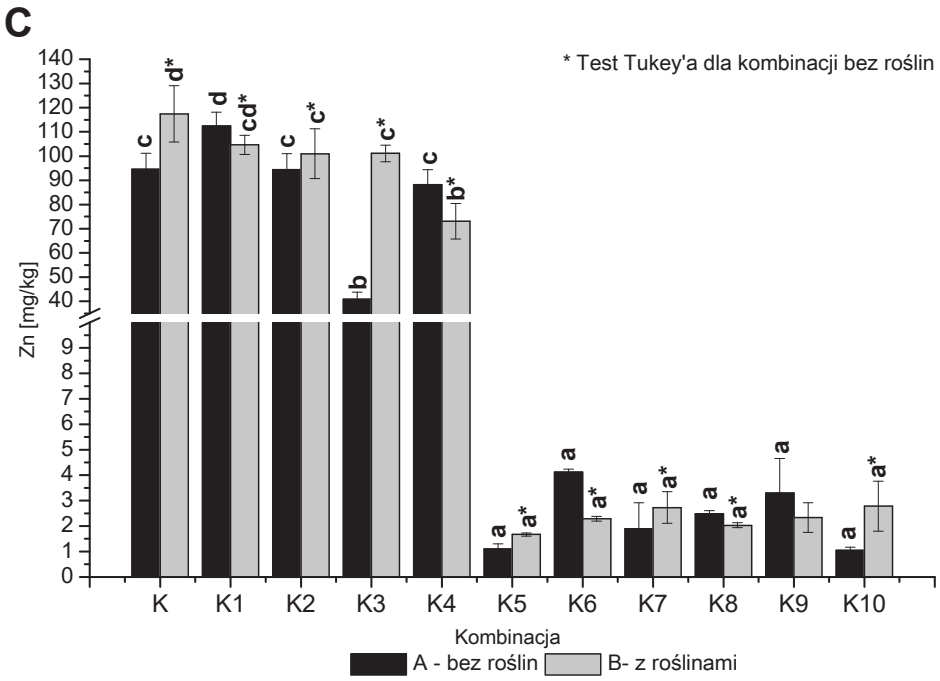
W przeprowadzonym doświadczeniu wprowadzenie zabiegu wapnowania gleby pozwoliło na utrzymanie wartości pH na stałym poziomie po 10 tygodniach trwania doświadczenia (5,5–7) (rys. 1).

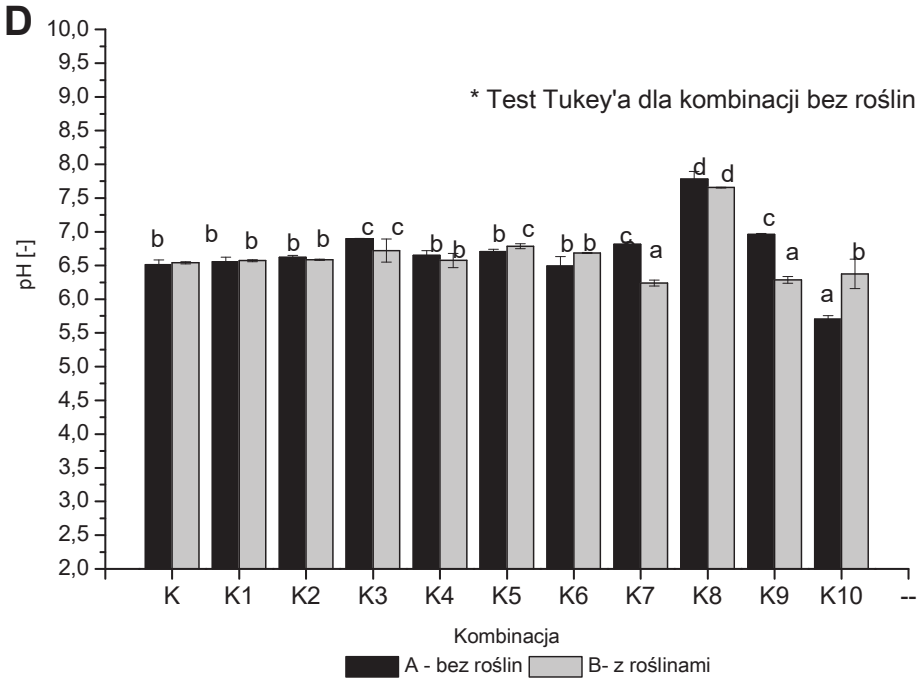
Dla wariantów K5-K10 (Rys. 1) uzyskano bardzo istotne zmniejszenie zawartości form biodostępnych (ekstrakcja 0,01 M $CaCl_2$). Dla Cd wartości te zmniejszyły się z 7,5 do 0,2 mg/kg, dla Pbz 70–30 do 0,5–0,01, a dla Zn z 80–120 do 1–4 mg/kg. Wprowadzenie osadów ściekowych spowodowało tylko niewielkie zmniejszenie zawartości form biodostępnych, a najlepszy efekt uzyskano dla Pb, gdzie odnotowano spadek o połowę. Najlepsze rezultaty uzyskano jednak po wprowadzeniu dodatków nieorganicznych, gdzie dla Cd i Pb odnotowano wartości poniżej 1 mg/kg, a dla Zn poniżej 5 mg/kg.

W badaniach przyrostu biomasy (rys. 2) największy plon (5,5 g s.m.) uzyskano dla kombinacji łącznego stosowania fosforanu potasu i osadów oraz dla kombinacji łącznego stosowania superfosfatu i osadów ściekowych (2,5 g s.m/wazon). Jednakże, zastosowanie samych osadów ściekowych w dawce 3% s.m. dało podobne rezultaty (2,25 g s.m./wazon), co kombinacje K6 i K7 (2,25–2,50 g s.m./wazon). Samo wapnowanie gleby (K) pozwoliło na uzyskanie plonu 0,25 g s.m./wazon.


A
* Test Tukey'a dla kombinacji bez roślin
Cd [mg/kg]
Kombinacja
K K1 K2 K3 K4 K5 K6 K7 K8 K9 K10
A - bez roślin
B- z roślinami

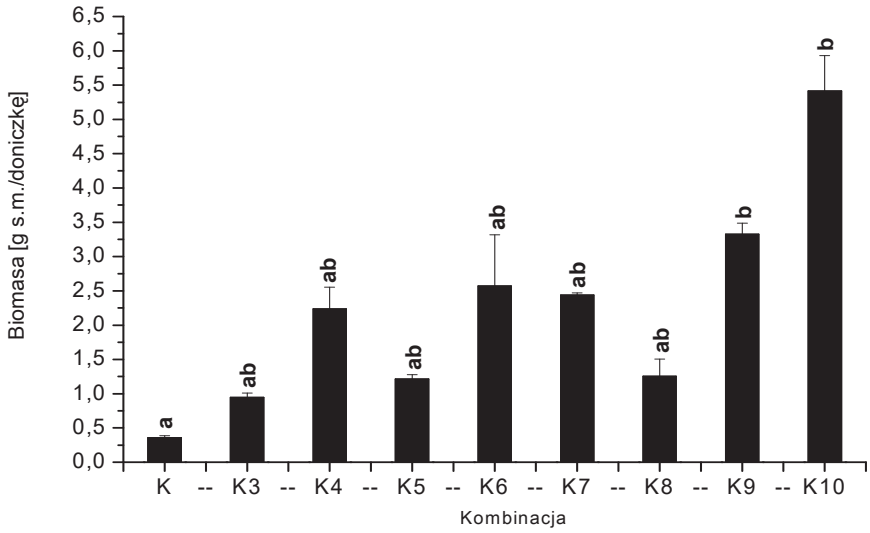

B
* Test Tukey'a dla kombinacji bez roślin
Pb [mg/kg]
Kombinacja
K K1 K2 K3 K4 K5 K6 K7 K8 K9 K10
A - bez roślin
B- z roślinami


C
* Test Tukey'a dla kombinacji bez roślin
Zn [mg/kg]
K
K1
K2
K3
K4
K5
K6
K7
K8
K9
K10
Kombinacja
A - bez roślin
B- z roślinami


D
* Test Tukey'a dla kombinacji bez roślin
pH [-]
K
K1
K2
K3
K4
K5
K6
K7
K8
K9
K10
Kombinacja
A - bez roślin
B- z roślinami

Rys. 1. Zawartość biodostępnych form Cd (A), Pb (B), Zn (C) oraz wartość pH (D) materiału glebowego; K1, K2 – dodatek piasku 1 i 3%, K3, K4 – osady ściekowe 1 i 3%, K5 – wapno nawozowe i superfosfat w dawkach 0,8%, K6 – wapno nawozowe i superfosfat w dawkach 0,8% oraz 1% osady ściekowe, K7 – wapno nawozowe i superfosfat w dawkach 0,8% oraz 3% osady ściekowe, K8 – wapno nawozowe i fosforan potasu w dawkach 0,8%, K9 – wapno nawozowe i fosforan potasu w dawkach oraz 1% osady ściekowe, K10 – wapno nawozowe i fosforan potasu w dawkach oraz 3% osady ściekowe

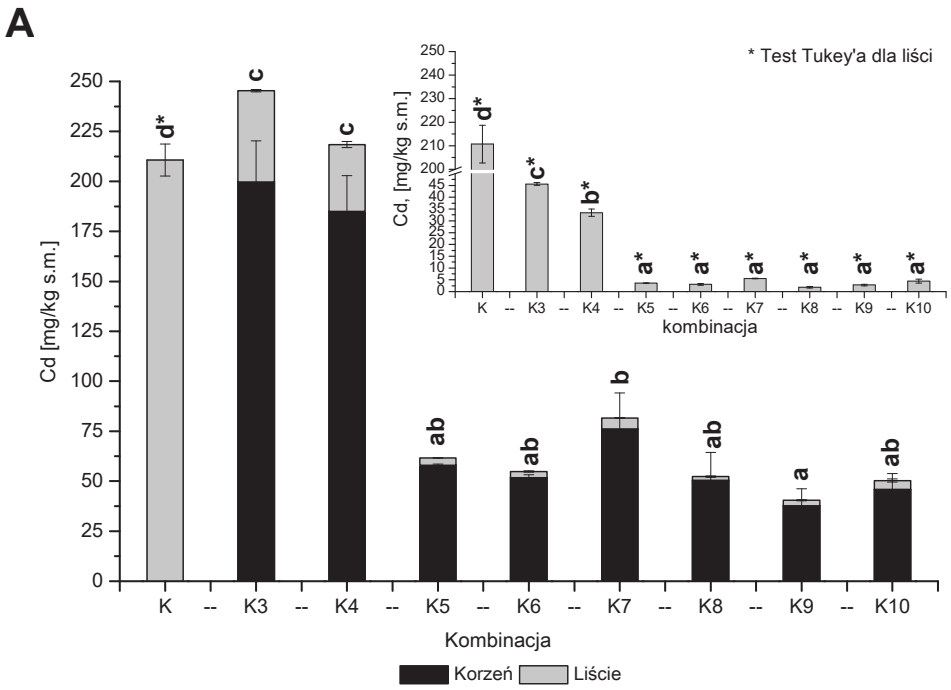
Fig. 1. Bioavailable forms of Cd (A), Pb (B), Zn (C) and pH value (D) of soil, K1, K2 – addition of sand 1 and 3%, K3, K4 – sewage sludge 1 and 3%, K5 – lime fertilizer and superphosphate 0,8%, K6 – lime fertilizer and superphosphate 0,8%, 1% of sewage sludge, K7 – lime fertilizer and superphosphate 0,8%, 3% of sewage sludge, K8 – lime fertilizer and potassium phosphate 0,8%,K9 – lime fertilizer and potassium phosphate 0,8%, sewage sludge 1%, K10 – lime fertilizer and potassium phosphate 0,8%, sewage sludge 3%

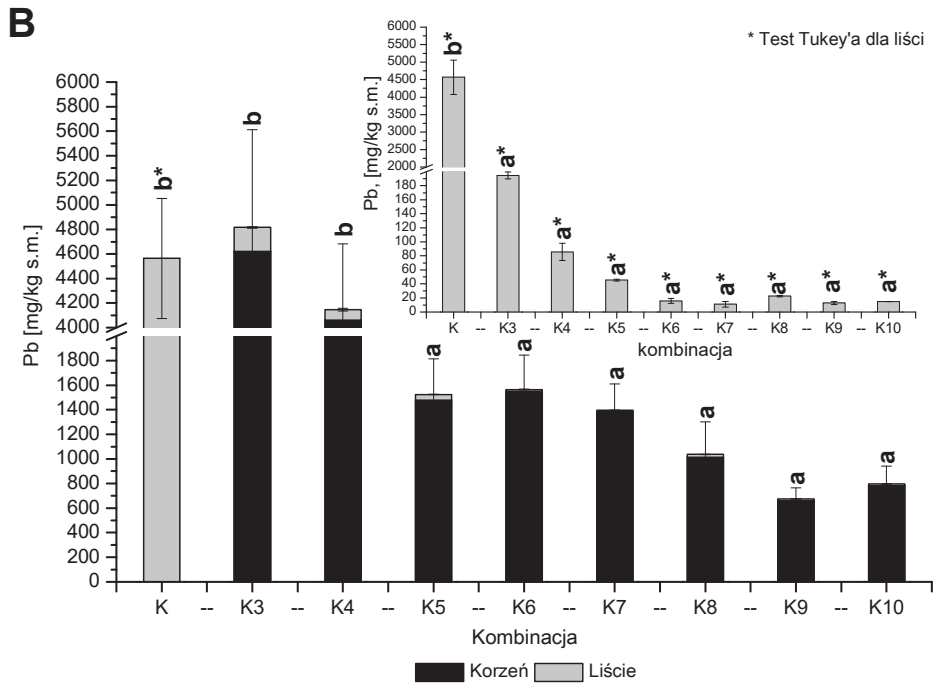


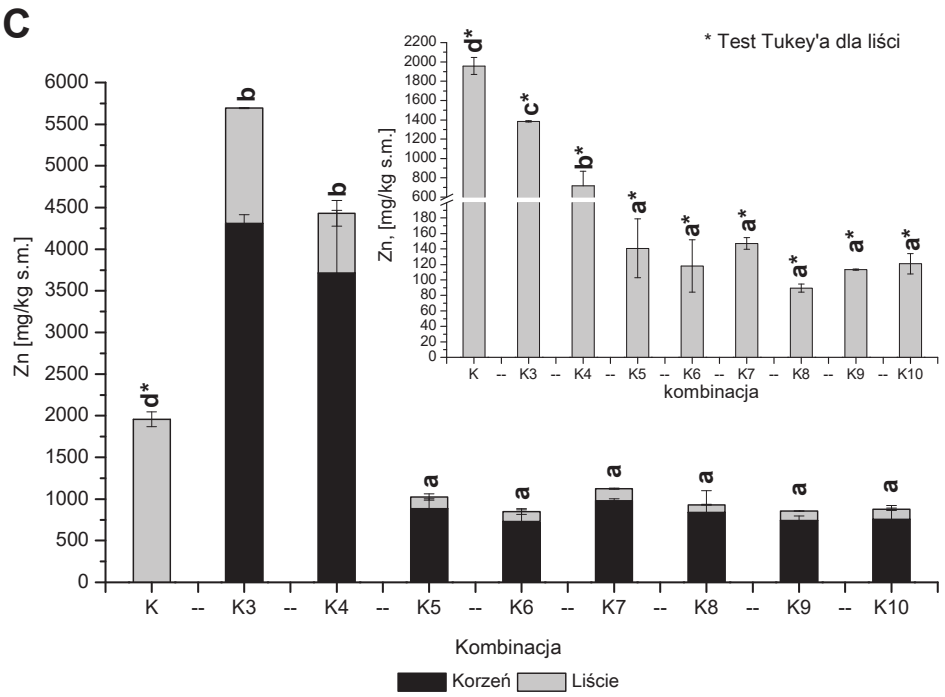
Rys. 2. Przyrost biomasy trawy; K – kontrola, K3, K4 – osady ściekowe 1 i 3%, K5 – wapno nawozowe i superfosfat w dawkach 0,8%, K6 – wapno nawozowe i superfosfat w dawkach 0,8% oraz 1% osady ściekowe, K7 – wapno nawozowe i superfosfat w dawkach 0,8% oraz 3% osady ściekowe, K8 – wapno nawozowe i fosforan potasu w dawkach 0,8%, K9 – wapno nawozowe i fosforan potasu w dawkach oraz 1% osady ściekowe, K10 – wapno nawozowe i fosforan potasu w dawkach oraz 3% osady ściekowe

Fig. 2. Biomass of the grass; K3, K4 – sewage sludge 1 and 3%, K5 – lime fertilizer and superphosphate 0,8%, K6 – lime fertilizer and superphosphate 0,8%, and 1% sewage sludge, K7 – lime fertilizer and superphosphate 0,8%, and 3% sewage sludge, K8 – lime fertilizer and potassium phosphate 0,8%, K9 – lime fertilizer and potassium phosphate 0,8%, sewage sludge 1%, K10 – lime fertilizer and potassium phosphate 0,8%, sewage sludge 3%

W badaniach zwartości metali ciężkich w uzyskanej biomasie dla wszystkich metali otrzymano bardzo duże zmniejszenie stężenia metali w biomasie po wprowadzeniu dodatków nawozowych nieorganicznych (rys. 3). Najlepsze rezultaty zostały jednak uzyskane dla wariantów łącznego stosowania osadów ściekowych i dodatków nieorganicznych. W zastosowanych kombinacjach większość metali kumulowała się głównie w korzeniach.


A
* Test Tukey'a dla liści
Cd [mg/kg s.m.]
Kombinacja
K -- K3 -- K4 -- K5 -- K6 -- K7 -- K8 -- K9 -- K10
Korzeń
Liście
kombinacja


B
* Test Tukey'a dla liści
Pb [mg/kg s.m.]
Kombinacja
K -- K3 -- K4 -- K5 -- K6 -- K7 -- K8 -- K9 -- K10
Korzeń
Liście
kombinacja



Rys. 4. Zmiany zawartości Cd (A), Pb (B) i Zn (C) w uzyskanej biomasie; K – kontrola, K3, K4 – osady ściekowe 1 i 3%, K5 – wapno nawozowe i superfosfat w dawkach 0,8%, K6 – wapno nawozowe i superfosfat w dawkach 0,8% oraz 1% osady ściekowe, K7 – wapno nawozowe i superfosfat w dawkach 0,8% oraz 3% osady ściekowe, K8 – wapno nawozowe i fosforan potasu w dawkach 0,8%, K9 – wapno nawozowe i fosforan potasu w dawkach oraz 1% osady ściekowe, K10 – wapno nawozowe i fosforan potasu w dawkach oraz 3% osady ściekowe
Fig. 4. Metals concentrations in the biomass; K3, K4 – sewage sludge 1 and 3%, K5 – lime fertilizer and superphosphate 0,8%, K6 – lime fertilizer and superphosphate 0,8%, and 1% sewage sludge, K7 – lime fertilizer and superphosphate 0,8%, and 3% sewage sludge, K8 – lime fertilizer and potassium phosphate 0,8%,K9 – lime fertilizer and potassium phosphate 0,8% and sewage sludge 1%, K10 – lime fertilizer and potassium phosphate 0,8% and sewage sludge 3%

Dla Cd uzyskano zmniejszenie zawartości metalu w biomasie nadziemnej z 210 mg/kg dla K do 5 mg/kg. W korzeniach dla wariantów K3 i K4 stężenie Cd było na poziomie 190–200 a dla pozostałych kombinacji (K5–K10) na poziomie 75–30 mg/kg. Ołów gromadził się głównie w korzeniach i wartości te były wyższe dla K3 i K4 (4–4,6 g/kg) w porównaniu do K5–K10 (1,4–0,6 g/kg). Zawartość Zn w korzeniach dla K5–K10 była dużo niższa (do 1 g/kg) w porównaniu do K3 i K4 (3,7–4,2 g/kg).

Analizę statystyczną w doświadczeniu wykonano oddzielnie dla kombinacji z i bez roślin. Dla obu wariantów zaobserwowano bardzo silną, ujemną korelację (r_{xy}>0,8) pomiędzy zawartością biodostępnych form metali a pH materiału glebowego. Analizę statystyczną wykonano oddzielnie dla kombinacji z i bez roślin. Dla wariantu z roślinami odnotowano wysoką korelację między poszczególnymi metalami niezależnie od analizowanej matrycy. Wartości współczynników korelacji dla poszczególnych metali w materiale glebowym, biomasie korzeni i liści wahały się od 0,9 do 0,99 przy p<0,001.

4. Dyskusja i wnioski

Zastosowana w doświadczeniach gleba charakteryzowała się dużą biodostępnością Cd, Zn i Pb. Podobne wyniki dużej biodostępności badanych metali stwierdzili w glebie piaszczystej Laszlo i inni [20]. Pozostałe badane metale ciężkie, jak Cr, Cu i Ni, występowały w niskich stężeniach. Najprawdopodobniej skutkiem tak dużej biodostępności metali w badanej w doświadczeniach glebie jest niskie pH, mała pojemność sorpcyjna oraz mała zawartość substancji organicznej. W literaturze spotykane są doniesienia o wegetacji roślin na glebach o dużo wyższej zawartości badanych metali ciężkich [2], podczas gdy w prowadzonych badaniach bez zastosowania dodatków nie było to możliwe. Prawdopodobna przyczyna tego zjawiska może tkwić w bardzo wysokiej biodostępności metali [46]. Skutkiem tak toksycznych stężeń metali w formie biodostępnej, jak donosi literatura [26], jest najprawdopodobniej zahamowanie wzrostu roślin już na etapie siewki. W przeprowadzonych badaniach przy łącznym zastosowaniu osadów ściekowych i dodatków nieorganicznych uzyskano znaczne zmniejszenie biodostępności badanych metali. Dla kadmu wartości te zmniejszyły się z 7,5 do 0,2 mg/kg, dla ołowiu z 70–30 do 0,5–0,01, a dla cynku z 80–120 do 1–4 mg/kg. W stabilizacji ołowiu często stosuje się substancje chemiczne zawierające fosfor [13], co prowadzi do wytrącania Pb i zmniejszenia jego mobilności także na skutek procesów wymiany jonowej. W przeprowadzonych badaniach dla Pb najlepsze rezultaty immobilizacji uzyskano dla wariantów K8 (wapno nawozowe i fosforan potasu 0,8%,) i K9 (wapno nawozowe i fosforan potasu 0,8% +1% osady ściekowe),K10 (wapno nawozowe i fosforan potasu 0,8% +3% osady ściekowe). Jak podają inni auto-

rzy dla Pb możliwe jest zmniejszenie biodostępności tego pierwiastka nawet o 90% [13, 19]. Wprowadzenie fosforanu potasu pozwoliło na uzyskanie wyższych efektów immobilizacji Pb w porównaniu z suprfosfatem, co jak tłumaczą inni autorzy jest związane z większym zakwaszeniem gleby przy stosowaniu fosforanu potasu, a przez to uzyskaniem lepszego rezultatu precypitacji ołowiu [24, 47]. Natomiast dla cynku wszystkie kombinacje osadów i dodatków nieorganicznych (K6, K7, K9, K10) jak i samych dodatków nieorganicznych (K5, K8) dały podobne, zadowalające rezultaty. Związane jest to z dominującym udziałem mechanizmów kompleksowania Zn na materii organicznej oraz wymianą kationową [8, 9, 19], dlatego samo wprowadzenie osadów ściekowych z wapnowaniem pozwala na uzyskanie wysokiego poziomu immobilizacji Zn.. Immobilizacja kadmu była największa dla wariantów K5 (wapno nawozowe i superfosfat potrójny 0,8%), K6 (wapno nawozowe i superfosfat potrójny 0,8%+1% osady ściekowe), K8 (wapno nawozowej fosforan potasu 0,8%), K9 (wapno nawozowe i fosforan potasu +1% osady ściekowe). W badaniach prowadzonych przez Basta i Sloan [4] uzyskano 53% zmniejszenia biodostępności metalu po wprowadzeniu do gleby 180 g/kg fosforytów, a wprowadzenie 10 g/kg wodorofosforanu amonu spowodowało zmniejszeniu udziału frakcji biodostępnych o 90%. Także w badaniach prowadzonych przez Hettiarachchii inni [15] uzyskano wysokie efekty immobilizacji Cd, Pb i Zn przy łącznym stosowaniu fosforanu potasu i węglanu wapnia.

Tereny zdegradowane na ogół reprezentują słaby stopień rozwoju okrywy roślinnej. Pozbawione roślinności gleby są podatne na erozję i wymywanie, co może prowadzić do przemieszczania zanieczyszczeń do kolejnych elementów środowiska [30]. Z tego względu stosowanie wspomaganych metod fitostabilizacji znajduje swoje uzasadnienie. W procesie fitostabilizacji dochodzi do strącania lub immobilizacji nieorganicznych zanieczyszczeń w glebie, na powierzchni korzeni lub w ich tkankach [45]. W przeprowadzonych badaniach potwierdzono udział strefy korzeniowej roślin w immobilizacji metali ciężkich. Choć rośliny usuwają niewiele zanieczyszczeń, ważny jest ich wzrost na zanieczyszczonej glebie [23], a tym samym zmniejszanie biodostępności zanieczyszczeń. W prowadzonych badaniach uzyskano także niewielki stopień usunięcia metali przez rośliny (biokoncentracja zachodziła głównie w strefie korzeniowej). Dodatki glebowe w procesie wspomaganej fito-

stabilizacji są stosowane w celu zainicjowania wzrostu roślin oraz poprawy stabilizacji/immobilizacji metali [17, 23]. Najczęściej są to nawozy fosforowe i wapniowe, popioły lotne i odpady organiczne [1].

Wprowadzenie biomasy lub osadów ściekowych powoduje wzbogacenie gleby w składniki biogenne [3] oraz poprawę parametrów fizyczno-chemicznych gleby. Głównym ryzykiem związanym ze stosowaniem produktów odpadowych, jak osady ściekowe, jest możliwość skażenia gleby metalami ciężkimi, które występują w tych osadach [6, 27]. Problem ten jest bardzo powszechny przy stosowaniu osadów komunalnych. Jednak w przypadku osadów ściekowych pochodzących z niektórych gałęzi przemysłu (jak przemysł spożywczy) po odpowiednim przygotowaniu takie produkty mogą uzyskać pozwolenie na użytkowanie jako substraty wspomagające wzrost roślin. Badania potwierdziły, że na plon uzyskanej biomasy w dużym stopniu miały wpływ zasobność gleby w składniki biogenne oraz poziom wilgotności. Przeprowadzone badania wykazały bardzo korzystny wpływ nawożenia osadami ściekowymi na wzrost i funkcjonowanie roślin w prowadzonym procesie fitoremediacji na terenach zanieczyszczonych metalami ciężkimi. Podobne rezultaty uzyskano w innych badaniach [14, 17]. Same nawozy fosforanowe powodują dalsze obniżanie wartości pH, natomiast łączne stosowanie wapna nawozowego powodowało podwyższenie wartości pH. Podobne rezultaty uzyskali Alvarenga i inni [2], po zastosowaniu kompostów pochodzących z komunalnych osadów ściekowych. Dodatek osadów ściekowych wpłynął na poprawę właściwości gleby, w tym pojemności sorpcyjnej (CEC), pH, zawartości fosforu, azotu i węgla. Podobne rezultaty opisują także inni autorzy [17, 27, 29] . Stosowanie dodatków glebowych poprawiających jakość gleb w procesach fitoremediacji wydaje się więc być koniecznością. Pomimo korzystnych warunków prowadzenia badań w komorze fitotronowej nie uzyskano prawidłowego wzrostu roślin na glebie bez dodatków. Największy przyrost biomasy traw zaobserwowano przy zastosowaniu osadów ściekowych w dawce 3% i nieorganicznego dodatku glebowego, fosforanu potasu w stężeniu 0,8%. Również dla tej kombinacji uzyskano najniższe zawartości metali ciężkich w częściach roślin (część nadziemna) zarówno w przypadku kadmu, ołowiu i cynku. Badania dowiodły, że w biomasie korzeni najbardziej kumulował się ołów. Potwierdziło to doniesienia literaturowe Kabata-Pendias [16], iż Pb gromadzi się głównie w korzeniach, a stopień jego transportu do części nadziemnej jest ograniczony. Kadmu

i cynku również więcej kumulowało się w korzeniach, co potwierdza dobry wybór roślin, jakimi są kostrzewy, do procesu fitostabilizacji. Przeprowadzone badania potwierdziły, że na fitotoksyczność metali ciężkich w największym stopniu ma wpływ zawartość form dostępnych, wymiennych (fitoprzyswajalnych). Ograniczenie biodostępności danego metalu ciężkiego dla rośliny jest kluczowym elementem umożliwiającym jej wzrost i rozwój, co potwierdzają również inni autorzy [10, 12, 14, 19]. W badaniach nad biodostępnością metali należy pamiętać, że metale mogą zmieniać formy w zależności od warunków biotycznych i abiotycznych środowiska.

Literatura

1. **Adriano D.:** *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals*. Springer Verlag New York 2001.
2. **Alvarenga P., Goncalves A.P., Fernandes R.M., de Varennes A., E. Duarte, Cunha-Queda A.C., Vallini G.:** *Reclamation of a mine contaminated soil using biologically amended soil*. Aus. J. Soil Res. 48. 459–469 (2009).
3. **Baryła R., Sawicka J., Kulik M., Lipińska H.:** *Content of Components in Some Grasss Species Irrigated with Purified Sewage*. J. Elementol.. 14(1). 5–12 (2009).
4. **Basta N.T., Sloan J.J.:** *Bioavailablility of heavy metals in strongly acidic soils treated with exceptional quality biosolids*. J. Environ. Qual. 28. 633–638 (1999).
5. **Berti W.R., Cunningham S.C.:** *Phytostabilization of metals*.[w]: Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean up the Environment. Eds. I. Raskin, B.D. Ensley. New York: John Wiley and Sons, Inc.: 71–88 (2000).
6. **Bień J., Milczarek M., Neczaj E., Worwąg M., Okwiet T., Kowalczyk, M.:** *Composting process as an alternative method for the disposal of sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste*. Civil and Environmental Engineering Reports. 6. 127–136 (2011).
7. **Bień J.B.***: Osady ściekowe. Teoria i praktyka.* Wyd. P.Cz. Częstochowa 2002.
8. **Cao X., Ma L.Q., Shiralipour A.:** *Effects of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soils and arsenic uptake by the hyperaccumulator, Pterisvittata L.*.Environ. Pollut. 126. 157–167 (2003).
9. **Cao X., Wahbi A., Ma L., Li B., Yang Y.:** *Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid*, J. Hazard. Mater. 164. 555–564 (2009).

10. **Dziadek K., Wacławek W.:** *Metale w środowisku, Cz. I Metale ciężkie (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) w środowisku glebowym*, Katedra Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Opolskiego, Instytut Chemii, R. 10, Nr 1–2, Opole 2005.
11. **Fijałkowski K., Kacprzak M., Grobelak A.,Placek A.:** *The influence of selected soil parameters on the mobility of heavy metals in soil*. Inżynieria i Ochrona środowiska, 15 (1). 81–92 (2012).
12. **Filipek T., Domańska J.:** *Zawartość Cd ogółem i formy przyswajalnej w glebach w zależności od pH oraz dodatku Pb*. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych. 2002.
13. **Flis J., Manecki M., Bajda T.:** *Solubility of pyromorphite $Pb_5(PO_4)_3Cl$ - mimetite $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ solid solution series*. Geochimica et CosmochimicaActa. 75. 2011.
14. **Góral S.:** *Przyrodnicze użytkowanie osadów ściekowych. Ochrona i rekultywacja gruntów. Roślinność zielna w ochronie i rekultywacji gruntów*. Polskie Towarzystwo Inżynierii Ekologicznej, Inżynieria Ekologiczna nr 3. Bydgoszcz/Warszawa 2001.
15. **Hettiarachchi G.M., Ryan J.A., Chaney R.L., La Fleur C.M.:** *Sorption and desorption of cadmium by different fractions of biosolids-amended soils*. J. Environ. Qual. 32. 1684–1693 (2003).
16. **Kabata-Pendias A.:** *Soil-plant transfer of trace elements – an environmental issue.*Geoderma.122. 143–149 (2004).
17. **Kacprzak M.:***Wspomaganie procesów remediacji gleb zdegradowanych. Monografie*. Wyd. P. Cz. Częstochowa. 128. 2007.
18. **Karczewska A., Kabała C.:** *Metodyka analiz laboratoryjnych gleb i roślin*. Wyd. 4, Wrocław, Dostęp internetowy: http://www.ar.wroc.pl /~kabala
19. **Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice** C.**:** *Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-A review*. Waste Manage. 28. 215–225 (2008).
20. **László S.:** *Stabilization of metals in acidic mine spoil with amendments and red fescue (Festucarubra L.) growth*. Environmental Geochemistry and Health. 27. 289–300 (2005).
21. **Lee M., Paik I.S., Kim I., Kang H., Lee S.:** *Remediation of heavy metal contaminated groundwater originated from abandoned mine using lime and calcium carbonate*. J. Hazard. Mater. 144. 208–214 (2007).
22. **Li Y.M., Chaney R.L., Siebielec G., Kerschner B.A.:** *Response of four turfgrass cultivars to limestone and biosolids-compost amendment of a zinc and cadmium contaminated soil at Palmerton, Pennsylvania*. J Environ Qual.29. 1440–1447 (2000).
23. **McIntyre T**.:*Phytoremediation of Heavy Metals from soil.* [w]: Tsao D.T., Phytoremediation. Springer, Berlin. 97–125 (2003).

24. **Melamed R., Bôas V.:** *Application of physico-chemical amendments for the counteraction of mercury pollution*. Sci. Total Environ. 261. 203–209 (2003).
25. **Mench M., Vangronsveld N.W., Lepp N.W., Edwards R**.:*Physico-chemical aspects and efficiency of trace element immobilization by soil amendments*. [w] Vangronsveld J., Cunningham S. D. (red). Metal-Contaminated Soils: In Situ Inactivation and Phytorestoration. Springer-Verlag. 151–182. Berlin 1998.
26. **Navari-Izzo F., Rascio N.:** *Heavy Metal Pollution: Damage and Defense Strategies in Plants.* [w] Mohammad Pessarakli (red). Handbook of Plant and Crop Stress. CRC Press. 635–674 (2010).
27. **Nowak M., Kacprzak M., Grobelak A.:** *Osady ściekowe jako substytut glebowy w procesach remediacji i rekultywacji terenów skażonych metalami ciężkimi*. Inżynieria i Ochrona Środowiska. 13. 121–131 (2010).
28. **Ownby D.R., Galvan K.A., Lydy M.J.:** *Lead and zinc bioavailability to Eiseniafetida after phosphorus amendment to repository soils*, Environ. Pollut. 136. 315–321 (2005).
29. **Park J.H., Lamb D., Paneerselvam P., Choppala G., Bolan N., Chung J.W.**: *Role of organic amendmends on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils*. J.Haz.Mater. 185. 549–574 (2011).
30. **Pawłowski L.:** *How Heavy Metals Affect Sustainable Development*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13. 51–64. (2011).
31. PN-ISO 10390 : 1997. *Jakość gleby. Oznaczanie pH*.
32. PN-ISO 10694:2002.*Jakość gleby, Oznaczanie zawartości węgla organicznego i całkowitej zawartości węgla po suchym spalaniu (analiza elementarna)*.
33. PN-ISO 11047:2001. *Jakość gleby. Oznaczanie kadmu, chromu, kobaltu, miedzi, ołowiu, manganu, niklu i cynku w ekstraktach z wodą królewską. Metody płomieniowej i elektrotermicznej absorpcyjnej spektrometrii atomowe.*
34. PN-ISO 11277:2005. *Jakość gleby - Oznaczanie składu granulometrycznego w mineralnym materiale glebowym - Metoda sitowa i sedymentacyjna*
35. PN-ISO 11261: 2002. *Jakość gleby. Oznaczanie azotu ogólnego. Zmodyfikowana metoda Kjeldahla*.
36. PN-ISO 11263:2002.*Jakość gleby, Oznaczanie fosforu, Spektrometryczne oznaczanie fosforu rozpuszczalnego w roztworze wodorowęglanu sodu, 2002.*
37. PN-ISO 11465:1999.*Jakość gleby, Oznaczanie zawartości suchej masy gleby i wody w glebie w przeliczeniu na suchą masę gleby, Metoda wagowa*.
38. PN-R-04032:1998.*Gleba i utwory mineralne, Podział próbek i oznaczanie składu granulometrycznego*.
39. PN-R-04033:1998 *Gleby i utwory mineralne. Podział na frakcje i grupy granulometryczne.*

40. **Raicevic, S., Kaludjerovic-Radoicic, T., Zouboulis, A.I.:** *In-situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification.* Journal of Hazardous Materials B 117. 41–53 (2005).
41. **Raymond A., Wuana I., Okieimen F.E.:** *Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation.* International Scholarly Research Network. ISRN Ecology. 17: 20–41 (2011).
42. **Siebielska I., Janowska B.:** *Porównanie zawartości wybranych metali ciężkich w próbkach kompostów*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13. 815–830 (2011).
43. **Sims J.T., Pierzynski G.M.:** *Assessing the impacts of agricultural, municipal, and industrial by-products on soil quality.*[w]: J.F. Power, W.A. Dick (red), Land Application of Agricultural, Industrial, and Municipal By-products, Soil Science Society of America Inc., 237–262 (2000).
44. **Tsadilas C.D.:** *Heavy Metals Forms in Biosolids, Soils and Biosolid-Amended Soil*. [w]: Magdi Selim H. (red) Dynamics and Bioavailability of Heavy Metals in the Rootzone. CRC Press. 271–291 (2001).
45. **Tsao, D.T.:** *Overview of Phytotechnologies*. [w] Tsao D.T. (red), Phytoremediation. Springer. Berlin. 1-51. 2003.
46. **ViolanteA., Cozzolino V., Perelomov L., Caporale A.G., PignaM.:** *Mobility and biovailability of HM and metalloids in the soil,* J. Soil. Sci. Plant Nutr. 10 (3). 268–292 (2010).
47. **Wang L.Q., Luo L., Ma Y.B., Wei D.P., Hua L.:** *In situ immobilization remediation of heavy metals-contaminated soils: a review.* Chinese Journal of Applied Ecology. 20. 5. 1214–1222 (2009).

Chemophytostabilisation of Soil Contaminated with Cadmium, Lead and Zinc

Abstract

Assisted phytostabilisation involves the use of plants and soil additives for physical stabilization of the soil and chemical immobilization of contaminants. This technique aims to establish a vegetation cover with metal-tolerant plants and thus reduce leaching of metals. The main aim is to reduce the risk of incorporation of metal into the food chain.

In the conducted experiment contaminated soil was collected from the area surrounding a zinc smelter in Miasteczko Slaskie, in the Silesia region of Poland. Soil in the study area has been contaminated with metals, especially Cd, Pb and Zn. Moreover, soils of the study area are also acidified. The role of sew-

age sludge and inorganic amendments as an immobilising agents in the attenuating phytostabilisation of metal-contaminated soil was evaluated using grass species *Festucaarundinacea* Schreb. The biosolid used was anaerobically digested sewage sludge, collected from the industrial waste water treatment plant and juices manufacturer (food industry).

The soil was mixed with sewage sludge (sewage sludge accounted for 1and 3% of dry weight), lime and inorganic fertilizers (potassium phosphate, TSP at 0.8% each). A plant growth experiment was conducted in a growth chamber for 10 weeks. The plants were grown under artificial conditions, suitable for proper growth of plants. Plants growing on amended soil were devoid of any macroscopic symptoms of metal toxicity or nutrient deficiency, in contrast to plants grown on non-amended soil, where growth was inhibited and some phytotoxic effects were observed. For amended soil, plant growth was most likely influenced by improved soil conditions due to nutrient-rich amendments and metals immobilisation. Mobile fractions of metals decreased in amended soil, and the same pattern was observed for metal concentrations in plant tissues. However, the best results were obtained for the variants of combined application of sewage sludge and inorganic amendments. All investigated metals accumulated mainly in root tissues in combination with sewage sludge application. A significant reduction in metal uptake by plants was achieved after sewage sludge application, which is attributed to decreased bioavailability and the stabilisation of metals in soil.

In the experiment the introduction of soil liming treatment allowed to maintain the pH at a constant level after 10 weeks of the experiment (5.5–7) (Fig. 1). The K5-K10 variants achieved a significant reduction in bioavailable forms (0.01 M $CaCl_2$ extraction). In a study of biomass (Fig. 3) the highest yield (5.5 g DM) was obtained for the combined use of a combination of potassium and phosphate deposits and combinations of superphosphate and combined use of sewage sludge (2.5 g DM/pot).

The highest immobilization effects were obtained for combined application of sewage sludge, lime fertilizer and superphosphate or potassium phosphate as compared to other options. The highest degree of immobilization of three tested heavy metals: cadmium, zinc and lead was obtained only with the application of sewage sludge and mineral amendments at a dose of TW +FP 0.8% + 1% d.m. sewage sludge. Effective process of chemophytostabilisation with the use of grass and organic additive and inorganic additives in situ sandy areas and heavily contaminated with heavy metals, can be obtained solely with the combined use of investigated additives and treatment.