

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

Annual Set
The Environment Protection
Volume 16. Year 2014
Part 1

Rocznik
Ochrona Środowiska
Tom 16. Rok 2014
Część 1

Koszalin, Poland 2014



MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY
OF THE ENVIRONMENT PROTECTION

Annual Set
The Environment Protection
Volume 16. Year 2014

Part 1

Koszalin 2014

ISSN 1506-218X

Scientific Committee – Editorial – Programming Board

Waldemar Borjaniec
(Scientific Secretary),
Tomasz Dąbrowski,
Włodzimierz Deluga,
Józef Domagała,
Zdzisław Harabin,
Jan Hehlmann,
Alexander V. Ivanov (Russia),
Renata Krzyżyńska,
Karl E. Lorber (Austria),
Lesław Macieik
(vice Secretary),

Hanna Obarska-Pempkowiak,
Janusz Pempkowiak,
Tadeusz Piecuch
(Chairman),
Jacek Piekarski
(vice Chairman),
Małgorzata Pilecka-Rapacz,
Wojciech Piotrowski
(vice Chairman),
Czesława Rosik-Dulewska,
Aleksander Szkarowski (Russia)
(vice Chairman),
Kazimierz Szymański.

Editor in Chief – Scientific Editor

Tadeusz Piecuch

Technical Editors

Janusz Dąbrowski, Tomasz Dąbrowski

Website Editor <http://ros.edu.pl>

Zdzisław Knap

Annual Set The Environment Protection is covered by:
Polish Ministry of Science and Higher Education – Part A, no. 9574
Journal Rankings of Environmental Science
Master Journal List, Thomson Reuters

Publication of Middle Pomeranian Scientific Society
of The Environment Protection
Koszalin phone +48 94 3410542, +48 94 3478524, or 609800439

Edition 500 copies, 32 publishing sheets, format B-5
Printed by: INTRO-DRUK, Koszalin

Reviewers

Stanisław Adamczak, *Kielce University of Technology*
Bronisław Bartkiewicz, *Warsaw University of Technology*
Wojciech Batko, *AGH University of Science and Technology*
Stanisław Biedugnis, *Warsaw University of Technology*
Wiesław S. Blaschke, *Institute of Mechanised Construction and Rock Mining, Katowice*
Tadeusz Bohdal, *Koszalin University of Technology*
Tomasz Boczar, *Opole University of Technology*
Krzysztof Cichocki, *Koszalin University of Technology*
Henryk Czyż, *West Pomeranian University of Technology, Szczecin*
Lidia Dąbek, *Kielce University of Technology*
Halina Dąbkowska-Naskręt, *University of Technology and Life Sciences, Bydgoszcz*
Włodzimierz Deluga, *Koszalin University of Technology*
Józef Domagała, *Szczecin University*
Marzenna R. Dudzińska, *Lublin University of Technology*
Józef Gawlik, *Cracow University of Technology*
Jan Hehlmann, *Silesian University of Technology, Gliwice*
Anna Iżewska, *West Pomeranian University of Technology, Szczecin*
Wojciech Janczukowicz, *University of Warmia and Mazury, Olsztyn*
Michał Jasiulewicz, *Koszalin University of Technology*
Ewa Karwowska, *Warsaw University of Technology*
Piotr Kowalik, *Gdańsk University of Technology*
Andrzej Królikowski, *Podhale State Higher Vocational School, Nowy Targ*
Mirosław Krzemieniewski, *University of Warmia and Mazury, Olsztyn*
Renata Krzyżyńska, *Wrocław University of Technology*
Stanisław Legutko, *Poznan University of Technology*
Danuta Leśniewska, *Koszalin University of Technology*
Jerzy Lewosz, *Koszalin University of Technology*
Adam Lipowczan, *Central Mining Institute, Katowice*
Aleksander Lutyński, *Silesian University of Technology, Gliwice*
Andrzej Łapko, *Białystok University of Technology*
Józef Malej, *Koszalin University of Technology*
Stefan Mielewczyk, *Koszalin University of Technology*
Jarosław Mikielewicz, *Institute of Fluid-Flow Machinery PAS, Gdańsk*
Antoni T. Miler, *Poznan University of Life Sciences*
Rafał Miłaszewski, *Białystok University of Technology*
University of Ecology and Management, Warszawa
Eugeniusz Mokrzycki, *Mineral and Energy Economy Research Institute PAS, Cracow*
Jacek Namieśnik, *Gdańsk University of Technology*
Jeremi Naumczyk, *Warsaw University of Technology*
Hanna Obarska-Pempkowiak, *Gdańsk University of Technology*
Jan Palarski, *Silesian University of Technology, Gliwice*
Małgorzata Pawłowska, *Lublin University of Technology*
Lucjan Pawłowski, *Lublin University of Technology*
Janusz Pempkowiak, *Institute of Oceanology PAS, Sopot*

Tadeusz Piecuch, *Koszalin University of Technology*
Jacek Piekarski, *Koszalin University of Technology*
Wojciech Piotrowski, *Koszalin University of Technology*
Tomasz Piskier, *Koszalin University of Technology*
Jadwiga Piskorska-Pliszczyńska, *The National Veterinary Research Institute, Pulawy*
Jolanta Podedworna, *Warsaw University of Technology*
Grzegorz Prokopski, *Rzeszow University of Technology*
Mikołaj Protasowicki, *West Pomeranian University of Technology, Szczecin*
Włodzimierz Przybylski, *Gdańsk University of Technology*
Norbert Radek, *Kielce University of Technology*
Maciej Rogalski, *Szczecin University*
Wiktor Sobczyk, *AGH University of Science and Technology*
Grzegorz Spychalski, *Koszalin University of Technology*
Piotr Stachowski, *Poznan University of Life Sciences*
Leszek Styszko, *Koszalin University of Technology*
Izabela Sówka, *Wroclaw University of Technology*
Aleksander Szkarowski, *Koszalin University of Technology*
St.Petersburg State Polytechnical University
Kazimierz Szymański, *Koszalin University of Technology*
Maciej Werno, *Koszalin University of Technology*
Józefa Wiater, *Bialystok University of Technology*
Krystian Wilk, *Silesian University of Technology, Katowice*
Jerzy Wira, *West Pomeranian University of Technology, Szczecin*
Jacek Wiśniewski, *Wroclaw University of Technology*
Maria Włodarczyk-Makula, *Czestochowa University of Technology*
Piotr Wodziński, *Lodz University of Technology*



ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE
OCHRONY ŚRODOWISKA

Rocznik
Ochrona Środowiska
Tom 16. Rok 2014

Część 1

Koszalin 2014

ISSN 1506-218X

Komitet Naukowy – Wydawniczy – Rada Programowa

Waldemar Borjaniec
(Sekretarz Naukowy),
Tomasz Dąbrowski,
Włodzimierz Deluga,
Józef Domagała,
Zdzisław Harabin,
Jan Hehlmann,
Alexander V. Ivanov (Rosja),
Renata Krzyżyńska,
Karl E. Lorber (Austria),
Lesław Macieik
(z-ca Sekretarza),

Hanna Obarska-Pempkowiak,
Janusz Pempkowiak,
Tadeusz Piecuch
(Przewodniczący),
Jacek Piekarski
(z-ca Przewodniczącego),
Małgorzata Pilecka-Rapacz,
Wojciech Piotrowski
(z-ca Przewodniczącego),
Czesława Rosik-Dulewska,
Aleksander Szkarowski (Rosja),
(z-ca Przewodniczącego),
Kazimierz Szymański.

Redaktor Naczelny – Redaktor Naukowy

Tadeusz Piecuch

Redaktor Techniczny

Janusz Dąbrowski, Tomasz Dąbrowski

Redaktor strony internetowej <http://ros.edu.pl>

Zdzisław Knap

Rocznik Ochrona Środowiska znajduje się w wykazie czasopism:
Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego – Część A, poz. 9574
Journal Rankings of Environmental Science
Master Journal List, Thomson Reuters

Wydawnictwo Środkowo-Pomorskiego Towarzystwa
Naukowego Ochrony Środowiska
Koszalin tel. +48 94 3410542, +48 94 3478524 lub tel. kom. 609800439

Nakład 500 egzemplarzy, ark. wyd. 32, format B-5
Druk: INTRO-DRUK, Koszalin

Recenzenci

Stanisław Adamczak, *Politechnika Świętokrzyska*
Bronisław Bartkiewicz, *Politechnika Warszawska*
Wojciech Batko, *Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków*
Stanisław Biedugnis, *Politechnika Warszawska*
Wiesław S. Blaschke, *Instytut Mechanizacji Budownictwa
i Górnictwa Skalnego, Katowice*
Tadeusz Bohdal, *Politechnika Koszalińska*
Tomasz Boczar, *Politechnika Opolska*
Krzysztof Cichocki, *Politechnika Koszalińska*
Henryk Czyż, *Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin*
Lidia Dąbek, *Politechnika Świętokrzyska*
Halina Dąbkowska-Naskręt, *Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz*
Włodzimierz Deluga, *Politechnika Koszalińska*
Józef Domagała, *Uniwersytet Szczeciński*
Marzenna R. Dudzińska, *Politechnika Lubelska*
Józef Gawlik, *Politechnika Krakowska*
Jan Hehlmann, *Politechnika Śląska, Gliwice*
Anna Iżewska, *Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin*
Wojciech Janczukowicz, *Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*
Michał Jasiulewicz, *Politechnika Koszalińska*
Ewa Karwowska, *Politechnika Warszawska*
Piotr Kowalik, *Politechnika Gdańska*
Andrzej Królikowski, *Podhalańska Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa, Nowy Targ*
Miroslaw Krzemieniewski, *Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*
Renata Krzyżyńska, *Politechnika Wrocławska*
Stanisław Legutko, *Politechnika Poznańska*
Danuta Leśniewska, *Politechnika Koszalińska*
Jerzy Lewosz, *Politechnika Koszalińska*
Adam Lipowczan, *Główny Instytut Górnictwa, Katowice*
Aleksander Lutyński, *Politechnika Śląska, Gliwice*
Andrzej Łapko, *Politechnika Białostocka*
Józef Malej, *Politechnika Koszalińska*
Stefan Mielewczyk, *Politechnika Koszalińska*
Jarosław Mikielwicz, *Instytut Maszyn Przepływowych PAN, Gdańsk*
Antoni T. Miler, *Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań*
Rafał Miłaszewski, *Politechnika Białostocka
Wyższa Szkoła Ekologii i Zarządzania, Warszawa*
Eugeniusz Mokrzycki, *Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi
i Energią PAN, Kraków*
Jacek Namieśnik, *Politechnika Gdańska*
Jeremi Naumczyk, *Politechnika Warszawska*
Hanna Obarska-Pempkowiak, *Politechnika Gdańska*
Jan Palarski, *Politechnika Śląska, Gliwice*
Małgorzata Pawłowska, *Politechnika Lubelska*

Lucjan Pawłowski, *Politechnika Lubelska*
Janusz Pempkowiak, *Instytut Oceanologii PAN, Sopot*
Tadeusz Piecuch, *Politechnika Koszalińska*
Jacek Piekarski, *Politechnika Koszalińska*
Wojciech Piotrowski, *Politechnika Koszalińska*
Tomasz Piskier, *Politechnika Koszalińska*
Jadwiga Piskorska-Pliszczyńska, *Państwowy Instytut Weterynaryjny – Państwowy
Instytut Badawczy, Puławy*
Jolanta Podedworna, *Politechnika Warszawska*
Grzegorz Prokopski, *Politechnika Rzeszowska*
Mikołaj Protasowicki, *Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin*
Włodzimierz Przybylski, *Politechnika Gdańska*
Norbert Radek, *Politechnika Świętokrzyska*
Maciej Rogalski, *Uniwersytet Szczeciński*
Wiktoria Sobczyk, *Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków*
Grzegorz Spychalski, *Politechnika Koszalińska*
Piotr Stachowski, *Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań*
Leszek Styszko, *Politechnika Koszalińska*
Izabela Sówka, *Politechnika Wroclawska*
Aleksander Szkarowski, *Politechnika Koszalińska*
St.Petersburg State Polytechnical University
Kazimierz Szymański, *Politechnika Koszalińska*
Maciej Werno, *Politechnika Koszalińska*
Józefa Wiater, *Politechnika Białostocka*
Krystian Wilk, *Politechnika Śląska, Katowice*
Jerzy Wira, *Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin*
Jacek Wiśniewski, *Politechnika Wroclawska*
Maria Włodarczyk-Makuła, *Politechnika Częstochowska*
Piotr Wodziński, *Politechnika Łódzka*

Table of Contents

	In Memory of Michal Palica	15
1.	Władysław Szaflik, Anna Iżewska, Mirosława Dominowska <i>Chemical Energy Balance of Digested Sludge in Sewage Treatment Plant Pomorzany in Szczecin</i>	16
2.	Mehmet Borga Ergönül, Ahmet Altındağ <i>Heavy Metal Concentrations in the Muscle Tissues of Seven Commercial Fish Species from Sinop Coasts of the Black Sea</i>	34
3.	Vladimir Marković, Michal Klaučo, Uglješa Stankov, Tamara Jovanović, Zoran Ristić <i>Evaluation of Human Impact on the Land Cover Through Landscape Metrics: Nature Park "Šargan – Mokra Gora" (Serbia)</i>	52
4.	Sergei Kondratenko, Yulia Ruigite, Andrey Aldushin <i>Methods of Arranging the System of Separate Hazardous Waste Collection and Problems of its Formation Assessment in the Municipalities of the Kaliningrad Region</i>	74
5.	Paweł Wolski, Mariusz Malkowski <i>Dewatering of Excess Sludge Submitted Anaerobic Stabilization Assisted Conditioning Process</i>	93
6.	Łukasz Bohdal, Agnieszka Kulakowska, Radosław Patyk <i>Analysis of Slitting of Aluminum Body Panels in the Aspect of Scrap Reduction</i>	105
7.	Gábor Géczy, László Bense, Péter Korzenszky <i>Water Tempering of Pools Using Air to Water Heat Pump Environmental Friendly Solution</i>	115
8.	Józef Borkowski, Weronika Piestrzyńska-Dziedziejko, Michal Bielecki, Przemysław Borkowski <i>Utilization of Luminescent Lamps by a High-Pressure Water-Jet</i>	129
9.	Wojciech Jerzak <i>Emissions of NO_x and CO from Natural Gas Combustion with Adding CO₂ at Varying Distances from the Burner</i>	148
10.	Ewa Czerwińska, Wojciech Piotrowski <i>Microbiological Purity and Selected Physicochemical Properties of Cereal Products Stored in Different Packages</i>	161
11.	Tomasz Ponikiewski, Jacek Katzer <i>Mechanical Characteristics of Green SCC Modified by Steel and Polymer Fibres</i>	173
12.	Józef Borkowski, Marzena Sutowska, Przemysław Borkowski <i>Influence of Water Treatment Methods on pH Reaction</i>	186
13.	Tadeusz Piecuch, Janusz Dąbrowski <i>Conceptual Project of Construction of Waste Incineration Plant for Połczyn Zdrój Municipality</i>	196
14.	Tomasz Kowalik, Włodzimierz Kanownik, Andrzej Bogdal, Agnieszka Policht-Latawiec <i>Effect of Change of Small Upland Catchment Use on Surface Water Quality Course</i>	223
15.	Tadeusz Piecuch, Jacek Piekarski, Grażyna Malatyńska <i>Filtration at Steady Flows of Mixtures Forming Sediments of Low Compressibility</i>	239

16.	Maria Walery <i>Medical Waste Management Planning System in the Context of the Model Studies Duration</i> _____	260
17.	Alicja Uliasz-Bocheńczyk, Eugeniusz Mokrzycki <i>The Influence of CO₂ and Fumes on Technological Properties of the Energy Waste Suspensions</i> _____	279
18.	Maria Dymkowska-Malesa, Agnieszka Szparaga, Ewa Czerwińska <i>Evaluation of Polichlorinated Biphenyls Content in Chosen Vegetables from Warmia and Mazury Region</i> _____	290
19.	Maciej Dobrzyński, Justyna Bazan, Andrzej Gamin, Joanna Rosińczuk-Tonderys, Olga Parulska, Ireneusz Calkosiński <i>The Use of Acetylsalicylic Acid and Tocopherol in Protecting Bone Against the Effects of Dioxin Contamination</i> _____	300
20.	Agnieszka Kulakowska, Radosław Patyk, Łukasz Bohdal <i>Application of Burnishing Process in Creating Environmental Product</i> _____	323
21.	Anna Nowacka, Maria Włodarczyk-Makula <i>Impact of Selected Pre-Hydrolyzed Aluminum Coagulants on Improving of Treated Water Quality</i> _____	336
22.	Radosław Patyk, Agnieszka Kulakowska, Łukasz Bohdal <i>Environmental, Economic and Exploitation Aspects of the Use of Burnishing Rolling Treatments</i> _____	352
23.	Beata Kłojzy-Karczmarczyk <i>Variability of Mercury Content in Various Fractions of Soils from the Vicinity of Krakow Ring Road Section</i> _____	363
24.	Anatoliy Pavlenko, Aleksander Szkarowski, Sylwia Janta-Lipińska <i>Research on Burning of Water Black Oil Emulsions</i> _____	376
25.	Michał Poros, Wiktoria Sobczyk <i>Reclamation Modes of the Post-Mining Terrains in the Chęciny-Kielce Area in the Context of Its Use in an Active Geological Education</i> _____	386
26.	Izabela Anna Talalaj <i>Release of Heavy Metals on Selected Municipal Landfill During the Calendar Year</i> _____	404
27.	Dawid Bedla, Andrzej Misztal <i>Changeability of Chemistry of Small Water Reservoirs with Diversified Use Structure of the Adjoining Areas</i> _____	421
28.	Sebastian Werle <i>Influence of the Gasification Agent Type on Syngas Parameters</i> _____	440
29.	Agnieszka Turek, Maria Włodarczyk-Makula, Anna Nowacka <i>Removal of Organic Substances and Selected Aromatic Hydrocarbons from Coke Oven Wastewater</i> _____	453
30.	Paweł Biedka <i>The Effect of Changes in the Thermal Stratification Time on the Eutrophication Processes in Lakes</i> _____	470
31.	Anna Iżewska, Czesław Wołoszyk <i>Effect of Fertilization with Ash from Incineration of Municipal Sewage Sludge on Chemical Properties of Light Soil</i> _____	486
32.	Tymoteusz Zydróż, Andrzej T. Gruchot <i>Influence of Moisture and Compaction on Shear Strength and Stability of Embankments from Ash-slag Mixture</i> _____	498

33.	Tadeusz Tumidajski, Jarosław Siewior, Dariusz Foszcz, Tomasz Niedoba <i>Evaluation of Air Pollution Concentrations Influence in Upper Silesia on Air Quality in Area of Opole and Kędzierzyn-Koźle</i> _____	519
34.	Paweł Kogut, Jacek Piekarski, Katarzyna Ignatowicz <i>Start-up of Biogas Plant with Inoculating Sludge Application</i> _____	534
35.	Agnieszka Policht-Latawiec, Andrzej Bogdal, Włodzimierz Kanownik, Tomasz Kowalik, Krzysztof Ostrowski, Paweł Gryboś <i>Quality and Usable Values of Small Flysch River Water</i> _____	546
36.	Anna Oliskiewicz-Krzywicka, Piotr Stachowski <i>Landscape Change in a Post-mining Area</i> _____	562
37.	Edyta Hewelke, Jan Szatyłowicz, Tomasz Gnatowski, Ryszard Oleszczuk <i>Spatial Variability in Soil Moisture Content under Preferential Flow in Hydrophobic Organic Soil</i> _____	580
38.	Andrzej Kotowski, Bartosz Kaźmierczak, Monika Nowakowska <i>Analysis of Rainwater Sewerage Systems Overloads on Rakowiec Estate in Wrocław Caused by Climate Changes</i> _____	608
39.	Andrzej Łapko, Robert Grygo <i>Effectiveness of the Use of Recycling Aggregate Concrete for Sustainable Building Structures</i> _____	627
40.	Tadeusz Piecuch <i>Controversy – What to Publish and How to Publish in the Annual Set of the Environment Protection</i> _____	639
	Addresses of Editorial Committee members, Section’s Editors _____	650
	The list of Institutions – Libraries where this publication has been forwarded _____	656

Spis treści

Wspomnienie o prof. Michale Palicy	15
1. Władysław Szaflik, Anna Iżewska, Mirosława Dominowska <i>Bilans energii chemicznej przefermentowanych osadów Oczyszczalni Ścieków Pomorzany w Szczecinie</i>	16
2. Mehmet Borge Ergönül, Ahmet Altındağ <i>Stężenia metali ciężkich w tkankach mięśniowych siedmiu gatunków ryb handlowych z wybrzeża Morza Czarnego (Sinop, Turcja)</i>	34
3. Vladimir Marković, Michal Klaučo, Uglješa Stankov, Tamara Jovanović, Zoran Ristić <i>Oceny wpływu człowieka na pokrycie terenu z zastosowaniem metryk krajobrazowych: Park Przyrody "Šargan – Mokra Gora" (Serbia)</i>	52
4. Sergei Kondratenko, Yulia Ruigite, Andrey Aldushin <i>Metody organizacji systemu selektywnej zbiórki odpadów niebezpiecznych i problemy z oceną jego powstawania w gminach Obwodu Kaliningradzkiego</i>	74
5. Paweł Wolski, Mariusz Malkowski <i>Odwadnianie osadów nadmiernych poddanych stabilizacji wspomaganej kondycjonowaniem</i>	93
6. Łukasz Bohdal, Agnieszka Kulakowska, Radosław Patyk <i>Analiza procesu cięcia na nożycach krążkowych aluminiowych paneli karoseryjnych w aspekcie redukcji odpadu</i>	105
7. Gábor Géczy, László Bense, Péter Korzenszky <i>Sterowanie temperaturą wody w basenach za pomocą pomp ciepła typu powietrze-woda jako rozwiązanie przyjazne dla środowiska</i>	115
8. Józef Borkowski, Weronika Piestrzyńska-Dziedziejko, Michał Bielecki, Przemysław Borkowski <i>Utylizacja lamp luminiscencyjnych przy użyciu wysokociśnieniowej strugi wodnej</i>	129
9. Wojciech Jerzak <i>Emisja NO_x i CO ze spalania gazu ziemnego podczas dodawania CO₂ w różnych odległościach od palnika</i>	148
10. Ewa Czerwińska, Wojciech Piotrowski <i>Czystość mikrobiologiczna i wybrane cechy fizykochemiczne produktów zbożowych przechowywanych w różnych opakowaniach</i>	161
11. Tomasz Ponikiewski, Jacek Katzer <i>Właściwości mechaniczne zielonych mieszanek SCC modyfikowanych włóknami stalowymi i polimerowymi</i>	173
12. Józef Borkowski, Marzena Sutowska, Przemysław Borkowski <i>Wpływ sposobów uzdatniania wody na odczyn pH</i>	186
13. Tadeusz Piecuch, Janusz Dąbrowski <i>Projekt koncepcyjny budowy Zakładu Termicznej Utylizacji Odpadów dla Gminy Polczyn-Zdrój</i>	196
14. Tomasz Kowalik, Włodzimierz Kanownik, Andrzej Bogdał, Agnieszka Policht-Latawiec <i>Wpływ zmian użytkowania zlewni wyżynnej na kształtowanie jakości wody powierzchniowej</i>	223
15. Tadeusz Piecuch, Jacek Piekarski, Grażyna Malatyńska <i>Filtracja przy stałym przepływie mieszanin tworzących osady o małej ściśliwości</i>	239

16.	Maria Walery <i>System planowania gospodarki odpadami medycznymi w kontekście czasu trwania badań modelowych</i> _____	260
17.	Alicja Uliasz-Bocheńczyk, Eugeniusz Mokrzycki <i>Wpływ CO₂ i spalin na właściwości technologiczne zawieszin odpadów energetycznych</i> _____	279
18.	Maria Dymkowska-Malesa, Agnieszka Szparaga, Ewa Czerwińska <i>Ocena zawartości polichlorowanych bifenyli w wybranych warzywach z terenu Warmii i Mazur</i> _____	290
19.	Maciej Dobrzyński, Justyna Bazan, Andrzej Gamin, Joanna Rosińczuk-Tonderys, Olga Parulska, Ireneusz Calkosiński <i>Zastosowanie tokoferolu i kwasu acetylosalicylowego w ochronie tkanki kostnej przed skutkami doświadczalnego zatrucia 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-p-dioksyną (TCDD)</i> _____	300
20.	Agnieszka Kulakowska, Radosław Patyk, Łukasz Bohdal <i>Zastosowanie obróbki nagniataniem w tworzeniu ekologicznego produktu</i> _____	323
21.	Anna Nowacka, Maria Włodarczyk-Makula <i>Wpływ wybranych koagulantów glinowych wstępnie zhydrolizowanych na poprawę jakości uzdatnianej wody</i> _____	336
22.	Radosław Patyk, Agnieszka Kulakowska, Łukasz Bohdal <i>Ekologiczne, ekonomiczne i eksploatacyjne aspekty stosowania obróbki nagniataniem</i> _____	351
23.	Beata Kłojzy-Karczmarczyk <i>Zmienność zawartości rtęci w poszczególnych frakcjach gruntów z otoczenia odcinka obwodnicy Krakowa</i> _____	363
24.	Anatolij Pavlenko, Aleksander Szkarowski, Sylwia Janta-Lipińska <i>Badania spalania emulsji paliwowych</i> _____	376
25.	Michał Poros, Wiktoria Sobczyk <i>Kierunki rekultywacji terenów pogórnich obszaru chęcińskiego-kieleckiego w kontekście ich wykorzystania w aktywnej edukacji geologicznej</i> _____	386
26.	Izabela Anna Talalaj <i>Uwalnianie metali ciężkich na wybranym składowisku odpadów komunalnych w trakcie roku kalendarzowego</i> _____	404
27.	Dawid Bedla, Andrzej Misztal <i>Zmienność chemizmu wód małych zbiorników wodnych o zróżnicowanej strukturze użytkowania terenów przyległych</i> _____	421
28.	Sebastian Werle <i>Wpływ rodzaju czynnika zgazowującego na parametry gazu ze zgazowania osadów ściekowych</i> _____	440
29.	Agnieszka Turek, Maria Włodarczyk-Makula, Anna Nowacka <i>Usuwanie związków organicznych i wybranych węglowodorów aromatycznych ze ścieków koksowniczych</i> _____	453
30.	Paweł Biedka <i>Wpływ czasu trwania letniej stratyfikacji termicznej na stężenie substancji biogennych w wodach jezior</i> _____	470
31.	Anna Iżewska, Czesław Wołoszyk <i>Wpływ nawożenia popiołem ze spalania komunalnych osadów ściekowych na właściwości chemiczne gleby lekkiej</i> _____	486

32.	Tymoteusz Zydróż, Andrzej T. Gruchot <i>Wpływ wilgotności i zagęszczenia na wytrzymałość na ścinanie popioło-żużli i stateczność budowanych z nich nasypów</i> _____	498
33.	Tadeusz Tumidajski, Jarosław Siewior, Dariusz Foszcz, Tomasz Niedoba <i>Ocena wpływu stężeń zanieczyszczeń powietrza w GOP-ie na jakość powietrza w rejonie Opola i Kędzierzyna-Koźła</i> _____	519
34.	Paweł Kogut, Jacek Piekarski, Katarzyna Ignatowicz <i>Rozruch instalacji biogazowej z wykorzystaniem osadu zaszczepowego</i> _____	534
35.	Agnieszka Policht-Latawiec, Andrzej Bogdał, Włodzimierz Kanownik, Tomasz Kowalik, Krzysztof Ostrowski, Paweł Gryboś <i>Jakość i walory użytkowe wody małej rzeki fliszowej</i> _____	546
36.	Anna Oliskiewicz-Krzywicka, Piotr Stachowski <i>Zmiany rzeźby terenu obszaru pogórniczego</i> _____	562
37.	Edyta Hewelke, Jan Szatyłowicz, Tomasz Gnatowski, Ryszard Oleszczuk <i>Zmienność przestrzenna uwilgotnienia hydrofobowej gleby organicznej w warunkach przepływu preferencyjnego</i> _____	580
38.	Andrzej Kotowski, Bartosz Kaźmierczak, Monika Nowakowska <i>Analiza przeciążeń kanalizacji deszczowej na osiedlu Rakowiec we Wrocławiu wywołanych zmianami klimatu</i> _____	608
39.	Andrzej Łapko, Robert Grygo <i>Efektywność zastosowania betonu recyklingowego w konstrukcjach budownictwa zrównoważonego</i> _____	627
40.	Tadeusz Piecuch <i>Kontrowersje – co publikować i jak publikować w Roczniku Ochrona Środowiska</i> _____	639

Adresy kontaktowe członków Komitetu Redakcyjnego, Redaktorzy Działowi _____	653
Wykaz Instytucji – Bibliotek, do których zawsze przekazywano wydawnictwo _____	657

ŚP
Prof. zw. dr hab. inż.
MICHAŁ PALICA
30.07.1942–5.06.2014



Z głębokim żalem i bólem pożegnaliśmy zmarłego 5 czerwca 2014 roku Prof. zw. dr hab. inż. Michała Palicę – b. Redaktora Działu Inżynieria i Aparatura Chemiczna, naszego Wydawnictwa.

Był wybitnym uczonym, specjalistą w dziedzinie inżynierii chemicznej, autorem licznych prac naukowo-badawczych i podręczników akademickich, wychowawcą wielu pokoleń inżynierów chemików i inżynierów mechaników, wielkim przyjacielem młodzieży, niezwykle życzliwym i wyrozumiałym przełożonym. Domeną Jego badań był proces filtracji – bardzo liczne publikacje m.in. w ROŚ. Wykonał wiele recenzji prac naukowych tego procesu, w tym m.in. recenzję sedymentacyjnej teorii procesu filtracji wg Piecucha T.

Pełnił szereg funkcji na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej, a następnie Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej, w tym Kierownika Zespołu Inżynierii Chemicznej. Przez wiele lat był pracownikiem i członkiem Rady Naukowej Ośrodka Badawczo-Rozwojowego „BAROWENT” w Katowicach.

Nagradzany za działalność naukową, dydaktyczną i organizacyjną licznymi nagrodami Ministerstwa Szkolnictwa Wyższego i Techniki i Rektora Politechniki Śląskiej.

Odnaczony między innymi: Krzyżem Kawalerskim Orderu Odrodzenia Polski, Złotym Krzyżem Zasługi oraz Medalem Komisji Edukacji Narodowej.



Chemical Energy Balance of Digested Sludge in Sewage Treatment Plant Pomorzany in Szczecin

Władysław Szaflik^{}, Anna Iżewska^{*}, Mirosława Dominowska^{**}*
^{}Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin*
*^{**}Zakład Wodociągów i Kanalizacji, Szczecin*

1. Introduction

It is acknowledged, that the volume of treated municipal wastewater in its total volume is on the increase every year. Also, the volume of sludge generated in the treatment process will increase.

National Waste Management Plan assumes, that in 2022 there will be around 746 hundred Mg d.m. of sludge produced in Poland, i.e. 3 730 hundred Mg with hydration of about 80% [8].

Sludge includes in its composition over 50% of organic substance [3, 11–13, 19, 20, 22] and can be the source of renewable energy. The easiest way to gain energy from sludge is by exothermic methane digestion and emission of biogas – methane. Electric energy can be received from the energy that biogas contains. In methane fermentation process that takes place in Separate Sludge Digesters (SSD) heat is produced and biogas is emitted, and its main components are as following: methane CH₄, carbon dioxide CO₂, ammonia NH₃ and hydrogen sulphide H₂S [16]. Thanks to this process the volume of stored sludge decreases and limits its harmful effects on natural environment.

According to EU Directive 2001/77/WE of 27 September 2001 [10] amounts of energy from renewable energy sources (RES) were imposed on Member States. Therefore, acquisition and use of biogas produced during anaerobic stabilization of sludge for energy purposes becomes crucial.

The aim of this study is to determine the amount of energy released by sludge (initial and excessive) during fermentation process in the form of heat and produced biogas. These amounts were based on the balance of chemical energy of sludge supplied to and from SSD. The difference between the values was the energy that was emitted during biochemical processes in SSD in the form of heat and methane produced in the chamber.

Due to variability in the composition of supplied sludge, energy balance was done for an averaged measured calorific value of sludge supplied to and from SSD chambers from nine selected days (24 h) during four months in 2012.

2. Materials and methods

2.1. Description of Sewage treatment technology in Treatment Plant [4]

Sewage Treatment Plant Pomorzany treats wastewater from the left bank of Szczecin. As far as the Treatment Plant's catchment basin is concerned, a combined sewage system dominates in the older part of town, whilst a separate sewage system in the outskirts. Household sewage dominates in the catchment basin, whilst industrial waste is minimal. Due to the catchment basin's combined sewage system, during rains and snowmelts the volume of wastewater flowing into Treatment Plant during a day (24 h) is more than three times higher than during dry weather. Design parameters in Treatment Plant shown in Table 1 [15].

All wastewater flowing into the Treatment Plant goes to a plenum chamber, flows through a channel, on which a flow meter and automatic sampling apparatus are placed. Initially, the sample is treated mechanically.

In the first stage, sewage undergoes a filtration processes on grilles, where solid effluents are screened. The excess wastewater is discharged into two retention tanks with total capacity of 7000 m³.

Table 1. Raw sewage design parameters of Treatment Plant Pomorzany [15]
Tabela 1. Parametry projektowe ścieków surowych Oczyszczalni Ścieków Pomorzany [15]

Population equivalent	419 000	-
Average daily flow	66 000	m ³ /d
Average hourly flow	2 750	m ³ /h
Maximum daily flow	79 200	m ³ /d
The maximum hourly flow	3 990	m ³ /h
Hourly minimum flow	900	m ³ /h
Chemical oxygen demand	700	mg/dm
Biochemical oxygen demand	390	mg/dm
Suspended solids	270	mg/dm
Total nitrogen	65	mg/dm
Total phosphorus	10	mg/dm

After the biggest solid effluents are screened on grilles, sewage is directed to four aerated sand traps with a side grease chamber. The heaviest grit settles in sand traps as a result of sediment process. In addition, medium bubble aeration makes the waste spin, which enables to keep lighter organic suspension in sludge mass and the grit to fall, which creates conditions for flotation in the side chamber of the suspension lighter than sludge mass.

Grease collected from the surface of the side chamber with a scraper mounted on the sand trap's trolley bridge is scraped into the grease chamber where it is pumped into collection chamber and then pumped further to digesters.

From the Sand traps, sludge flows to four rectangular initial settling tanks with chain scrapers. In the settling tanks a sedimentation of flammable suspension takes place. The suspension settles to the bottom of the tanks, where it is periodically collected by chain scrapers into funnels. Then, in an automatic mode it is discharged to objects of sedimentation area as a unthickened primary sludge.

Grease that floats on the surface of the settling tank is taken away by a drainpipe, and then pumped into a collective chamber, and then, together with grease from sand traps, directed to digesters. Mechanically treated sludge is directed to Partition Chambers, where it is divided into three independent biological treatment lines.

Each Line includes:

- one predenitrification chamber of sludge, to which a slight part of raw sewage is supplied,
- one defosfatation chamber – designed as a circulating chamber
- two nitrification/denitrification chambers, designed as circulating Chambers of Carrousel type with fine bubble aeration. In the Chambers a process of simultaneous or alternate denitrification can be carried out,
- two secondary settlement tanks,
- pumping station of recirculated sludge with two propeller pumps,
- sludge waste pump.

In objects of biological degree pollutants are removed from wastewater as a result of metabolic processes occurring in living organisms of activated sludge. To support biological removal of phosphorus, a simultaneous physical-chemical precipitation is used with the help of trivalent iron salt. For this purpose, a PIX dosage installation was made, depending on technological conditions, to the spout of biological units (final precipitation), to the spout of sand traps (initial precipitation) and dispensing to digested sludge tanks in order to carry out sludge conditioning prior to the pass over to press.

The Sewage Treatment Plant additionally was equipped with an installation enabling PAX aluminum coagulant in case that filamentous bacteria occurs. The installation, similarly to PIX installation, consists of two tanks and a set of dosing pumps.

Biological blocks that have an entire metering measure a/o in each line in a continuous way the following: oxygen concentration, temperature, ammonia nitrogen concentration, nitrogen concentration, orthophosphate concentration, sludge concentration, measure of sludge layer's level in secondary settlement tanks.

Approved sludge treatment technology allows an entry of treated sludge that meet the sharpest demands of Polish Law to Odra River, which means for a sewage treatment plant over 100.000 RLM [15] Compilation of demanded parameters for sewage treatment and the actual obtained by Sewage Treatment Plant Pomorzany are presented in Table 2.

Table 2. Parameters of treated sewage discharged from Sewage Treatment Plant Pomorzany [4, 15]

Tabela 2. Parametry ścieków oczyszczonych odprowadzanych z Oczyszczalni ścieków Pomorzany [4, 15]

Parameters	Needs of water permit	Regulation of the Minister of the Environment of 2006, as amended [18]	The average of the measured values of the treated wastewater
BOD ₅ [mg/dm ³]	15	15	5
COD [mg/l dm ³]	125	125	37
Suspended solids [mg/dm ³]	35	35	9
Total nitrogen ^{*)} [mg/dm ³]	10	10	9
Total phosphorus [mg/dm ³]	1	1	0.47

**)For sewage temperatures above 12°C*

2.2. Sludge Management [4]

As far as Sewage Treatment Plant Pomorzany is concerned, obtaining demanded parameters of treated sewage is no problem. However, the more effective the sewage treatment, the more pollution remains after the treatment process.

Waste removed in the beginning of the mechanical treatment process, i.e. screenings – the leftovers after screening on grilles and sand – grit removed in sand traps, are exposed to rinsing only in order to minimize content of organic parts, and then to minimize water content by compression, in case of grilles, or separation on a screw conveyor, in case of sand. Waste prepared in this way – screenings and sand – is transported to appointed storage place. The amount of screenings and sand generated – ca. 30 tons per month.

The amount of collected initial and secondary sludge ca. 2.000 m³/d and 99% content of water causes that sludge management in sewage treatment plant is a very important domain in exploitation matter as well as in techniques used. The main task of sludge treatment is minimizing the amount and volume by discharging a part of water and sludge

treatment – so that there is no jeopardy to the natural environment. The first stage of proceedings with sludge depends on discharge of a part of water in thickening process. Due to different features of initial and surplus activated sludge, thickening is carried out differently.

Primary sludge is collected periodically from sludge funnel of primary settlement tanks and then thickened by gravity. This sludge is pumped into two gravity thickeners equipped with two rod agitators. In the thickeners, suspension falls to the bottom due to the influence of gravity and thickens, sludge supernatant is taken over from the surface of thickeners through overflow channels and drained to the Headworks. Thickened sludge from the bottom is periodically collected and transported to mixed thickened sludge tanks. Thickened surplus activated sludge is also supplied to this tank.

Surplus activated sludge is periodically collected from aeration tanks. As a result of biological structure of sludge, most of water included is water imbibed in cells. It is also harder to drain water, so called free water, water non-imbibed in cells, from sludge. This sludge is mechanically thickened in devices called thickening tables. Before sludge is supplied to the thickening device, a conditioning by polyelectrolyte takes place, which causes coagulation of sludge flocks and facilitates drainage of free water. Surplus activated sludge is thickened in 4 devices, each of which cooperates with two polyelectrolyte preparation station.

Primary sludge is thickened by gravity to ca. 5% d.m., surplus activated sludge is thickened in mechanical thickeners to ca. 6% d.m. Primary sludge and surplus activated sludge after being thickened is drained into thickened sludge tank where it is pumped into two closed digesters. Each digester has the capacity of 5.069 m^3 , which assures ca. 20-day sludge residence time. Mesophile fermentation is conducted in digesters in temperature ca. 37°C . Sludge is mixed with the use of double impeller agitators suspended under a dome. Continuous circulation of sludge through spiral heat exchangers ensures steady support of defined temperature. The chambers work as overflow ones, sludge that is collected continuously from digesters, goes to digested sludge retention tank.

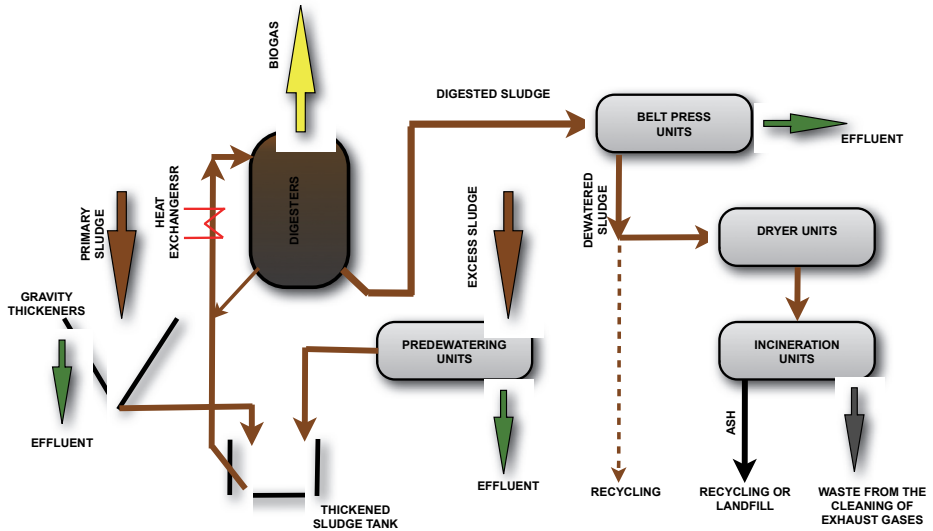


Fig. 1. Sludge management diagram [9]

Rys. 1. Schemat gospodarki osadowej [9]

Biogas produced in the chamber is accumulated in two-layer tanks with capacity of 1500 m^3 each and after desulphurization with bio-sulfex method (as a result of catalysis elemental sulphur is obtained) used as fuel in cogeneration aggregate (Fig. 1).

2.3. Chemical energy balance [4]

Chemical energy of sludge that goes through digesters in Sewage Treatment Plant Pomorzany was specified based on amount of sludge, content of dry matter in sludge and their heat of combustion before and after digestion and the amount of received biogas and heat of combustion calculated based on its chemical composition. Because the Chambers work as overflow ones, it was approved that the amount of supplied sludge to the chamber corresponds with the amount that is drained. In order to prepare the balance, a sludge energy balance of SSD scheme was assumed and shown in Fig. 2.

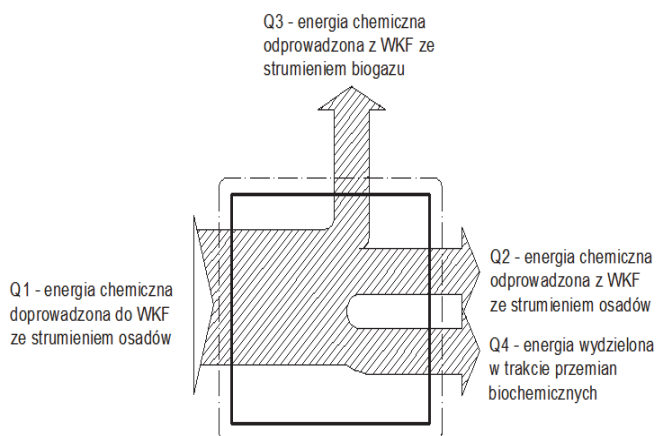


Fig. 2. Energy balance for sludge flowing through SSD and produced biogas [9]

Rys. 2. Bilans energii dla osadów przepływających przez WKF i wytwarzanego biogazu [9]

Energy balance can be show as follows:

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4 = Q_2 + Q_w \quad (1)$$

where:

Q_1 – chemical energy supplied to SSD with sludge stream [MJ],

Q_2 – chemical energy drained from SSD with sludge stream [MJ],

Q_3 – chemical energy drained from SSD with biogas stream [MJ],

Q_4 – energy emitted during biochemical changes of sludge [MJ],

Q_w – sum of energy emitted during biochemical changes of sludge and chemical energy drained from SSD with the biogas stream [MJ].

2.4. Energy supplied to SSD with sludge stream.

Amount of energy supplied to SSD with sludge stream was calculated based on dry matter charge supplied to digesters and marked heat of combustion.

$$Q_d = V_{os} \times z_{dsm} \times W_{udsm} \quad [MJ] \quad (2)$$

where :

Q_d – energy supplied to SSD with sludge stream [MJ],

V_{os} – volume of supplied sludge to SSD Turing a Day (24h) [m³],

z_{dsm} – content of dry matter in sludge supplied to SSD [kg/m³],

W_{udsm} – heat of combustion of sludge supplied to SSD [MJ/kg].

2.5. Energy drained from SSD with sludge stream.

Amount of chemical energy drained from SSD with sludge stream was calculated similarly to the one supplied to SSD:

$$Q_2 = V_{os} \times z_{smo} \times W_{smo} \text{ [MJ]} \quad (3)$$

where:

Q_2 – energy supplied to SSD with sludge stream [MJ],

V_{os} – volume of sludge drained from SSD during a Day (24h) [m³],

z_{smo} – content of dry matter in sludge supplied to SSD [kg/m³],

W_{usmo} – heat of combustion of sludge supplied to SSD [MJ/kg].

2.6. Energy emitted during biochemical changes of sludge

Amount of energy emitted during biochemical changes of sludge was defined in transformed formula (4):

$$Q_w = Q_1 - Q_2 \quad (4)$$

3. Measurement and calculation methodology

Separate Sludge Digesters (SSD) in Sewage Treatment Plant Pomorzany in Szczecin work as overflow ones, it is assumed that the volume of sludge supplied corresponds with the volume of drained sludge. In accordance to this, in order to establish the participation of energy emitted while biochemical changes that take place in SSD, one should refer to heat of combustion of dry matter included in one cubic meter of supplied and drained sludge. The content and volume of sludge supplied to the Sewage Treatment Plant is variable because sewage system supplies not only household sewage but also rain waters. In this situation the chamber plays a role of equalizing tank – sludge is drained from it of averaged compositions from the period of its detaining. Due to this role of the Chamber, in order to obtain competent results, heat of combustion of sludge was averaged for the period of time under analysis. Nine days (24 h) out of four months were chosen at random and the obtained results were averaged. In order to check if the balance was carried out in proper way, there was specified an average content of mineral parts in sludge supplied and drained, equal contents will show that the applied method was accurate to establish participation of energy emitted during biochemical changes that take place in SSD.

Samples of indigested sludge (at entry) to digesters were collected behind mixed sludge tank, to which primary sludge and surplus activated sludge is supplied after being thickened. The place for sampling was a stub pipe at main pipeline before a pump that pumps sludge into installation. Samples of indigested sludge (from exit of SSD) was collected behind indigested sludge tank, into which sludge from two digesters flows.

The place for sampling was a stub pipe on pipeline before press installation. Sludge is stirred both in thickened sludge tank (before digestion) and digested sludge tank. It is stirred with high-speed submersible agitator, which influences on good mixing and homogenization of material destined to analysis. In order to increase representativeness of the sample, within a day (24 h) equal amount of sludge was sampled – 500 ml four times during a day (24 h) at regular intervals at 1.00, 7.00, 13.00 and 19.00. All samples taken in each sample point during a day (24h) were stirred and further samples were taken for lab tests numbers. Places of sludge sampling were presented in Fig. 3.

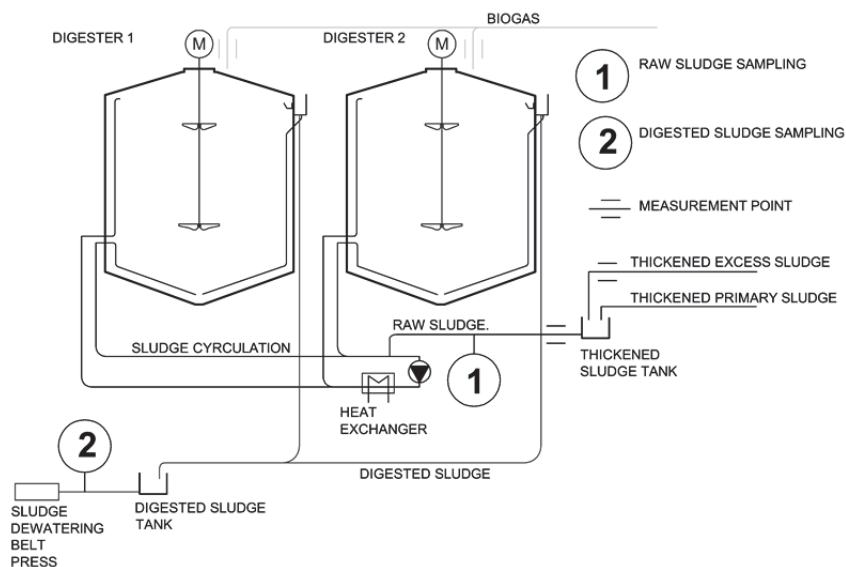


Fig. 3. Sludge digestion installation scheme with marking of samples and sample points for streams of sludge and biogas [9]

Rys. 3. Schemat instalacji fermentacji osadów z oznaczeniem miejsc poboru próbek i miejsc pomiarów strumieni osadów i biogazu [9]

The next element of the examinations were laboratory analyses of sludge supplied to and drained from digestion chambers. The content of dry matter was marked appropriately to EN-12990:2002 norm of Sludge Characteristics. Marking of dry residues and water content. The content of organic parts in dry matter was marked according to EN 12979:2002 norm of Sludge Characteristics – marking of dry matter ignition loss of sludge mass. Heat of combustion together with laying out calorific value (as in PN-EN-ISO 9931:2005) was carried out in IKA 2004 calorimeter of calorific value designation uncertainty of 44 kJ/kg d.m.

4. Results of measurements and calculations

In table no 3 compiled were the following: content of dry matter, content of mineral parts and heat of combustion for supplied raw sludge and digested sludge drained from SSD.

An average content of mineral parts in sludge supplied amounted to 13.17 kg/m³ and in drained one 11.99 kg/m³, while standard divergence 2.06 and 0.61 respectively.

The difference in the average amount of minerals brought and discharged into the digester Secreted during the day as the extension of time will decrease. For a very long time will be zero - the amount of mineral matter brought will be responsible drained. If you will be a test of the amount of inorganic sediment, draw the appli-seconds, it will provide them with the correct execution. Hypothesized null H_0 of the equality of the content of mineral substances in sewage influent and discharged to the SSD. It was assumed that the distribution of the volatility of mineral substances in the sediment is described normal distribution. Due to averaging the composition of the sludge in SSD test was performed for medium unconnected. Table 4 represented lays calculation results.

Table 3. Compilation of the dry matter content, mineral parts and sludge heat of combustion supplied to and drained from digesters [9]

Tabela 3. Zestawienie zawartości suchej masy, części mineralnych oraz ciepła spalania osadu doprowadzanego i odprowadzanego z komór fermentacyjnych [9]

Date	Raw sludge			Digested sludge		
	dry matter content	content of mineral	Heat of combustion	Dry matter content *	content of mineral	heat of combustion
	kg/m ³	kg/m ³	MJ/kg dm	kg/m ³	kg/m ³	MJ/kg dm
04.04.2012	59.7	14.4	17.02	31.0	12.1	13.51
17.04.2012	44.7	10.6	15.94	30.9	12.5	12.92
09.05.2012	43.7	10.5	16.13	32.4	12.0	13.99
22.05.2012	51.9	12.9	16.39	31.3	11.1	12.67
05.06.2012	50.1	12.7	16.04	31.6	11.3	13.40
03.07.2012	49.9	14.0	16.26	31.0	11.5	13.44
17.07.2012	50.1	15.1	14.95	31.9	11.9	11.93
25.07.2012	43.0	11.9	15.25	33.3	12.9	12.59
31.07.2012	49.7	16.4	14.44	32.5	12.7	12.99
Average	49.0	12.70	15.92	31.7	11.99	13.04
Standard divergence	5.11	2.06	0.81	0.83	0.62	0.61

*where, DM – dry matter content in the sludge

Table 4. Equality check of amounts of inorganic substances in sediments before and after the SSD

Tabela 4. Sprawdzenie równości ilości substancji nieorganicznych w osadach przed i po WKF

Parameter	Model	The value calculated
The variance of the sample	$s^2 = \frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}$	2.32
Deviation of the average for the sample	$s_d = \sqrt{s^2 \left(\frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_B} \right)}$	0.71
Empirical parameter distribution t Studenta	$t_{emp} = \frac{\bar{x}_A - \bar{x}_B}{s_d}$	0.72
Parameter theoretical distribution t studenta	$t_{\alpha=0.05, v=9+9-2}$	2.12

Because $t_{emp} = 0.72 < t_{0,05} = 2.12$, then the probability of error of less than 0.05 was found that the average mineral content in the sediment adjusted and-discharged SSD is the same.

Deviation from standard of mineral substances' content should be noted; it is much higher for supplied sludge (2.06), rather than drained sludge (0.62) from SSD. This gives evidence that Separate Sludge Digesters work as a tank, which averages compositions of sludge. Calculated maximum error for determination of heat of combustion supplied to SSD does not exceed 1.5%, while sludge supplied does not exceed 2.0%.

Table 5. presents energy balance of sludge flowing through Separate Sludge Digesters. Maximum error for designation of sludge chemical energy value used in SSD in particular days changes within the scope from 4 to 9%.

Table 5. Energy balance of sludge energy flowing through SSD**Tabela 5.** Bilans energii osadów przepływających przez WKF

Date	The heat of combustion of sludge		Part of the energy used in chemical precipitate SSD
	Brought to the SSD	Discharged from the SSD	
	MJ/(m ³ sludge)	MJ/(m ³ sludge)	MJ/(m ³ sludge)
04.04.2012	999.07	419.91	590.26
17.04.2012	712.52	397.94	314.59
09.05.2012	704.99	453.29	251.61
22.05.2012	949.00	396.57	452.43
05.06.2012	903.60	423.44	390.16
03.07.2012	911.37	416.64	394.73
17.07.2012	749.00	376.19	372.90
25.07.2012	655.75	419.91	236.94
31.07.2012	703.23	422.19	291.05
Average	776.49	413.77	362.72
Aberrance	133.96	21.70	x
Percent [%]	100.0	53.3	46.7
Aberrance [%]	17.5	5.2	x

Percentage value of average chemical energy amount was established, which was changed into heat and emitted with methane. Average value amounts to 362.7 MJ/(m³ sludge) equivalent 46.7% chemical energy supplied to the sludge SSD. Confidence interval for the average was established, and it was accepted, 0,95 level of confidence interval was approved. Percentage average value of the energy amount changed into heat and emitted with methane in relation to chemical energy of sludge supplied to SSD for Sewage Treatment Plant Pomorzany in Szczecin ranges 362.7 ± 79.2 MJ/(m³ sludge). This is equivalent to quantity of energy supplied to the WKF 46.7% ± 9.8% (Table 6).

Table 6. Equality check of amounts of inorganic substances in sediments before and after the SSD

Tabela 6. Sprawdzenie równości ilości substancji nieorganicznych w osadach przed i po WKF

Parameter	Model	The value calculated
The variance of the difference	$s^2 = \frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}$	9207
Mean deviation for the difference	$s_d = \sqrt{s^2 \left(\frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_B} \right)}$	45.2
Parameter theoretical distribution t studenta	$t_{\alpha=0.05, v=9+9-2}$	1.75
Standard divergence	$s_d t_{\alpha=0.05, v=9+9-2}$	79.2

5. Conclusions

The article presents energy analysis results of Separate Sludge Digesters work in Sewage Treatment Plant Pomorzany. The result received ranges in the scope of values published in literature [2]. Analyzing dry matter content of sludge examined, which amounts from 43.0 to 59.7 kg/m³ for raw sewage, it was established that it is close to values provided by [19–21].

Average content of mineral parts in sludge supplied and drained ranges in the boundaries provided by literature [12–14, 17]. However, Shen and Zhang as well as Stelmach and Wasielewski [19, 21] come to conclusion that the content of ash in sludge is higher and amounts to 22.6 and 36.8% respectively. Calorific value (heat of combustion) of sludge supplied to SSD is similar to the one presented by Bien, Dabrowski and Piecuch, Stelmach and Wasielewski as well as Werl and Wilk [1, 5–8, 21, 23]. Low heat of combustion and low calorific value of examined sludge after digestion, that amounted from 11.93 to 13.99 MJ/kg dm can result from kind of drainage and content of nitrogen, coal, ratio of coal to nitrogen, hydrogen to sulphur. Heat of combustion (calorific value) of sludge after digestion corresponds with medium-digested sludge. Percentage value of average amount of chemical energy changed into heat and emitted

with methane in relation to chemical energy of sludge supplied to SSD for Sewage Treatment Plant Pomorzany in Szczecin ranges in $46.7 \pm 11.3\%$.

Authors in their further works intend to estimate shares of chemical energy changed into heat and emitted with methane in Separate Sludge Digesters in Sewage Treatment Plant Pomorzany in Szczecin.

Authors of the article thank the Management of Water and Sewage Company in Szczecin for the access to data and results of sludge laboratory analyses in Sewage Treatment Plant Pomorzany.

References

1. **Bień J.:** *Osady ściekowe. Teoria i praktyka.* Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007.
2. **Cornel P., Meda A., Bieker S.:** *Wastewater as a source of energy, nutrients and service water.* Treatise in Water Science. Elsevier Verlag (2011).
3. **Czekała J.:** *Osady ściekowe źródłem materii organicznej i składników pokarmowych.* Fol. Univ. Agric. Stetin. 200 Agricultura (77), 33–39 (1999).
4. Dane eksploatacyjne Oczyszczalni Ścieków Pomorzany otrzymane z Zakładu Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Szczecinie. Szczecin 2012.
5. **Dąbrowski J., Piecuch T.:** *Badania laboratoryjne nad możliwością osadów ściekowych wraz z odpadami gumowymi.* Inżynieria Ekologiczna 25, (2011).
6. **Dąbrowski J., Piecuch T. B.:** *Badania laboratoryjne nad możliwością współwspalania mialu węglowego wraz z osadami ściekowymi.* Przegląd Górniczy. 11, (2010).
7. **Dąbrowski J., Piecuch T.:** *Badania laboratoryjne nad możliwością współwspalania wybranych grup odpadów tworzyw sztucznych wraz z osadami ściekowymi.* Polityka Energetyczna 14 (1), (2011).
8. **Dąbrowski J., Piecuch T.:** *Mathematical Description of Combustion process of Selected Groups of Waste.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 11, 253–268 (2011).
9. **Dominowska M.:** *Bilans energetyczny Wydzielonej Komory Fermentacyjnej Oczyszczalni Ścieków Pomorzany w Szczecinie.* Praca dyplomowa magisterska prowadzona przez prof. dr hab. inż. Władysława Szaflika. Szczecin 2012.
10. Dyrektywa 2001/77/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 września 2001 r. w sprawie wspierania produkcji na rynku wewnętrznym energii elektrycznej wytwarzanej ze źródeł odnawialnych (Dz. Urz. L 293/33 z dnia 27.09.2001).

11. **Laternus F., von Arnold K., Gron C.:** *Organic Contaminants from Sewage Sludge Applied to Agricultural Soils*. *Env Sci Pollut. Res.* 14, Special Issue 1, 53–60 (2007).
12. **Maćkowiak Cz.:** *Skład chemiczny osadów ściekowych ich wartość nawozowa*, “Charakterystyka i zagospodarowanie osadów ściekowych” Bydgoskie Towarzystwo Naukowe. Prace Wydziału Nauk Technicznych seria A 2000, 30, 16–21 (2000).
13. **Ndaji F.E., Ellyatt W.A.T., Malik A.A., Thomas K.M.:** *Temperature programmed combustion studies of coal and waste materials*. *Fuel* 78, 301–307 (1999).
14. **Pierścieniak M., Bartkiewicz B.:** *Zagospodarowanie biogazu powstającego w procesie fermentacji metanowej w oczyszczalniach ścieków*. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, nr 47, 47–61 (2011).
15. Praca zbiorowa: Dokumentacja powykonawcza Oczyszczalni Ścieków Pomorzany.
16. **Roati C., Fiore S., Ruffino B., Marchese F., Novarino D., Zanetti M C.:** *Preliminary evaluation of the potential biogas production of food-processing industrial wastes*. *American J. of Environmental Sciences* 8(3), 291–296 (2012).
17. **Roca-Perez L., Martinez C., Marcilla P., Boluda R.:** *Composting rice straw with sewage sludge and compost effects on the soil-plant system*. *Chemosphere* (2009), doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.12.059
18. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 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 24 lipca 2006 r. nr 137 poz. 994 z póź. zm.)
19. **Shen L., Zhang D.:** *An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidized-bed*. *Fuel* 82, 465–472 (2003).
20. **Stańczyk-Mazanek E., Piatek M., Kępa U.:** *Wpływ następczy osadów ściekowych stosowanych na glebach piaszczystych na właściwości kompleksu sorpcyjnego*. *Rocznik Ochrona Środowiska* 15 (3), 2437–2451 (2013).
21. **Stelmach S., Wasielewski R.:** *Co-combustion of dried sewage and coal in a pulverized coal boiler*. *J. Mater Cycles Waste Manag.* 10, 110–115 (2008).
22. **Torii S.I., Lavado R.:** *Zinc distribution in soils amended with different kinds of sewage sludge*. *J. Environmental Management* 99, 1571–1579 (2009).
23. **Werle S., Wilk R.K.:** *A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge: The Polish perspective*. *Renewable Energy* 35, 1914–1919 (2010).

Bilans energii chemicznej przefermentowanych osadów Oczyszczalni Ścieków Pomorzany w Szczecinie

Streszczenie

W pracy omówiono technologię oczyszczania ścieków w Oczyszczalni Ścieków Pomorzany w Szczecinie. Następnie scharakteryzowano gospodarkę osadami ściekowymi w tej oczyszczalni. Po tym wprowadzeniu przedstawiono bilans energii chemicznej doprowadzanych do Wydzielonych Komór Fermentacyjnych i odprowadzanych z niej osadów ściekowych. Przedstawiono także sposób określania elementów bilansu energii i przeprowadzono analizę niepewności wyników i bilansu energii. Określono ilość energii produkowanej z osadów podgrzewanych do temperatury 37°C w czasie fermentacji i energii przechodzącej do biogazu oraz ich udział procentowy w energii chemicznej dostarczanej z osadami. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że procentowa wartość średnia ilości energii chemicznej zamienionej na ciepło i odprowadzonej z wyprodukowanym z nich metanem względem energii chemicznej ścieków doprowadzonych do WKF dla Oczyszczalni Ścieków Pomorzany w Szczecinie mieści się w przedziale $46,7\% \pm 9,8\%$.

Słowa kluczowe: oczyszczalnia ścieków, osady przefermentowane, bilans energii chemicznej

Key words: wastewater treatment plant, digested sludge, chemical energy balance



Heavy Metal Concentrations in the Muscle Tissues of Seven Commercial Fish Species from Sinop Coasts of the Black Sea

Mehmet Borga Ergönül, Ahmet Altındağ
Ankara University, Turkey

1. Introduction

Anthropogenic activities such as mining, industry and agriculture lead to elevate the metal concentrations in aquatic environment over the last few decades, which result in adverse effects on not only aquatic animals but also human being via food chain [2,6,21,30]. Among these pollutants, heavy metals constitute a considerable part of the aquatic pollution. Aquatic organisms absorb heavy metals, essential or not, from the surrounding environment [2] and they may reach the food chain through various biochemical processes such as bioconcentration, bioaccumulation and eventually threaten human health via seafood consumption [21,32].

Fisheries is one of the most important food production sectors of supplying protein for human consumption. According to Food and Agriculture Organization, world fisheries production has reached 154 million tons in 2011 [13]. In Turkey, marine fisheries comprise an important part of the total catch. Total marine fisheries production reached a peak level of 277,773t in 2009 and 73% of the total catch was captured in Black Sea [34]. However, it is known that Black Sea receives tons of zinc, lead, mercury, copper, chromium and many other wastes from rivers or direct discharge of industrial wastes without any effective treatment [23]. Therefore, the water quality of the Black Sea has been severely relapsed [12] which also pose a risk for human health via food

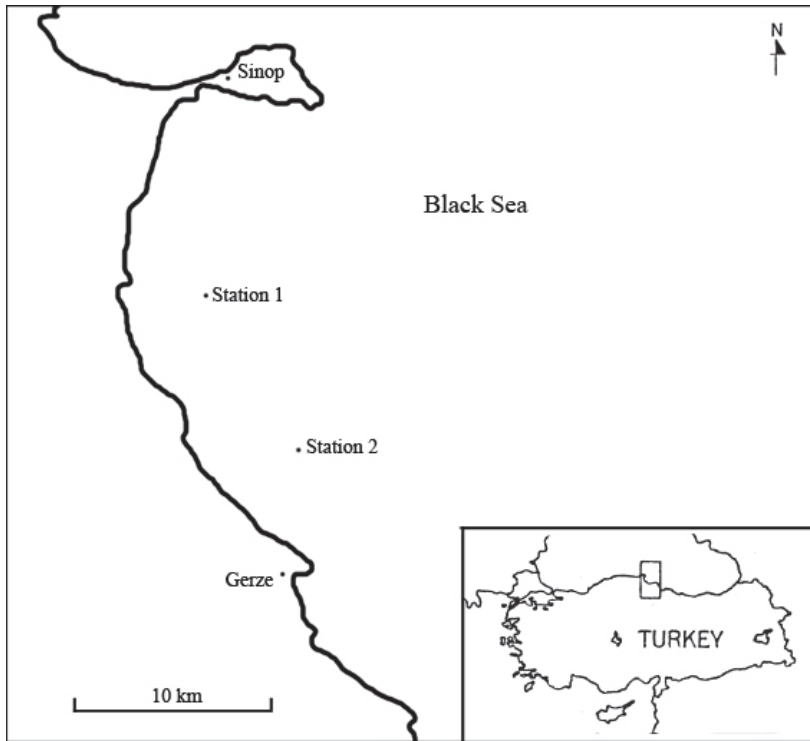
chain. Therefore, monitoring the contents of trace metals in marine organisms inhabiting Black Sea, consumed as sea food, is an extremely important issue for human health.

In the present study, heavy metal levels in seven commercial fish species (Twaite shad *Alosa fallax nilotica*, European Anchovy *Engraulis encrasicolus*, Whiting *Merlangius merlangus euxinus*, Bluefish *Pomatomus saltator*, Atlantic Horse Mackerel *Trachurus trachurus*, Red Mullet *Mullus barbatus* and Turbot *Scophthalmus maximus*) from Sinop coasts of the Black Sea were investigated. The fish species chosen are commercially important and considered one of the most prominent sources of fisheries in Black Sea, Turkey [24] and were used for the determination of chromium (Cr), iron (Fe), copper (Cu), zinc (Zn), cadmium (Cd) and lead (Pb) contents in the muscle tissue. In addition, current findings from Sinop coasts were compared to recent data in the Black Sea, Turkey, thus creating a database for further studies.

2. Materials and research methods applied

The Black Sea is a semi-closed sea with a maximum the depth of 2,200 m and it receives significant amount of freshwater from rivers. The salinity is very low due to the fact that the water loss by evaporation is less than the input of freshwater [28]. The most distinctive feature of the Black Sea is the presence of an anoxic layer below 150–200 m, due to the lack of water exchange [25].

Fish samples were collected at a depth of 15–25 m with the help of local fishermen from the coastal waters of Sinop, Turkey on November 2011. A total of randomly selected 12 to 20 fish from each of the seven species were collected within the 2 different stations (Fig. 1). The sampling stations chosen at localities characterised by intensive anthropogenic activities such as shipping. The average weight and length of the fish are summarized in Table 1. The physical and chemical properties of the water at each station were also recorded. The parameters included Secchi depth (m), temperature (°C), electrical conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$), salinity ‰, total dissolved solids (mg/L), dissolved oxygen (mg/L) and pH, which were measured using a Secchi disk and a YSI 6600-V2 Sonde, respectively.



Station 1: 41°53.810'N-35°9.274'E

Station 2: 41°50.732'N-35°12.379'E

Fig. 1. Study area and sampling stations

Rys. 1. Obszar badań i miejsca pobierania próbek

Table 1. Mean length and weight of the fish used in this study

Tabela 1. Średnia długość i waga badanych ryb

Fish species	N	Length (cm)	Weight (g)
<i>A. f. nilotica</i>	16	20.8±4.9	190.2±16.7
<i>E. encrasicolus</i>	20	14.6±2.5	17.8±4.7
<i>M. m. euxinus</i>	20	19.7±5.8	65.4±12.3
<i>P. saltator</i>	18	19.6±5.7	90.2±13.5
<i>T. trachurus</i>	20	15.6±3.4	48.9±8.5
<i>M. barbatus</i>	20	14.9±4.6	54.4±7.9
<i>S. maximus</i>	12	32.6±10.9	604.7±41.6

Fish were rinsed in clean sea water and then placed in plastic bags and transferred to the laboratory on ice and kept frozen at -20°C until their analysis. Five grams of muscle tissue prepared separately from each fish and were placed in petri dishes and oven dried for 24 h at 105°C . Microwave digestion method was performed to digest samples which involved a mixture of 0.5 g dried fish muscle tissue, 8 ml HNO_3 and 2 ml H_2O_2 in digestion vessels (Berghof Speedwave MWS Four, Germany) and the samples were analyzed in 3 replicates by using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) (Agilent 7500a). All the reagents were of analytical grade and all laboratory glassware were soaked in 10% HNO_3 and rinsed with bidistilled water prior to use.

Statistical analysis of data was carried out using SPSS (version 9.0) statistical package program. All results were expressed as mean \pm standard deviation ($\mu\text{g/g}$) of three parallel measurements. One-Way ANOVA and Duncan's post hoc analysis were performed to test the significance of the difference of heavy metal contents among fish species. Results were considered to be significant where $P < 0.05$.

3. Results

The mean variations in Secchi depth (m), temperature ($^{\circ}\text{C}$), electrical conductivity ($\mu\text{S/cm}$), salinity ‰, total dissolved solids (mg/L), dissolved oxygen (mg/L) and pH were as follows; Secchi depth ranged from 8.5 to 9.2 m, temperature from 15.7 to 17.1 $^{\circ}\text{C}$, electrical conductivity from 17982 to 22749 $\mu\text{S/cm}$, salinity from 16.58 to 17.17 ‰, total dissolved solids from 16.22 to 17.96 mg/L, dissolved oxygen from 6.07 to 6.64 mg/L and pH from 8.02 to 8.23.

Mean concentrations and standard deviations for Cr, Fe, Cu, Zn, Cd and Pb in the muscle tissues of fish collected from Sinop coasts in the Black Sea are shown in Table 2 a–f. The heavy metal levels in the muscle tissues of fish in decreasing order were:

Fe>Zn>Cu>Pb>Cr>Cd for *A. f. nilotica*,
Fe>Zn>Cu>Cr>Pb>Cd for *E. encrasicolus*,
Fe>Zn>Cu>Pb>Cr>Cd for *M.m. euxinus*,
Fe>Zn>Cu>Cr>Pb>Cd for *P. saltator*,
Fe>Zn>Cu>Cr>Pb>Cd for *T. trachurus*,
Fe>Zn>Cu>Pb>Cr>Cd for *M. barbatus*,
Fe>Zn>Cr>Cu>Pb>Cd for *S. maximus*.

Table 2 a. Heavy metal levels in the muscles tissues of fish and comparison of recent data: a (Chromium); b (Iron); c (Copper); d (Zinc); e (Cadmium); f (Lead)

Tabela 2 a. Poziom metali ciężkich w tkankach mięśniowych ryb i porównanie ich z aktualnymi danymi: a (chrom); b (żelazo); c (miedź); d (cynk); e (kadm); f (ołów)

Chromium (Cr)	Present study	References						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
<i>A. f. nilotica</i>	0.57±0.12 ^b	-	-	-	-	-	-	-
<i>E. encrasicolus</i>	0.87±0.31 ^a	1.98	-	0.15	-	0.074	1.12	-
<i>M. m. euxinus</i>	0.63±0.16 ^b	0.97	0.19	-	-	0.144	0.86	0.82
<i>P. saltator</i>	0.63±0.18 ^b	1.92	-	-	0.18	-	0.82	-
<i>T. trachurus</i>	0.66±0.19 ^b	0.95	-	-	-	-	1.74	0.95
<i>M. barbatus</i>	0.62±0.16 ^b	1.63	0.15	-	-	1.055	1.35	0.99
<i>S. maximus</i>	1.24±0.38 ^c	-	-	-	-	-	1.20	-

Table 2 b.
Tabela 2 b.

		References											
Iron (Fe)	Present study	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI*	XII
<i>A. f. nilotica</i>	49.66±13.75 ^c	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16.08	-	33.78
<i>E. encrasicolus</i>	110.86±21.66 ^a	95.6	-	35.7	-	18.08	75.7	-	4.87	-	10.45	-	26.06
<i>M. m. euxinus</i>	62.80±19.61 ^b	104.0	81.9	-	-	4.48	98.1	27.7	9.04	-	-	57.2	28.84
<i>P. saltator</i>	43.86±10.16 ^{bc}	68.6	-	-	40.3	-	110.0	-	-	21.0	-	421.3	23.81
<i>T. trachurus</i>	48.81±8.36 ^c	74.3	-	-	-	-	145.0	36.4	4.28	-	32.40	-	21.17
<i>M. barbatus</i>	34.34±13.12 ^d	163.0	21.8	-	-	21.27	53.2	41.4	4.18	-	-	74.3	29.17
<i>S. maximus</i>	48.60±9.06 ^c	-	-	-	-	-	36.2	-	-	-	-	113.3	21.72

Table 2 c.
Tabela 2 c.

References														
	Present study	I	II	III	IV	VI	VII	VIII	IX	X	XI*	XII	XIII	XIV
Copper (Cu)														
<i>A. f. nilotica</i>	1.99±0.58 ^c	-	-	-	-	-	-	-	-	2.93	-	-	-	-
<i>E. encrasicolus</i>	4.76±1.37 ^a	0.95	-	1.12	-	1.96	-	0.69	-	1.96	-	2.73	-	-
<i>M. m. euximus</i>	1.20±0.31 ^{bc}	1.25	2.90	-	-	1.32	1,8	0.88	-	-	18.54	3.72	0.12	0.91-8.95
<i>P. saltator</i>	1.67±0.61 ^c	1.83	-	-	2,97	2.78	-	-	0.58	-	35.6	2.86	-	-
<i>T. trachurus</i>	1.39±0.43 ^{bc}	0.95	-	-	-	0.65	2,4	0.79	-	1.55	-	1.79	-	-
<i>M. barbatus</i>	0.95±0.41 ^b	0.98	0.87	-	-	0.96	1,4	0.76	-	-	26.98	3.14	-	0.38-2.71
<i>S. maximus</i>	0.75±0.25 ^b	-	-	-	-	0.75	-	-	-	-	26.14	2.13	-	-

Table 2 d.
Tabela 2 d.

	References													
	Present study	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI*	XII	XIV
Zinc (Zn)														
<i>A. f. nilotica</i>	15.79±2.64 ^b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20.41	-	-	-
<i>E. encrasicolus</i>	72.46±17.77 ^a	40.2	-	10.6	-	25.41	38.8	-	3.55	-	18.85	-	26.25	-
<i>M. m. euxinus</i>	16.34±3.83 ^b	48.6	12.9	-	-	6.02	65.4	27.7	4.36	-	-	38.47	31.34	8.86-163.2
<i>P. saltator</i>	17.62±3.51 ^b	35.4	-	-	15.9	-	93.4	-	-	9.40	-	82.2	25.51	-
<i>T. trachurus</i>	17.35±3.36 ^b	37.4	-	-	-	-	52.7	25.7	3.28	-	11.41	-	27.70	-
<i>M. barbatus</i>	17.15±3.78 ^b	106.0	10.5	-	-	7.57	75.5	17.8	2.42	-	-	29.79	23.71	1.42-63.29
<i>S. maximus</i>	21.40±5.38 ^b	-	-	-	-	-	45.2	-	-	-	-	170.5	24.83	-

Table 2 e.

Tabela 2 e.

Cadmium (Cd)	Present study	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI*	XII	XV
<i>A. f. nilotica</i>	0.071±0.035 ^c	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.35	-	-	-
<i>E. encrasicolus</i>	0.037±0.013 ^{ab}	0.65	-	0.02	-	0.124	0.27	-	0.025	-	0.18	-	0.035	-
<i>M. m. euxinus</i>	0.027±0.012 ^{ab}	0.55	0.04	-	-	0.192	0.21	0.18	0.025	-	-	0.355	0.002	<0.02
<i>P. saltator</i>	0.045±0.014 ^b	0.60	-	-	0.03	-	0.23	-	-	0.05	-	0.343	0.025	-
<i>T. trachurus</i>	0.033±0.017 ^{ab}	0.50	-	-	-	-	0.32	0.22	0.028	-	0.48	-	0.012	-
<i>M. barbatus</i>	0.035±0.018 ^{ab}	0.45	0.03	-	-	0.208	0.17	0.23	0.023	-	-	0.227	0.020	<0.02
<i>S. maximus</i>	0.021±0.005 ^a	-	-	-	-	-	0.10	-	-	-	-	0.272	0.022	-

Table 2 f.
Tabela 2 f.

	References												
	Present study	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI*	XIII
Lead (Pb)													
<i>A. f. nilotica</i>	0.68±0.31 ^b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.52	-	-
<i>E. encrasicolus</i>	0.41±0.13 ^a	0.33	-	0.27	-	0.33	0.30	-	0.78	-	0.39	-	-
<i>M. m. euxinus</i>	0.69±0.34 ^b	0.93	0.46	-	-	0.50	0.53	0.46	0.74	-	-	2.18	0.03-1.76
<i>P. saltator</i>	0.40±0.13 ^a	0.38	-	-	0.36	-	0.87	-	-	0.55	-	2.25	-
<i>T. trachurus</i>	0.44±0.21 ^a	0.68	-	-	-	-	0.82	0.64	0.74	-	0.83	-	-
<i>M. barbatus</i>	0.82±0.34 ^b	0.84	0.39	-	-	0.72	0.36	0.40	0.28	-	-	1.27	-
<i>S. maximus</i>	0.42±0.10 ^a	-	-	-	-	-	0.28	-	-	-	-	2.72	-

* based on wet weight

- I : Uluözlü et al., 2007 [37]
- II : Tepe et al., 2008 [27]
- III : Türkmen et al., 2008 [30]
- IV : Türkmen et al., 2009 [31]
- V : Turan et al., 2009 [35]
- VI : Tüzen, 2009 [33]
- VII : Durali et al., 2010 [10]
- VIII : Bat et al., 1996 [5]
- IX : Bat and Öztürk, 1997 [4]
- X : Tüzen, 2003 [32]
- XI : Bat et al., 2006 [3]
- XII : Nisbet et al., 2010 [21]
- XIII : Ünsal et al., 1992 [36]
- XIV : Türk et al., 2007 [29]
- XV : Daş et al., 2009 [8]

Among all the metals monitored, Fe was the highest and Cd was the lowest in all of the fish species. The maximum values of Fe, Cu and Zn were recorded in *E. encrasicolus*, while the maximum values of Cr, Cd and Pb were recorded in *S. maximus*, *T. trachurus* and *M. barbatus*, respectively. The minimum values of Cr and Fe were recorded in *M. barbatus*, Cu and Cd in *S. maximus*, Zn and Pb in *M.m. euxinus* and *P. saltator*, respectively.

The results of One-Way ANOVA and Duncan's post hoc analysis were also shown on Table 2 a–f. It was found that, metal levels in the muscle tissue of fish was considered to be significant between fish species ($P<0.05$). The most distinct pattern was observed for Zn; zinc content of the fish was similar in all fish species except for *E. encrasicolus*. While the other monitored metals did not show a marked pattern.

4. Discussion of results

Heavy metals are natural trace elements found in the aquatic environment, but domestic, industrial, mining and agricultural activities lead to increase their levels [6]. Discharge of industrial waters polluted with heavy metals into aquatic environment may change aquatic species

diversity and ecosystem due to their toxicity and accumulation. In addition, although some heavy metals such as iron, zinc, copper are considered to be essential since they have a role in many enzyme systems, heavy metals such as lead and cadmium are not believed to be essential for health even in trace amounts [7]. Chronic low level intake of heavy metals via food chain has adverse effects on human beings and other animals because there is no effective mechanism for their elimination from the body [15]. Thus, accurate information on heavy metal concentrations in aquatic ecosystems is needed, especially for the sea food consumed by humans. Since the Black Sea is the main source of marine fisheries in Turkey and in countries located in the Black Sea basin [34], monitoring the heavy metal levels in marine organisms is an extremely important issue for human health.

The heavy metal levels in various fish species from the Black Sea have been investigated by several researchers [2,6,21,30]. The results for heavy metal levels reported by several researchers and our results are summarized in Tables 2 a–f. Only a few studies monitored the Cr levels in fish from the Black Sea and there were no available data for Cr levels in *A. f. nilotica* in Black Sea. Highest Cr levels were obtained from *S. maximus* and lowest from *A. f. nilotica*. Chromium levels showed a significant difference between fish species ($P < 0.05$) and its range in fish muscle tissue was reported as 0.074–1.98 $\mu\text{g/g}$ (Table 2a). It is stated that there is no significant biomagnification of chromium in aquatic food webs [1].

Iron levels in fish showed the highest level of variation both in our and other studies listed in Table 2b and Fe levels were highest in *E. encrasicolus* and lowest in *M. barbatus*. Iron levels in fish showed significant differences between fish species ($P < 0.05$) its range was reported between 4.18 and 163.0 $\mu\text{g/g}$ (Table 2b). Copper levels in fish were similar to those listed (Table 2c), except for Bat et al. [3] in which heavy metal levels were given as wet weight. Copper levels based on dry weight were reported as 0.12–3.72 $\mu\text{g/g}$ (Table 2c). In our study Cu levels were highest in *E. encrasicolus* and lowest in *S. maximus*. Zinc levels also showed a high degree of variation among the literature listed in Table 2d and ranged between 1.42 and 163.2 $\mu\text{g/g}$ (dry weight) in the literature. In our study Zn levels were highest in *E. encrasicolus* and lowest in *A. f. nilotica*. Zinc levels in fish were similar in all fish species except for *E. encrasicolus* ($P < 0.05$) (Table 2d).

Cadmium levels were reported as >0.10 in most of the studies listed in Table 2e and Cd levels (dry weight) varied among the literature with a range of 0.02 – 0.65 $\mu\text{g/g}$. However, in our study highest Cd levels were recorded from *A.f. nilotica* (0.071 $\mu\text{g/g}$) and lowest from *S. maximus* (0.021 $\mu\text{g/g}$). Since *A. f. nilotica* is the only fish species in this study that enters freshwaters for reproduction and shad fry live 1–2 years in freshwaters, it is reasonable to conclude that the main source of Cd pollution in Sinop coasts of Black Sea is the rivers that run in to Black Sea. Kilgour [18] stated that bottom-dwelling animals may accumulate Cd. However, in our study Cd levels were not highest in benthic fish species such as *M. barbatus* and *S. maximus*, but in pelagic species such as *A.f. nilotica* and *P. saltator*. Thus it seems that Cd uptake from water is a more important route than uptake from sediment for non-benthic fish. However, it is also possible that *A. f. nilotica* has a higher potential to bioaccumulate Cd.

Lead levels in this study were similar to those listed in Table 2f except for Bat et al. [3] in which heavy metal levels were given as wet weight. The range for Pb levels from fish was reported as 0.03 – 1.76 $\mu\text{g/g}$ (Table 2f). In our study lead levels were highest in *M. barbatus* and lowest in *P. saltator*. It is stated that Pb levels tend to decrease with increasing trophic levels [11], which was also confirmed in this study; lowest Pb levels was found in *P. saltator* which has a higher position in food chain. It was found that levels of Fe, Cu and Zn were higher than Cd and Pb in each fish species studied. A similar finding was also reported by Wong et al. (2001) [38]. This may simply result from the fact that Fe, Cu and Zn are essential metals while metals such as Cd and Pb are non-essential.

As shown in Tables 2a–f there were discrepancies among the heavy metal levels reported by different authors, even in the same fish species. It has been showed that the accumulation of heavy metals in a tissue is mainly dependent on concentrations of metal and exposure time, and the other environmental factors such as salinity, pH, hardness and temperature [7,21]. Furthermore, it is also known that the metal accumulation in fish can be species specific [16]. The observed differences between the metal concentrations in fish species may be related to their feeding habits and/or the bioconcentration capacity of each species [14]. It is stated that higher concentrations of the metals are found in bottom feeders as compared to plankton feeders and/or pelagic carnivores [19]. This statement was valid only for Cr levels in *S.*

maximus and Pb levels in *M. barbatus*. However, for the other metals, it was found that metal concentrations were lower in pelagic fish species (*A. f. nilotica*, *E. encrasicolus*, *P. saltator* and *T. trachurus*) when compared to benthic (such as *M. barbatus* and *S. maximus*) and/or benthopelagic fish species (such as *M. m. euxinus*). Furthermore, the discrepancies between the studies even for same heavy metal in same fish species seems to be a site specific issue.

5. Conclusions

The results presented above clearly demonstrate that the Sinop coasts of Black Sea seems to be polluted with Pb and to a lesser extent with Cd. Although, it is known that Pb does not bioaccumulate [11] and the bioavailability of Pb in marine environment is low [17], constant exposure to Pb may cause serious threats to human health via seafood consumption. It was found that *P. maxima* is the most risky fish species for Cr levels, *E. encrasicolus* for Fe, Cu and Zn levels, *A. f. nilotica* for Cd and *M. barbatus* for Pb levels for human consumption. Although, Fe, Cu, Zn and to a lesser extent Cr are essential metals, they can be toxic at chronic exposure to low levels. Furthermore metals like Cd and Pb are non-essential and very toxic even at very low levels [20,22].

Mining and agricultural activities on land may be an important source in the delivery of some metal pollutants in the coastal regions of the Black Sea. However, research on the heavy metal pollution in marine biota of the Black Sea is very limited. Moreover, corresponding data on the pollution state of the Black Sea of Turkey are rare [2] which constitute need for further studies. Since the fish species chosen for this study are of economical importance for all Black Sea, the pollution in Turkish coasts of Black Sea is not a specific problem for Turkey; indeed it is a common concern for all the countries located in the Black Sea basin. Thus preventive measures against pollution should be taken which needs a collaborative approach. Due to the risk of entrance of contaminants such as heavy metals even at low levels to the food chain via marine organisms, it is important to monitor the levels of heavy metals in aquatic environments.

References

1. **ATSDR.:** *Toxicological Profile for Chromium*. U.S. Dept. Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. TP-92/08, 1993.
2. **Bat L., Gökkurt O., Sezgin M., Üstün F., Şahin F.:** *Evaluation of the Black Sea Land Based Sources of Pollution the Coastal Region of Turkey*. The Open Marine Biology Journal. 3, 112–124 (2009).
3. **Bat L., Gündoğdu A., Yardım Ö., Zoral T., Çulha S.:** *Heavy metal amounts in zooplankton and some commercial teleost fish from inner harbour of Sinop, Black Sea*. Su Ürün. Müh. Derg. 25, 22–27 (2006).
4. **Bat L., Öztürk M.:** *Heavy metal concentrations in some fish and crab from the Black Sea of Turkey*. II. Spil. Fen Bil. Derg. Ser. (Biyol) 1, 148–155 (1997).
5. **Bat L., Öztürk M., Öztürk M.:** *Heavy metal amounts in some commercial teleost fish from the Black Sea*. OMÜ. Fac. Science-Arts. J. Sci. 7, 117–35 (1996).
6. **Boran M., Altnok I.:** *A review of heavy metals in water, sediment and living organisms in the Black Sea*. Tr. J. Fish. Aquat. Sci. 10, 565–572 (2010).
7. **Canlı M., Ath G.:** *The relationship between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species*. Environ. Pollut. 121, 129–136 (2003).
8. **Daş Y.K., Aksoy A., Başkaya R., Duyar H.A., Güvenç D., Boz V.:** *Heavy Metal Levels of Some Marine Organisms Collected in Samsun and Sinop Coasts of Black Sea, in Turkey*. J. Anim. Vet. Adv. 8, 496–499 (2009).
9. **Domagała J., Czerniawski R., Pilecka-Rapacz M., Kesminas V.:** *Do Beaver Dams on Small Streams Influence the Effects of Trout (Salmo trutta trutta) Stocking?* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, (96–106) 2013.
10. **Durali M., Demirci Z., Tüzen M., Soylak M.:** *Seasonal investigation of trace metal element contents in commercially valuable fish species from the Black Sea, Turkey*. Food Chem. Toxicol. 48, 865–870 (2010).
11. **Eisler R.:** *Lead hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review*. U.S. Fish Wildlife Service Biological Report, NewYork, USA, 1988.
12. **Fabry V., Fröhlich K., Osvath I.:** *Environmental pollution of the Black Sea: A search for answer*. IAEA Bull. 2, 20–24 (1993).
13. **FAO.:** *The State of World Fisheries and Aquaculture 2012*. FAO, Rome Italy, 2012.

14. **Farkas A., Salanki J., Varanka I.:** *Heavy metal concentrations in fish of Lake Balaton.* Lakes. Reservoirs. Res. Manag. 5, 271–279 (2000).
15. **Islam E., Yang X., He Z., Mahmood Q.:** *Assessing potential dietary toxicity of heavy metals in selected vegetables and food crops.* Zhejiang Univ. Sci. B 8, 1–13 (2007).
16. **Javed M.:** *Tissue-specific bio-accumulation of metals in fish during chronic waterborne and dietary exposures.* Pak. Vet. J. 32, 567–570 (2012).
17. **Kamaruzzaman B.Y., Rina Z., John B.A., Jalal K.C.A.:** *Heavy metal accumulation in commercially important fishes of south west Malaysian coast.* Res. J. Environ. Sci. 5, 595–602 (2011).
18. **Kilgour B.W.:** *Cadmium uptake from cadmium-spiked sediments by four freshwater invertebrates.* Bull. Environ. Contam. Toxicol. 47, 70–75 (1991).
19. **Krishnamurti A.J., Nair V.R.:** *Concentration of metals in fishes from Thane and Bassein creeks of Bombay, India.* Indian. J. Mar. Sci. 28, 39–44 (1999).
20. **Mudgal V., Madaan N., Mudgal A., Singh R.B., Mishra S.:** *Effect of Toxic Metals on Human Health.* Open Nutraceuticals J. 3, 94–99 (2010).
21. **Nisbet C., Terzi G., Pilger O., Saraç N.:** *Determination of heavy metal levels in fish samples collected from the Middle Black Sea.* Kafkas Univ. Vet. Fak. Derg. 16, 119–125 (2010).
22. **Pawlowski L.:** *How metals affect sustainable development.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 13, 51–64 (2011).
23. **Polikarpov G.G., Zaitsev Y.P., Zats V.I., Radchenko LA.:** *Pollution of the Black Sea (levels and sources).* In: Proceedings of the Black Sea Symposium, Ecological Problems and Economical Prospects, 16–18 September, Acar Matbaacılık, İstanbul, 15–38 (1994).
24. **Rad F.:** *Country Report-Turkey.* In: Proceedings of seminar on Seafood Market Studies for the Introduction of New Aquaculture Products, jointly organized by CIHEAM, The FAO and the EU Concerted Action MASMANAP, Zaragoza/Spain, 2002.
25. **Readman J.W., Fillman G., Tolosa I., Bartocci J., Villeneuve J.P., Catinni C., Mee LD.:** *Petroleum and PAH contamination of The Black Sea.* Mar. Pollut. Bull. 44, 48–62 (2002).
26. **Ślugocki Ł., Czerniawski R., Domagała J., Krepski T., Pilecka-Rapacz M.:** *Zooplankton trzech przymiejskich jezior na tle wybranych warunków abiotycznych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 14, (146–160) 2012.

27. **Tepe Y., Türkmen M., Türkmen A.:** *Assessment of heavy metals in two commercial fish species of four Turkish seas.* Environ. Monit. Assess. 146, 277–284 (2008).
28. **Topping G., Mee L.D.:** *Land-based sources of contaminants to the Black Sea.* In: Mee LD, Topping G, editors. Black Sea Pollution Assessment. Black Sea Environmental Series United Nation Publications, New York. 10, 33–54 (1998).
29. **Türk C.S., Bat L., Çulha M., Efendioğlu A., Andaç M., Batı B.:** *Heavy metals levels in some fishes and molluscs from Sinop Peninsula of the Southern Black Sea, Turkey.* Rapp. Comm. Int. Mer. Medit. 38, 323, 2007.
30. **Türkmen A., Tepe Y, Türkmen M.:** *Metal levels in tissues of the European anchovy, *Engraulis encrasicolus* L, 1758, and picarel, *Spicara smaris* L, 1758, from Black, Marmara and Aegean Seas.* Bull. Environ. Contam. Toxicol. 80, 521–525 (2008).
31. **Türkmen A, Tepe Y., Türkmen M., Mutlu E.:** *Heavy Metal Contaminants in Tissues of the Garfish, *Belone belone* L., 1761, and the Bluefish, *Pomatomus saltatrix* L., 1766, from Turkey Waters.* Bull. Environ. Contam. Toxicol. 82, 70–74 (2009).
32. **Tüzen M.:** *Determination of heavy metals in fish samples of the middle Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry.* Food. Chem. 80, 119–123 (2003).
33. **Tüzen M.:** *Toxic and essential trace elemental content in fish species from the Black Sea, Turkey.* Food. Chem. Toxicol. 47, 1785–1790 (2009).
34. **TUIK.:** *Fishery Statistics.* Turkish Statistical Institute. Publication Number 3876, 2011.
35. **Turan C., Dural M., Öksüz A., Öztürk B.:** *Levels of heavy metals in some commercial fish species captured from the Black Sea and Mediterranean coast of Turkey.* Bull. Environ. Contam. Toxicol. 82, 601–604 (2009).
36. **Ünsal M., Doğan M., Ataç Ü.:** *Determination of heavy metals in the marine organisms of economical importance in the central and eastern Black Sea.* Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Trabzon Su Ürünleri Araştırma Enstitüsü. Project No: DEBAG-18/G, 1992.
37. **Uluözlü O.D., Tüzen M., Mendil D., Soylak M.:** *Trace metal content in nine species of fish from the Black and Aegean Seas, Turkey.* Food. Chem. 104, 835–840 (2007).
38. **Wong C.K., Wong P.P.K., Chu L.M.:** *Heavy metal concentrations in marine fishes collected from fish culture sites in Hong Kong.* Arch. Environ. Contam. Toxicol. 40, 60–69 (2001).

Stężenia metali ciężkich w tkankach mięśniowych siedmiu gatunków ryb handlowych z wybrzeża Morza Czarnego (Sinop, Turcja)

Streszczenie

W pracy analizowano zawartość metali ciężkich w tkance mięśniowej siedmiu gatunków ryb (*Alosa fallax nilotica*, *Engraulis encrasicolus*, *Merlangius merlangus Euxinus*, *Pomatomus saltator*, *trachurus trachurus*, *Mullus Barbatus*, *Scophthalmus maximus*) z wybrzeży Morza Czarnego (Sinop, Turcja). Badane metale ciężkie to: cynk (Zn), miedź (Cu), żelazo (Fe), chrom (Cr), kadm (Cd) i ołów (Pb). Ponadto, wyniki badań z wybrzeży Sinop porównano z ostatnimi danymi uzyskanymi na obszarze Morza Czarnego w Turcji, tworząc w ten sposób bazę danych dla dalszych badań. Zawartość Fe okazała się najwyższa, podczas gdy zawartość Cd była najniższa w przypadku wszystkich gatunków ryb, spośród wszystkich badanych metali. Stwierdzono, że stężenie Fe, Cu i Zn były wyższe niż Cd i Pb we wszystkich badanych gatunkach ryb. Poziomy Pb były wyższe od dopuszczalnych we wszystkich gatunkach ryb, co wyraźnie wskazuje na to, że wybrzeże Morza Czarnego w okolicach Sinops jest mocno zanieczyszczone ołowiem.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, toksyczność, owoce morza

Key words: heavy metals, toxicity, seafood



Evaluation of Human Impact on the Land Cover Through Landscape Metrics: Nature Park "Šargan – Mokra Gora" (Serbia)

Vladimir Marković^{}, Michal Klaučo^{**}, Uglješa Stankov^{*},*

Tamara Jovanović^{}, Zoran Ristić^{*}*

^{}University of Novi Sad, Serbia*

*^{**}Matej Bel University, Banská Bystrica, Slovakia*

1. Introduction

The environment provides numerous goods and services to humanity. The integration of ecology into general development, according to the principle of sustainable development, is an obvious necessity [46]. Systematic description of the environment for detection of environmental changes and the human-related causes and responses is essential in land cover and land-use change studies. The terrestrial surface and changes therein, is central to a large number of the biophysical processes of global environmental change, qualifying “land change as a forcing function in global environmental change” [52, 53, 29, 33]. Land cover has been defined by the attributes of the Earth’s land surface and immediate subsurface, including biota, soil, topography, surface and groundwater, and human structure [34]. Land cover conversions constitute the replacement of one cover type by another and are measured by a shift from one land cover category to another, as is the case of agricultural expansion, deforestation, or change in urban extent. Land-cover modifications, in contrast, are more subtle changes that affect the character of the land cover without changing its overall classification. Land-cover modification is possible to measure with mathematical metrics [57, 15, 12, 41].

A landscape can be characterized by both its composition and configuration, sometimes referred to as landscape physiognomy or landscape pattern [11, 56]. Current landscape is a result of various factors, including variability in biotic conditions such as climate, topography, and soils, biotic interaction that generate spatial patterning even under homogeneous environmental conditions, past and present patterns of human settlement and land use, and the dynamics of natural disturbance and succession.

The types of changes in land cover, respectively in landscape pattern encompass changes in biotic diversity, actual and potential primary productivity, soil quality, runoff and sedimentation rates, and other such attributes of the terrestrial surface of the Earth [51, 10, 58, 22, 31, 9, 6]. Contemporary land cover change is generated principally by human activity, activity directed at manipulating the Earth's surface for some individual or societal need or want, such as agriculture [54, 44, 5]. The subject of any landscape transformation is significant to all human issues that involve land. Wise forestry, economics, biodiversity, conservation, agriculture, landscape architecture, sociology, wildlife biology, soil science, and so forth explicitly recognize and deal with a dynamic land [14]. Levis [39] identified three general categories of cause of spatial pattern. The first category is local uniqueness, deals with unique features of a point in space, such as abiotic variability or unique land uses imposed by society. Levis' second category is phase difference; deal with spatial pattern resulting from disturbances. The ecosystem responds to a local disturbance by going through succession. Levi's third category, dispersal, prevents the landscape from becoming uniformly covered with a single, dominant population.

On the other side, using of the landscape as land use has been defined as the purposes for which humans exploit the land cover. It involves both the manner in which biophysical attributes of the land are manipulated and the intent underlying the manipulation, i.e., the purpose for which the land is used [35]. However, any change of landscape use makes transformation in landscape pattern and land cover. Landscape pattern consists of the sum of elements that independently or together influences variety ecological processes in the landscape [41]. Landscape patterns and ecological processes are linked and can be predicted from broad-scale pattern [2, 20].

This paper analyse landscape components (land cover patches) and human activities (their impact on land cover) at three zones with different levels of protection in nature park. The main purpose of the analyses is to quantify landscape elements, land cover patches within protected zones. Quantified land cover patches are bringing most useful information about state of landscapes that are impacted by human influences. By the interpretation of the quantified data, the authors have determined ecological signification of three zones.

2. Landscape Metrics and Ecological Signification

Quantified lands cover patches and their outputs metrics is possible to apply for many ecological and geographical applications. The number of set land covers patches expressed: result of the used mapping scale [40]; appearance of habitats which are bound to a specific type of land cover patches category – class [19]; diversity influences on species interaction within land cover's patches. Landscape with more classes of patches exhibits greater diversity (heterogeneity). With the increasing diversity, mainly is growing- up the diversity of on-going ecological processes in landscape [32]; anthropogenic pressures, such as a wide range of human activities in the landscape. The result of anthropogenic activities is the increasing number of landscape elements, which according to Franklin, Forman [17] to disrupt the integrity of the landscape area. Thus disturbed area responds differently to external disturbances, e.g. fires, or wind flow.

The area of land cover patches focuses on the argument of Forman [13] that small land cover patches are actually holistic habitat types. However, it is not a general rule, as large land cover patches often include several types of habitats or ecosystems. Several smaller land cover patches which are distributed in the area increase the overall heterogeneity of the landscape, but also its fragmentation. Most often differences in patch size variability suggest that the human-altered landscapes contain more uniformity in patch size than the unaltered landscape. The shape of the land cover patches is another important phenomenon that affects the quality of on-going ecological processes. The shape of landscape elements such influences wind flow in the area of forest vegetation, which may be reflected in changes in microclimate [47, 7] and subsequently

changing the vegetation structure. Each organism reflects to the shape and boundaries of the environment in another way.

The land cover can be defined by attributes of the Earth's land surface as well as by ecological signification of each land surface element. According to Hrnčiarová et al. [28] the ecological significance is resulting from the operation of the ecological processes in landscape. The ecological signification is purpose-built landscape property, establishing a degree of naturalness and natural functioning (self-regulatory) processes in the ecosystem to maintain and sustain the conditions for regeneration and genetic resources, natural resources, ecological stability, biodiversity and the implementation of various utility functions in the country [27].

3. Material and Methods

Landscape elements are changing over time and by landscape metrics is possible to compare same landscapes within different time periods or spatial different landscapes in the one time period. Methodology for the evaluation of landscape is based on quantification of land cover patches. This research is focused on the comparison of three protected landscapes zones that are under human impact. Most of the landscape metrics are based on mathematical – statistical approach that measures an area, perimeter, length and shape. The model will help to identify the impacts that human activities may have on the ecological condition within the nature park; it is necessary to understand these potential impacts in order to select appropriate monitoring variables. Many researchers have been defined wide scale of landscape metrics [1, 21, 43, 30]. Quantification of landscape elements (land cover patches) in this papers was based on following landscape metrics:

Class area – equals the sum of the areas belonging to a given class. Units of equals: hectares (ha).

$$CA = \sum_{j=1}^n a_{ij}$$

Total area – equals the area of the all land cover patches. Units of equals: hectares (ha).

$$TA = A$$

Number of patches – equals the number of land cover patches in each patch type – class.

$$NP = n$$

Patch density – equals the number of land cover patches divided by total landscape area. Units of equals: number of patches per 1 000 hectares (ha). $PD = \frac{n}{A} (1000)$

Mean patch size – equals the sum of the area of all land cover patches divided by the number of patches of the same type. Units of equals: hectares (ha). $MPS = \frac{\sum_{j=1}^n a_{ij}}{n}$

Mean shape index – equals the average shape index of land cover patches of the corresponding patch type. $MSI = \frac{\sum_{j=1}^n \left(\frac{p_{ij}}{2\sqrt{\pi a_{ij}}} \right)}{n}$

Shannon's Diversity Index – Equals minus the sum, across all patch types, of the proportional abundance of each patch type multiplied by that proportion. $SHDI = -\sum_{i=1}^m (P_i \ln P_i)$

Patch size standard deviation – equals size deviation of each land cover patches in own classes. Units of equals: hectares (ha).

$$PSSD = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n \left[a_{ij} \left(\frac{\sum_{j=1}^n a_{ij}}{n} \right) \right]^2}{n}}$$

Where the subscripts and symbols of algorithms express:

- $j = 1$ → n patches
- $i = 1$ → m patch types (classes)
- n → number of patches in the landscape of patch type i
- m → number of patch types (classes) present in the landscape
- A → total landscape area (hectares)
- a_{ij} → area (hectares) of patch ij
- p_{ij} → perimeter (meters) of patch ij
- P_i → proportion of the landscape occupied by patch type (class) i.

3.1. Study area

By its physical features, the Nature Park "Šargan – Mokra Gora" (43°46 N; 19°30 E) belongs to the Inner Dinarides, namely to the Old Vlach – Ras heights that build the western boundary of Serbia.

The international major highway E-761, which crosses Serbia, Bosnia and Herzegovina, and Croatia, passes through Šargan and Mokra Gora, connecting in this way the south-eastern and the Western Europe.

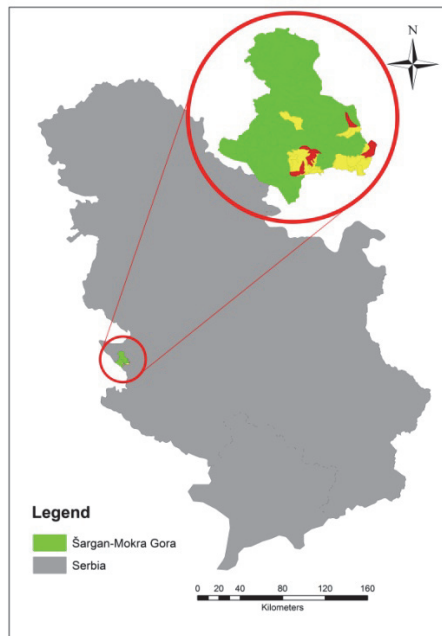


Fig. 1. Location of Nature Park „Šargan – Mokra Gora“ in Serbia
Rys. 1. Położenie Parku Przyrody „Šargan – Mokra Gora” w Serbii

The region of Šargan and Mokra Gora, and the southern slopes of the Tara Mt. have been a part of the protective zone of the National Park "Tara" since 1981, when the National Park was proclaimed, until 2004, when it was put under the previous conservation regime by the Decree of the Institute for Nature Conservation of Serbia No. 02-592/1, in keeping with the Law on Environmental Protection [36, 37], until the Decree on Conservation was issued. The Decree on the previous conservation regime was valid until 2005, when the status of the Landscape of Outstanding Features, as a natural asset of exceptional national importance, was assigned following the Decree on Conservation of the Landscape of Outstanding Features "Šargan – Mokra Gora". The manager of the Nature Park "Šargan – Mokra Gora" is the Limited Liability Company "Nature Park Mokra Gora", founded by the Government of the Republic of Serbia. In keeping with the Law on Nature Conservation [8], the manager of the protected area is obliged to, among other things, preserve, improve, and promote the protected area, implement the prescribed protection regimes, issue the management plan and the act on internal organization

and guardian service, mark the protected area, guarantee the undisturbed course of the natural process and sustainable usage of the protected area, provide supervision over implementation of conditions and measures of nature protection, keep an eye on movements and activities of the visitors, keep evidence on natural assets, on human activities, actions, and processes that represent a threat factor to the protected area, prevent all activities and actions that are opposed to the act on protection and that represent a threat and devastation factor to the protected area, issue the act on reimbursements, and realize other activities consistent with the law and the act on protection.

3.2. Land cover patches classification

The classification of land cover patches was based on Corine Land Cover 2000 (CLC2000) which provides consistent information on land cover and land cover changes across Europe.

The standard CLC nomenclature includes 44 land cover classes. The five main categories are: 1) artificial surfaces, 2) agricultural areas, 3) forests and semi-natural areas, 4) wetlands, and 5) water bodies [25]. All national teams adopted this standard nomenclature.

The approach of computer assisted visual interpretation of satellite images was chosen as the main mapping methodology. During the first CLC inventory the photo interpretation method was done on hard-copies: a transparent overlay was fixed on top of a satellite image and the photo interpreter drew polygons on it marking them with a CLC code. Later the overlay was digitised, topology was created and the CLC code entered [4].

3.3. Methods for determination of ecological signification

According to Gustafson, Gergel and Tuner, and Forman [20, 18, 13] each land cover is possible to measure by landscape metrics for size, density, shape, edge and diversity. The outputs values from landscape metrics directly indicate influence of on-going ecological processes, at different levels. On the base of the variables is possible to interpret each of the land cover patches toward a quality of on-going ecological processes.

Output of the interpretation is determined by the level of ecological signification in following levels [28]:

- 1 – Very significant land cover patches,
- 2 – Significant land cover patches,
- 3 – Moderately significant land cover patches,
- 4 – Almost insignificant land cover patches,
- 5 – Insignificant land cover patches.

With the increase of the level of ecological significance, the quality of landscape ecological processes in the landscape also increases. The first step of the interpretative process is to assign the level of ecological signification (S_A) for each land cover patch classe. The process of assignation is based on the operations of the ecological processes in the landscape. The next step is the interpretation of the landscape metrics (NP, PD, MPS, PSSD and MSI) which is based on detecting the percentage proportion ($P\%$) of the protected zones values into the values of total landscape area. This step modified assigned level of the ecological signification (S_A) by following scale:

- 0–20% assign the same value as baseline S_A value,
- 21–40% move the baseline S_A , one level up,
- 41–60% move the baseline S_A , two levels up,
- 61–80% move the baseline S_A , three levels up,
- 81–100% move the baseline S_A , four levels up.

The main purpose of this modification is to create partial ecological significations (S_B). The value S_C represents match average of values S_B . It is the final ecological signification for each land patch class.

4. Results

The main results are quantified land cover patches in protected zones within Nature Park "Šargan – Mokra Gora". Outputs of the landscape quantification are number values which can be interpreted toward to the quality of on-going ecological process in landscape.

4.1. Land cover of protected zones in Nature Park "Šargan – Mokra Gora"

The area of 1st level protected zone in "Šargan – Mokra Gora" occupy 355,12 ha, that is 3,31% of the total area. Area of 2nd level protected zone occupy 1167,15 ha, that is 10,88% of the total area and area of 3rd zone occupy 9201,53 ha or 85,80% of the total area of "Šargan – Mokra Gora"

Table 1. Land cover patches and protected zones in the "Šargan – Mokra Gora" Nature Park

Tabela 1. Platy pokrycia terenu i strefy chronione w Parku Przyrody „Šargan – Mokra Gora”

Code	Šargan – Mokra Gora		Zone I		Zone II		Zone III	
	ha	%	ha	%	ha	%	ha	%
231	76,49	0,71	-	-	-	-	76,49	0,83
242	31,82	0,30	-	-	-	-	31,82	0,35
243	1071,85	10,00	5,31	1,50	14,62	1,25	1051,91	11,43
311	2159,09	20,13	233,43	65,73	555,05	47,56	1370,5	14,89
312	2281,98	21,28	56,97	16,04	223,07	19,11	2001,94	21,76
313	2248,25	20,97	40,72	11,47	310,45	26,60	1897,21	20,62
321	659,36	6,15	-	-	1,84	0,16	657,52	7,15
324	2194,96	20,47	18,69	5,26	62,12	5,32	2114,14	22,98
	10723,8	100	355,12	100	1167,15	100	9201,53	100

Where land cover patches – class type are: 231 – Pastures, 242 – Complex cultivation patterns, 243 – Land principally occupied by agriculture, 311 – Broad-leaved forest, 312 – Coniferous forest, 313 – Mixed forest, 321 – Natural grassland and 324 – Transitional woodland shrub.

Number of patches (NP) in 1st level protected zone is 9. That is 11,53% from all patches (78 patches). NP in 2nd level protected zone is 19 – or 24,35%, while number of patches in 3rd zone is 76 what is 97,43% from all patches.

Patches density (PD) value of 1st level protected zone is 25,34 patches per 1.000 hectares. In 2nd level protected zone PD is 16,28 while in 3rd is 8,26 while for whole area of "Šargan – Mokra Gora" is 7,27. The occurrence of a lot of small patches in 1st level protected zone is the

main reason for the highest concentration of patches. PD shows that 1st level protected zone is extensively fragmented, 2nd zone is moderate fragmented, while 3rd zone is the most continuous.

From the number of patches and their area is possible to determine Mean patch size (MPS). Outputs values from MPS are focused on fact that land cover patches vary greatly in size in three different zones. At 1st level protection zone, there are small value of MPS (41,72 ha). In 2nd zone MPS is 53,62 ha and in 3rd is 103,53 ha. In total area of "Šargan – Mokra Gora" MPS is 115,35 ha. Small increase in MPS between the zones, compared to the huge difference in their surface, confirm that the first zone is extensively fragmented, the second is moderate fragmented, and the third is the most continuous.

Patch size standard deviation (PSSD) is focused on the significance of size differences among patches in "Šargan – Mokra Gora". In this case, the value of PSSD that is closer to zero means same size of all patches indicating more extensive human impact on the land cover. For some patches PSSD value is zero because, there is just one patch from class in whole zone. The most patch size differences in 1st level protected zone are in following patch's types: 311 Broad-leaved forests, 313 Mixed forest. That means this two patch's types still keep its shape, i.e. humans impacts aren't so extensive. In 2nd zone PSSD is highest also for patches 311 Broad-leaved forest and 313 Mixed forest. In other patches in this zone, PSSD is smaller i.e. human impacts are more extensive, which is not suitable for protected area. In 3rd zone, compared to number of patches, PSSD has a higher value for all patches.

Mean shape index (MSI) indices shape of patches. Value index increases with irregularity of patch shape. Patches with low value has circular shape it focused on small range of human impact. This metrics is needed to be interpreted together with number of patches or area. MSI of 1st level protected zone is 1,88 while MSI of total area of "Šargan – Mokra Gora" is 2,01. Very high value (over 2) in 1st level protection zone has following patches: 324 Transitional woodland shrub, 311 Broad-leaved forest and 313 Mixed forest. Oppositely, low values shows patches 243 Principally occupied by agriculture and 313 Mixed forest. MSI of 2nd zone is 2,17 and is bigger compared to whole "Šargan – Mokra Gora" protect area. In 3rd zone MSI is 2,06 and it's bigger than MSI of whole "Šargan – Mokra Gora", but smaller compared to 2nd zone.

Table 2. Landscape metrics of the land cover patches
Tabela 2. Metryki krajobrazowe płatów pokrycia terenu

metric	Class	231	242	243	311	312	313	321	324	total
NP	Š-MG	3	1	10	9	13	16	9	17	78
	1 st zone	-	-	2	2	1	3	-	1	9
	2 nd zone	-	-	2	5	2	4	1	5	19
	3 rd zone	3	1	10	7	13	16	9	17	76
PD	Š-MG	0,28	0,09	0,93	0,84	1,21	1,49	0,84	1,59	7,27
	1 st zone	-	-	5,63	5,63	2,82	8,45	-	2,82	25,34
	2 nd zone	-	-	1,71	4,28	1,71	3,43	0,86	4,28	16,28
	3 rd zone	0,33	0,11	1,09	0,76	1,41	1,74	0,98	1,85	8,26
	Š-MG	25,49	31,82	107,18	239,89	175,54	140,52	73,26	129,11	115,35
	1 st zone	-	-	2,65	116,71	56,97	13,57	-	18,69	41,72
MPS	2 nd zone	-	-	7,31	111,01	111,53	77,61	1,84	12,42	53,62
	3 rd zone	25,49	31,82	105,19	195,78	153,99	118,57	73,05	124,36	103,53

Table 2. cont.
Tabela 2. cd.

metric	Class	231	242	243	311	312	313	321	324	total
PSSD	Š-MG	15,98	0	111,61	327,97	302,67	201,42	96,68	192,6	156,12
	1 st zone	-	-	0,56	50,89	0	16,93	-	0	13,68
	2 nd zone	-	-	2,85	101,16	39,76	68,59	0	21,82	39,03
	3 rd zone	15,98	0	110,78	212,34	273,81	198,13	96,77	194,37	137,77
MSI	Š-MG	1,34	1,63	1,87	2,12	2,10	1,97	1,69	2,32	2,01
	1 st zone	-	-	1,15	2,23	1,56	2,06	-	2,44	1,88
	2 nd zone	-	-	2,53	2,29	2,08	1,98	1,27	2,27	2,17
	3 rd zone	1,34	1,62	1,8	2,46	2,27	1,99	1,68	2,3	2,06

According to landscape metrics it is possible to state that land cover patches in 1st level protected zone is significant fragmented by human impact and at the same time are very heterogonous. But in some patches as 311 Broad-leaved forest, 313 Mixed forest and 324 Transitional woodland shrub, human impacts aren't extensive, and they have original unchanged natural form. According to some factors (PSSD and MSI) ecological conditions are more suitable in 3rd than in 2nd level zone of protection.

By the Shannon's Diversity Index (SDI), determined diversity is possible to verify the diversification. The land cover patches within 1st level protection zone has SDI 1,036 what is less than in 2nd zone (1,243), or 3rd zone (1,775) or in total area of "Šargan – Mokra Gora" (1,758). That means, except 1st zone is the most fragmented, patches in this zone are unevenly distributed compared to the others protected zones.

According to output values of landscape quantifying is possible to express a quality of on-going ecological processes in landscape. Qualifying of on-going ecological processes is based on interpretation of landscape metrics toward to ecological signification of the landscape, where:

- S_A -Starting values of ecological signification for each one land covers patch class.
- S_B -Assigned values of ecological signification for each one land cover patch class by proportion scale degree.
- S_C -Determined values of ecological signification for each one land cover patch class by average NP, PD, MPS, PSSD and MSI.
- $P\%$ -Percentage proportion values (NP, PD, MPS, PSSD and MSI) of protected zones to values (NP, PD, MPS, PSSD and MSI) of Total landscape area.

Table 3 represents determined value of ecological signification for each one land cover patch classes.

Input ecological signification (S_A) of landscape in protected zones is by scale degree of Hrnčiarová et al. [28]. The landscape of 1st protected zone is expressed by level two, what means significant land cover patches. 1st protected zone is part of the total landscape where is influencing of recreational, tourism and other activities forbidden. Unfavourable relation among patches (PD, MSI and MPS) influences change as well as

ecological signification of 1st protected zone, which is now in level three (moderately significant land cover patches).

Table 3. Ecological signification of the land cover patches, 1st zone

Tabela 3. Znaczenie ekologiczne płatów pokrycia terenu; strefa 1

Code	S _A	NP		PD		MPS		PSSD		MSI		S _C
		P%	S _B	P%	S _B	P%	S _B	P%	S _B	P%	S _B	
243	2	20	2	605	5	3	2	1	2	61	5	3
311	2	22	3	670	5	49	4	16	2	105	5	4
312	2	8	2	233	5	32	3	0	2	74	5	3
313	1	19	1	567	5	10	1	8	1	105	5	3
324	3	6	3	177	5	14	3	0	3	105	5	4
Total ecological signification of the 1 st zone	2	2		5		3		2		5		3

Where land cover patches – class type are: 243 – Land principally occupied by agriculture, 311 – Broad-leaved forest, 312 – Coniferous forest, 313 – Mixed forest, 324 – Transitional woodland shrub.

In 2nd zone (Table 4) human activities like (recreation, tourism and other activities) are allowed, but limited. Ecological signification of this zone, decreased from level two to level three (from significant land cover patches to moderately significant land cover patches).

In 3rd zone (Table 5), where above mentioned human activities are allowed and unlimited, the activities completely changed number, size, density, shape and diversity of land cover patches that are located under society influencing.

Table 4. Ecological signification of the land cover patches, 2nd zone**Tabela 4.** Znaczenie ekologiczne klas pokrycia terenu; strefa 2

Code	S _A	NP		PD		MPS		PSSD		MSI		S _C
		P%	S _B	P%	S _B	P%	S _B	P%	S _B	P%	S _B	
243	2	20	2	184	5	7	2	3	2	15	2	3
311	2	56	4	510	5	46	4	31	3	12	2	4
312	2	15	2	141	5	64	5	13	2	11	2	3
313	1	25	2	230	5	55	3	34	2	11	1	3
321	1	11	1	102	5	3	1	0	1	8	1	2
324	3	29	4	270	5	10	3	11	3	11	3	4
Total ecological signification of the 2 nd zone	2	3		5		3		2		2		3

Where land cover patches – class type are: 243 – Land principally occupied by agriculture, 311 – Broad-leaved forest, 312 – Coniferous forest, 313 – Mixed forest, 321 – Natural grassland and 324 – Transitional woodland shrub.

Table 5. Ecological signification of the land cover patches, 3rd zone**Tabela 5.** Znaczenie ekologiczne klas pokrycia terenu; strefa 3

Code	S _A	NP		PD		MPS		PSSD		MSI		S _C
		P%	S _B	P%	S _B	P%	S _B	P%	S _B	P%	S _B	
231	2	100	5	117	5	100	5	100	5	100	5	5
242	2	100	5	117	5	100	5	0	2	100	5	4
243	2	100	5	117	5	98	5	99	5	96	5	5
311	2	78	5	91	5	82	5	65	5	116	5	5
312	2	100	5	117	5	88	5	90	5	108	5	5
313	1	100	5	117	5	84	5	98	5	101	5	5
321	1	100	5	117	5	100	5	100	5	99	5	5
324	3	100	5	117	5	96	5	101	5	99	5	5
Total ecological signification of the 3 rd zone	2	5		5		5		5		5		5

Where land cover patches – class type are: 231 – Pastures, 242 – Complex cultivation patterns, 243 – Land principally occupied by agriculture, 311 – Broad-leaved forest, 312 – Coniferous forest, 313 – Mixed forest, 321 – Natural grassland and 324 – Transitional woodland shrub

The influencing changes as well as ecological significance of landscape, which was in level two, now is in level five (insignificant land cover patches). The most modified land cover patches are in 3rd level protection zone, because human activities are present in the greatest extent.

5. Discussion

The range of the human activities impacting protected areas was determined by ecological significance of land cover patch types. Impact of tourism and other activities on the landscape was observed through fragmentation of the land cover patches [42]. Landscape fragmentation commonly disrupts the integrity of a stream network system, water quality of an aquifer, the natural disturbance regime in which species evolved and persist, and other ecosystem processes [3, 16, 26, 45, 55]. Many species, including most large mammals and birds, cannot maintain viable populations in small habitat patches, which lead to extinction and loss of biodiversity [15, 24, 48, 59, 50, 38]. The result of the human activities impact on the landscape in protected area is the fragmentation of land cover patches. Recreational activities are the main reason of disruption of the integrity of the landscape in researched zones. Growing up of the landscape fragmentation may contribute to the loss of biodiversity [49, 23].

This study presents simply model application of landscape metrics for interpretative society impact on the landscape. Chosen methodology is intersection of ecological and geographical approach to landscape research. The geographical approach is based on quantifying of state land cover patches in landscape. The ecological approach is based on interpretative relationships between state of land cover patches and on-going ecological processes in landscape. The main task of ecological approach was interpretation of the spatial process in landscape, such as fragmentation. Interpretation process is partially based on the existing methodology for ecological carrying capacity. This methodology is not bringing special clarification for assignment levels of ecological significance (S_A). This approach directly gives the level of ecological significance that represents the results from the operations of the ecological processes in landscape. At the same time, this study represents the starting values which were modified by outputs from landscape metrics. Modification of this level was based on percentage proportion ($P\%$) of landscape metrics of the protected zones to total protected area. By defined scale degree for

the proportion was modified starting values (S_A). Chosen methodology is a particular experiment by which were objectively determined levels of ecological signification for each one patch cover classes. Used methodology is focused on the fact that influencing of the human activities completely changed ecological signification in selected landscapes. The methodology was verified on model area which is protected by national laws.

On the other hand, quantification is often used only for comparing one area in different time period. This work brings approach where is possible to comparing one area with different level of protection in the same time by landscape metrics. Numbers of papers are focused on time aspect of the landscape changes. It would be interesting to compare three landscapes at different time period and then to determine ecological signification of land cover patches.

6. Conclusion

The main result of this research is determined ecological significant that focuses on human impact on land cover patches. The methodology used for interpretative process is based on intersection of ecological and geographical approach to landscape research. The landscape changes are as the result of the protected zones influencing on the land cover patches. The interpretative process examines land cover patches by set the of landscape metrics for area, size, density, shape and diversity (NP, PD, MPS, PSSD and MSI). The output values could express a spatial process in landscape, such as perforation, dissection, fragmentation, shrinkage or attrition.

Nature Park "Šargan – Mokra Gora" indicate strong human impact on landscape. In 1st and in 2nd level protected zones ecological signification decrease from level two to level three, and in 3rd level protected zone ecological signification decrease from level two to level five.

Acknowledgments

This study is part of the project No. 114-451-2644/2012-01 funded by the Provincial Secretariat for Science and Technological Development of the Vojvodina Province, Serbia.

References

1. **Baker W., Cai Y.:** *The role programs for multi scale analysis of landscape structure using the grass geographical information system* Landscape ecology, 7 (4): 291–302 (1992).
2. **Baskent E.Z., Jordan G.A.:** *Characterizing spatial structure of forest landscape* Can. J. Forest Res, 25: 1830–1849 (1995).
3. **Bindford M.W., Buchenau M.:** *Riparian greenways and water resources* (In: Ecology of greenways: design and function of linear conservation areas, Eds: D.S. Smith, P.C Hellmund) – University of Minnesota press, Minneapolis, 69–104 (1993).
4. **Büttner G., Feranec G., Jaffrain G.:** *Corine land cover update 2000-technical guidelines* EEA, Luxembourg, 56 (2002).
5. **Cassman K.G., Wood S., Choo P.S., Cooper D., Devendra C., Dixon J., Gaskell J., Khan K., Lal R., Pretty J., Primavera J., Ramankutty N., Viglizzo E., Weibe K., Kadungure S., Kanbar N., Khan Z., Leakey R.R.B. Porter S., Tharme R., Balisacan A., Gardiner P.:** *Cultivated systems* (In: Ecosystems and human well-being, Eds: R. Hassan, R. Scholes, A. Ash) – Island press, Washington DC, 745–794 (2005).
6. **Canadell J., Pataki D., Pitelka L.:** *Terrestrial ecosystems in a changing world* Cambridge University press, Cambridge, 336 (2006).
7. **Chen J., Franklin J.F., Spies T.A.:** *Microclimatic pattern and basic biological responses at the clear cut edges of old-growth Douglas-fir stands* Northwest environmental journal, 6: 424–425 (1990).
8. Convention on access to information, public participation in decision-making and access to justice in environmental matters, Official Gazette of the Republic of Serbia no. 36/2009 - National assembly of the Republic of Serbia, Belgrade, 2009.
9. **Crossland C.J., Kremer H.H., Lindeboom H.J., Marhall Crossland J.I., Le Tissier M.D.A.:** *Coastal fluxes in the anthropocene: The land – ocean interactions in the coastal zone* Springer, Berlin-Heidelberg, 231 (2005).
10. **DeFries D. S., Asner G. P., Houghton R. A.:** *Ecosystems and land use change* American geophysical union, Washington, 344 (2004).
11. **Dunning J.B., Danielson B.J., Pulliam H.R.:** *Ecological processes that affect populations in complex landscapes* Oikos, 65: 169–175 (1992).
12. **Forman R.T.T.:** *Land mosaics: The ecology of landscapes and regions* Cambridge University press, Cambridge, 632 (1995).
13. **Forman R. T. T.:** *Land mosaics: the ecology of landscapes and regions* Cambridge University press, Cambridge, 633 (2006).
14. **Forman R.T.T., Galli A.E., Leck C.F.:** *Forest size and avian diversity in New Jersey woodlots with some land use implications* Oecologia, 26: 1–8.

15. **Forman R.T.T., Godron M.** 1981: *Patches and structural components for landscape ecology* Bioscience, 31: 733–740 (1976).
16. **Forman R.T.T., Godron M.:** *Landscape ecology* John Wiley, New York, 619 (1986).
17. **Franklin J.F., Forman R.T.T.:** *Creating landscape pattern by forest cutting: ecological consequences and principles* Landscape ecology, 1: 5–18 (1987).
18. **Gergel S. E., Turner M. G.:** *Learning landscape ecology: a practical guide to concepts and techniques* Springer, New York, 316 (2002).
19. **Gilpin M.E., Hanski I.:** *Metapopulation Dynamics: empirical and theoretical investigations* Academic press, San Diego, 336 (1991).
20. **Gustafson E.J.:** *Quantifying landscape spatial pattern: what is the state of the art?* Ecosystems, 1: 143–156 (1998).
21. **Gustafson E.J., Parker G.:** *Relationships between land cover proportion and indices of landscape spatial pattern* Landscape ecology 7(2): 101–110 (1992)
22. **Haberl H., Wackernagel M., Krausmann F., Erb K.H., Monfreda C.:** *Ecological footprints and human appropriation of net primary production: a comparison* Land use policy, 21: 279–288 (2004).
23. **Harris L.D.:** *The fragmented forest: Island biogeographic theory and the preservation of biotic diversity* University of Chicago press, 211 (1984).
24. **Harms W.B., Stortelder A.H.F., Vos V.:** *Effects of intensification of agriculture on mature and landscape in the Netherlands* (In: Land transformation in agriculture, Eds: M.G. Wolman F.G.A. Fournier) - John Wiley, New York, 357–380 (1987).
25. **Heymann Y., Steenmans Ch., Croissille G., Bossard M.:** *Corine land cover technical guide* EEA, Luxembourg, 124 (1994).
26. **Hobbs R J.:** *Effects of landscape fragmentation on ecosystem processes in the Western Australian wheat belt* Biological conservation, 64: 193–201 (1993).
27. **Hrnčiarová T.:** *Prepojenie metodiky landep na metodiku eúk* Životné prostredie, 1: 11–17 (1999).
28. **Hrnčiarová T., Miklós L., Kalivodová E., Kubiček F., Ružičková H., Izakovičová Z., Drdoš J., Rosová V., Kovačevičová S., Midriak R., Račko J., Hreško J., Kozová M., Dobrovodská M., Štefunková D., Šimonovič V., Bedrna Z., Oszlányi J., Jančová G., Nováková K., Sláviková D., Zaušková L., Dudich A., Tremboš P., Barančok P., Varšavová M.:** *Ekologická unosnosť krajiny - metodika a aplikácia na 3 benefične územia*, I. – IV, Cast. Ekologický projekt - mžp sr. Uke sav, Bratislava, 490 (1997).

29. **Jansen J.M.L., Di Gregorio A.:** *Parametric land cover and land-use classifications as tools for environmental change detection* Agric. Ecosyst. Environ. 91: 89–100 (2002).
30. **Jones A.D., Hansen J.A., Bly K., Doherty K., Verschuyt P.J., Paugh I.J., Robin C., Story J.S.:** *Monitoring land use and cover around parks: a conceptual approach* Remote sensing of environment, 113: 1346–1356 (2009).
31. **Kabat P., Claussen M., Dirmeyer P.A., Gash J.H.C., Bravo de Guenni L., Meybeck M., Pielke R.A., Vörösmarty C.J., Hutjes R.W.A., Lütke-meier S.:** *Vegetation, water, humans and the climate: a new perspective on an interactive system* Springer, Berlin-Heidelberg, 566 (2004).
32. **Kareiva P.:** *Population dynamics in spatially complex environments: Theory and data* Phil. Trans. R. Soc. Lond. B: 175–190 (1990).
33. **Keitsch M.M.:** *Ethics in industrial ecology* Problemy Ekorozwoju, 6 (2): 19–31 (2011).
34. **Lambin E.F., Geist H.J., Lepers E.:** *Dynamics of land use and cover change in tropical and subtropical regions* Annual review of environmental and resources, 25: 205–241 (2003).
35. **Lambin E. F., Geist H., Rindfuss R. R.:** *Local processes with global impacts* (In: Land-use and land-cover change: local processes and global impact, Eds: E.F. Lambin, H. Geist) - Springer, Berlin, 1–8 (2006).
36. Law on environmental protection, official gazette of the Republic of Serbia no. 66/91 - National assembly of the Republic of Serbia, Belgrade, 1991.
37. Law on environmental protection, Official Gazette of the Republic of Serbia no. 83/92 - National assembly of the Republic of Serbia, Belgrade, 1992.
38. **Leks-Bujak E.:** *The human relation to animals and the idea of the sustainable development* Problemy ekorozwoju, 4 (2): 83–88 (2009).
39. **Levis S. A.:** *Spatial patterning and the structure of ecological communities* Lectures on mathematics in the life science, 8: 1–35 (1976).
40. **Macarthur R.H., Wilson E.O.:** *The theory of island biogeography* Princeton University press, Princeton, 203 (1987).
41. **McGarigal K., Marks B.:** *Fragstats, spatial pattern analysis program for quantifying landscape structure: General technical report* Usda Northwest research station, Portland, 132 (1995).
42. **Myga-Piatek U.:** *The concept of sustainable development in tourism* Problemy ekorozwoju, 6 (1): 145–154 (2011).
43. **O'Neill R.V., Krummel J.R., Gardner R.H., Sugihara G., Jackson B., Deangelis D. L., Milne B. T., Turner M. G., Zygmunt B., Christensen S. W., Dale V. H., Graham R. L.:** *Indices of landscape pattern* Landscape ecology, 1: 153–162 (1998).

44. **Ojima D. S., Galvin K. A., Turner B. L.:** *The global impact of land use change* Bioscience, 44 (5): 300–304 (1994).
45. **Pickett S.T.A., White P.S.:** *Natural disturbance and patch dynamics: An introduction* (In: Natural disturbance and patch dynamics, Eds. S.T.A. Pickett, P.S. White) - Academic press, New York, 3–13 (1985).
46. **Radojčić Z., Isljamović S., Petrović N., Jeremić V.:** *A novel approach to evaluating sustainable development* Problemy Ekorożwoju 7 (1): 81–85 (2012).
47. **Ranney J.W., Bruner M.C., Levenson J.B.:** *The importance of edge in the structure and dynamics of forest islands* (In: Forest island dynamics in man-dominated landscapes, Eds: R.L. Burgess, D.M. Sharpe) - Springer, New York, 67–94 (1981).
48. **Saunders D.A., Arnold G.W., Burdidge A.A., Hopkins A.J.M.:** *The role of remnants of native vegetation* (In: Nature conservation, Eds: D.A. Saunders, G.W. Arnold, A.A. Burdidge, A.J.M. Hopkins) - Chipping Norton, Australia, 387–392 (1987).
49. **Saunders D., Hobbs R.J., Margules C.R.:** *Biological consequences of ecosystem fragmentation: a review* Conservation biology, 5: 18–32 (1991).
50. **Soulé M.E.** 1987: *Viable populations for conservation* Cambridge University press, Cambridge, 189 (1991).
51. **Steffen W., Sanderson A., Tyson P. D., Jäger J., Matson P. A., Moore B., Oldfield F., Richardson R. J., Schellnhuber H. J., Turner B. L., Wasson R. J.:** *Global change and the earth system: a planet under pressure* Springer, Berlin-Heidelberg, 41 (2004).
52. **Turner B.L.:** *Toward integrated land-change science: advances in 1.5 decades of sustained international research on land-use and land-cover changes* (In: Proceeding of the global change open science conference, Eds: W. Steffen, J. Jäger, D. Carson, C. Bradshaw) - Springer, Berlin-Heidelberg, 21–26 (2002).
53. **Turner B. L.:** *Land change as a forcing function in global environmental change* (In: Our Earth's changing land: an encyclopaedia of land-use and land-cover change, Eds: H.J. Geist) - Greenwood press, London, 25–32 (2006).
54. **Turner B. L., Clark W. C., Kates R. W., Richards J. F., Mathews J. T., Meyer W. B.:** *The earth as transformed by human action: global and regional changes in the biosphere over the past 300 years* Cambridge University press, Cambridge, 713 (1990).
55. **Turner M.G.:** *Landscape heterogeneity and disturbance*, Springer, New York, 239 (1987).
56. **Turner M.G.:** *Landscape ecology: the effect of pattern on process* Annual review of ecological systems, 20: 171–197 (1989).

57. **Turner M. G., Gardner R. H.:** *Quantitative methods in landscape ecology* (In: The analysis and interpretation of landscape heterogeneity, Eds: M.G. Turner, R.H. Gardner) Springer, New York, 3–14 (1991).
58. **Venkatesh G.:** *Interpreting sustainability using Robert Pirsig's levels of quality* Problemy Ekorozwoju, 6 (2): 63–66 (2011).
59. **Wilson E.O.:** *The diversity of life* Harvard University press, Cambridge, Massachusetts, 424 (1992).

Oceny wpływu człowieka na pokrycie terenu z zastosowaniem metryk krajobrazowych: Park Przyrody "Šargan – Mokra Gora" (Serbia)

Streszczenie

Oddziaływanie człowieka może mieć znaczny wpływ na ekologiczną istotność pokrycia terenów. Określenie modyfikacji pokrywy terenu jest możliwe z zastosowaniem metryk matematycznych, które ilościowo określają różne aspekty krajobrazu. Badania przedstawione w niniejszej publikacji dotyczą płatów pokrycia terenu na trzech różnych poziomach ochrony w Parku Przyrody Šargan – Mokra Gora (Serbia) poprzez zestaw metryk krajobrazowych obszaru, wielkości, gęstości, kształtu i różnorodności (NP, PD, MPS, PSSD, MSI, SHDI). W badaniach klasyfikacja płatów pokrycia terenu była oparta na Corine Land Cover 2000 (CLC2000). Głównym celem badań było określenie ekologicznego znaczenia krajobrazu, które koncentruje się na wpływie człowieka na płaty pokrycia terenu. Metodologia wykorzystywana w procesie interpretacyjnym oparta jest na połączeniu ekologicznego i geograficznego podejścia do badań krajobrazu. Metryki krajobrazowe Parku Przyrody Šargan – Mokra Gora (Serbia) wskazują na silny wpływ człowieka na krajobraz. Wyniki pokazują, że oddziaływanie człowieka na krajobraz zmieniło jego ekologiczne znaczenie głównie w przypadku drugiej i trzeciej strefy ochrony.

Słowa kluczowe: GIS, płaty pokrycia terenu, metryki krajobrazowe, Šargan – Mokra Gora

Key words: GIS, land cover patches, landscape metrics, Šargan – Mokra Gora



Methods of Arranging the System of Separate Hazardous Waste Collection and Problems of its Formation Assessment in the Municipalities of the Kaliningrad Region

Sergey Kondratenko, Yulia Ruigite, Andrey Aldushin
Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, Russia

1. Ways of Arrangement of the Separate Mercury-containing Wastes (MCW) Collection System

In accordance with the Russian legislation [1.7, 6, 1.10], the arrangement of hazardous waste collection system is entrusted to the local authorities, therefore, they are the basic organizing element for the system creation. In general, such system should be created for three main sectors of hazardous waste formation: enterprises, municipal institutions and local population.

It should be mentioned that the system of separate collection and utilization in the Kaliningrad Region is operating to the more or less extent only with respect to enterprises. According to the current legislation [1.7, 1.12], enterprises should submit the reporting form 2-TP (wastes) including information on wastes formation, utilization, neutralization and disposal. According to the official reports of 257 enterprises 18.259 tons of mercury-containing wastes MCW were produced in 2011, while the major part consisted of mercury-containing lamps (MCL) constituting 77.4% (14.136 tons).

The current system of MCW collection in the Kaliningrad Region municipalities is organized at different levels and its development level is primarily related to the activities of respective municipal administrations. In some municipalities of the Kaliningrad Region (Municipality “Gur-

jevsk District" [1.4], "Town of Pionersk" [1]) the regulations have been developed and adopted to determine the procedure of MCW collection in the territory of the municipality. In the municipalities "City of Kaliningrad" and "Svetlogorsk District" the centralized MCW collection from municipal agencies has been carried out during the recent several years. Unfortunately, in other municipalities of the Kaliningrad Region no such systems have been developed.

According to the data of the only MCW utilization company "Syntez LTD," 152,000 mercury-containing lamps were accepted for utilization from enterprises and municipal institutions in 2011.

The local population is the main consumer of energy-saving compact lamps accounting for about 70% of the total production [15]. In view of the lack of organized collection systems, the exhausted mercury-containing compact fluorescent lamps are thrown by people with garbage, causing contamination of rubbish chutes, landfills and the environment with mercury. In most municipal institutions of the Kaliningrad Region the integrated system of collection and temporary storage of mercury-containing lamps accepted from population is absent. According to the data of "Syntez LTD" in 2011 only 4 energy-saving lamps from population were accepted. Therefore, at this stage, the most relevant is to create a system of separate MCW collection from the population.

In general, separate MCW collection system in municipality shall include the following elements which are shown in Figure 1:

- Specialized licensed utilization enterprise,
- Stationary MCW collection point,
- Mobile MCW collection point,
- Site for temporary MCW storage.

The system shall include such compulsory element as the availability of a specialized enterprise for MCW utilization and assuming different combinations of elements related to the collection (reception) of wastes. The specialized utilization enterprise should implement ecologically safe demercurization technology of wastes. Otherwise, the efficiency of the separate waste collection system will be significantly decreased.

Selection of additional elements may depend on the following:

- Size (area) and population of the municipality;
- Distance to the specialized utilization enterprise;
- Availability of material and technical base in compliance with the Russian legislation (site, microbus, containers).

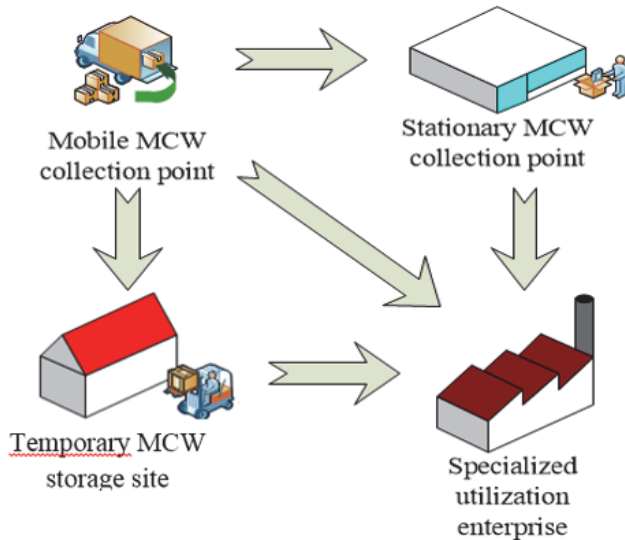


Fig. 1. The basic elements of the separate MCW collection system

Rys. 1. Podstawowe elementy systemu selektywnej zbiórki odpadów zawierających rtęć

The separate MCW collection system may include the following options or combinations of elements of separate MCW collection and utilization:

- Organization of stationary MCW collection stations with further transportation to the specialized enterprise of MCW utilization (Figure 2). The implementation is possible in small municipalities when the utilization enterprise is located at a short distance from the municipality. The distance may be about 30 km, which is favorable (economically profitable) for development of such systems and is confirmed by the results obtained during the first phase of the BAL-THAZAR project [13]. Transportation of MCW accumulated on the stationary collection point to utilization facilities can be carried out

either as containers are filled up or at least once per 5-6 months since in compliance with the Federal Law №89 “On the industrial and consumers' wastes” [7], the waste accumulation is to be carried out for the period up to 6 months.

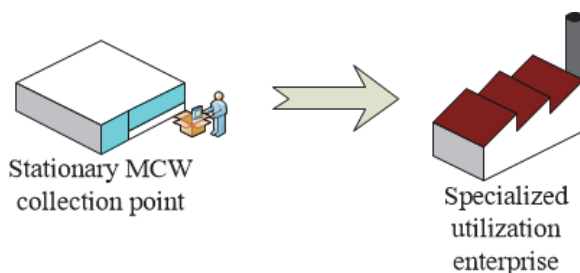


Fig. 2. Option A of creating the system of separate MCW collection and utilization

Rys. 2. Tworzenie systemu selektywnej zbiórki i utylizacji odpadów zawierających rtęć – opcja A

b) Organization of the mobile MCW collection station with further transportation of collected MCW to the specialized enterprise of MCW utilization (Figure 3). The implementation is possible in any municipalities provided that the utilization enterprise is located at a short distance (10–20 km). As a result, all collected MCW will be transported directly to the utilization enterprise.

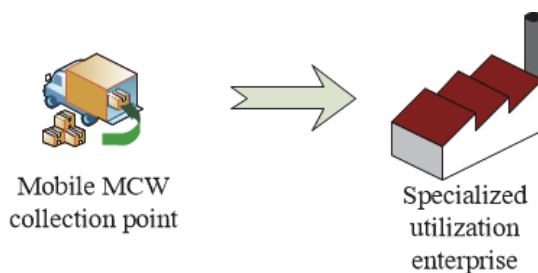


Fig. 3. Option B of creating the system of separate MCW collection and utilization

Rys. 3. Tworzenie systemu selektywnej zbiórki i utylizacji odpadów zawierających rtęć – opcja B

- c) Arrangement of the mobile MCW collection station and temporary storage sites with further transportation to the specialized enterprise of MCW utilization. The implementation is possible if the municipality occupies a large area and the utilization enterprise is located at a sufficient distance (40–50 or more kilometers). Exhausted MCW collected by ecomobile are firstly transported to the temporary storage site, while subsequent transportation of collected MCW from the temporary storage site to the utilization enterprise is carried out at least once per 5-6 months or when containers are filled up.

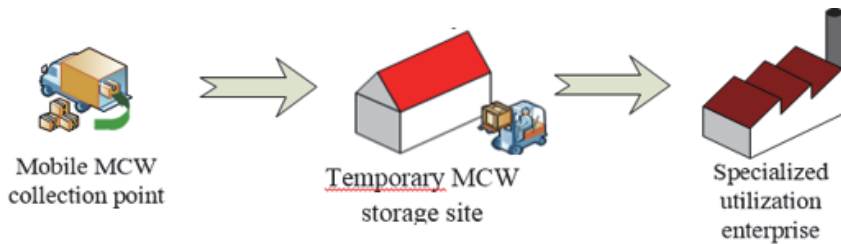


Fig. 4. Option C of creating the system of separate MCW collection and utilization

Rys. 4. Tworzenie systemu selektywnej zbiórki i utylizacji odpadów zawierających rtęć – opcja C

- d) Organization of mobile and stationary MCW collection stations with further transportation to specialized enterprise of MCW utilization. The option can be implemented in large municipalities. In this system MCW collected both at stationary and mobile collection stations are transported to the utilization enterprise when containers are filled up or once per 5–6 months.

In municipalities of the Kaliningrad Region, excluding the “City of Kaliningrad”, the options A and C of waste collection system can be implemented. This is justified by the following reasons:

- municipalities of the Kaliningrad Region belongs to small municipalities,
- using a mobile collection station in municipalities will involve to the separate waste collection not only population of municipal centers but also people of adjacent rural settlements being the part of the municipality,

- the lack of own capacities of MCW utilization. Currently only one licensed enterprise of MCW utilization is operating in the Regional center (the city of Kaliningrad) at the distance 40–50 km.

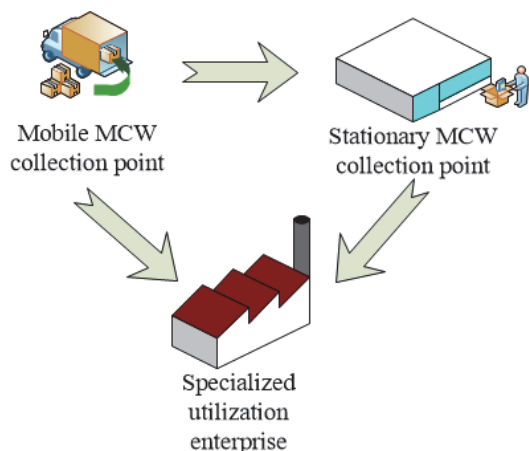


Fig. 5. Option D of creating the system of separate MCW collection and utilization

Rys. 5. Tworzenie systemu selektywnej zbiórki i utylizacji odpadów zawierających rtęć MCW – opcja D

In the municipality “City of Kaliningrad” the separate MCW collection system can be developed on the basis of options B and D. This is stipulated by the following reasons:

- this municipality belongs to large densely populated municipalities of the Kaliningrad Region with the total population of about 430 thousands of people and the area of 223 km²,
- using mobile and stationary collection stations will allow to cover the maximum number of urban population,
- the availability of own capacities for MCW utilization in the city of Kaliningrad.

Creation of the system of separate MCW collection requires to determine not only efficient and necessary elements of the system, but also mechanisms of its development. Such system can be built on the basis of the enterprises with any legal form of ownership, because in

compliance with the Russian legislation [1, 7, 6, 10] local authorities are obligated only to organize collection and transportation of solid wastes and rubbish.

In such situation in the Russian Federation in general and in the Kaliningrad Region in particular the system of separate MCW collection can be developed in two directions:

1. To adopt the necessary regulations at the level of the Russian Federation Government envisaging inclusion of costs for mercury-containing lamps utilization into the cost of a new lamp (the Law “On the hypothecation value”) and to involve manufacturers of mercury-containing lamps into the system.
Such approach will increase the cost of lamps by the value of its further collection and utilization costs and also make manufacturers of these products responsible for organization of MCW collection and utilization on the basis of funds obtained from selling the manufactured products (fluorescent and energy-saving lamps) (hypothecation value). With this approach the population will pay all expenses for MCW utilization when buying mercury-containing lamps. The experience of imposing all costs of MCW collection and utilization to manufacturers is widespread in many European countries. The main advantages of this approach include the lack of mechanism of “a direct payment” for mercury-containing wastes by the population and acceptance of such system by the public, which improves both the ecological social consciousness and the efficiency of the system implementation.
2. To fulfill the requirements of two adopted Decrees of the Russian Federation Government:
 - The Decree of the Russian Federation Government №681 of 03.09.2010 “On adoption of the Rules for treatment of industrial and municipal wastes with regard to lighting devices, electric light bulbs, improper collection, accumulation, usage, neutralization, transportation and disposal of which may cause damage to human life and health, harm to animals, plants and environment” [3],
 - The Decree of the Russian Federation Government of 13.08.2006 №491 “On adoption of the Rules of the common property maintenance in apartment house and the Rules of changing the charge for maintenance and renovation of living space in the case

of executing services and works on management, maintenance and renovation of living space of improper quality and (or) with intervals exceeding the prescribed time period” [2].

Implementation of the first legislative document entrusts the local government the powers to arrange the system of handling wastes and informing the population, legal entities and individual businessmen. The second decree imposes duties for organizing the stations for accumulation, collection of used mercury-containing lamps with subsequent transportation to specialized enterprises having licenses for collection, usage, neutralization and disposal of wastes assigned to I – IV classes of hazard, to legal entities or individual businessmen engaged in dwelling houses management. In this case the development of the separate waste collection system directly depends on the active participation of the local government in involving the above mentioned entities into the process of this system development.

The initial element of the separate MCW collection system development may be arrangement of energy-saving and fluorescent lamps reception on the basis of the enterprises (organizations) involved in the housing fund management including dwelling houses (housing and municipal services, management companies, homeowners associations, housing cooperatives and other organizations).

At the same time, the organizations carrying out the housing fund management, should fulfill the following:

- to arrange the temporary storage sites for accumulation of mercury-containing wastes,
- to provide accumulation of mercury-containing wastes in special containers located in the temporary storage sites approved by the Nature Protection Service,
- to provide recording of mercury-containing wastes,
- to inform population about the procedure of mercury-containing wastes collection,
- to provide transportation of mercury-containing wastes to licensed utilization enterprises.

To arrange the system of hazardous waste handling for legal entities (irrespective of the legal form of ownership) and individual busi-

nessmen, the following regulations should be developed and adopted by the local authorities:

- The procedure of arranging collection of used mercury-containing lamps on the territory of the municipality. The necessity of such legislative documents adoption is prescribed in the Letter by the Nature Protection Service [11].
- The Guidelines for arrangement of collection, accumulation, transportation and neutralization of used mercury-containing lamps. This document adoption is prescribed by the Government Decree №681 [3].

Financing of the system of hazardous waste collection, including MCW, at the initial stage of its development consists of two components:

- Cost of material and technical support, including equipment for hazardous waste collection,
- Cost of operation and further development of the system.

Provision of these two components is impossible without information concerning volumes of MCW formation. Therefore, the assessment of MCW formation volumes has been carried out in the municipalities of the Kaliningrad Region.

2. Estimation of Hazardous Wastes Formation Volumes in the Kaliningrad Region

Consideration of possible ways to get information concerning MCW formation volumes should be started with the identification of the main sources of the waste formation and the existing methods of their recording. As has been already noted before, in general, three main sectors of MCW formation may be distinguished: industrial enterprises, municipal organizations and local population. While for the first two sectors the requirements to recording and further treatment of wastes have been more or less legislatively determined (recording and reporting in the form 2-TP for industrial enterprises and recording for budget institutions), in the case of local population neither recording is carried out.

Taking into account the fact, that the local population is the main consumer of compact energy-saving lamps, constituting the majority of imported mercury-containing lamps, and in view of the lack of any infor-

mation on the volumes of MCW formation from this sector, the assessment of MCW production by the local population is required to develop the system of MCW separate collection and treatment in the Kaliningrad Region. The absence of any reliable sources of information on the volumes of MCW production by the local population in the municipalities of the Kaliningrad Region has stipulated the necessity to develop and apply a variety of methods for the estimation. Application of several approaches, based on different data, allowed to compare the obtained results and to improve their reliability and the quality. The estimated values were used to calculate prices for MCW utilization, to determine the number of containers required for MCW collection, and to assess the production capacities needed for utilization of MCW in the Kaliningrad Region.

2.1. First Method of Estimation

The approach already tested earlier [13], has been taken as the basis of the first method. It was based on the amount of annually imported mercury-containing lamps according to the customs data recalculated by the population size in each municipality relative to the total population of the region. This method has been modified, and, instead of the average annual amount of imported mercury-containing lamps in the Kaliningrad Region according to the customs data, the amount of mercury-containing lamps, sold in retail networks of the Kaliningrad region in 2011 was taken. This allowed to estimate the actual amount of currently used mercury-containing lamps and to assess the potential volumes of MCW formed.

Therefore, the first approach with modifications made is as follows:

1. The volume of MCW formation on the entire territory of the Kaliningrad region has been taken equal to the volume of mercury-containing lamps sold in retail networks of the Kaliningrad Region during 2011. This information was based on the surveys of the mercury-containing lamps sales volume fulfilled by the only licensed MCW utilization enterprise in the Kaliningrad Region “Sintez LTD” at the large retail networks of the Region in 2011. This volume constituted about 1.5 mln. lamps. On the basis of the positive experience of the project first phase and taking into account the reduction in turnover of other mercury-containing devices used by population (thermometers, etc.), it is possible to conclude that used mercury-containing lamps constitute the basis of MCW.

2. In calculation of MCW formation volumes for each municipality, it was assumed that the proportion of MCW in each municipality is equal to the proportion of its population against the total population of the Kaliningrad Region as at 01.01.2011 [9] (Formula(1)).

$$N = \frac{V_2 \cdot P_m}{P_{ko}} \quad (1)$$

where:

V_2 – number of mercury-containing lamps sold in large retail networks of the Kaliningrad Region in 2011, pcs,

P_m – population of the municipality, persons,

P_{ko} – total population of the Kaliningrad Region, persons.

The calculations show that the greatest amount of MCW is formed in the regional center of the Kaliningrad Region, i.e. in the City of Kaliningrad (686.9 thousand pcs/year). The disadvantage of this method is the impossibility of accounting the amount of mercury-containing lamps purchased by the local population before 2011.

2.2. Second Method of Estimation

This method is based on the analysis of the information obtained by questioning of the local population fulfilled in the framework of the information campaign during the second phase of BALTHAZAR project in the pilot municipalities. One of the blocks of the questionnaire was devoted to the study of the MCW formation volumes in the dwelling sector of municipalities. This allowed to assess the actual amount of mercury-containing lamps currently used by the population of the Kaliningrad Region by the example of the pilot municipalities.

Calculation of the potential volume of mercury-containing lamps was carried out using the method based on the number of mercury-containing lamps assessed on the basis of the extent of mercury-containing lamps usage by respondents against the total number of lamps reported by them per one family taking into account the total population of the municipality (formula (2)):

$$\text{ПОРСЛ} = \frac{\text{ОКЛ} \cdot \text{ПРСЛ} \cdot \text{ЧН}}{100 \cdot \text{КОР} \cdot \text{КЧ}}, \quad (2)$$

where:

ПОРСЛ – the potential volume of mercury-containing lamps, pcs.

ОКЛ – total number of lamps of all types, pcs.;

КОР – number of respondents, persons;

ПРСЛ – percentage of usage of mercury-containing lamps by respondents;

КЧ – average number of persons per one family;

ЧН – total population of the municipality, persons.

The obtained parameters and potential volumes of mercury-containing lamps used by population of the pilot municipalities are given in Table 1.

Table 1. Potential number of mercury-containing lamps among the population of the pilot municipalities

Tabela. 1. Potencjalna liczba lamp zawierających rtęć wśród ludności gmin pilotażowych

Municipality	Parameter in formula (1)					
	ПОРСЛ	ОКЛ*	ПРСЛ*	ЧН**	КОР*	КЧ
«Svetlogorsk District»	24.8 thous.	16284	43.9%	14900	1074	4
«Zelenogradsk District»	67.0 thous.	26551	58.9%	32200	1880	4
«City of Kaliningrad»	932.0 thous.	22419	49.8%	43110 0	1291	4

Note:

* – based on the data obtained from questionnaires

** – based on the data from “Statistical Bulletin «Kaliningrad Region in Figures in 2011»

It should be mentioned that this method envisages assessment of the number of lamps already available at the given moment taking into account the lamps acquired by the local population both in 2011 and before, i.e. so-called "cumulative" effect is considered.

The method applied in calculation of the available number of mercury-containing lamps (MCL) available among the population in the pilot municipalities on the basis of the questionnaire survey data allows to calculate this parameter for other municipalities of the Kaliningrad Region, and therefore, to calculate the amount of mercury-containing lamps available among the total population of the Kaliningrad Region. For this purpose it is necessary to calculate the average number of mercury-containing lamps per one person, living in the specified municipality on the basis of the following formula (3):

$$Q = \frac{N}{P} \quad (3)$$

where:

Q – average number of MCL per one person;

N – number of MCL available among the population;

P – the total population.

On the basis of the data obtained from the questionnaire survey of the local population, the above parameter values are presented by the pilot municipalities in Table 2.

Table 2. Average number of mercury-containing lamps per one person in the pilot municipalities of the Kaliningrad Region

Tabela 2. Średnia liczba lamp zawierających rtęć na osobę w gminach pilotażowych Obwodu Kaliningradzkiego

Parameter	«Svetlogorsk District»	«Zelenogradsk District»	«City of Kaliningrad»
Average number of MCL per one person	1.67	2.08	2.16

Since all settlements of the Kaliningrad Region, excluding the City of Kaliningrad, represents small municipalities, the above parameter may be calculated on the basis of its average value obtained for two pilot municipalities assigned to small municipalities of the Kaliningrad Region (the municipalities “Zelenogradsk District” and “Svetlogorsk District”). Thus, an average number of MCL per one person for small municipalities

of the Kaliningrad Region constitutes 1.87. On the basis of the value obtained, the amount of MCL available among population of other municipalities of the Kaliningrad Region has been calculated.

Therefore, the total amount of MCL available among the population of the Kaliningrad Region constitutes 1,889,219 pcs, while 50% of the total amount occurred in the city of Kaliningrad.

In addition, the calculation of the potential volumes of formed mercury-containing wastes per month was carried out on the basis of the questionnaire survey data was carried out taking into account the information on periodicity of mercury-containing lamps replacement by respondents in the pilot municipalities. Considering the fact that each long period includes several shorter periods, in estimation of the wastes volume it is necessary to take into account not only volumes of mercury-containing wastes formed during a given time interval but also the volumes of MCW formed during shorter intervals within the considered time period. For example, if the volume of MCW formation during half a year is estimated, in addition to consideration of percentage of residents replacing lamps every six months, it is necessary to take into account information, obtained during calculation of mercury-containing waste formation over the months and quarters constituting this half-year period. Therefore, the formula for estimation of formed mercury-containing wastes on the basis of the data on periodicity of mercury-containing lamps replacement during each period may be as follows (formula (4)):

$$OPCO_M = \frac{ЧН}{12 \cdot КЧ} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{ПР_{\text{период}_i} \cdot ЧП_i \cdot q_i}{100}, \quad (4)$$

where:

OPCO_M – potential volume of formed mercury-containing wastes per month, pcs.,

ЧН – total population of the municipality, persons,

КЧ – average number of persons per one family,

ПР_{период_i} – percentage of respondents replacing lamps during the i-th period,

ЧП_i – number of i-th periods within one calendar year,

n – number of considered periods of the year (equal to 4),

q_i – average number of MCL replaced by the respondent during the i -th period.

The obtained values were used in calculation of the necessary number of containers and development of the traffic schedule of the mobile collection station for the municipality “Svetlogorsk District”.

It should be mentioned that, in general, both methods give sufficiently similar results (Table 3). The difference in calculated values for the small municipalities of the Kaliningrad Region is about 8%. Taking into account the fact that the second method considers not only MCL purchased by population in 2011, but also MCL, purchased by them earlier, the following conclusion can be made: the value of this difference includes not only inaccuracy in calculations of these two methods, but also the number of lamps in percentage, accumulated by the population for the previous period, being the evidence of sufficiently high level of the obtained data reliability.

Table 3. Amount of mercury-containing lamps calculated with two methods

Tabela 3. Ilość lamp zawierających rtęć obliczona dwoma metodami

Municipality	First method	Second method
City of Kaliningrad	686.902	931.176
Pilot municipalities of the Kaliningrad Region		
Zelenogradsk District	51.307	66.976
Svetlogorsk District	23.741	24.883
Some other municipalities of the Kaliningrad Region		
Baltijsk District	57.521	67.507
Town of Mamonovo	12.747	14.960
Neman District	32.027	37.587
Chernyahovsk District	82.537	96.866

There are other methods, for example, based on the data concerning the operational life of the lamp. However, the conditions of energy saving lamps operation may considerably reduces their operational life

and do not allow to use such methods since they underestimate the value of the MCW formation volumes.

For the purpose of more efficient assessment the MCW formation volumes and to provide combining the municipalities in groups on the basis of several criteria (not only one), in future it is necessary to take into account not only such parameter as municipality size (population), but also such parameters as per capital income, average living space per one person and other social and economic parameters. However, the proposed methods allow to assess the potential volume of MCW formation not only at the initial stage of the system creation, but also can be used in its future development.

The results of the proposed methods of assessment of the MCW formation volumes became the basis for the calculation of the costs of the system operation, which can be provided both by consumers of mercury-containing lamps (the local population) and budgetary funds of the municipalities. At the initial stage of arrangement of separate collection and utilization of fluorescent lamps, the financing can be entrusted to the local authorities because at this stage the necessity to inform the population and its involvement in the separate collection of mercury-containing lamps is a priority.

On the basis of the current regulations of the Government [3, 2] the procedure of payment by the local population for MCW collection and handling can be implemented on the basis of the contract between the legal entity or individual businessman engaged in housing management, and residents for introducing the tariff for MCW collection and handling. This tariff should include the cost of MCW collection and transportation and cost of utilization of one fluorescent lamp. For this purpose the calculation of prime cost of utilization on the basis of the data on MCW formation per month, operational costs for utilization of one fluorescent lamp and population size in the municipality was carried out (formula (5)).

$$T = \frac{V_m \cdot C}{P} \quad (5)$$

where:

T – prime cost of MCW utilization per month per one person, rubles,

V_M – average number of MCL replaced by the local population of the municipality per month, pcs,

C – cost of utilization of one mercury-containing lamp, rubles,

P – population of the municipality, persons.

Currently in the Kaliningrad Region “Syntez LTD” company accepts for utilization used fluorescent and energy-saving lamps from the population and enterprises. The utilization cost is 15 rubles per one lamp in a cardboard (factory) box and 12 rubles per one lamp in a container [14].

Earlier the estimation of utilization value of one mercury-containing lamp and operating costs during 10 years operation of demercurization unit “Ecotrom-2”, purchased within the framework of the first stage of the project has been made [13]. The calculation results showed that the utilization cost of one mercury-containing lamp is 6.3 rubles (0.15 Euro). Since the calculation of the utilization cost was made in 2010, it is necessary to introduce a correction taking in account the rate of inflation in Russia in 2011. According to the data of the Federal State Committee for Statistics [9] the rate of inflation in 2011 amounted to 6.1%. Thus, the utilization cost of one lamp in 2012 adjusted for inflation is 6.68 rubles.

Therefore, the monthly tariff for utilization of mercury-containing lamps for population of the pilot municipalities of the Kaliningrad Region may constitute 1.14 and 0.51 on average for utilization of mercury-containing lamps by “Syntez LTD” and with possible use of demercurization unit, respectively (when this cost may be reduced about twice).

Taking into account the experience of the European countries (Germany) the operating cost (payment for collection and transportation) may be included into a common tariff for the transportation and utilization of solid wastes paid by population, while the expenses for demercurization may be imposed on the local authorities. In such system the responsibility for utilization of hazardous wastes is imposed not only on the local authorities, but on the population dealing with hazardous wastes.

The proposed system of arrangement of separate MCW collection at the municipal level and methods of assessment of the MCW formation volume can be implemented regardless of hazardous waste type and the ongoing changes in the Russian Federal legislation and respective regulations in the field of hazardous waste management.

References

1. Resolution of the Deputies Council of the Pionersk Urban District of the Kaliningrad Region of 20.07.2011 №86 “On organization of collection of used mercury-containing lamps on the territory of the municipality “Pionersk Urban District”.
2. Decree of the Russian Federation Government of 13.08.2006 №491 “On adoption of the Rules of the common property maintenance in apartment house and the Rules of changing the charge for maintenance and renovation of living space in the case of executing services and works on management, maintenance and renovation of living space of improper quality and (or) with intervals exceeding the prescribed time period”.
3. Decree of Government of the Russian Federation №681 of 03.09.2010 “On adoption of the Rules for treatment of industrial and municipal wastes with regard to lighting devices, electric light bulbs, improper collection, accumulation, usage, neutralization, transportation and disposal of which may cause damage to human life and health, harm to animals, plants and environment”
4. Decree of the Administration of the Gurjevsk Municipal District of the Kaliningrad Region of 23.003.2010 №1005 “On ensuring the sanitary-and-epidemiological wellbeing of population during collection and utilization of mercury-containing wastes on the territory of the Gurjevsk Municipal District”.
5. Federal Law №131 of 06.10.2003 “On the general principles of the local government organization in the Russian Federation”.
6. Federal Law №7 “On the environment protection”
7. Federal Law №89 of 10.06.1998 “On industrial and municipal wastes”.
8. Federal Law of the Russian Federation №261 of 23.11.2009 “On energy saving and improving the energy efficiency and amendments of particular legislative acts of the Russian Federation”.
9. Kaliningrad Region in Numerals, 2011. Statistical collection. – Kaliningrad, 2011.
10. Kaliningrad Region Law “On industrial and municipal wastes in the Kaliningrad Region”.
11. Letter of Rosprirodnadzor №01/6040-1-32 of 20.05.2011 “On disposal of used fluorescent and energy-saving lamps”.
12. Order of the Federal Board of State Statistics of 17.01.2005 №1 “On adoption of the Procedure of filling and submission the Form of Federal State Statistical Supervision № 2-TP (wastes) “Information on formation, usage, neutralization, transportation and disposal of industrial and municipal wastes”.
13. Report of the first phase of the BALTHAZAR project “Improving the treatment of MCW in the Kaliningrad Region” - http://helcom.ru/balthazar/phase_I/Otchet_hazardous

14. Syntez LTD company. - <http://sintezltd.ru/>
15. Utilization of energy-saving fluorescent mercury-containing lamps in Moscow Region - <http://www.energoko.ru/informatsionniy-tsentr/utilizatsiya-energoberegaiuschich-liumineststnich-rtutsoderzhaschich-lamp-v-moskovskom-regione.html>

Metody organizacji systemu selektywnej zbiórki odpadów niebezpiecznych i problemy z oceną jego powstawania w gminach Obwodu Kaliningradzkiego

Streszczenie

Obecnie problem rozwoju systemu selektywnej zbiórki i dalszej utylizacji różnego rodzajów odpadów niebezpiecznych stał się jeszcze bardziej aktualny. Spowodowane jest to tym, że odpady te składowane na składowiskach wraz odpadami komunalnymi, mogą stanowić zagrożenie, nie tylko dla środowiska, ale również dla zdrowia ludzkiego. Dlatego też, obecnie w większości krajów rozwiniętych (także w Rosji) konieczna jest segregacja tworzonych odpadów i ich utylizacja różnymi metodami, w celu zmniejszenia ich negatywnego wpływu i włączenia ich do obrotu gospodarczego. Jest to szczególnie istotne w świetle rosnącej produkcji niebezpiecznych odpadów przez miejscową ludność, związanej przede wszystkim z rozwojem urządzeń technicznych oraz ich wdrażaniem w codziennej działalności człowieka. Najbardziej uderzającym przykładem jest utylizacja takich odpadów niebezpiecznych, jak np. odpady zawierające rtęć. Obecnie w naszym kraju, szczególną uwagę zwraca się na problem selektywnej zbiórki i dalszego zagospodarowania tego typu odpadów, zwłaszcza lamp zawierających rtęć. Jest to przede wszystkim związane z szerokim zastosowaniem tych lamp we wszystkich sferach działalności gospodarczej, również przez ludność lokalną. Co więcej, w Rosji, zgodnie z federalną ustawą № 261 [8] i aktem Służby Ochrony Przyrody [11], do 2014 r. wszystkie rodzaje żarówek powinny zostać wycofane z użytku, co będzie prowadzić nieuchronnie do zwiększenia ilości odpadów zawierających rtęć. Dlatego też, w wielu regionach Rosji, w tym także w Obwodzie Kaliningradzkim, zostały podjęte środki w celu zapewnienia selektywnej zbiórki i dalszej utylizacji odpadów zawierających rtęć, także wytwarzanych przez ludność lokalną.

Słowa kluczowe: odpady niebezpieczne, system selektywnej zbiórki odpadów, lampy zawierające rtęć

Key words: hazardous wastes, system of separate waste collection, mercury-containing lamps



Dewatering of Excess Sludge Submitted Anaerobic Stabilization Assisted Conditioning Process

Paweł Wolski, Mariusz Małkowski
Czestochowa University of Technology

1. Introduction

Final management of sewage sludge influences on the natural environment and is connected with ecological awareness of society, technological advances and, first and foremost, with economic criteria. Among a variety of methods of final waste management used in Poland, the most popular is landfilling. According to the EU directive, sewage sludge will not be allowed to be stored in landfills from 2013. This causes the necessity of finding more effective methods of final sludge management and considering sewage sludge as a product rather than waste [1, 17].

Methane fermentation is a popular and commonly used method of sludge stabilization. Proper process of fermentation should be aimed at mineralization of organic compounds thus causing reduction in mass and energy consumption, and, importantly, energy recovery in the form of biogas [5, 14, 18]. Initial ultrasounds processing of sewage sludge causes biochemical improvement of sludge decomposition in the process of anaerobic stabilization. The degree of fermentation affects the efficiency of sludge dewatering [8].

In many scopes or environmental engineering the new methods of the processes, which can eliminate or limit using of chemical reagents are searched. Ultrasonic field of 22 kHz frequency and intensity of which is possible to obtain the conditions of ultrasound phenomena increase, can intensify some of the technological processes [7, 12, 20].

Ultrasound disintegration is one of conditioning methods and it has essential effect on dispersion of the structure of sewage sludge and thus on intensification of the process of methane fermentation [6, 15]. The process of anaerobic stabilization contributes to significant reduction in the volume of substances, with odour and pathogenic microorganisms, reduction in the content of organic matter in sludge and facilitation of the processes of sludge dewatering. Affecting the process of methane fermentation through modification of the sludge before the process of stabilization determines its final susceptibility to dewatering. Initial facilitation of the stabilization through conditioning modifies physicochemical composition of sludge by loosening of chemical bonds between water and sludge particles. This directly affects sludge dewatering capacity [1, 9, 11].

The aim of the present study was to determine the effect of ultrasound conditioning of excess sewage sludge after anaerobic stabilization on sludge dewatering. After initial conditioning with ultrasound field, the sludge was stabilized in laboratory flasks and in bioreactors.

2. Experimental

2.1. Substrate

The substrate used in the study was excess sludge (90%), which was inoculated with fermented sludge that accounted for 10% of the research mixture. The sludge was sampled from municipal WWTP. The excess sludge was sampled before thickening, whereas the fermented sludge was sampled from the piping following the chamber of anaerobic stabilization.

Anaerobic stabilization was carried out for the following mixtures:

- Mixture A (excess sludge, non-conditioned + fermented sludge),
- Mixture B (excess sludge conditioned with ultrasound field amplitude 23,65 μm (Amplitude 60%) + fermented sludge),
- Mixture C (excess sludge conditioned with ultrasound field amplitude 31,54 μm (Amplitude 80% + fermented sludge).

2.2. Methodology

At the first stage of the study, the experiment was carried out using 0,5 dm³ laboratory flasks which, in order to ensure mesophilic temperature (37°C) that is adequate for fermentation, were placed in a laboratory thermostat. Both before the process and on each day of the experiment, one of the flasks was removed to determine its CST, degree of thickening and dry matter content.

The second stage of the experiment was carried out in a fermentation chamber with volume of $V = 10 \text{ dm}^3$. An inoculum was added to non-conditioned sludge and the sludge after disintegration and then mesophilic fermentation was carried out for the period of 25 days.

Before loading the sludge into the chamber and after the process of fermentation, CST, degree of thickening and dry matter content were measured for each sample.

Sludge sonification was carried out for 5 minutes using Sonics VCX 1500W disintegrator with the frequency of 20 kHz and wavelength of 39.42 μm (which corresponded to the amplitude of 100%). Capillary suction time was measured according to the Baskerville and Galle methodology [3].

Gravitational thickening was carried out in 100ml measuring cylinders. The process of sedimentation in the tested samples was carried out by reading the volume of thickened sludge at adequate time intervals (5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90 and 120 minutes). Based on the measurements of thickened sludge volume, the thickening curves were determined [10].

3. Results and discussion

Analysis of the obtained results revealed that capillary suction time for the non-conditioned sludge after the process of 10-day stabilization ranged from 52 seconds on the day 0 of the process to its maximum value on the second day of fermentation, when it reached 125 seconds. After 4 days, an insignificant decline in capillary suction time was observed which, after 10 days of the process, reached 86 sec (Fig. 1).

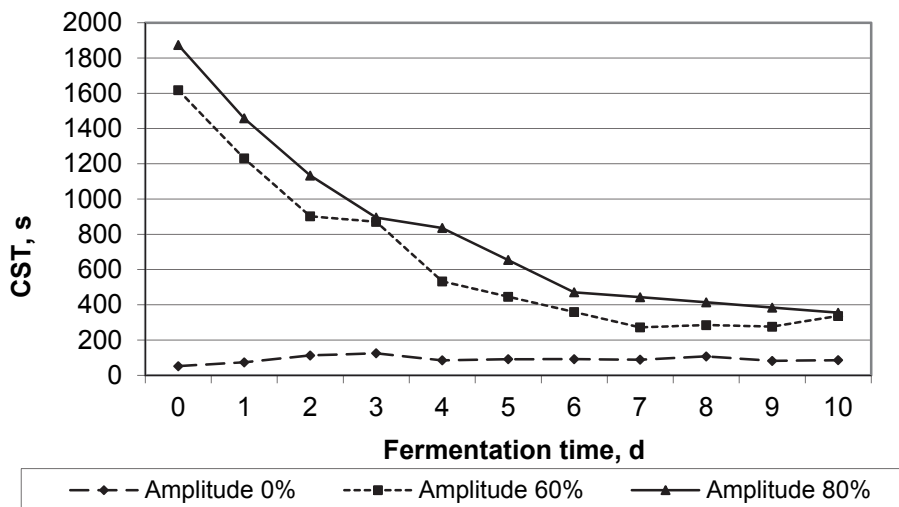


Fig. 1. Effect of fermentation time on CST in excess sludge after the sonification process

Rys. 1. Wpływ czasu fermentacji na CSK osadów nadmiernych po procesie sonifikacji

For the sludge after sonication, CST levels on the day 0 of the process were 1618 seconds for the sludge sonicated with 60% amplitude of ultrasonic field and 1874 seconds for the sludge prepared with 80% amplitude. A decline in the index discussed in this study was observed on each next day until it reached 337 seconds for the amplitude of 60%.

Analysis of the results obtained during the process of thickening revealed the effect of the ultrasound field on the efficiency of water removal from excess sludge. The sludge after initial disintegration had improved thickening capacity. The best sludge settleability was observed for 60% of disintegration power, for which a considerable thickening of the sludge studied was found after 2 days of the process (Fig. 3). After 5 minutes, the volume of the sludge decreased to 92 ml, whereas after 30 minutes, this volume was further reduced to 60 ml. From the fourth day of the process, the sludge was characterized by similar dewaterability (sludge volume ranged from 25 to 30 ml). The non-conditioned sludge before the process of fermentation was unresponsive to thickening, which is presented in Fig. 2.

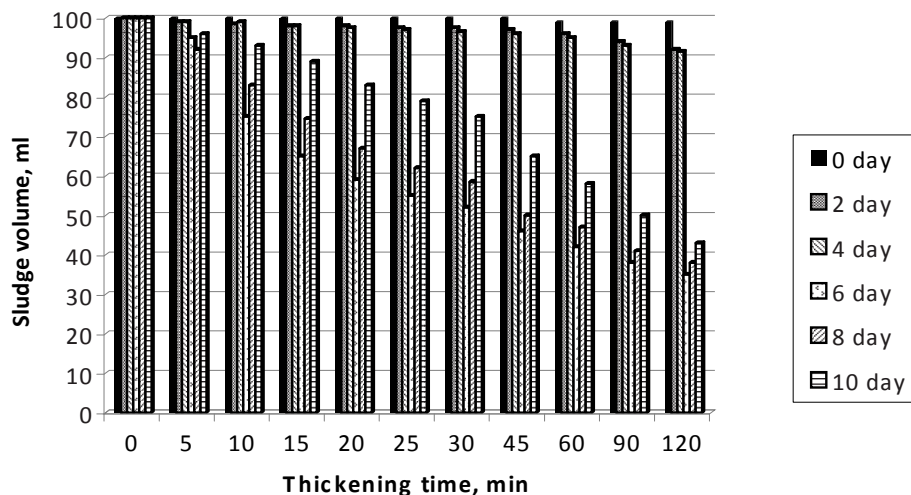


Fig. 2. Effect of fermentation time on the thickening of unconditioned excess sludge

Rys. 2. Wpływ czasu fermentacji na zagęszczanie niekondycjonowanych osadów nadmiernych

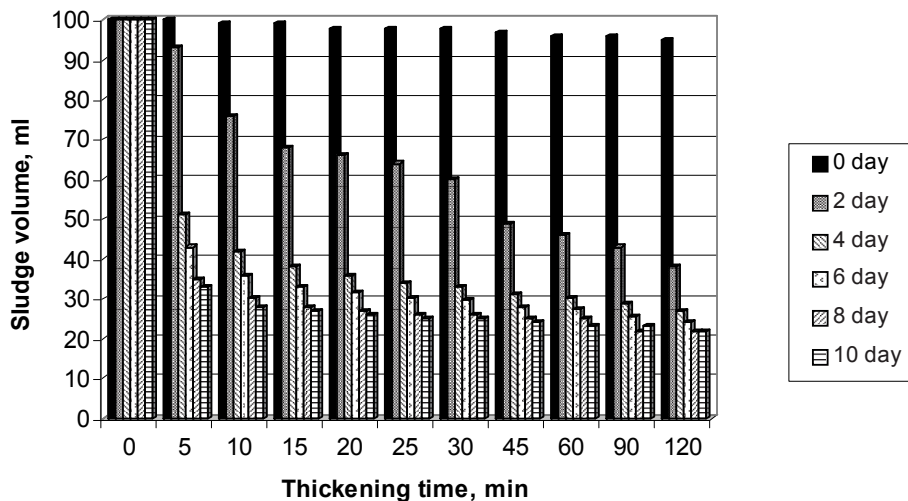


Fig. 3. Effect of fermentation time on thickening of conditioned excess sludge with ultrasonic field of 60% amplitude

Rys. 3. Wpływ czasu fermentacji na zagęszczanie kondycjonowanych osadów nadmiernych polem ultradźwiękowym (amplituda 60%)

The chart in Fig. 4 compares the values of final volume of the fermented excess sludge after conditioning with ultrasound field with 80% amplitude. The most effective process was observed after 20 minutes of thickening, regardless of the fermentation day. The obtained level of final volume of thickened sludge amounted in this case to 45 ml.

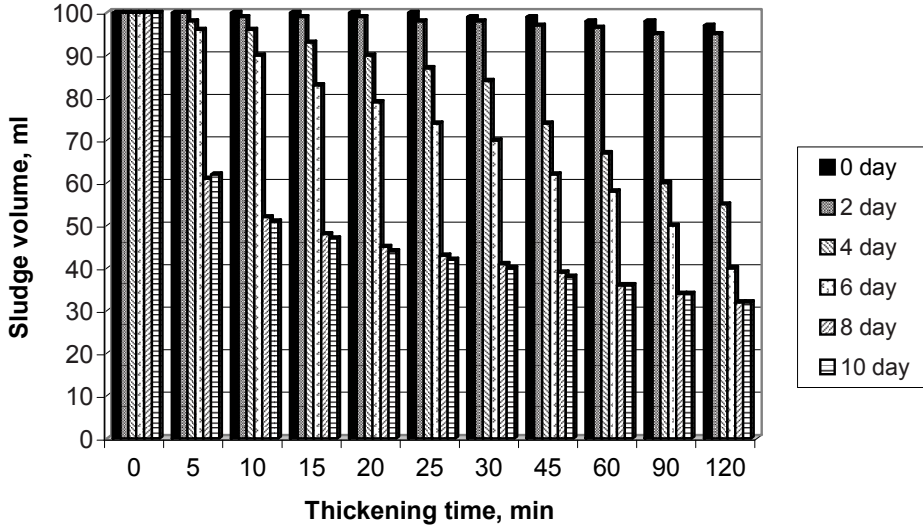


Fig. 4. Effect of fermentation time on thickening of conditioned excess sludge with ultrasonic field of 80% amplitude

Rys. 4. Wpływ czasu fermentacji na zagęszczanie kondycjonowanych osadów nadmiernych polem ultradźwiękowym (amplituda 80%)

During the process of sludge stabilization a significant decline in dry matter content on each day of the process was observed. Initial sludge conditioning caused a reduction in dry matter content during the first 10 days of the process. The highest reduction in the discussed parameter was observed for the amplitude of ultrasonic field of 60% and stabilization day 1 and day 3. For example dry matter of the conditioned sludge on the third day of the fermentation process was 9.80 g/dm^3 (Fig. 5).

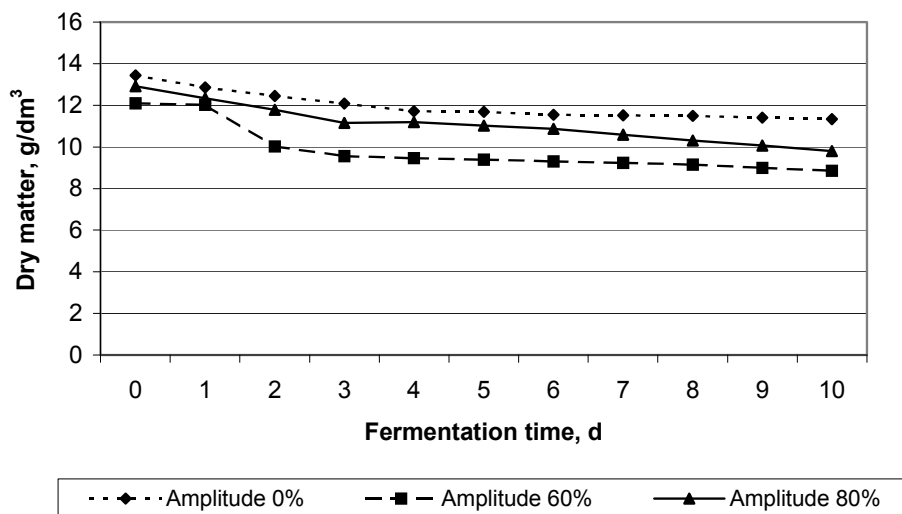


Fig. 5. Effect of fermentation time on dry matter in excess sludge after the sonification process

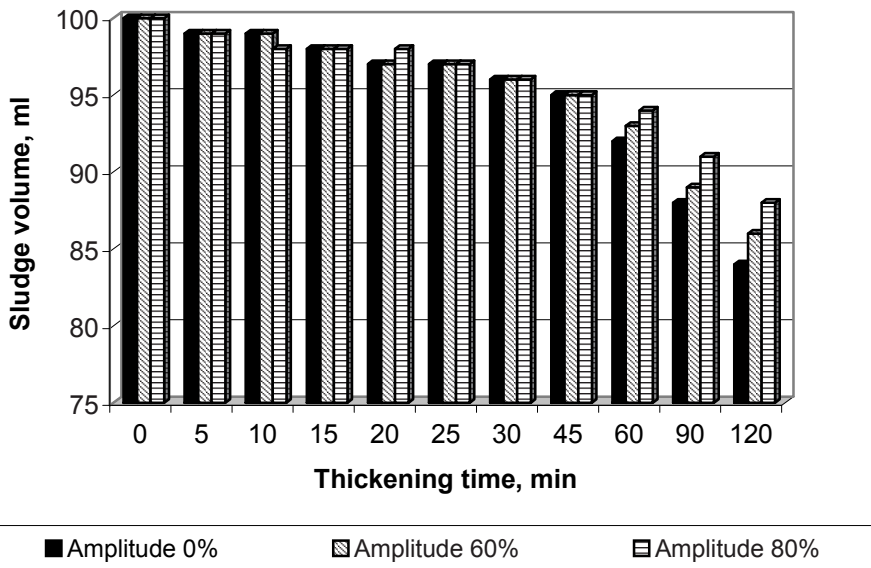
Rys. 5. Wpływ czasu fermentacji na suchą masę osadów nadmiernych po procesie sonifikacji

The second stage involved stabilization of the sewage sludge in bioreactors. Based on the results, it was found that the sludge samples after initial exposure to ultrasonic field were characterized by higher capillary suction times before the process of stabilization and a decline in this value after 25 days of the process. The highest difference was found for the sludge after exposure to ultrasound field with amplitude of 80%. A decline in capillary suction time from 1874 to 608 seconds was observed in this case. For the non-prepared sludge samples, an increase in the value of capillary suction time was observed (Tab. 1)

The sludge after the process of methane fermentation showed insignificant differences in dewaterability compared to the sludge after initial conditioning and the sludge without conditioning with ultrasound field (Fig. 6). It was observed after 60 minutes of thickening that the non-conditioned sludge has better dewaterability compared to the sludge exposed to ultrasonic field.

Table 1. Capillary suction time and dry matter in conditioned and stabilized sewage sludge**Tabela 1.** Czas ssania kapilarnego i sucha masa kondycjonowanych i ustabilizowanych osadów ściekowych

	CST, s		Dry matter, g/dm ³	
	Sludge before biological treatment	Sludge after biological treatment	Sludge before biological treatment	Sludge after biological treatment
Non-conditioned sludge	52	227	13,43	8,50
Sludge + UD field Amplitude 60%	1618	812	12,09	7,30
Sludge + UD field Amplitude 80%	1874	608	12,91	8,60

**Fig. 6.** Effect of fermentation on sewage sludge thickening after conditioning process**Rys. 6.** Wpływ fermentacji na zagęszczanie osadów ściekowych po procesie kondycjonowania

4. Summary and conclusions

To date, stabilized sewage sludge has been initially processed chemically in order to improve process efficiency (increase in biogas production, VFA, COD). Recent studies have reported on scientific experiments on sewage sludge exposed to ultrasound field and the process of stabilization [16, 19]. Also in this case, the process modification contributes to improvement in final values of the tested parameters. Initial conditioning of sewage sludge after stabilization also affects final values in the dewatering process. Studies that have been carried out to date lead to the conclusions that conditioning with ultrasound disintegration of sewage sludge before the process of stabilization causes dispersion of its structure, which indirectly affects changes in dewatering parameters [4, 13].

The present study demonstrated that non-fermented sludge exposed to ultrasound field caused pore clogging in the filtration paper, which substantially elevated capillary suction times (ca. 1800 s). The process of stabilization caused a reduction in the CST, both for the sludge stabilized in flasks (5-time reduction in CST) and sludge samples stabilized in a bioreactor (2 to 3-time reduction in CST). Initial exposure to ultrasonic field contributed to more favourable values of the thickening process compared to non-conditioned sludge. Dispersed sludge particles were thickened more effectively. After 5 minutes of the process, a 50% reduction in sludge volume was obtained. It was observed that the best values for thickening process, capillary suction time and dry matter content can be obtained for the sludge initially conditioned with ultrasound field with lower amplitudes (60%). The studies carried out so far revealed that the most favourable values can be obtained for this amplitude, both for the process of sludge fermentation and dewatering.

The analysis of the results of the present study leads to the following conclusions:

1. Ultrasound led to higher CST in non-fermented sludge. Stabilization of the sludge caused a reduction of this index on each day of the experiment.
2. The sludge exposed to ultrasound field and then stabilized were thickened more effectively during 10-day stabilization. No changes in the process of thickening between non-conditioned sludge and the

sludge which was not initially exposed to ultrasonic field were found after the process of fermentation carried out in a bioreactor.

3. A decline in dry matter content was observed both in laboratory flasks and in the bioreactor. The highest degree of dry matter reduction of 53% was found for the sludge after initial ultrasonic disintegration.

Acknowledgements

Scientific work founded by the project BS – PB – 401/303/12 and BS/MN – 401/319/11

References

1. Directive 2001/77/EC of The European Parliament and of the Council of 27th September 2001 on the promotion of electricity produced from renewable energy sources in the internal electricity market.
2. EN 12832 Guide 1 Utilisation and disposal of sludge – Vocabulary.
3. EN 14701 – 1 Part 1: CST – Capillary Suction Time.
4. **Feng X., Deng J., Lei. H, Bai. T.: Fan Q., Li Z.:** *Dewaterability of waste activated sludge with ultrasound conditioning*, Bioresource Technology, 100, 1074–1081 (2009).
5. **Małkowski M., Wolski P., Wolny L.:** *Dewaterability of thermal conditioned sewage sludge after anaerobic stabilization*, Civil and Environmental Engineering Reports, 6, 109–115 (2011).
6. **Neczaj E., Bień J., Grosser A., Worwąg M., Kacprzak M.:** *Anaerobic treatment of sewage sludge and grease traps sludge in continuous co-digestion*, Global NEST Journal, 14, 2, 141–148 (2012).
7. **Neis U.:** *Intensification of biological and chemical processes by ultrasound*, TU Hamburg – Harburg Reports of sanit. Eng., 25, 29–33 (2002).
8. **Piecuch T., Piekarski J., Malatyńska G.:** *The equation describing the filtration process with compressible sediment accumulation on a filter mesh*, Archives of Environmental Protection, 39, 1, 93–104 (2013).
9. **Piecuch T., Piekarski J., Malatyńska G.:** *Filtration of mixtures forming compressible sediments*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 1, 39–58 (2013).
10. Solid residue was determined by means of [EN 12880] Determination of dry residue and water content.

11. **Spinosa L., Wichaman K.:** *Sludge characterization: the role of physical consistency*, Water Sci. Technol., 49, 10, 59–65 (2004).
12. **Stępniaak L., Kępa U., Stańczyk-Mazanek E.:** *Influence of a high – intensity ultrasonic field on the removal of natural organic compounds from water*. Desalination and Water Treatment, 5, 29–33 (2009).
13. **Wolski P., Zawieja I.:** *Effect of ultrasound field on dewatering of sewage sludge*, Archives of Environmental Protection, 38, 2, 25–31 (2012).
14. **Zawieja I., Wolny L., Wolski P.:** *Influence of excessive sludge conditioning on the efficiency of anaerobic stabilization process and biogas generation*. Desalination 222, 374–381 (2008).
15. **Zawieja I., Wolny L., Wolski P.:** *Influence on the modification of food industry excess sludge structure on the effectiveness increase of the anaerobic stabilization process*. Polish Journal of Environmental Studies, Series of monographs, 2, 261–267 (2010).
16. **Zawieja I., Wolny L., Wolski P.:** *Wpływ procesu hydrolizy ultradźwiękowej na generowanie lotnych kwasów tłuszczowych w procesie kwaśnej fermentacji osadów nadmiernych*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 3, 12, 207–217 (2009).
17. **Zawieja I., Wolski P.:** *Wpływ chemiczno-termicznej modyfikacji osadów nadmiernych na generowanie lotnych kwasów tłuszczowych w procesie fermentacji metanowej*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 3, 2054–2070 (2013).
18. **Zawieja I., Wolski P., Wolny L.:** *Recovering of Biogas from Waste Deposited on Landfills*, Ecological Chemistry and Engineering A, 18, 7, 923–931 (2011).
19. **Zhang G., Zhang P., Yang J., Liu H.:** *Energy-efficient sludge sonification: Power and sludge characteristics*, Bioresource Technology, 99, 9029–9031 (2008).
20. **Zielewicz E.:** *Ultrasonic disintegration of excess sludge to produce volatile fatty acids*, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2007 (in polish).

Odwadnianie osadów nadmiernych poddanych stabilizacji wspomaganej kondycjonowaniem

Streszczenie

Substratem badań był osad nadmierny. W badaniach zastosowano dezintegrator SONICS o mocy 1500 W, częstotliwości 20 kHz i długości fali 39,42 μm (amplituda 100%). Podczas badań zastosowano 2 amplitudy: 23,65 μm oraz 31,54 μm i czasie nadźwiękawiania 5 min dla każdej amplitudy. Badania prowadzono w bioreaktorze o pojemności 10 l i kolbach laboratoryjnych o pojemności 0,5 l, które po napełnieniu badanymi osadami umieszczono w cieplarni laboratoryjnej w temperaturze 37°C w celu zapewnienia optymalnych warunków dla fermentacji metanowej. Osady niekondycjonowane oraz kondycjonowane poddano stabilizacji przez okres 10 dni. W każdym dniu prowadzenia procesu oznaczano CSK, stopień zagęszczenia, opór filtracji oraz zawartość suchej masy. Podczas badań zastosowano 2 amplitudy 60% i 80% mocy dezintegratora i czasie nadźwiękawiania 5 min dla każdej amplitudy. Przeprowadzone badania wykazały wpływa pola ultradźwiękowego na proces odwadnianie osadów podczas stabilizacji beztlenowej.

Analiza wyników niniejszego badania prowadzi do następujących wniosków:

1. Ultradźwięki doprowadziły do wyższego CSK w niefermentowanym osadzie. Stabilizacja osadów powodowała zmniejszenie tego wskaźnika ciągu kolejnych dni eksperymentu.
2. Osad poddany działaniu pola ultradźwiękowego, a następnie ustabilizowany zagęszczał się bardziej skutecznie w czasie stabilizacji 10-cio dniowej. Nie występowały zmiany w procesie zagęszczania po procesie fermentacji prowadzonym w bioreaktorze pomiędzy niekondycjonowanym osadem a osadem, który nie był wstępnie poddany działaniu pola ultradźwiękowego.
3. Spadek zawartości suchej został zauważony zarówno w laboratorium jak i w bioreaktorze. Najwyższy stopień w obniżki suchej masy 53% stwierdzono dla osadów po początkowej ultradźwiękowej dezintegracji.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, kondycjonowanie, nadźwiękawianie, stabilizacja, odwadnianie

Key words: sewage sludge, conditioning, ultrasounds, stabilization, dewatering



Analysis of Slitting of Aluminum Body Panels in the Aspect of Scrap Reduction

Łukasz Bohdal, Agnieszka Kulakowska, Radosław Patyk
Koszalin University of Technology

1. Introduction

Modern manufacturing techniques are rife with problems related to ensuring the quality of manufactured products while minimising the cost of production and increasing process efficiency. In the 21st century, the production of new products must be subject to "*eco-design production*," which involves limiting negative impacts on the surrounding natural environment. The dominant components of this activity include the rational use of energy and environmental protection [3, 8, 9, 11]. In this regard, it is important to correctly design and realise technological processes. This paper concerns the improvement of slitting, a widely used technological process, and directly reducing the negative impact of this process on the surrounding environment. Slitting is a sheet metal-, metal alloy- or foil-cutting process that uses circular knives. Industries use slitting to split wide coiled sheets into narrower widths or for the edge trimming of rolled sheets [2, 4]. Modern product design and manufacturing often utilises a wide variety of materials, including aluminium alloys, to reduce vehicle weight [12, 13]. However, aluminium alloys often display differing technological behaviour due to differences in their mechanical and surface properties and mass density when subjected to slitting operations. The mechanism of separation in slitting is often considered a result of fracture initiation from both the upper and lower knife cutting edges. If the technological process parameters are suitable for the material being cut, these fractures will spread towards each other and eventually meet, causing complete separation. This mechanism of separation is often very

hard to accomplish in the slitting of automotive panels due to the difficulties encountered in precision process parameter settings [6, 10]. As a result, such defects can appear after processing in aluminium panels e.g., deformation, twisting, bowing, and defects of the sheared edge such as burrs and slivers). The accumulation of burrs and slivers on the knife, die and the work piece's sheared edge can result in an unacceptable surface finish and increases scrap (Fig. 1). In addition to the higher cost of aluminium compared to steel, this problem is one of the main obstacles preventing the widespread use of aluminium in auto body panels.

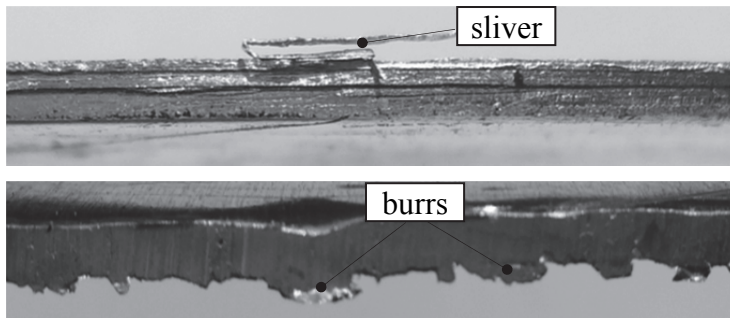


Fig. 1. A typical defects of the workpiece's sheared edge

Rys. 1. Typowe defekty napotymane na powierzchni przecięcia wyrobu

The objectives of this article are to study the influence of two main slitting technological process parameters (clearance and cutting velocity) on the quality of final product. No correlations or relationships currently exist in the literature between these parameters and the features of the sheared edge in the slitting process. This lack of understanding makes it difficult to predict the quality of the final product based on the process conditions. The results obtained from this study can be used by industry to reduce scrap formation in the auto body panel production cycle.

2. Experimental procedure

The experimental research is conducted on the test stand shown in Figure 1 using a KSE 10/10 slitting machine. This machine consists of two rotary knives driven by the engine. The contact between the knives and sheet is considered non-sliding contact that uses a polyurethane roll, which move the sheet in the horizontal direction. The sheet is clamped by

a sheet holder, and a cant and rake angle (Fig. 2) are applied to the upper knife. The clearance, defined as the distance between the upper and lower knife cutting edges in the horizontal direction, is set by a clearance regulator. The slitting velocity is set by a knob with a scale.

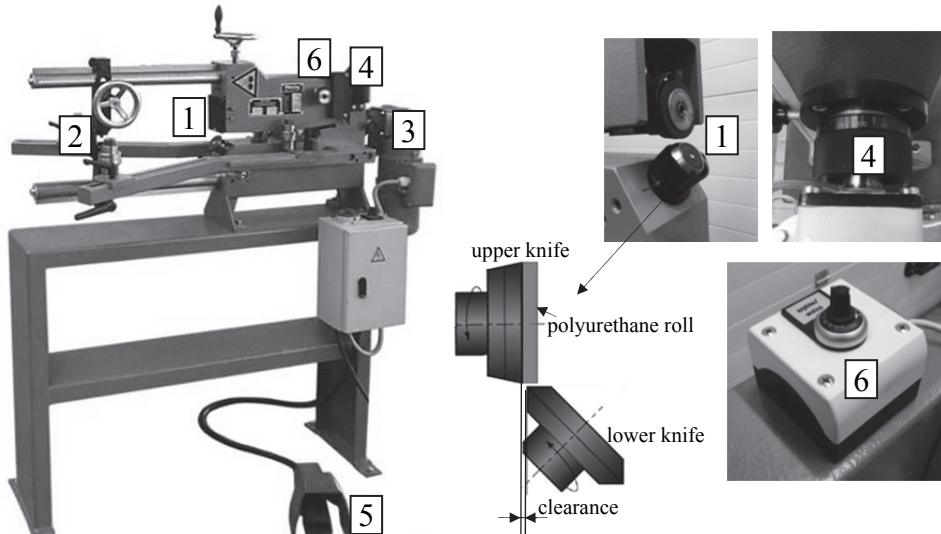


Fig. 2. Schematic view of the slitting equipment: 1 – knives, 2 – sheet holder, 3 – engine, 4 – clearance regulator, 5 – drive pedal, 6 – slitting velocity regulator

Rys. 2. Schemat stanowiska badawczego: 1 – noże, 2 – podtrzymała arkuszy, 3 – silnik, 4 – gwintowane gniazdo ze skalą do regulacji luzu, 5 – pedał napędu, 6 – regulator prędkości cięcia

The clearance between the shearing edges and slitting velocity are varied to simulate the different slitting conditions in our experimental study. The experiments are executed for the slitting velocities $v = 3, 7, 17, 27,$ and 32 m/min and clearances $c = 0.03, 0.05, 0.09, 0.13,$ and 0.15 mm, with no lubrication. The length of the sheet shearing line is $l = 300$ mm. Aluminum alloy AA6111-T4 measuring 1.5 mm thick, which is often employed for exterior panels in the automotive industry, is used to simulate typical production conditions. The material's tensile properties in the longitudinal direction are listed in Table 1.

Highly localised shear deformation takes place in the sheet during the slitting process due to the sharp knife edges, leading to ductile frac-

ture. Consequently, the cutting of the sheet leads to a typical sheared edge profile in the work piece that can be separated into four zones: rollover, burnish, fracture and burr (Fig. 3). The quality of the final product is determined based on the size of these zones. A good shear edge quality is correlated with a maximum burnished zone size and minimum rollover and fracture zone sizes and burr height.

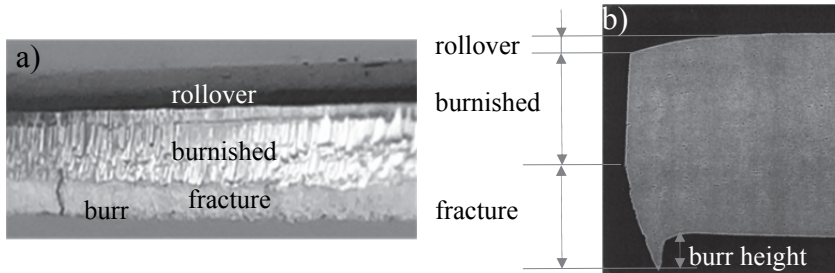


Fig. 3. Typical sheared edge profile with marked zones: a) front view, b) cross-sectional view

Rys. 3. Typowy profil powierzchni przecięcia wyrobu z oznaczonymi strefami: a) widok z przodu, b) przekrój poprzeczny

Table 1. Tensile properties of the investigated material

Tabela 1. Własności badanego materiału wyznaczone w próbie rozciągania

Material	Y.S. (MPa)	U.T.S (MPa)	Total elong. (%)	Uniform elong. (%)	<i>n</i> -Value
AA6111-T4	190	310	23	21	0.19

3. Results and discussion

Fig. 4 present characteristic features of the sheared edges of interest viewed by “Vision Engineering” optical microscopy. The values of the zones (Fig. 3) are measured from the specimens at different locations over the cut edge in the *z*-direction, averaged and presented in Fig. 5.

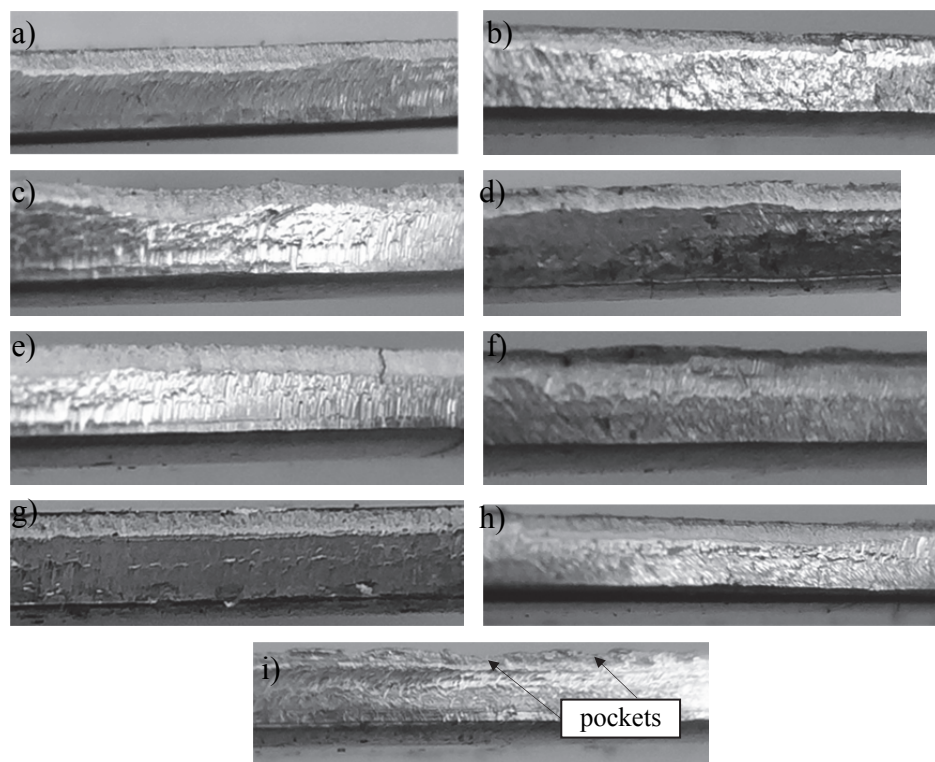


Fig. 4. Characteristic features of the sheared edges under study: a) $v = 7$ m/min, $c = 0.05$ mm, b) $v = 27$ m/min, $c = 0.05$ mm, c) $v = 7$ m/min, $c = 0.13$ mm, d) $v = 27$ m/min, $c = 0.13$ mm, e) $v = 3$ m/min, $c = 0.09$ mm, f) $v = 32$ m/min, $c = 0.09$ mm, g) $v = 17$ m/min, $c = 0.03$ mm, h) $v = 17$ m/min, $c = 0.15$ mm, i) $v = 17$ m/min, $c = 0.09$ mm

Rys. 4. Charakterystyczne cechy wybranych powierzchni przecięcia:

a) $v = 7$ m/min, $c = 0,05$ mm, b) $v = 27$ m/min, $c = 0,05$ mm, c) $v = 7$ m/min, $c = 0,13$ mm, d) $v = 27$ m/min, $c = 0,13$ mm, e) $v = 3$ m/min, $c = 0,09$ mm, f) $v = 32$ m/min, $c = 0,09$ mm, g) $v = 17$ m/min, $c = 0,03$ mm, h) $v = 17$ m/min, $c = 0,15$ mm, i) $v = 17$ m/min, $c = 0,09$ mm

Fig. 5a shows the effect of the clearance and slitting velocity on burr height. The general trend seen in the light alloys during the shearing process is for the burr height of the work piece to increase with increasing cutting clearance [6, 10]. There are differences, though, in the relative rate of burr height increase with clearance. Increasing the clearance from

$c = 0.03$ mm (2% of the sheet thickness) to $c = 0.09$ mm (6%t) increases the burr height for the analysed slitting velocities.

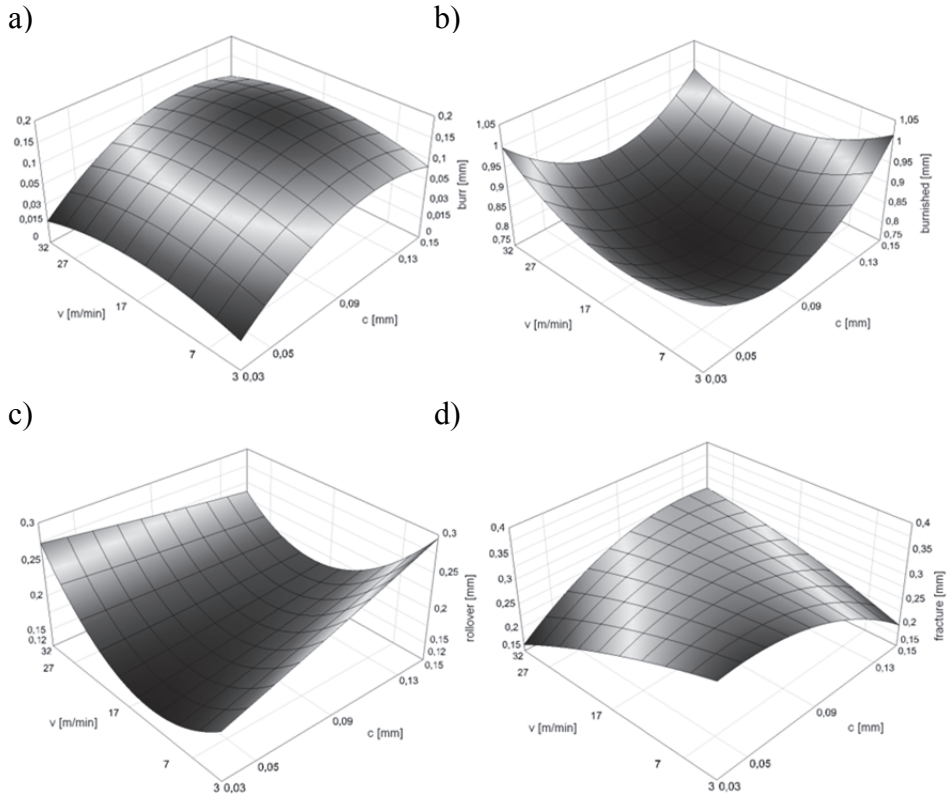


Fig. 5. Influence of the slitting velocity and clearance on the size of each zone: a) burr, b) burnish, c) rollover, and d) fracture

Rys. 5. Wpływ prędkości cięcia i luzu na wartości stref: a) zadzioru, b) gładkiej, c) zaokrąglenia, d) chropowatej (pęknięcia)

When the clearance is set at $c > 6\%$ t, the burr height decreases. The highest burrs are obtained when the middle range of velocities is used ($v = 17$ m/min) and when $c = 6\%$ t. The height of the burrs in this case is non-uniform along the line of cutting, with some deep pockets that can serve as stress concentrators if stretching is applied parallel to this surface (Fig. 4i). Burrs can become separated from the cut part if

there is a significant gradient of clearance along the shearing line. These local burrs are subjected to additional forces and torn off from the side of the sheared surface. When the clearance is set at $c = 6\%t$, the burnished zone is reduced (Fig. 5b) and the velocity effect is reinforced. A high zone value (approximately 66% of the sheet thickness) is obtained when clearances of $c = 2\%t$ and $c = 10\%t$ are used. In these cases, the effect of velocity on the burnished zone is reduced. Interestingly, increasing the velocity results in a geometrical burnished area structure (Fig. 6). A high cutting velocity results in a plastic flow phase during slitting. This phase is less steady over a high range of velocities ($v = 27\text{--}32$ m/min) and causes the formation of unequal characteristics in the burnished zone (Fig. 6b).

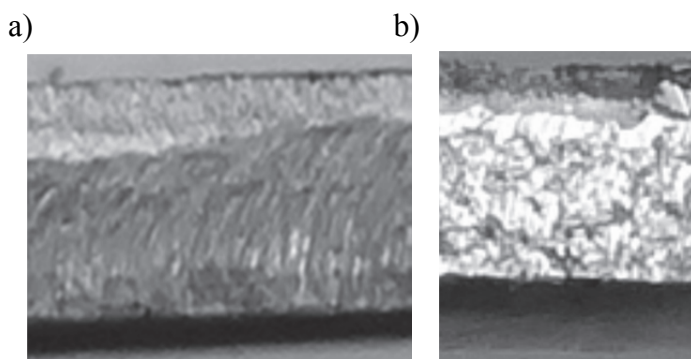


Fig. 6. Influence of the slitting velocity on the burnished zone's geometrical structure: a) $v = 7$ m/min and b) $v = 27$ m/min

Rys. 6. Wpływ prędkości cięcia na strukturę geometryczną strefy gładkiej: a) $v = 7$ m/min, b) $v = 27$ m/min

When analysing the mechanics of the slitting process, it becomes clear that the bending of the sheet during this process changes the overall symmetry of the shearing, creating additional tension near the upper-knife's shearing edge and additional compression near the lower knife edge. With increased clearance and slitting velocity, the bending of the sheet plays a more important role in the deformation mechanism. Analysing the trimming, guillotining and blanking processes [5, 7, 14] makes it evident that bending occurs for any gap, even at a clearance of zero. Assuming that the forces from the shearing edges are locally applied at the

sharp edges, the bending moment should be equal to zero. However, the contact stresses are distributed along a certain area of the shearing edges and the work piece. Therefore, a bending moment exists even for zero clearance and has a strong influence on rollover formation. It is evident from the analyses that changing the velocity significantly influences the rollover (Fig. 5c). The highest values of this zone are obtained when ($v = 3\text{--}7$ m/min) or high velocities ($v = 32$ m/min) are used. At small velocities, increasing the clearance increases the rollover, while at high velocities, increasing the clearance decreases the rollover.

During the cracking phase, the initiated crack propagates through the rest of the material thickness by (initial) stable growth or by becoming unstable when it reaches a critical crack length before reaching the other side of the material [1]. Both stable and unstable crack propagation produce rough fractured surfaces in this aluminium alloy material family. It is notable that, within the fracture zone, there is a possibility of the crack taking multiple paths. Certain broken pieces constrained within the cutting clearance may fall in the way of the tool motion and become further sheared, resulting in a secondary burnish zone. Our experimental studies show that this zone does not occur for the analysed process parameters. The material's cracks proceed steadily and without multiple cracking paths. This research shows that the fractured area depends on both the clearance and slitting velocity (Fig. 5d), and the smallest fractured zone values are obtained using high cutting velocities and small clearances. For small cutting velocities, is possible to reduce the fractured zone when the clearance measures $c = 10\%t$.

4. Conclusions

Slitting process experimental researches are conducted for aluminum alloy in this study by combining different process conditions. The objective of this work is to understand the effect of main process parameters on the quality of final product in an attempt to reduce scrap formation in the auto body panels production cycle. It has been experimentally observed that the cutting velocity and clearance have a significant influence on the quality of cut surface. The high quality of the product can be obtained not only for the one process configuration but more. The results obtained can be a great significance to the control of the properties of

materials sheared and offer a possibility of an effective interference with the designing of the technological process and an adaptation of the technological quality to the adequate functional requirements and operating conditions. This will reduce energy consumption and negative impact of this process on the natural environment.

References

1. **Bohdal L.:** *Finite element simulation of 3D sheet metal guillotining using elastic/visco-plastic damage model.* Steel Research International. Special Edition: 14th International Conference on Metal Forming, 1419–1422 (2012).
2. **Bohdal L., Walczak P.:** *Eco-modeling of metal sheet cutting with disc shears,* Annual Set The Environment Protection. 15, 863–872 (2013).
3. **Florianowicz M., Bohdal L.:** *Modeling of the refrigerants condensation in the superheated vapor area.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection). 14, 393–406 (2012).
4. **Golovashchenko S.F.:** *A study on trimming of aluminum autobody sheet and development of a new robust process eliminating burrs and slivers.* International Journal of Mechanical Sciences, 48, 1384–1400 (2006).
5. **Hilditch T.B., Hodgson P.D.:** *Development of the sheared edge in the trimming of steel and light metal sheet. Part 1 - Experimental observations.* Journal of Materials Processing Technology, 169, 184–191 (2005).
6. **Hilditch T.B., Hodgson P.D.:** *Development of the sheared edge in the trimming of steel and light metal sheet. Part 2 - Mechanisms and modeling.* Journal of Materials Processing Technology, 169, 192–198 (2005).
7. **Ilinich A.M., Golovashchenko S.F., Smith L.M.:** *Material anisotropy and trimming method effects on total elongation in DP500 sheet steel.* Journal of Materials Processing Technology, 211, 441–449 (2011).
8. **Kulakowska A., Kukielka L.:** *Numerical analysis and experimental researches of burnishing rolling process with taking into account deviations in the surface asperities outline after previous treatment.* Steel Research International, 2, 42–48 (2008).
9. **Kulakowska A.:** *Problems of surface preparation under burnishing rolling in aspect of product quality.* Steel Research International, 81 (9) 218–221 (2010).
10. **Li M.:** *Micromechanisms of deformation and fracture in shearing aluminum alloy sheet,* International Journal of Mechanical Sciences, 42, 907–923 (2000).
11. **Orlowska M., Czapp M.:** *Numerical analysis of heat efficiency of the convective heat exchanger build with horizontal plates.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 14, 582–586 (2012).

12. **R. Patyk, L. Kukielka:** *Optimization of geometrical parameters of regular triangular asperities of surface put to smooth burnishing.* Steel Research International, 2, 642–647 (2008).
13. **Patyk R.:** *Theoretical and experimental basis of regular asperities about triangular outline embossing technology,* Steel Research International, 81 (9) 190–193 (2010).
14. **Tekiner Z., Nalbant M., Hakan G.:** *An experimental study for the effect of different clearances on burr, smooth-sheared and blanking force on aluminium sheet metal.* Materials and Design, 27, 1134–1138 (2006).

Analiza procesu cięcia na nożycach krążkowych aluminiowych paneli karoseryjnych w aspekcie redukcji odpadu

Abstrakt

Współczesne techniki wytwarzania nie są pozbawione problemów związanych z zapewnieniem odpowiedniej jakości wytwarzanych elementów przy jednoczesnej minimalizacji kosztów ich produkcji jak i wzroście wydajności procesu. Mimo wielu publikacji na temat cięcia na liniach przemysłowych nadal występują problemy jeśli chodzi o dobór warunków procesu ze względu na wymaganą jakość wyrobu finalnego. Szczególnie dotyczy to obróbki stopów aluminium z których wykonuje się wiele elementów w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym i elektrotechnicznym. W pracy eksperymentalnie zbadano wpływ warunków procesu cięcia na jakość technologiczną aluminiowych paneli karoseryjnych, które najczęściej wytwarzane są ze stopów aluminium AA6111-T4. Określono wpływ luzu między krawędziami tnącymi narzędzi i prędkości cięcia na jakość powierzchni przecięcia tego materiału. Wykazano, że parametry te w bardzo dużym stopniu wpływają na jakość wyrobu finalnego, a ich nieprecyzyjny dobór może spowodować powstawanie defektów na powierzchni przecięcia (zadziorów, odchyłek kształtu, zaokrągłeń) i wzrost odpadów po cięciu. Wyniki analiz mogą być wykorzystane do projektowania procesu cięcia stopów aluminium na nożycach krążkowych, a także być podstawą doboru parametrów procesu w aspekcie jakości technologicznej wyrobu. Pozwoli to na podniesienie ich jakości i zmniejszenie odpadów materiałowych. Spowoduje to bezpośrednio zmniejszenie zużycia energii i przyczyni się do ograniczenia negatywnego wpływu tego procesu na otaczające środowisko.

Słowa kluczowe: proces cięcia, stop aluminium AA6111-T4, odpady

Key words: slitting process, aluminum alloy AA6111-T4, waste



Water Tempering of Pools Using Air to Water Heat Pump Environmental Friendly Solution

*Gábor Géczy, László Bense, Péter Korzenszky
Szent István University, Gödöllő, Hungary*

1. Introduction

Renewable energy source utilization can be found in education and in practice at the Faculty of Mechanical Engineering, Szent István University (*Gödöllő, Hungary*). In 2005 a 9.6 kW photovoltaic power plant based on a 150 m² surface solar cell was installed. In 2012 the new multifunctional education building the Knowledge Transfer Centre was opened and supplemented with a new heat pump heating system [4, 18].



Fig. 1. Szent István University, Faculty of Mechanical Engineering, Knowledge Transfer Centre with the utilization and tuition of renewable energy sources
Rys. 1. Uniwersytet św. Stefana, Wydział Mechaniczny, Centrum Transferu Wiedzy uczące o i wykorzystujące odnawialne źródła energii

The Central European researches of the last years prove that solar systems are the most popular at individual heating systems out of other applicable renewable energy sources [11, 15, 21]. Besides the solar systems, the geothermal energy consumption is gaining more popularity for heating of houses and for hot water supplies [5, 9, 10, 15]. There are ongoing researches for waste heat utilization in mixed fuel boiler [1, 12, 20]. Those results have to be mentioned as well, which do not exclude the effective utilization of electricity. [3, 19]. Practically heat pumps can be put in this group.

Lately, renewable based researches were conducted with the examination of air to water heat pumps. We have created an experimental system for energetic measures. We conducted the measures at different weather conditions, simulating a real task with tempering water of a 10 m³ pool. With our research we would like to prove that the utilization of air to water heat pumps is favorable in energetic aspects and a gives cost efficient and environmental friendly solution.

2. The history of heat pumps

Lately, heat pumps became more and more popular. In articles we can read about opportunities and development, and in practice we can see the popularity and spread of heat pumps. But heat pump technology is not new; its basic principle was described by Sadi Carnot, French physicist, mathematician in 1824. On the basis of this principle heat can be distracted from lower temperature medium and transmitting it to the higher temperature medium with energy investment. James Joule and William Thomson described the principle of heat pump utilized for heating in 1852. With the usage of this principle, Peter Ritter von Rittinger constructed the first industrial heat pump. It was used for drying salt in salt mines. The biggest milestone was the first application: in 1938 the wood furnaces of Zurich town hall were replaced by heat pumps. The heat source was the water of the river Limmat. Nowadays, many examples of heat pump utilization can be seen in office buildings, baths, family houses and at governmental institutions (such as the German Bundestag building) [6, 22].

The Hungarian application, the compressor heat pump was a technological breakthrough which was constructed with the help of

Heller László in 1948. The world-wide famous professor of The Budapest University of Technology and Economics and academician, defended his PhD thesis in 1948 in Zurich. The topics of his thesis were the technical and economic conditions of heat pump utilization (Heller László: Die Bedeutung der Wärmepumpe bei thermischer Elektrizitätserzeugung. Universitätsdruckerei, Budapest 1948). His conceptions were the heat pump heating of the Hungarian Parliament and the Budapest University of Technology and Economics with usage of Danube water as heat source. Nowadays, with the spread of heat pumps his thoughts are coming through [6, 7].

From the mentioned examples it can be seen that the heat pump is actually a refrigerator, because we distract heat from our medium, but the most important is that we utilize this heat. At heat pump utilization the heat distraction happens from the lower temperature place (soil, water, air). The heat is transferred to a higher temperature place. This can only be done with energy investment [2, 13, 14, 17].

Heat pump utilization was examined in Poland as well. It can be an alternative solution for family house heating, as the study in 2009 points out. But, it must be considered, that the return of investment is slow because of high investment costs [15, 16].

In the following, in our work we would like to prove that heat pump utilization can decrease costs and negative environmental effects. We present this with laboratory and realistic experiments of a Microwell type heat pump.

3. Air to water heat pumps

Air to water heat pumps utilizes the heat of environmental air (evaporator cools environmental air). On condenser side heat utilization prevails, which is used for heating water [2, 8, 14].

3.1. Definition of current COP value

The efficiency and conformance of heat pumps can be defined with the performance factor (COP). The COP is the ratio of heat performance, \dot{Q}_h [W] and used electrical performance P_w , [W].

$$COP = \frac{\dot{Q}_h}{P_w} \quad (1)$$

The value of COP is defined by vaporization and condenser temperature. In our case it can be described with environmental air and pool water temperature. It is evident that at lower air temperature and/or higher pool water temperature the efficiency of the heat pump is lower as well. The proportion of this lower performance cannot be defined by COP value (mostly defined for ideal cases by the manufacturers).

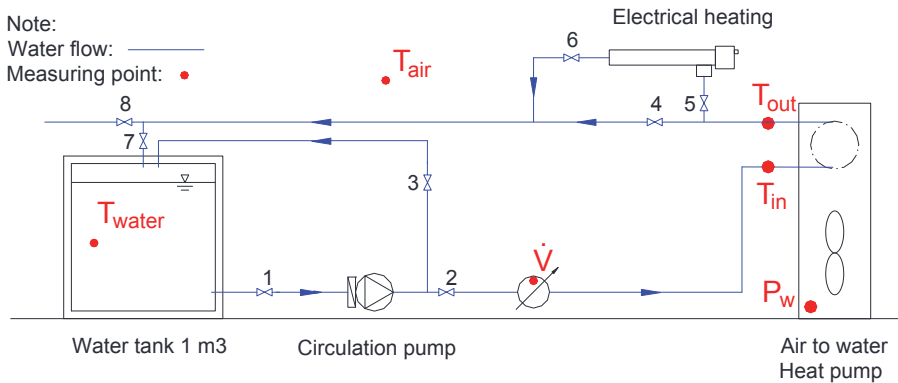


Fig. 2. Air to water heat pump measurement circle scheme

Rys. 2. Schemat obiegu pomiarowego z pompą ciepła typu powietrze woda

At Szent István University, Faculty of Mechanical Engineering we made a measurement circle which continuously records the parameters of heat pumps (Fig. 2) At the experiments we heated 1 m³ water with HP700 (Microwell, Šal'a, Slovakia) heat pump. In the period of March-June 2013, we heated the content of the water tank from 13°C to 44°C more than 40 times at 13–27°C environmental temperature. (In summer time the initial 13°C was reached with the cooling function of the heat pump.) At the experiments we measured the inner and outer water temperature (T_{in} and T_{out} [°C]) and water tank temperature T_{water} [°C] with NiCr-Ni heat elements. The temperature of environmental air T_{air} [°C] and moisture content ϕ [%] FHA646-E1C (Ahlborn, Holzkirchen, Germany) was defined with a combined sensor. We adjusted the volumetric flow of water with the opening of the bypass

branch to $\dot{V} = 6\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ and we hold it on a constant value. The value of volumetric flow was measured by ARAD Woltman Silver Turbó (WST model, Arad Hungária, Miskolc, Hungary) mechanic flow meter. The electric performance was measured by an Actaris SL7000 (Ganz Mérőgyár Kft., Gödöllő, Hungary) performance measure equipment P_w , [W]. The before mentioned measurement data were collected with the ALMEMO 2590-9 measurement and data collector system (Ahlborn, Holzkirchen, Germany).

The design of measurement system of Szent István University, Faculty of Mechanical engineering can be seen on Fig. 3.



Fig. 3. Heat pump measurement circle at Szent István University, Faculty of Mechanical Engineering

Rys. 3. Obieg pomiarowy z pompą ciepła, Uniwersytet św. Stefana, Wydział Mechaniczny

With taking water temperature into consideration specific heat c_p , [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] and density ρ , [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] values can be defined from specific tables. On the basis of that the current heat performance can be defined:

$$\dot{Q}_h = c_p \cdot \rho \cdot \dot{V} \cdot (T_{ki} - T_{be}) \quad (2)$$

We show the current COP values (determined by equation 1 and 2) on Fig. 4 in the function of tank water and environmental air temperature. The results state the known principle: the decrease of environmental air temperature and/or the increase of pool water temperature results in lower current COP value. However, the available current values make planning, optimization and determination of a mean COP value possible on the basis of expected weather conditions and needed water temperature.

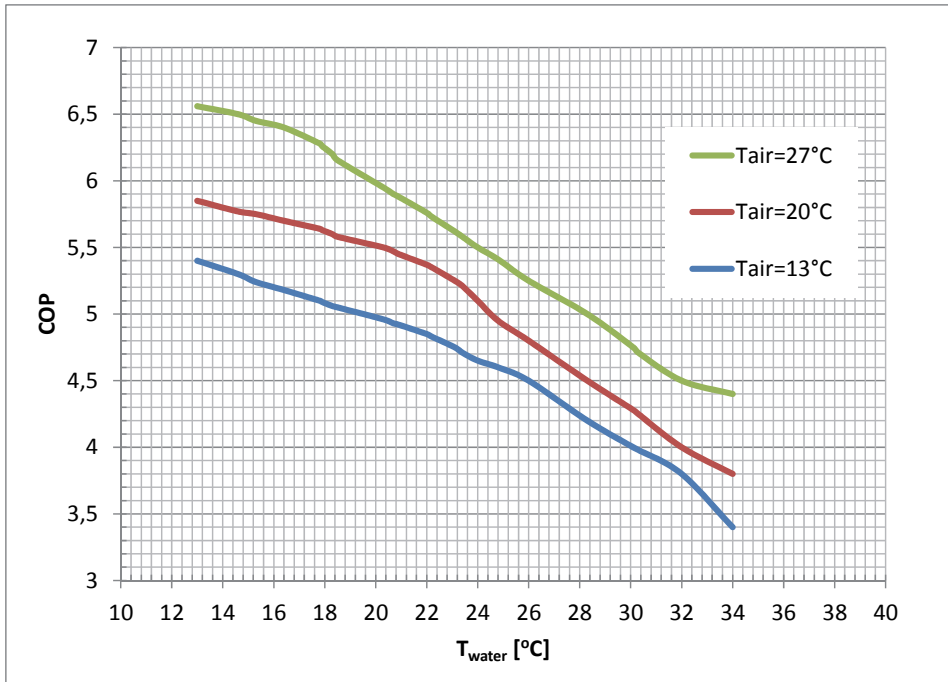


Fig. 4. Current COP value as a function of water and environmental air temperature ($\dot{V} = 6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} = \text{const.}$)

Rys. 4. Zmiany współczynnika efektywności w zależności od temperatury wody i powietrza ($\dot{V} = 6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} = \text{const.}$)

3.2. Tempering of outside pool with heat pump

At Hungarian climatic conditions the outside pools of hotels, pensions and family houses can only be comfortable with heating them in spring and autumn time. The heating of pools makes appropriate

conditions for fish farming as well. In outside pools (ponds) the breeding period can be shifted, better possibilities can be provided for the fish. On the basis of the two mentioned examples in 2013 we wanted to realize the tempering of a 10 m³ artificial pool with an air to water heat pump (Fig. 5).

During our experiments we heated 10000 l water with the before mentioned HP700 (Microwell, Šaľa, Slovakia) equipment to the desired 20°C and we sustained water temperature on this desired temperature for weeks. During the experiments we used the before mentioned ALMEMO 2590-9 (Ahlborn, Holzkirchen, Germany) measurement and data collector system and collectable sensors. Similarly to the model experiment, pool water temperature T_{water} [°C] and environmental air temperature T_{air} [°C] was continuously measured. Inner and outer water temperature T_{in} and T_{out} [°C] and water mass flow was measured as well for the description of heat pump efficiency. The mass flow was adjusted to $\dot{V} = 65$ l/min with the closing of the returning branch. The water was kept at a constant temperature. Electric performance P_w [W] was defined and on the basis of the value heat pump operating time can be described as well.

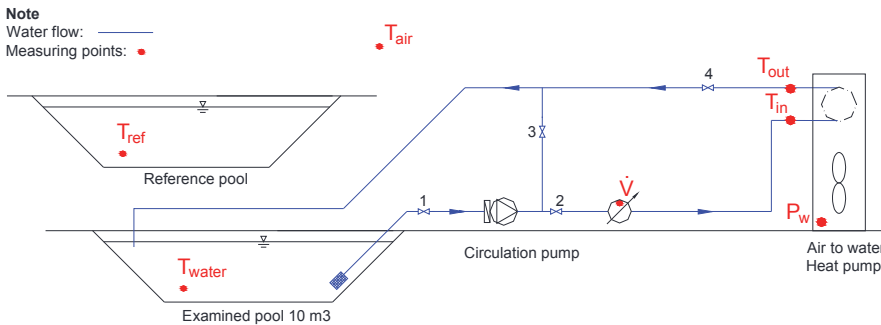


Fig. 5. Tempering of outside pool with 7 kW heat pump

Rys. 5. Utrzymywanie stałej temperatury w odkrytym basenie za pomocą pompy ciepła o mocy 7 kW

The introduced circulation system was put in operation in September, 2013. The extreme October weather helped to gather information at different outside conditions. Fig. 6 shows the situation at 9–13 October. At the first day, 9th October, night time temperature was under 10°C and the daytime temperature reached 15°C. The second day

was a rainy day, and after it the weather became warmer, maximum air temperature exceeded to 20°C. Heat pump operation is shown on Fig. 6 on the basis of electricity consumption. The circulation pump was operating continuously, which meant 1.6 A current consumption. Beside the circulation pump, heat pump operation can be seen at 5.8–7.3 A current consumption. The evolved “saw” diagram shows spectacularly how many times and for what time interval heat pump operation was needed.

For the presented 4 days it can be said that pool temperature can be kept on an average mean temperature $20.0\pm 0.3^\circ\text{C}$ at 14.3°C environmental temperature. (For comparison: the temperature of the reference pool was $9.5\text{--}14.9^\circ\text{C}$) The heat pump switched on 23 times for 0.5–3.5 hours intervals, and it operated for 36 hours. This meant 49.68 kWh energy consumption by 1.38 kW mean electrical performance.

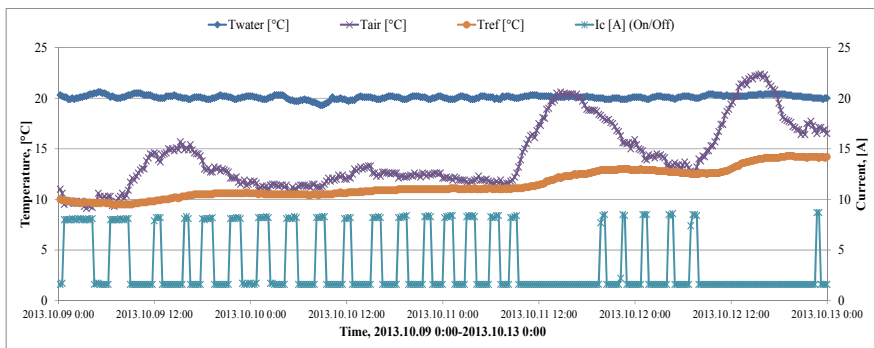


Fig. 6. Changes in water and air temperature as a function of the time

Rys. 6. Zmiany temperatury wody i powietrza w funkcji czasu

For the examination of the heat pump on Fig. 7 we introduce a shorter period of the diagram. It can be seen that on the first morning at approx. 6:14 pool temperature decreased to 20°C and the heat pump switched on. During the flow of pool water the heat pump gained a mean $\Delta T_{heat\ pump} = 1.3 \pm 0.03^\circ\text{C}$ temperature difference at $\dot{V} = 65\text{ l/min}$ mass flow. This temperature difference can be measured at the input and at the output side of the heat pump. On Fig. 7 it can be seen that water temperature is increasing again, whilst the temperature of the reference pool decreased onwards.

For describing COP (which shows heat pump operation) we calculated with specific heat, $c_p=4.18\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ and with water density, $\rho=998.2\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ values, taking temperature into consideration. The electric performance was $P_w=1.33\text{ kW}$ in this period. COP was calculated with these values and with equations (1) and (2). Based on Fig. 7 the current COP value was 4.51. This value corresponds with the expected value of Fig. 4.

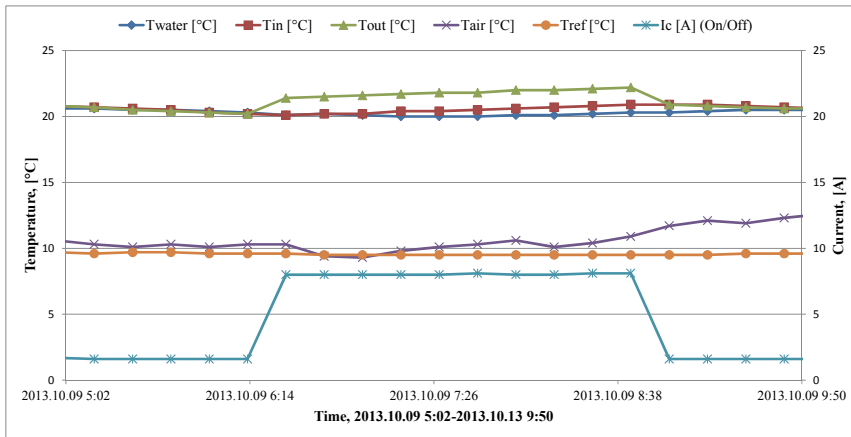


Fig. 7. Heat pump operation parameters as a function of time (detail of Fig. 6)

Rys. 7. Parametry pracy pompy ciepła w funkcji czasu (szczegóły na rys. 6)

Taking the whole fall period into consideration lower efficiency than $\text{COP}=3.62$ did not occur. To mention more extreme conditions, on 24th September the heat pump was not needed, but it was operating full time on 3rd October. According to experiences up to the present, it can be stated that the ideal utilization field for air to water heat pumps are fish farming systems, pool technology and water tempering. In spring and in fall time, air temperature (evaporator temperature) is already/still ($T \approx 12\text{--}20^\circ\text{C}$) and pool temperature (condenser temperature) is ideal ($T \approx 20\text{--}24^\circ\text{C}$) for heat pump application.

4. Conclusions

It is clear that the heating and tempering of pools is a surplus cost in case of the breeding and at comfort increasing. However, the larger fish production, the security or even the possibilities and comfort can be

effective. In Hungary the utilization of air to water heat pumps means 30% cost saving against gas furnaces if the breeder chooses tempering. It must be mentioned that heat pump application means approx. 45% CO₂ emission decrease compared to fossil fuel usage. The usage of electric inlays is not cost efficient and it has high CO₂ emission. This mentioned information can be seen on Fig.8, which shows the specific emission during the 4 day tempering. (Calculated emissions are at 0.56 kg CO₂/kWh electric energy and at 1.96 kg CO₂/m³ natural gas value. The heating performance of natural gas is 9.44 kWh/m³).

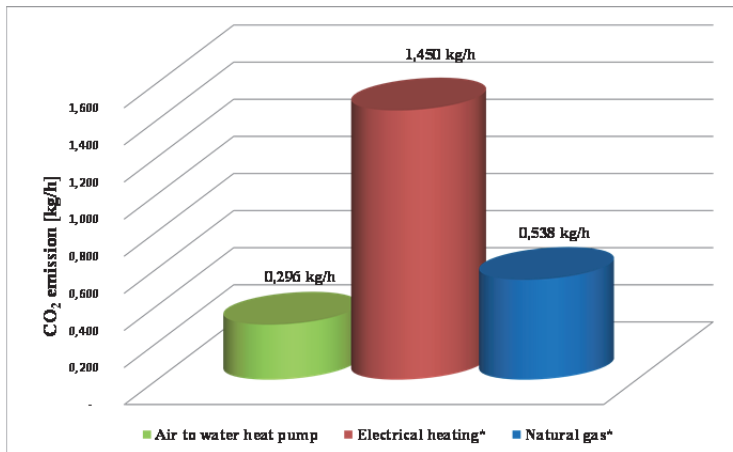


Fig. 8. Specific CO₂ emission according to measuring of October month in 2013 (*calculated values)

Rys. 8. Jednostkowa emisja CO₂ według pomiarów z października 2013 (* obliczone wartości)

5. Summary

The extension of heat pump applications is happening because we recognized the fact that it is based on a renewable energy source. At least at the COP value (*Coefficient of Performance*) it is operating at.

The air to water heat pumps require more place on the market. They are even able to heat a flat or an office building in winter time, or produce the needed amount of sanitary hot water. It is clear that the performance of air to water heat pumps is changing in the function of outside air temperature and needed water temperature. The COP can be in-

terpreted as a current value, it cannot be considered as a continuous feature of the system. In specific cases maybe the current COP value is not that relevant; the needed energy consumption is more important.

At Hungarian climatic conditions swimming pool technology and fish farming is searching for energy sparing solutions for pool heating and tempering. Thermal water can be a good solution in both cases, but its utilization has territorial obstacles. Sun collector utilization is not a sufficient and safe solution taking the Hungarian meteorological conditions into consideration. Natural gas and electricity is available everywhere in the country, but its usage has economic aspects. In case of swimming pool technology applications the utilization is more convenient. This way the risk is decreasing at fish farming, and the breeding possibility is increasing as well at water tempering.

At Szent István University, Faculty of Mechanical Engineering (*Gödöllő, Hungary*) we stated that tempering of pools with air to water heat pumps is easy and economic. For the experiments we used Microwell HP700, 7 kW heat pumps. In the beginning the laboratory measurements focused on the determination of the current COP-value. Later the measurements were extended to the energetic monitoring of outside pool tempering. In the changing autumn weather we got a clear view of air to water heat pump operation. In spring and autumn time the air temperature (evaporator temperature) is appropriate already/still ($T \approx 12\text{--}20^\circ\text{C}$) and the pool water (condenser) temperature is ideal ($T \approx 20\text{--}24^\circ\text{C}$) for heat pump applications.

We proved that heat pump utilization is more cost efficient than natural gas based heating. The specific CO₂ emission is lower as well.

It can be stated that the utilization of air to water heat pumps is approx. 30% cost saving compared to gas furnaces. Water tempering with this method may result in approximately 45% reduction of CO₂ emission compared to fossil fuel utilization.

Acknowledgements

Our research was supported by „Improvement of Research and Education Standard of Szent István University” TÁMOP 4.2.1.B-11/2/KMR-2011-0003 project. We would like to thank the associates at Microwell Magyarország Ltd. who supported our work.

Literatura

1. **Chinese D., Meneghetti A., Nardin G.:** *Waste-to-energy based greenhouse heating: exploring viability conditions through optimisation models.* Renewable energy, 2005 Elsevier 30 (10) 1573–1586.
2. **Dexheimer R. Donald.:** *Water-Source Heat Pump Handbook.* National Water Well Association, Worthington, OH. 1985.
3. **Dudkiewicz E., Fidorów N., Jezowiecki J.:** *The Influence of Infrared Heaters Efficiency on the Energy Consumption Cost.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection) 15, 1804–1817 (2013).
4. **Gergely Z., Tóth L., Petróczki K., Bércesi G.:** *Renewable Energy Assisted Air Conditioning System Instrumentation.* Synergy 2013 Conference, Gödöllő, Hungary, CD N02-3-175, 5p.
5. **Hepbasli A., Kalinci Y.:** *A review of heat pump water heating systems.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009 Elsevier 13 (6–7), 1211–1229.
6. **Komlós F., Fodor Z., Kapros Z., Vajda J., Vaszil L.:** *Hőszivattyús rendszerek.* (Heat Pump Systems in hungarian) Budapest. 2009
7. **Komlós F., Fodor Z.:** *Városok hőszivattyús fűtése. Átfogó tervre lenne szükség.* Magyar Épületgépészet, LX. évfolyam, vol. 5. 2011.
8. **Lund John W.:** *Geothermal Heat Pump Utilization in the United States.* Geo-Heat Center Quarterly Bulletin, Vol. 11, No. 1 1988.
9. **Milenić D., Vasiljević P., Vranješ P.:** *Criteria for use of groundwater as renewable energy source in geothermal heat pump systems for building heating/cooling purposes.* Energy and Buildings, Elsevier 42 (5) 649–657 (2010)
10. **Naár A.T., Vinogradov Sz., Tóth-Naár Zs.:** *Comprehensive Assessment of Domestic Geothermal Energy and Heat pump Utilisation.* Synergy 2013 Conference, Gödöllő, Hungary, CD P02-2-128, 6p.
11. **Ostrowska A., Sobczyk W., Pawul M.:** *Evaluation of Economic and Ecological Effects of Solar Energy on the Exmple of a Single-family House.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection) 15, 2697–2710 (2013).
12. **Piecuch T., Dabrowski J., Dabrowski T.:** *Laboratory Investigations on Possibility of Thermal Utilisation of Post-production Waste Polyester.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 11, 87–101 (2009).
13. **Randy F. Petit, Sr. Turner L. Collins:** *Heat Pumps Operation • Installation • Service.* Eco press Mount Prospect, Illinois, 2011.
14. **Reay D.A., Mac Michael D.B.A.:** *Heat pumps,* Pergamon Books Inc., Elmsford, NY. (United States), 2008.

15. **Rózycka E.:** *Analysis of Usage Possibilities of Renewable Energy Sources in Detached Family House. Solar Collectors, Heat Pumps.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 11, 1353–1371 (2009).
16. **Rybach L. Sanner B.:** *Ground-source Heat Pump Systems. The European Experience.* GHC Bulletin, March 2000. 16–26.
17. **Sanner B., Karytsas C., Mendrinis D., Rybach L.:** *Current status of ground source heat pumps and underground thermal energy storage in Europe.* Geothermics. Elsevier 32 (4-6), 579–588 (2003).
18. **Seres I., Farkas I., Kocsányi I.:** *Comparision of PV modules under different spectral conditions.* Mechanical Engineering Letters: R and D 2009:(3) 81–89 (2009).
19. **Szkarowski A., Kolienko A.:** *Whether Electric Heating May Be Cost-effective? Ukrainian Experience.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 15, 892–903 (2013).
20. **Tillman D.:** *The Combustion of Solid Fuels and Wastes.* Academic Press Limited, London, 378., 1991.
21. **Zelena A.:** *The Influence of Collector Type on Emission Indicators in Solar Systems Life Cycle Assessment.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection) 15, 258–271 (2013).
22. **Zogg M.:** *History of Heat Pumps - Swiss Contributions and International Milestones.* Final report, Swiss Federal Office of Energy, Berne 2008.

Sterowanie temperaturą wody w basenach za pomocą pomp ciepła typu powietrze-woda jako rozwiązanie przyjazne dla środowiska

Streszczenie

Pompy ciepła są urządzeniami, które mogą być wykorzystywane do pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych. Osiągają wtedy przyzwoite wartości współczynnika efektywności COP (Coefficient of Performance). Bez problemu dostępne są w sprzedaży. Pompy ciepła typu powietrze-woda są szeroko stosowane do ogrzewania budynków biurowych i mieszkalnych oraz wody użytkowej. Oczywiście jest, że wydajność pomp ciepła tego typu jest funkcją temperatury powietrza panującej na zewnątrz obiektu i wymaganej temperatury wody. Współczynnik COP zmienia się w czasie, w zależności od panujących warunków a jego wartość w szczególnych przypadkach nie jest tak ważna dla danego układu, ważniejsze jest zapotrzebowanie na energię. Poszukuje się energooszczędnych technologii podgrzewania wody i utrzymywania jej stałej

temperatury w basenach, zarówno pływackich jak i przeznaczonych do produkcji rybnej, które w warunkach klimatycznych Węgier zdałyby egzamin. Wykorzystanie wód termalnych mogłoby być dobrym rozwiązaniem, w obu tych przypadkach, ale nie w każdym miejscu geograficznym jest to możliwe. Zastosowanie kolektorów słonecznych nie jest wystarczająco pewnym rozwiązaniem biorąc pod uwagę węgierskie warunki meteorologiczne. Dostępne powszechnie gaz i energia elektryczna są dobrymi rozwiązaniami ale są zbyt drogie. W przypadku zastosowania w basenach pływackich są bardzo wygodne do utrzymywania stałej temperatury wody, wykorzystane w basenach rybackich zmniejszają ryzyko strat, poprawiają efektywność i możliwości hodowli.

W Uniwersytecie św. Stefana, na Wydziale Mechanicznym (Gödöllő, Węgry), stwierdzono, że podtrzymywanie temperatury wody w basenach poprzez jej ogrzewanie pompami ciepła typu powietrze-woda jest łatwe i ekonomiczne. W doświadczeniach wykorzystano pompę ciepła Microwell HP700, o mocy 7 kW. Na początku pomiary laboratoryjne koncentrowały się na określeniu wartości aktualnego współczynnika COP. Później pomiary rozszerzono na monitorowanie parametrów energetycznych utrzymywania stałej temperatury wody w zewnętrznym basenie. W czasie zmiennej pogody jesiennej otrzymano jasny obraz procesu wykorzystania pompy ciepła powietrze-woda. Można stwierdzić, że w okresie wiosennym i jesienią temperatury powietrza (temperatura w otoczeniu parownika) są już / jeszcze odpowiednie ($T \approx 12\text{--}20^\circ\text{C}$), a temperatura wody w basenie (skraplacz) utrzymywana jest wtedy na poziomie idealnym ($T \approx 20\text{--}24^\circ\text{C}$) w wyniku zastosowanie pompy ciepła. Udowodniono, że korzystanie z pomp ciepła jest bardziej opłacalne niż ogrzewanie gazowe. Jednostkowa emisja CO_2 jest również na niskim poziomie. Można stwierdzić, że wykorzystanie pomp ciepła powietrze-woda do ogrzewania wody w basenach jest ok. 30% oszczędniejsze w porównaniu do wykorzystania w tym celu pieców gazowych. Sterowanie temperaturą wody w basenach tą metodą może dawać w efekcie około 45% zmniejszenie emisji CO_2 w porównaniu do spalania paliw kopalnych.

Słowa kluczowe: pompa ciepła, temperatura wody w basenie, współczynnik efektywności COP, emisja CO_2

Key words: heat pump, pool water temperature, COP, CO_2 emission



Utilization of Luminescent Lamps by a High-pressure Water-jet

Józef Borkowski^{}, Weronika Piestrzyńska-Dziedziejko^{*},
Michał Bielecki^{*}, Przemysław Borkowski^{**}*

^{}Koszalin University of Technology,*

*^{**}KGHM Cuprum, Research & Development Centre, Wrocław*

1. Introduction

As it comes out from the report of Chief Inspector of Environmental Protection [15], over 487 108 Mg of different electric and electronic apparatus had been introduced in. Guidance that describes the rules of classification [21] and evaluation [22] of such equipment usability let to define each of its type. For example, only during 2010 the amount of new lighting equipment that arrived on the market was 4 244 Mg while less than a half of that was removed as impractical one (2 188 Mg) [15].

Significant amount of such removed lighting equipment are environmentally dangerous lamps using luminescent materials [16]. Usually such equipment is produced basing on over 30-ty years old technologies [1, 8, 9]. The most often these are mercury- or luminescent lamps as well as kinescopes. There are specialized technological lines [18, 20] used for utilization of these last one, while fluorescent types of neon lamps are utilized with other special apparatus [17, 19]. Generally all that problems have grown nowadays to the level of global issues because one can find similar solutions in neighbor countries [10, 11]. However one should also have in mind that typical systems for waste material utilization are high-temperature technologies [12–14] and they are not dedicated for such a toxic materials as a non-recycling ones due to the specific character of burning processes.

Considering all technological devices for utilization of luminescent lamps it should be stated here univocally that they have to work hermetically and use vacuum systems for sucking off all the toxic mercury's fumes. In order to limit that problem we have developed alternative method of utilization that uses high-pressure water jet technique. Thanks to absorption of those toxics the water jet causes limitation of aeration zone and ensures increase of applications universalism. Such an effect simultaneously occurs thanks to glass comminution as well as to luminescent materials washing out while the shape of the lamp is practically unimportant. Our previous experience considering utilization of municipal waste with water jet technology [2, 3] was very helpful in resolving discussed here matters.

The aim of this paper is to present research results of luminescent lamps utilization using high-pressure water jet. The paper presents original technological equipment as well as test apparatus and its methodology. One can find here reports of comminuted glass particles' distribution and powders' of washed out luminescent materials as well as results presenting quality aspects of these materials. Technology outline of luminescent lamps utilization is finally presented in too.

2. Research methodic

Developed method of luminescent and kinescope lamps utilization that uses luminophor, needs a special technological line (Fig. 1) to be implemented. They are initially mechanically comminuted first in shredder type machine (3). The next operation is glass comminution in water-jet mill (2), what ensures simultaneously luminophor washing out. All the output goes then into hydro-cyclone (4) where fine-grain glass is separated and cumulated in container (6). Such type water pulp of glass, after drying, periodically is directed to glass-works. The main technological water including toxics, after leaving hydro-cyclone (4), flows through filtering section (5) into the tank (8) which supplies high-pressure pump (1). Luminophor are separated on filtering section (5) and such a humid form is finally collected in a hermetic tank (7). Further process of luminescent materials utilization is realized in a special laboratory (see chapter no. 5).

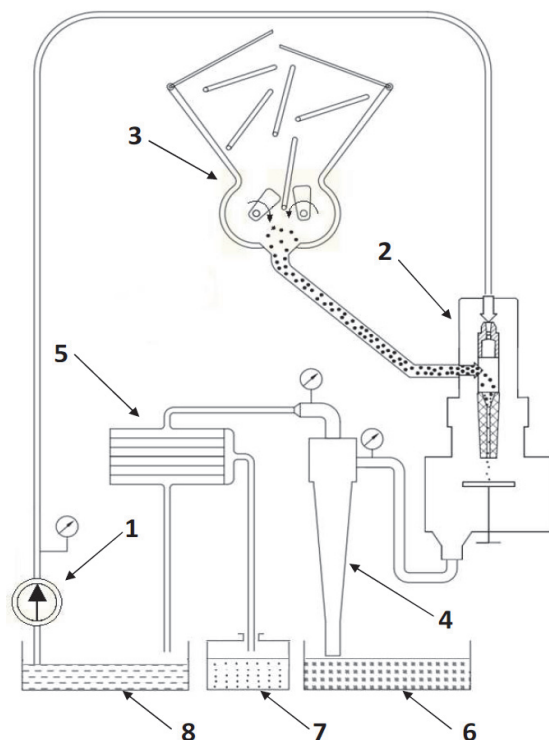


Fig. 1. Test-technological stand scheme: 1 – high-pressure water pump, 2 – water-jet mill, 3 – mechanical crusher, 4 – hydro-cyclone, 5 – filter station, 6 – container of glass cullet, 7 – container for the humid luminescent materials, 8 – technological water tank

Rys. 1. Schemat stanowiska badawczo-technologicznego:

1 – wysokociśnieniowa pompa wodna, 2 – młyn hydrostrumieniowy, 3 – kruszarka mechaniczna, 4 – hydrocyklon, 5 – stacja filtrów, 6 – zbiornik na tłużeń szklany, 7 – pojemnik na wilgotny luminofor, 8 – zbiornik wody technologicznej

The water-jet mill with adequate equipment (Fig. 2) was used for comminution of such a glass chippings that comes from luminescent lamps and this technology was developed and directly adopted from coal micronization [5, 7] process. Glass chippings of the size range 0.5–2 mm were used for further comminution with the process efficiency of the level 0.56–2.65 g/s. The mill was supplied with water at a range of 0.4–1.0 dm³/s and its pressure was changed 35–50 MPa.

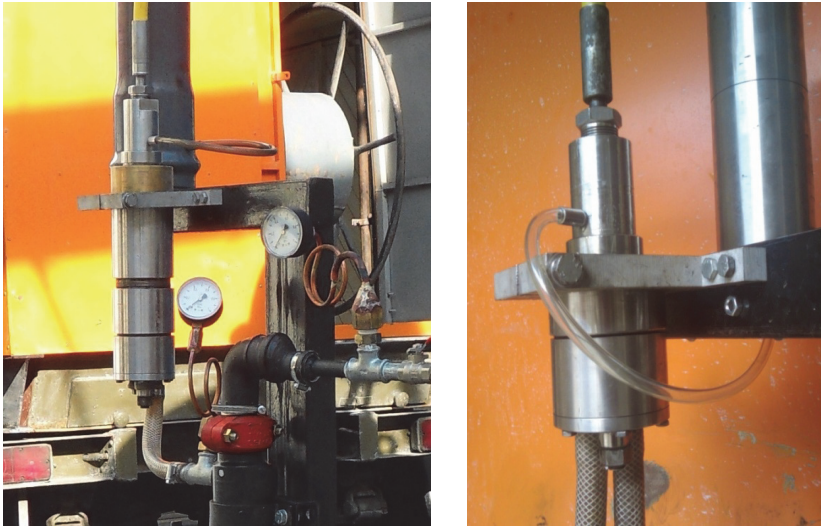


Fig. 2. General and detailed view of water-jet mill

Rys. 2. Widok ogólny i szczegółowy młyna hydrostrumieniowego

Analysette 22 Micro Tec analyzer was used for testing different particles fractions of luminescent material and comminuted glass. It enables fast results evaluation of particles size range of 80 nm up to 2 mm. FEI Quanta 200 microscope equipped with chemical analyzer type EDAX Genesis XM 2i was used to observe luminescent material and glass surface. Additional software was used for particles shape analysis. In turn, topography of cut surface and its geometry was measured with spatial surface analyzer type TalySurf CLI 2000 (Taylor Hobson) using laser gage as well as confocal gauge working with polarized light. Fig. 3 is an example of such research effects that characterizes surface of lumiphor being originally sprayed on the internal wall of the fluorescent lamp.

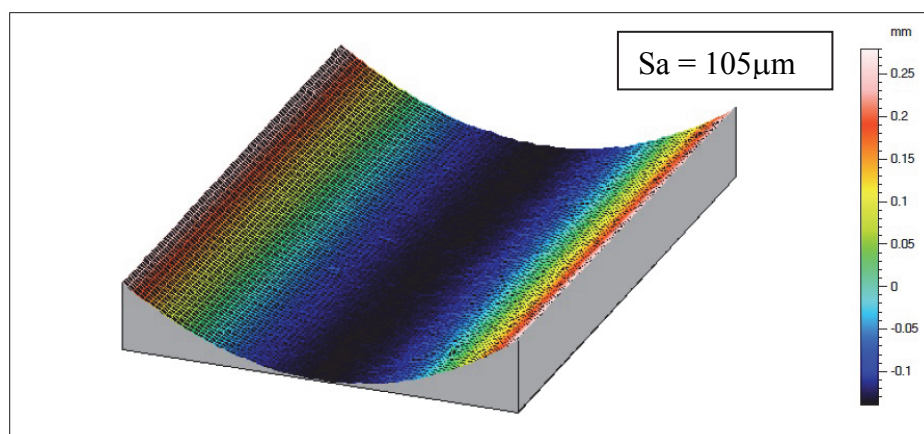


Fig. 3. 3D Talyscan of luminophor being originally sprayed on the internal wall of the fluorescent lamp

Rys. 3. Profilogram 3D powierzchni luminoforu napyłonego na wewnętrznej ścianie świetlówki

3. Research of particles distribution

Evaluation of high-pressure method of fluorescent lamp utilization needs to carry out the research of comminuted glass particles distribution and the powder of washed out luminescent material.

3.1. Glass particles distribution

The first stage comminution of luminescent lamps being utilized is realized in hermetic mechanical devices. Usually this stage ensures glass comminution to the level presented in Fig. 4 and it helps the main process to be performed with high-pressure water jet causing at the same time the luminophor to be washed out.

As it comes out from previous own work [4, 6], for glass comminution with hydro-jetting technology, one can successively use relatively low water pressure of the level of 40 MPa. Such kind comminution using water-jet mill including the nozzle of diameter of 0.7 mm, ensures process efficiency of $Q_c=2.65$ g/s, while distribution of glass particles is presented in Fig. 5. Amount of approx. 90% of glass is comminuted after the first stage and becomes range of 0–550 μm .

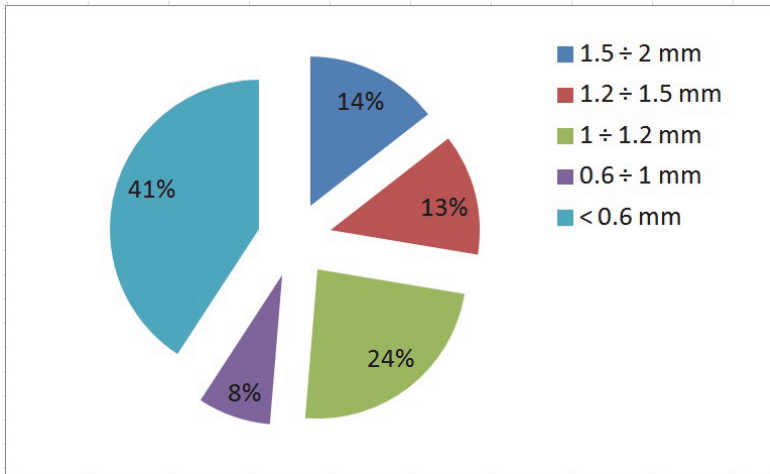


Fig. 4. Percentage composition of glass sample before hydro-jetting comminution

Rys. 4. Procentowy skład nadawy szkła przed rozdrabnianiem hydrostrumieniowym

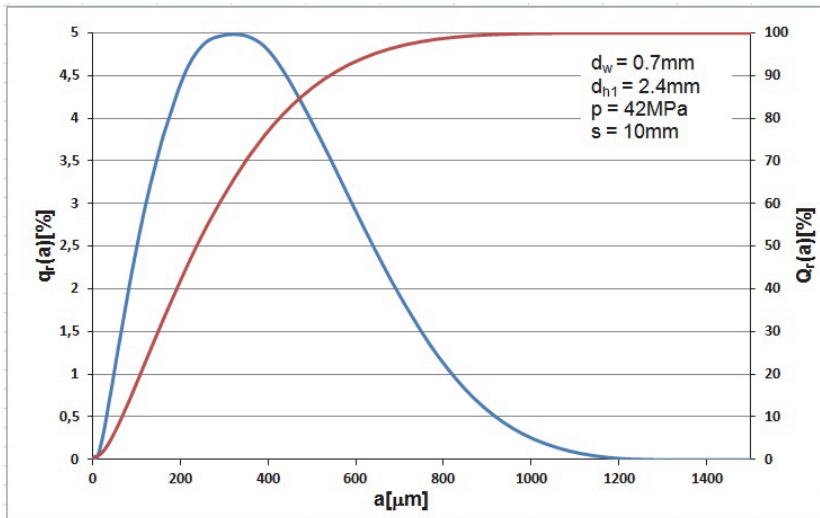


Fig. 5. Distributions of glass particles fractions comminuted with water-jet mill

Rys. 5. Rozkład wielkości cząstek szkła rozdrabnianego w młynie hydrostrumieniowym

Less favorable effects of glass comminution using similar mill but additionally equipped with extension pipe of homogenizing nozzle of 200 mm length, are exemplified in the next Fig. 6. In such conditions, process effectiveness reaches only $Q_c=0.56$ g/s, while 90% of glass particles are in the range of 0–600 μm .

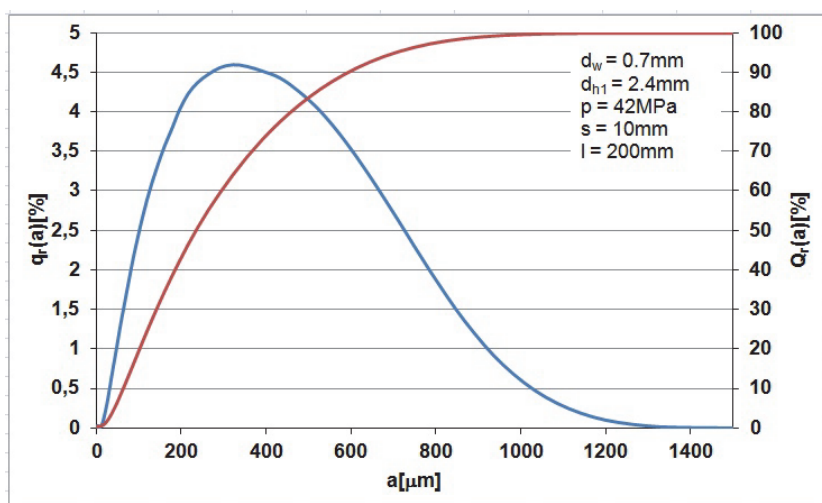


Fig. 6. Distributions of glass particles fractions comminuted with water-jet mill equipped with extension homogenizing nozzle

Rys. 6. Rozkład wielkości cząstek szkła rozdrabnianego w młynie z przedłużoną dyszą homogenizacyjną

Each of these charts was created as a composition of approx. 30 individual charts, which were automatically printed by Analysette 22 Micro Tec apparatus. It comes out from the analysis that comminution in the mill equipped with 0.7 mm nozzle produces usually fractions of 200–400 μm in size. It manifests also in shape diversification of those charts obtained for typical milling as well as for additional pipe extension of homogenizing nozzle.

Better efficiency of such comminution can be achieved for using analogical hydro-jetting mill, but equipped with the largest water nozzle of 1.0 mm in diameter. Comminution in such a mill causes a chance to obtain size fractions of the range 150–300 μm . Exemplary results of such glass particles distribution are presented in Fig. 7 and Fig. 8 (for the mill additionally equipped with homogenizing nozzle extension up to 200 mm).

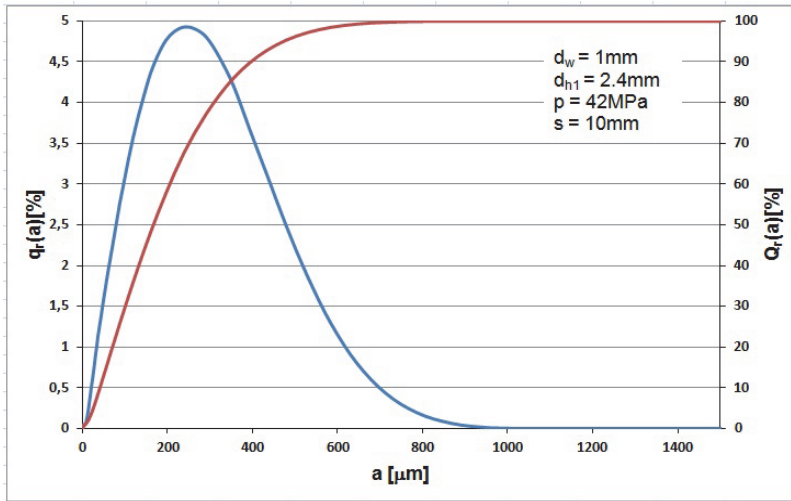


Fig. 7. Distributions of glass particles fractions comminuted with water-jet mill
Rys. 7. Rozkład wielkości cząstek szkła rozdrabnianego w młynie hydrostrumieniowym

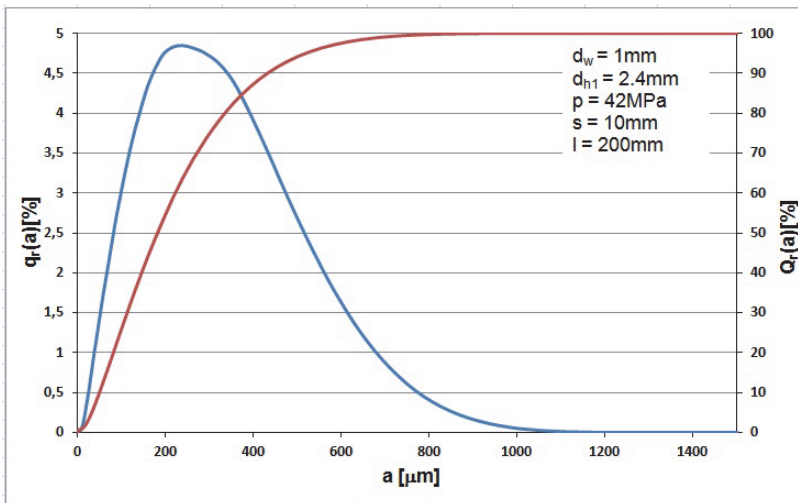


Fig. 8. Distributions of glass particles fractions comminuted with water-jet mill equipped with homogenizing nozzle extension
Rys. 8. Rozkład wielkości cząstek szkła rozdrabnianego w młynie z przedłużoną dyszą homogenizacyjną

Amount of approx. 90% of glass is comminuted after the first stage and becomes range of 0–400 μm for typical homogenizing nozzle that ensures process efficiency of 1.12 g/s (Fig. 7), and respectively reaches 0–450 μm comminution for the nozzle with pipe extension what ensures efficiency of 1.32 g/s (Fig. 8).

3.2. Luminophor particles distribution

As it comes out from the investigation the luminophor particles are practically not comminuted in the water-jetting process. Exemplary effect of such behavior is presented in Fig. 9. Even 50% of luminophor particles washed out during processing gives fraction size range of 0–14.7 μm while size of 90% of these particles does not exceed 36 μm .

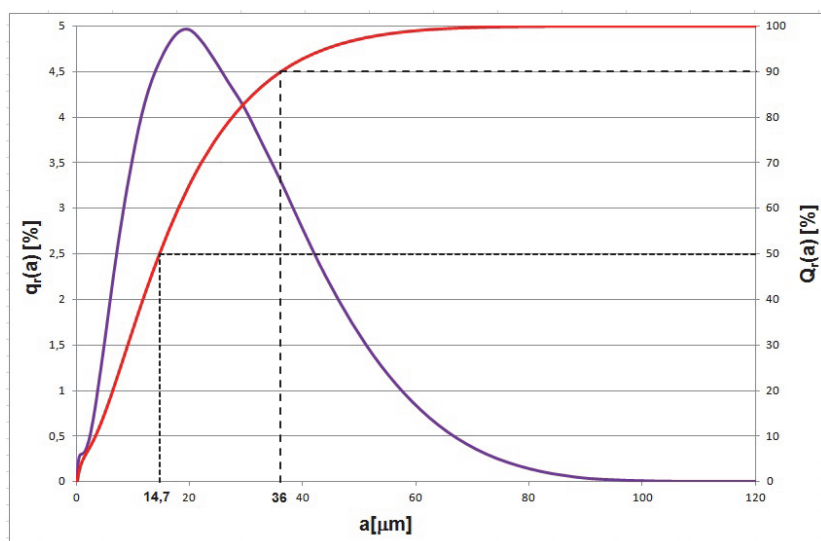


Fig. 9. Distributions of luminophor particles fractions washed out in hydro-jetting mill ($d_w=0.7$ mm, $d_{h1}=2.4$ mm, $s=10$ mm, $p=42$ MPa)

Rys. 9. Rozkład wielkości cząstek luminoforu wypłukanego w młynie hydrostrumieniowym ($d_w=0.7$ mm, $d_{h1}=2,4$ mm, $s=10$ mm, $p=42$ MPa)

Size distributions of these particles practically overlap size dimensions of new powder from luminescent lamps.

4. Investigation of comminution materials surface

Evaluation of high-pressure water jet usability for utilization of luminescent lamps needs to investigate the quality of surface of constituent materials, both in the form of comminuted glass particles and washed out powder of luminophor.

4.1. Glass particles surface

After depressurizing luminescent lamps destined to utilization as well as after disassembling of its bases and electrodes, initial crushing process is taking place. It can be realized inside hermetically safe mechanical crushers in order to secure that the luminescent materials stays in place. Glass dimensions obtained in such conditions are presented in Fig. 4 while their outer view can be found in Fig. 10.

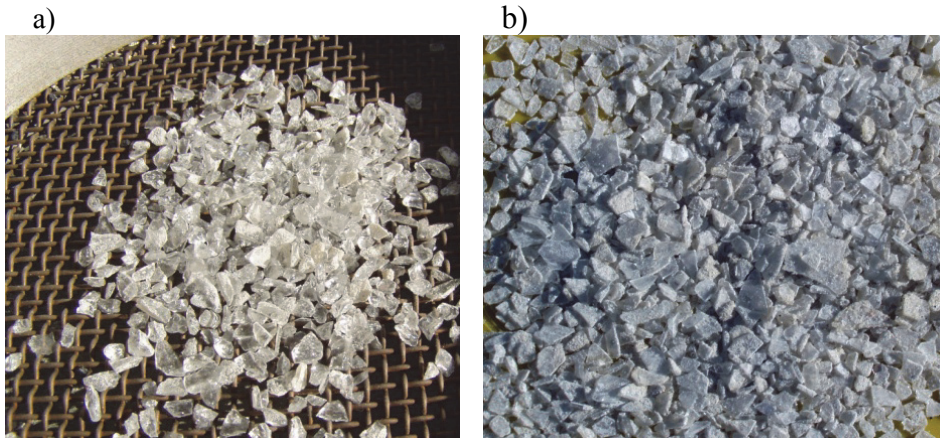


Fig. 10. Outer view of the glass cullet produced in mechanical comminution. Most particles surface is covered with luminophor

Rys. 10. Widok zewnętrzny stłuczki szklanej powstającej podczas rozdrabniania mechanicznego. Powierzchnia większości cząstek jest pokryta luminoforem

It comes out from that pictures analysis that such glass particles surface still is covered with luminophor. Such a crushing mechanism makes that besides the part of the glass originally covered with luminophor also all other parts of the cullet becomes plentifully covered with luminescent material.

Such a cullet is subjected to principal comminution realized inside hydro-jet mill and then is separated inside hydro-cyclone. Humid form of the cullet is then lower through the bottom hole of the cyclone and goes directly to the container. Technological water is filtered off that container and after drying the cullet may be periodically directed for processing to the glass-house.

Outer view of produced this way glass cullet (Fig. 11) shows that it doesn't includes luminophor, which was washed out during that comminution.

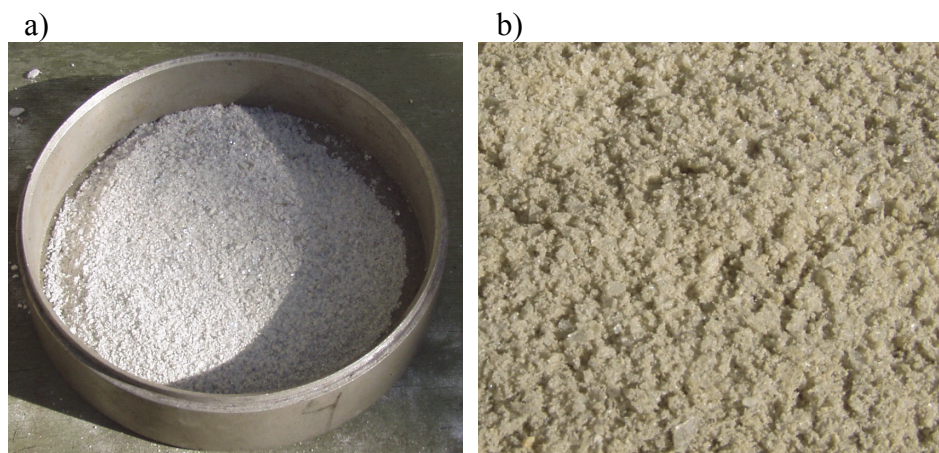


Fig. 11. Outer view of the glass cullet produced inside water-jet mill

Rys. 11. Widok zewnętrzny stłuczki szklanej powstającej w młynie hydrostrumieniowym

Confirmation for that can also be SEM images showing out details of such glass particles surface, presented in Fig. 12. These are exemplary images of particles obtained for different test conditions corresponding with respective distributions of glass particles, previously presented in Fig. 5–8.

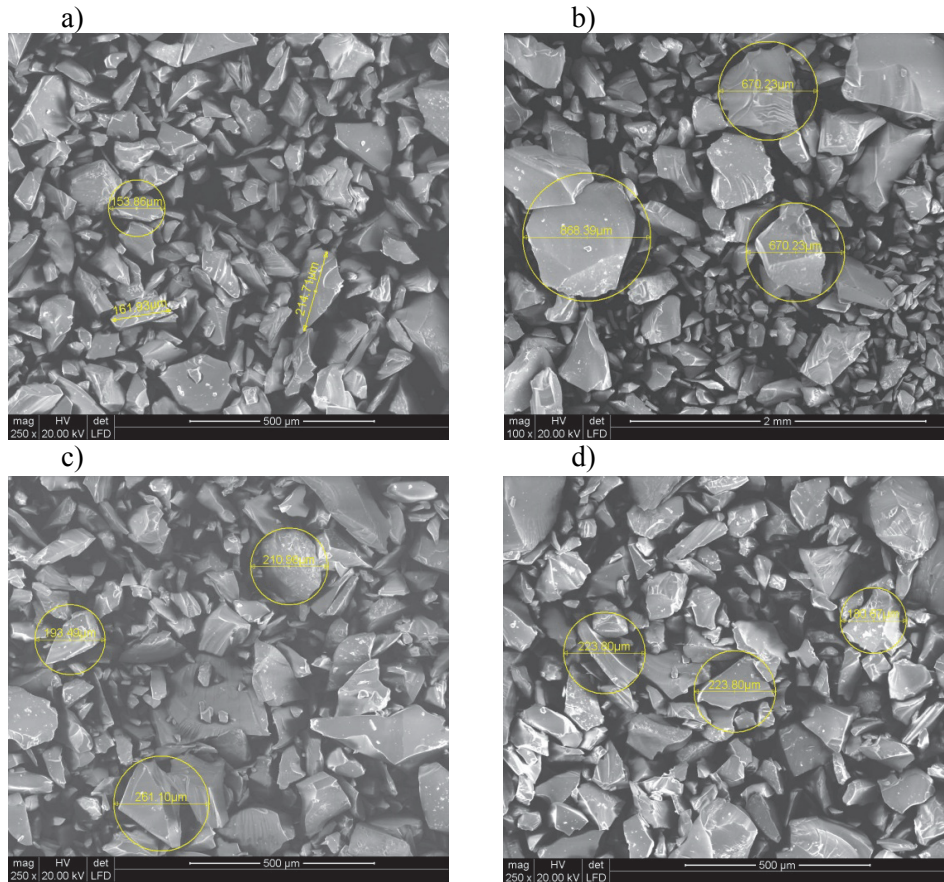


Fig. 12. SEM images of glass particles comminuted inside hydrojetting mill realized for different test conditions: a – $d_w=0.7$ mm, $d_{h1}=2.4$ mm, $s=10$ mm, $p=42$ MPa; b – $d_w=0.7$ mm, $d_{h1}=2.4$ mm, $l=200$ mm, $s=10$ mm, $p=42$ MPa; c – $d_w=1.0$ mm, $d_{h1}=2.4$ mm, $s=10$ mm, $p=42$ MPa; d – $d_w=1.0$ mm, $d_{h1}=2.4$ mm, $l=200$ mm, $s=10$ mm, $p=42$ MPa;

Rys. 12. Obrazy SEM cząstek szkła rozdrabnianego w młynie hydrostrumieniowym w r różnych warunkach: a – $d_w=0,7$ mm, $d_{h1}=2,4$ mm, $s=10$ mm, $p=42$ MPa; b – $d_w=0,7$ mm, $d_{h1}=2,4$ mm, $l=200$ mm, $s=10$ mm, $p=42$ MPa; c – $d_w=1,0$ mm, $d_{h1}=2,4$ mm, $s=10$ mm, $p=42$ MPa; d – $d_w=1,0$ mm, $d_{h1}=2,4$ mm, $l=200$ mm, $s=10$ mm, $p=42$ MPa;

4.2. Luminescent particles surface

During hydro-jetting comminution of glass particles obtained during mechanical crushing of luminescent lamps, the water jet washes out luminescent powder from the lamp, receiving white color (Fig. 13). It results from densification of luminescent suspension (Fig. 14).



Fig. 13. Water suspension of luminescent particles (white color)

Rys. 13. Wodna zawiesina cząstek luminoforu (w kolorze białym)

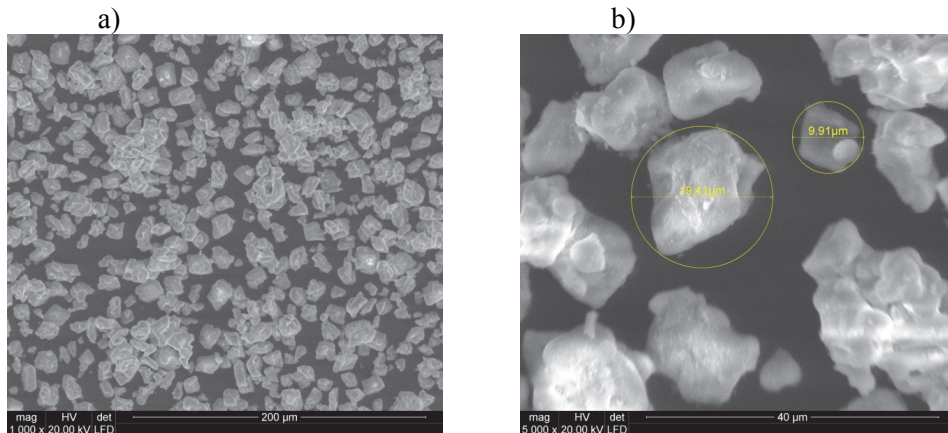


Fig. 14. SEM images of luminescent particles washed out during glass comminution inside hydro-jet mill

($d_w=0.7$ mm, $d_{h1}=2,4$ mm, $s=10$ mm, $p=42$ MPa)

Rys. 14. Obrazy SEM cząstek luminoforu wypłukanych podczas rozdrabniania szkła w młynie hydrostrumieniowym

($d_w=0.7$ mm, $d_{h1}=2,4$ mm, $s=10$ mm, $p=42$ MPa)

During SEM tests of luminophor particles surface, washed out in hydro-jetting comminution, no important quality differences in regard to powder of new luminophor were found.

5. Process of luminescent lamps utilization

Basing on the results of realized own experiments, a new original method of utilization of luminescent lamps with high-pressure water jet have been developed (Fig. 15).

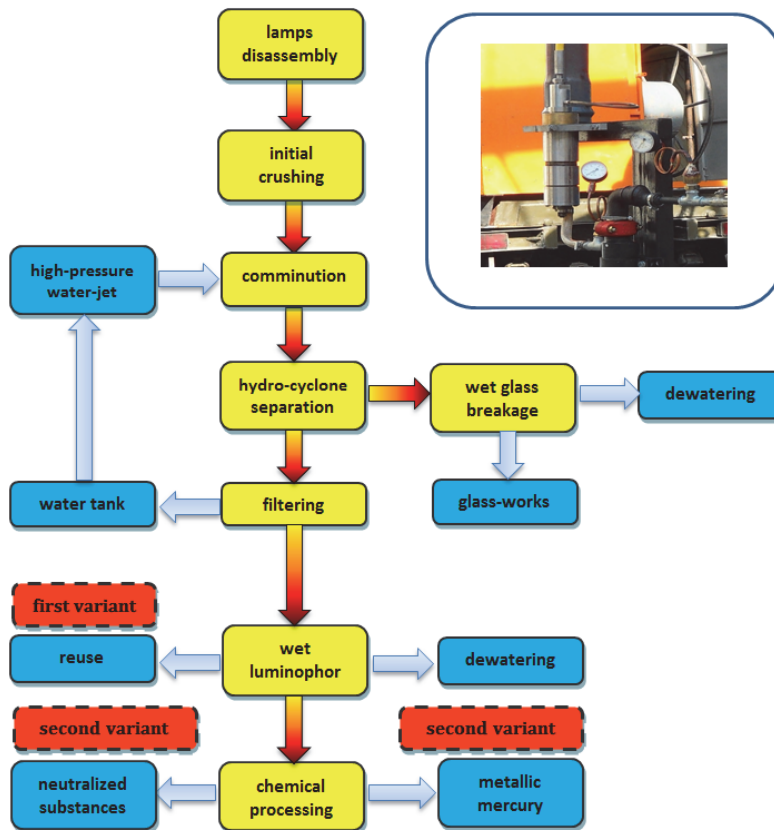


Fig. 15. Technology outline of luminescent lamps utilization
Rys. 15. Zarys technologii utylizacji lamp luminescencyjnych

Description of respective technological operations was presented in chapter 2. Some additional discussion needs a sample of humid luminophor, which according to Fig. 1 is collected in hermetic container 7. After drying, it is tested chemically, where the quality is evaluated in order to choose its further destination. The highest quality certificate of the luminophor allows its reuse while lower quality product needs additional chemical treatment improving its properties. The lowest quality luminophor is converted during pyrolysis into metallic mercury and other fully neutralized substances which can be safely treated as a waste for storage.

Basing on so far experience one can evaluate that high-pressure water jet can be used for such lamps utilization and it is very profitable considering ecological aspects. Therefore it gives real chance for practical implementation of the method.

6. Conclusions

Presented results of luminescent lamps utilization process, given in the form of luminescent material quality and glass comminution with high-pressure water jet technique, let to formulate the following important conclusions of general character:

- The most favorable distributions of glass particles comminuted in water-jet mill can be obtained for single homogenizing nozzle without any pipe extenders. For such conditions ($d_w=0.7$ mm) the cullet is comminuted in the most efficient way ($Q_c=2.65$ g/s) producing relatively large particles while the same production realized for larger nozzle holes ($d_w=1.0$ mm) gives over twice smaller efficiency ($Q_c=1.12$ g/s), ensuring the same time smaller cullet particles.
- Application of pipe extender ($l=200$ mm) for homogenizing nozzle causes more uniform distribution of glass size fractions, leading the same way to considerably limited effectiveness of the milling.
- The most often comminution fractions of glass are the range of 200–400 μm , for water-jet mill equipped with $d_w=0.7$ mm and giving respectively the range of 150–300 μm , for water-jet mill equipped with nozzle type $d_w=1.0$ mm.
- Amount of approx. 90% of glass is comminuted after the first stage using the mill equipped with single homogenizing nozzle without

any extenders inside, and these particles are the range not exceeding 550 μm (for $d_w=0.7$ mm), while using of nozzle type $d_w=1.0$ mm, such particles size contains in the range 0–400 μm . Analogical particles size for the cullet generated in water-jet mill equipped with nozzle pipe extender contains respectively in the range of: 0–600 μm for $d_w=0.7$ mm and 0–450 μm for $d_w=1.0$ mm.

- After mechanical comminution of luminescent lamps one can obtain glass particles which surface is still covered with luminophor.
- Comminution of such cullet using high-pressure water jet simultaneously causes that luminophor becomes washed out causing the same way that such cleaned cullet can be directed for further processing to the glass-work.
- Washed out particles of luminophor are not comminuted noticeably for water pressure $p=42$ MPa. Even up to 50% of luminophor being washed out is the size range not exceeding 15 μm , while 90% of these particles are sizes below 36 μm .
- There is no distinct quality difference between luminophor recovered from the process and luminescent powder used in a new lamp.
- Basing on realized research a technology outline of luminescent lamps have been elaborated including the most important technological operations.
- The quality of luminescent material recovered in utilization process decides of its potential usage. Good quality can be reused without any limitations while worse one needs additional chemical treatment that regenerates its properties. The worst quality material needs to be thermally decomposed into metallic mercury and neutralized substances, and then may be safely stored as a nontoxic technological waste.

Taking into account all above results one should evaluate developed apparatus and original method as very effective technique for high-pressure water jet luminescent lamps utilization.

Nomenclature

- a, \bar{a} [mm] – unitary, mean size of coal particle,
 d_{hl} [mm] – homogenizing nozzle diameter,
 d_w [mm] – water nozzle diameter,
 $dQ3$ [%] – frequency of unitary value occurrence of coal particle size,
 l [mm] – homogenizing tube length,
 p [MPa] – water jet pressure,
 Q_c [g/s] – efficiency of hydro-jetting comminution,
 s [mm] – the length of high-pressure water jetting.

References

1. **Barwicz J., Florysiak W., Frydel J., Maciejewski M., Majcher I., Nessel A., Rudnicki R., Szymaniak W.:** *Sposób wytwarzania luminoforów typu halofosforanu wapnia*. Patent PL Nr 117999 B1. 1983.
2. **Borkowski J., Borkowski P., Sokolowski A.:** *Basis of municipal solid waste utilization with high-pressure hydro-jetting technology*. Unconventional and hydro-jetting technologies. Publ. KUT, Koszalin, 55–72 (2009).
3. **Borkowski J., Sokolowski A.:** *Solid waste utilization with high-pressure hydro-jetting technology*. Journal of Machine Engineering. Vol. 7, No. 4, 70–79 (2007).
4. **Borkowski P.:** *Outline of developing unconventional hydrojetting technologies*. International Conference Water Jet – Research, Development, Applications. Ostravice, 39–72 (2011).
5. **Borkowski P.:** *Basis of high-pressure hydro-jetting technologies* (in Polish). Monograph of UHJT Institute (ISSN 0239-7129, ISBN 978-83-7365-207-1), Koszalin 2010.
6. **Borkowski P.J.:** *Unconventional and hydro-jetting technologies*. Monograph of UHJT Institute (ISSN 0239-7129), Koszalin 2009.
7. **Borkowski P., Borkowski J., Bielecki M.:** *Coal disintegration using high pressure water jet*. Technical Gazette. Vol. 19, No. 2, 367–372 (2012).
8. **Duralska H., Murawska E., Golab E.:** *Świetlówka barwy białej o wysokim wskaźniku oddawania barw*. Patent PL Nr 94395 B1. 1977.
9. **Fouassier C., Garcia A., Latourrette B.:** *Novel blue light emitting luminophors*. US Patent No. 4,220,551 (1980).
10. *Informational and institutional support to the development of collection and utilization of mercury containing waste in the Kaliningrad Region*. Second phase of the BALTHAZAR project. Kaliningrad State Technical University. 1–13 (2012).

11. *Information and organization support within the collection and utilization of mercury containing wastes in the Kaliningrad Region*. Summary report of the hazardous waste pilot project in the phase II Second phase of the BAL-THAZAR project. Kaliningrad State Technical University. 1–8 (2012).
12. **Piecuch T., Dąbrowski T., Hryniewicz T., Żuchowicki W.:** *Polish-Made Pyrolytic Convective Waste Utilizer of WPS Type. Structure, Principle of Operation and Evaluation. Problems of Residue Management After Thermal Waste Utilization*. The Journal of Solid Waste Technology and Management, November 1999, Vol. 26, Nos 3&4, 168–186 (1999).
13. **Piecuch T.:** *Termiczna utylizacja odpadów*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 2, 11–38 (2000).
14. **Piecuch T, Dąbrowski J, Dąbrowski T.:** *Laboratory Investigations on Possibility of Thermal Utilisation of Post-production Waste Polyester*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 11, 87–102 (2009).
15. *Raport o funkcjonowaniu systemu gospodarki zużytym sprzętem elektrycznym i elektronicznym w 2010 roku*. Główny Inspektor Ochrony Środowiska. Warszawa 2011.
16. **Różewicz A., Różewicz S., Deląg M.:** *Wybrane właściwości luminoforów stosowanych w niskociśnieniowych rtęciowych lampach wyladowczych i ich wpływ na sprawność świetlną*. Prace Instytutu Elektrotechniki Politechnika Świętokrzyska, 256, 281–290 (2012).
17. **Stolyarova N. A., Chekhlan N. A., Egorova E. A.:** *Utilization of fluorescent lamps on the demercurization equipment «Ecotrom-2»*. Publishing house "Education and Science" s. r. o. ISBN 978-966-8736-05-6. (2011).
18. *Technologia i linia do utylizacji kineskopów*. IMBiGS, Warszawa, 2003.
19. *Unieszkodliwianie odpadów i utylizacja zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego*. Opis procesu technologicznego. Lumen sp. z o.o. Police 2012.
20. **Uzunow E., Góralczyk S., Mazela A., Stankiewicz J., Modzelewski H., Budny E., Uzunow S.:** *Sposób utylizacji kineskopów i/lub monitorów oraz odzyskiwania związków itru i europu z luminoforów otrzymywanych z usuniętej warstwy luminescencyjnej utylizowanych kineskopów i/lub monitorów*. Patent PL Nr 200095 B1. (2008).
21. *Wytyczne techniczne dla klasyfikacji sprzętu oświetleniowego w zakresie jego podlegania przepisom ustawy z dnia 29 lipca 2005 r. o zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym*. Centrum Doskonałości Recyklingu Materiałów, Politechnika Wroclawska. Wrocław 2009.
22. *Wytyczne techniczne dla oceny wyrobu w zakresie jego podlegania przepisom ustawy z dnia 29 lipca 2005 r. o zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym*. Centrum Doskonałości Recyklingu Materiałów, Politechnika Wroclawska. Wrocław 2006.

Utylizacja lamp luminescencyjnych przy użyciu wysokociśnieniowej strugi wodnej

Streszczenie

W artykule przedstawiono efekty badań nad utylizacją lamp luminescencyjnych przy użyciu wysokociśnieniowej strugi wodnej. Zastosowanie strugi wodnej jako czynnika roboczego ogranicza aerację substancji szkodliwych dla otoczenia i zapewnia większą uniwersalność zastosowań tej metody. Wynika to z równoczesnego rozdrabniania szkła i wypłukiwania luminoforu, przez co kształt utylizowanych lamp nie ma większego znaczenia. Zaprezentowano w nim oryginalny sprzęt technologiczny i unikalną aparaturę pomiarową oraz odpowiednią metodykę badań.

Do rozdrabniania szkła dostosowano młyn hydrostrumieniowy pracujący w zakresie ciśnień 35–50 MPa i zużywający 0.4–1.0 dm³/s wody, który rozdrabnia stłuczkę szklaną o wielkości cząstek 0.5–2 mm z wydajnością 0.56–2.65 g/s. Przeprowadzone badania wykazały zadawalającą przydatność tego urządzenia, wyposażonego w dyszę wodną $d_w=1.0$ mm i dyszę homogenizacyjną $d_h=2.4$ mm, do hydrostrumieniowego rozdrabniania szkła lampowego. Umożliwia ono wytwarzanie drobnoziarnistego tłucznia szklanego pozbawionego luminoforu, w którym najczęściej uzyskiwane są frakcje cząstek o wymiarach 150–300 μm , a 90% cząstek mieści się w przedziale wymiarowym 0–400 μm .

Na podstawie przeprowadzonych badań nie stwierdzono istotnych różnic jakościowych luminoforu wypłukiwanego według tej metody, gdyż przy stosowanych tu ciśnieniach wody, jego cząstki nie ulegają zauważalnemu rozdrobnieniu. Dzięki temu aż 50% cząstek wypłukiwanego luminoforu jest mniejsza od 15 μm , a 90% cząstek posiada wymiary nie przekraczające 36 μm . Po osuszeniu luminofor ten jest poddawany badaniom chemicznym, oceniającym jego jakość. Luminofor o jakości porównywalnej z nowym może być stosowany ponownie bez ograniczeń technologicznych. Przy nieco gorszej jego jakości stosuje się dodatkową obróbkę chemiczną poprawiającą jego właściwości. Luminofory o najgorszej jakości są na drodze pirolizy przetworzone na rtęć metaliczną i substancje zneutralizowane, stanowiące bezpieczny odpad technologiczny.

W artykule przedstawiono także zarys procesu utylizacji lamp luminescencyjnych opracowany na podstawie przeprowadzonych badań własnych. Ich wyniki upoważniają do oceny, że zastosowanie wysokociśnieniowej strugi wodnej do utylizacji takich lamp, jest bardzo korzystne ze względów ekologicznych. Stwarza to realną możliwość praktycznego zastosowania opracowanej metody.

Słowa kluczowe: utylizacja, lampy luminescencyjne, wysokociśnieniowa struga wodna

Key words: utilization, luminescent lamps, high-pressure water-jet



Emissions of NO_x and CO from Natural Gas Combustion with Adding CO_2 at Varying Distances from the Burner

Wojciech Jerzak

AGH University of Science and Technology

1. Introduction

The technology of oxygen-combustion of fuels is one of the most promising methods of controlling the emissions of greenhouse gases, such as CO_2 , N_2O , CH_4 . Applying the capturing of CO_2 from the combustion gas provides the possibility of the CO_2 being used for combustion gas recirculation or the dilution of combustion air. The purpose of decreasing the fraction of air-derived nitrogen or substituting it with CO_2 is to reduce the flame temperature, to facilitate the combustion gas CO_2 capturing process and to reduce the NO_x . The explanation of the lower flame temperature is the greater heat capacity of CO_2 than that of N_2 . Nitrogen oxides contribute to the formation of toxic ozone. Both NO_x and SO_2 are jointly responsible for acid rains [6]. Unburned hydrocarbons may be the cause of eye, nose or throat irritations.

The emission of NO_x and CO during the combustion of natural gas in atmospheres of air enriched with oxygen is dependent, inter alia, on the temperature and the burner type. Natural gas combustion in an atmosphere of air enriched with oxygen up to 30% using a burner without the preliminary mixing of the fuel and the oxidizer was studied by Wu et al [11]. According to the studies [11], the increase in the oxygen fraction of air results in an increase in the concentrations of CO_2 and NO_x in the combustion gas. Enriching the air with oxygen up to 24%

results in a drop in CO concentration, and the continued increasing of the oxygen fraction of air causes an increase in CO concentration. In turn, Li, Zhou and Cen [7] employed a low-swirl burner for testing the combustion of methane in N₂/O₂ and CO₂/O₂ atmospheres. In the flame region, a higher temperature was achieved for the N₂/O₂ than for CO₂/O₂, which promotes the formation of thermal nitrogen oxides. A burner with the pre-mixing of natural gas and air enriched with oxygen up to 29% was used for the investigation of the combustion process by Kalicka et al [4]. During the addition of oxygen to the air, a scatter of CO concentrations in the combustion gas was observed. From numerical computation, on the other hand, an increase in CO concentration was obtained. Wilk et al [10] also used a pre-mixing burner for the combustion of natural gas in an atmosphere of air enriched with oxygen up to 29%. It was found from the experiments that the addition of oxygen to the combustion air caused an increase in CO and NO concentrations in the combustion gas. The investigation of the process of combustion in a swirl burner without fuel and oxygen pre-mixing was carried out by Merlo et al [8]. In this case, the CO emission decreased exponentially, while the (thermal) NO_x emission increased exponentially with increasing addition of oxygen to the air.

Carbon dioxide added to the combustion substrates is regarded not as an inert mixture component, but instead as a factor disturbing the combustion mechanism (reaction kinetics), thus affecting the process of both formation and destruction of NO_x. The addition of CO₂ reduces the emission of nitrogen oxides compared to their emission during air combustion [3–5]. In spite of using oxygen-fuel technologies, the complete elimination of nitrogen from the process is extremely difficult. The source of nitrogen may be: the fuel, air penetrating into the furnace through leaks, or the insufficient purity of air-derived oxygen.

The effect of the addition of CO₂ to the natural gas combustion process on the emission of CO, reported in literature [2–5,9], depends on various factors, such as the method and location of adding CO₂, the burner type, the flow pattern, temperature distribution, the time of combustion gas residence in the chamber, the gas flux, etc. Based on tests carried out in a plug flow reactor, Glarborg and Bentzen [2] found that the CO emission was higher for the O₂/CO₂ atmosphere than for air. Moreover, the CO concentration in combustion gas decreased with

increasing oxygen fraction of the O₂/CO₂ mixture. Experiments and calculations show that a high level of carbon dioxide in the oxygen combustion atmosphere (76% CO₂) prevents the oxidation of the fuel at high temperatures, while the increased availability of oxygen favours the oxidation to CO rather than to CO₂. In addition, CO₂ reacts with H radicals according to the following reaction:



Glarborg and Bentzen hold the view that the second important reaction contributing to the increase in CO concentration is the reaction with the participation of the methylene radical:



Generally, three causes of the increased CO concentration in the combustion gas can be indicated: combustion gas dilution with CO₂, the change in temperature, and the chemical effect resulting from the predominance of the reactions (1, 2). The greatest effect of increasing the CO concentration in the combustion gas is caused by the combustion gas dilution process, followed by the thermal effect; whereas, the least role is played here by the combustion reaction kinetics. Adding CO₂ to the substrate results in a reduction of combustion intensity, which associated with the reduction of temperature and the heat flux recovered in the furnace.

Numerical computations of combustion in the diffusion flame were carried out by Park et al [9]. They compared the rate of reaction (1) with the dilution of the oxidizer and methane with carbon dioxide. In the range of 10 < CO₂ < 30 vol.% of the oxidizer, the rate of reaction (1) increases, while in the case of diluting the fuel with carbon dioxide within the same range the reaction rate decreases. The addition of CO₂ influences the location of the maximum flame temperature. The higher the temperature, the greater the H radical concentration, which does not always affect the rate of reaction (1) [9].

The influence of CO₂ content on the variation of CO concentration in the combustion gas during natural gas combustion in the oxy-combustion process is the subject of ongoing research [1, 8].

2. Description of experimental tests

The addition of CO_2 to the oxidizing mixture hinders the process of mixing the fuel and the oxidizer. For the added carbon dioxide not to impede the combustible mixture forming process, a burner with a CO_2 feeding nozzle advancing in the axis was designed for these tests. The experiments were carried out using an experimental stand, as shown schematically in Fig. 1. The monitoring of temperature using S-type (Pt10Rh-Pt) thermocouples was conducted at three points denoted as no. 2 in Fig. 1 in the space between the quartz tube and the heating elements.

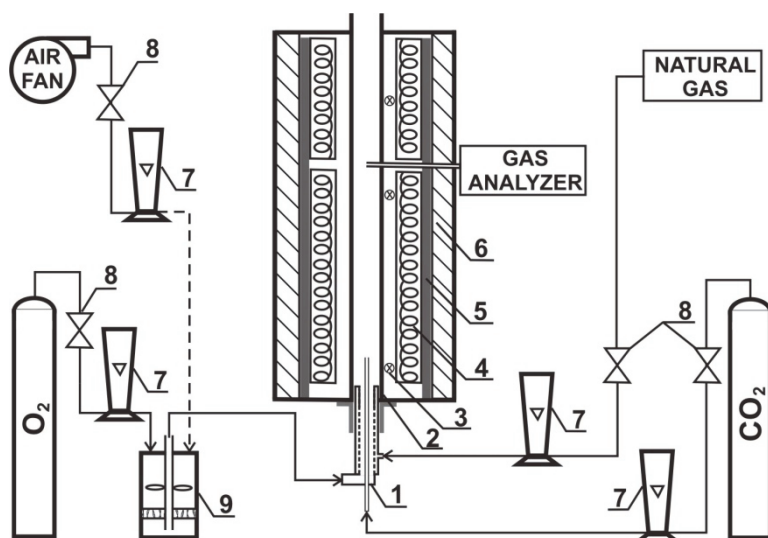


Fig. 1. Scheme of the experimental apparatus: 1. burner; 2. quartz tube; 3. thermocouple; 4. electric resistance wire; 5. ceramic tube; 6. ceramic fiber; 7. rotameter; 8. valve; 9. mixer

Rys. 1. Schemat stanowiska doświadczalnego: 1. palnik; 2. rura kwarcowa; 3. termopara; 4. drut oporowy; 5. rura ceramiczna; 6. włókno ceramiczne; 7. rotometr; 8. zawór; 9. mieszalnik

The measurements of dry combustion gas concentrations were taken in the combustion chamber axis at a distance of 0.58 m from the burner outlet using an Horiba PG-350 gas analyzer. The determination of the concentration of NO_x nitrogen oxides in the employed device is done using a chemiluminescence method being equivalent to the infrared absorption method. The chemiluminescence method is characterized by

higher sensitivity compared to other types of detection, which allows low measuring ranges to be used. The repeatability of measurements is $\pm 0.5\%$ for the range of $\text{NO}_x \geq 100$ ppm. The combustion gas analyzed operated in a continuous manner during the tests. A constant combustion gas flux of approx. $0.05 \text{ m}^3/\text{h}$ was taken for analysis, which was passed through the hot sample path (where a temperature of 110°C was maintained) and then got in excess to the gas cooler. From the cooler, the Horiba analyzer took dry combustion gas at a flow rate of approx. $0.03 \text{ m}^3/\text{h}$. High-methane natural gas from the municipal gas grid, which contained 97.8% vol. of CH_4 and 1% vol. of a mixture of ethane, propane and butane. For the calculation of the air flux settings, the following $\text{C}_2\text{-C}_4$ hydrocarbon volumetric fractions of natural gas were taken: 0.6 for ethane, 0.3 for propane and 0.1 for butane.

The experiments were conducted for a natural gas flow rate of $0.12 \text{ m}^3/\text{h}$. The excess air ratio, λ , was varied within the range of 1.15–1.25. The natural gas was combusted in air enriched with oxygen up to 25% vol. The effect of the advancement of the central CO_2 feeding burner nozzle on the emission of NO_x and CO in the combustion chamber was examined. The tests were carried out for the following CO_2 injection distances from the burner: 0; 0.05; 0.1; and 0.15m for the measurement settings listed in Table 1. The experiment was started with natural gas combustion in air enriched with oxygen up to a level of 25% with no CO_2 addition, and then carbon dioxide was added. With a constant flux of oxygen fed to the combustion process being maintained, for the excess air ratio examined, a decrease in the oxygen fraction occurs relative to the volume of the introduced gases down to a level of 18.7% with a CO_2 addition of 25% during the addition of CO_2 .

Table 1. Measurement settings for the excess air ratios examined

Tabela 1. Nastawy pomiarowe dla badanych nadmiarów powietrza

λ	Oxygen	Air	Carbon dioxide, %				
			5	10	15	20	25
-	dm^3/h						
1,15	55,9	1047	58	120	195	280	370
1,2	58,3	1093	60	125	200	290	385
1,25	60,7	1138	63	130	205	300	400

3. Measurement results

The variations of temperatures in the space between the quartz tube and the heating element are illustrated in Figure 2. The temperature measurement presented in Fig. 2 was performed at the height of the probe taking the combustion gas to the analyzer (the middle thermocouple in Fig. 1). The temperature measurement results apply to the natural gas combustion variant with the 25% CO_2 addition for the excess air ratios under consideration. With the increase in the excess air ratio, a decrease in temperature occurs. The distance of the CO_2 injection location from the burner results in a decrease of temperature in the combustion gas uptake location.

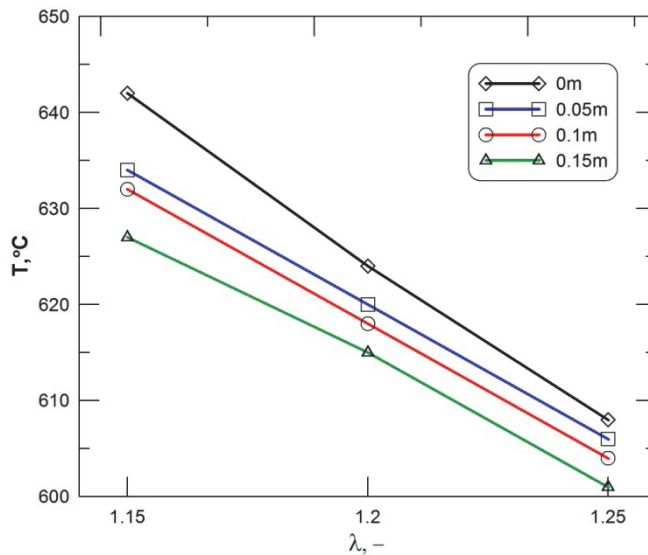


Fig. 2. The effect of CO_2 injection location on the temperature as a function of λ
Rys. 2. Wpływ miejsca wstrzykiwania CO_2 na temperaturę w zależności od λ

The following Figures 3a, 4a and 5a represent variations in NO_x concentrations in dry combustion gas during CO_2 injection at a distance of 0, 0.05, 0.1 and 0.15m, respectively, from the burner. As a result of combustion with $\lambda=1.15$ (Fig. 3a), the lowest combustion gas NO_x concentration values were obtained, whereas for $\lambda=1.25$ (Fig. 5a), the highest NO_x concentrations, regardless of the CO_2 injection distance. The

observed increase in NO_x concentration towards the fuel-lean mixture (Figs. 3a, 4a, 5a) is consistent with the calculation results [3], based on which the maximum NO_x concentration falls to $\lambda \sim 1.2$. By adding 20% CO_2 , the highest NO_x concentration was always obtained, when the CO_2 feeding nozzle was located at a distance of 0.05 m from the burner, for the excess air ratios examined. The advancement of the CO_2 injection nozzle by over 0.05 m would cause a drop of NO_x concentration in the combustion gas. For the employed burner design with gas and oxidizer pre-mixing, the effect of NO_x reduction is achieved by adding CO_2 at a distance of at least 0.1 m. It should be noted that the nozzle advancement alone without the CO_2 injection interferes with the flame and contributes to the variation in the concentrations of both CO and NO_x .

The variations in CO concentration in dry combustion gas during adding CO_2 at different distances from the burner are illustrated in Figures 3b, 4b and 5b. The highest CO concentration level for the examined excess air ratios occurs in the case of injecting CO_2 with no nozzle advancement (denoted in the figures by 0 m). In that case, the CO_2 is directed to the combustible mixture. The advancement of the CO_2 nozzle to a distance of 0.05 m results this time in the dilution of the flame rather than the combustible mixture. The farther the CO_2 was injected from the burner, the lower the CO concentration was noted in the dry combustion gas. Increasing the fraction of carbon dioxide (relative to the oxidizing mixture) injected at the distance of 0.15 m from the burner, depending on the excess air ratio, influences the changes in CO concentrations in the combustion gas. During combustion with $\lambda=1.15$, an increase in CO concentration was observed (Fig. 3b). The absence of any significant changes in carbon monoxide concentration is visible in Fig. 4b for $\lambda=1.2$, whereas for $\lambda=1.25$, a decrease in CO concentration occurs. As illustrated in Fig. 5b), injecting CO_2 at a level of 5 and 10% at a distance of 0 and 0.05 m, respectively, reduces the CO concentration, while with a CO_2 addition above 15%, increases the CO concentration in the combustion gas.

The investigation results presented in this paper have proved that the distance of CO_2 injection from the burner substantially influences the concentrations of NO_x and CO during the combustion of natural gas.

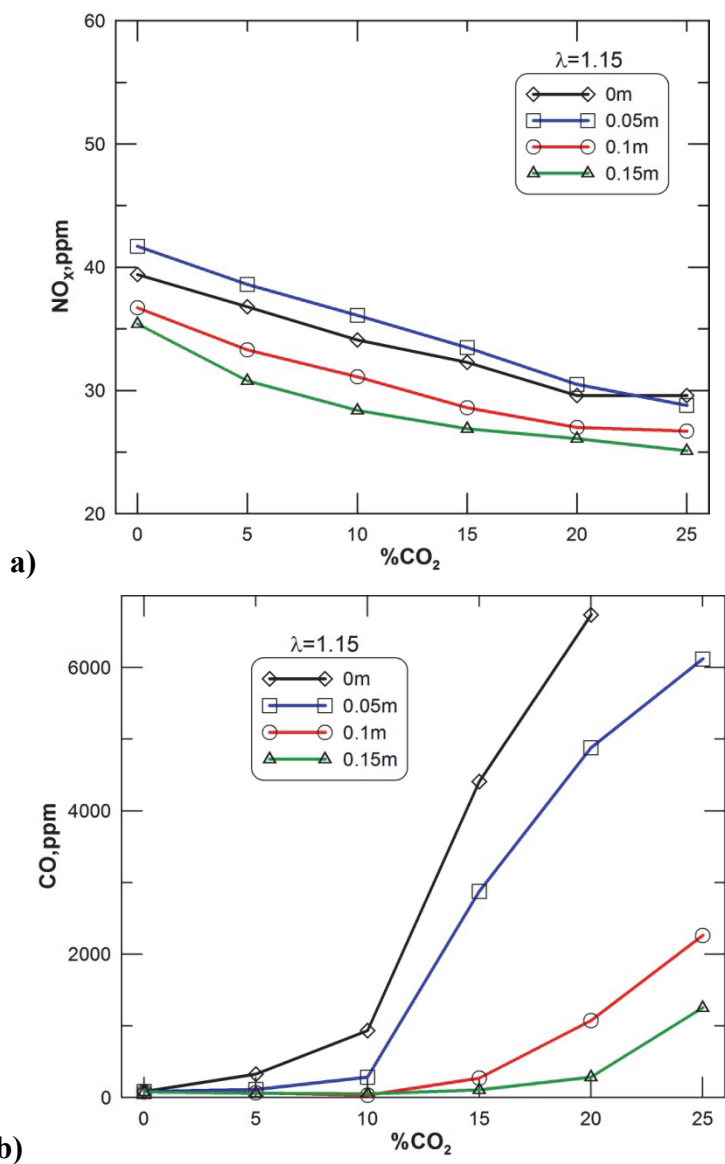


Fig. 3. The effect of CO_2 injection location on the concentrations of NO_x (a) and CO (b) for $\lambda=1.15$

Rys. 3. Wpływ miejsca wstrzykiwania CO_2 na stężenia NO_x (a) i CO(b) dla $\lambda=1.15$

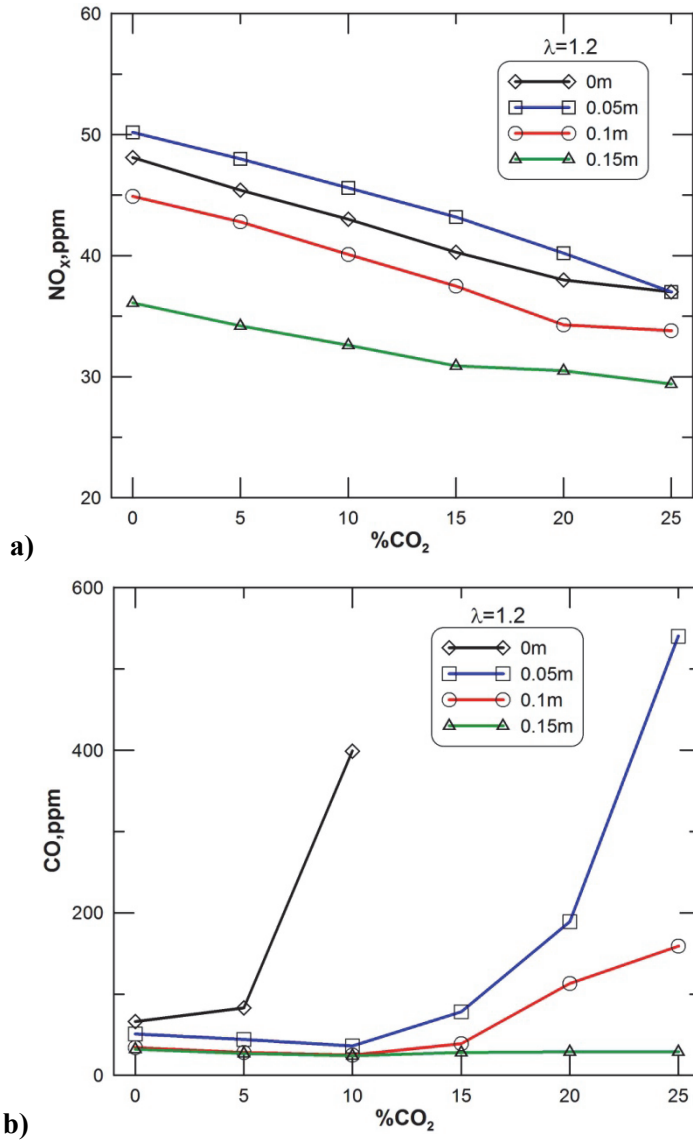


Fig. 4. The effect of CO₂ injection location on the concentrations of NO_x(a) and CO(b) for $\lambda=1.2$

Rys. 4. Wpływ miejsca wstrzykiwania CO₂ na stężenia NO_x(a) i CO(b) dla $\lambda=1.2$

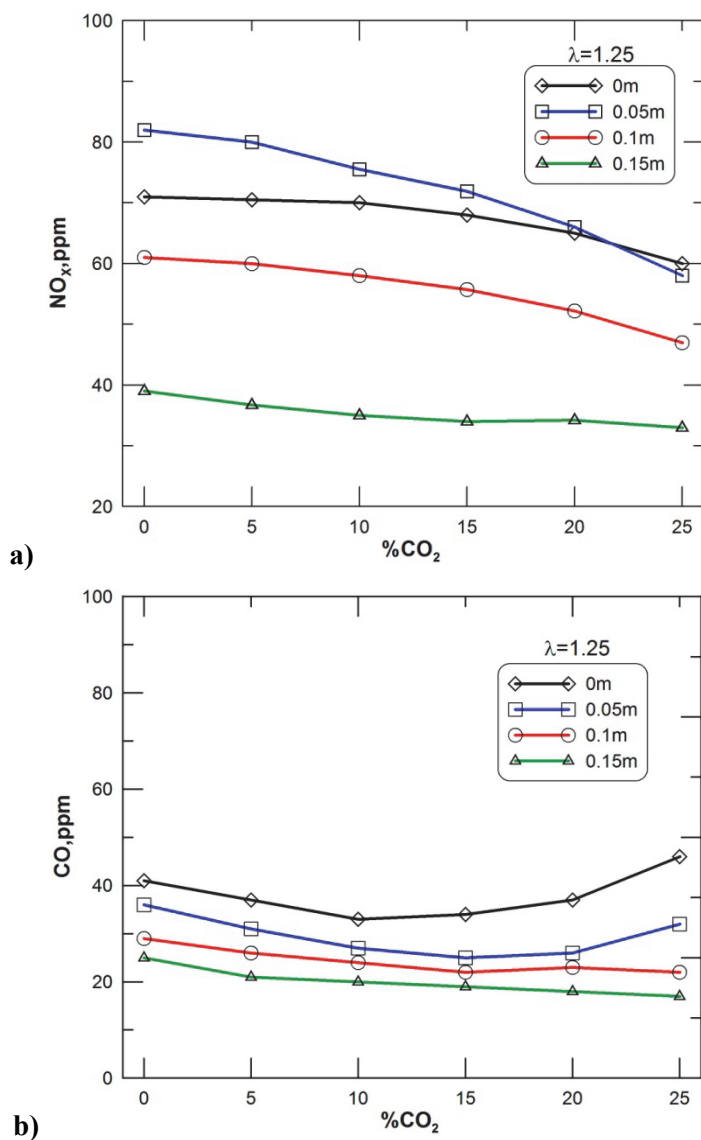


Fig. 5. The effect of CO_2 injection location on the concentrations of NO_x (a) and CO(b) for $\lambda=1.25$

Rys. 5. Wpływ miejsca wstrzykiwania CO_2 na stężenia NO_x (a) i CO(b) dla $\lambda=1.25$

4. Summary

The effect of the CO₂ injection distance on the emissions of NO_x and CO during the combustion of natural gas in air enriched with oxygen up to 25% vol. has been examined in the paper. On the basis of the experiments it has been demonstrated that injecting CO₂ at a distance of 0.05 m from the burner increases the concentration of NO_x, while the advancement of the CO₂ feed nozzle to a minimum of 0.1 m from the burner results in a reduction of NO_x.

Depending on the excess air ratio, the increase in the fraction of carbon dioxide injected at a distance of 0.15 m from the burner:

- a) results in an increase in combustion gas CO concentration for $\lambda=1.15$,
- b) has no effect of changing the CO concentration for $\lambda=1.2$, and
- c) reduces the combustion gas CO concentration when $\lambda=1.25$.

Adding CO₂ at a level of 5 and 10% at a distance of 0 and 0.05 m from the burner, respectively, in the case of combustion with $\lambda=1.25$, leads to a decrease in CO concentration, while with a CO₂ addition above 15%, an increase in CO concentration occurs.

Acknowledgement

The work was supported by grant no. AGH: 15.11.110.234

References

1. **Alves M., Rosa C., and Costa M.:** *Effect of the Oxidizer Composition on the CO and NO_x Emissions from a Laboratory Combustor Operating under Oxy-Fuel Conditions.* Energy & Fuels. No 1 Vol. 27, 561–567 (2013).
2. **Glarborg P. and Bentzen L. B.:** *Chemical Effect of a High CO₂ Concentration in Oxy-Fuel Combustion of Methane.* Energy & Fuels. No 1 Vol. 22, 291–296 (2002).
3. **Jerzak W., Kalicka Z., Kawecka Cebula E.:** *Obliczenia równowagowe a wyniki pomiarowe produktów spalania gazu ziemnego w atmosferze CO₂/O₂/N₂.* Archiwum Spalania, Nr 3 Vol. 12, 81–90 (2012).
4. **Kalicka Z., Jerzak W., Kawecka Cebula E.:** *The effect of combustion of natural gas with 21%–29% O₂/CO₂/N₂ mixtures on emission of carbon monoxide.* Archives of Environmental Protection. No 4 Vol. 39, 21–31 (2013).

5. **Kim H. K., Kim Y., Lee S. M., Ahn K. Y.:** *NO reduction in 0.03–0.2 MW oxy-fuel combustor using flue gas recirculation technology.* Proceedings of the Combustion Institute, No 2 Vol. 31, 3377–3384 (2007).
6. **Kordylewski W., Jakubiak M., Hardy T.:** *Pilot Plant Studies on Nox Removal Via No Ozonation and Absorption* Archives of Environmental Protection. Volume 39, Issue 3, Pages 93–106 (2013).
7. **Li G., Zhou H., Cen K.:** *Emission characteristics and combustion instabilities in an oxy-fuel swirl-stabilized combustor.* Journal of Zhejiang University SCIENCE A. No 9 Vol. 11, 1582–1589 (2008).
8. **Merlo N., Boushaki T. et al.:** *Experimental study of oxygen enrichment effect on turbulent non-premixed swirling flames.* Energy & Fuels. published online ahead of print, DOI: 10.1021/ef400843c (2013).
9. **Park J., Hwang D. J., Kim K.-T., Lee S.-B. and Keel S.-I.:** *Evaluation of chemical effect of added CO₂ according to flame location.* International Journal of Energy Research. No 6 Vol. 28, 551–565 (2004).
10. **Wilk M., Magdziarz A., Kuźnia M.:** *Wpływ dodatku tlenu do powietrza na proces spalania gazu ziemnego.* Rynek Energii, No 5, 32–36 (2010).
11. **Wu K.-K., Chang Y.-Ch., Chen Ch.-H., Chen Y.-D.:** *High-efficiency combustion of natural gas with 21–30% oxygen-enriched air.* Fuel. No 9 Vol. 89, 2455–2462 (2010).

Emisja NO_x i CO ze spalania gazu ziemnego podczas dodawania CO₂ w różnych odległościach od palnika

Streszczenie

W artykule badano wpływ wysunięcia centralnej dyszy palnika doprowadzającej CO₂, na emisję NO_x i CO podczas spalania gazu ziemnego w powietrzu wzbogaconym w tlen do 25%. Dwutlenek węgla wstrzykiwano w odległościach 0; 0,05; 0,1 i 0,15 m od palnika, w ilości do 25% obj. mieszanki utleniającej. Wzrost nadmiaru powietrza oraz oddalenie miejsca wstrzykiwania CO₂ od palnika, skutkowało obniżeniem temperatury w miejscu poboru spalin. Stwierdzono, iż miejsce wstrzykiwania CO₂ istotnie wpływa na emisję NO_x i CO podczas spalania gazu ziemnego. W analizowanym palniku ze wstępnym wymieszaniem paliwa i utleniacza, wysunięcie dyszy doprowadzającej CO₂ na odległość 0,05 m zwiększa stężenie NO_x w spalaniach suchych, a dalsze wysuwanie dyszy od palnika prowadzi do obniżenia stężeń NO_x dla badanych nadmiarów powietrza. Stężenia CO na skutek wysuwania dyszy doprowadzającej CO₂, wykazują odmienne tendencje w porównaniu z NO_x. Kierunek zmian

stężenie CO i NO_x istotnie uwarunkowany jest nie tylko od miejsca podawania czy udziału % CO₂, lecz również od nadmiaru powietrza. Wstrzykiwanie do 10% CO₂ w odległościach 0 oraz 0,05 m dla $\lambda=1.25$ prowadzi do spadku stężenia CO, a przy dodatku powyżej 15% obj. CO₂ mieszanki utleniającej następuje wzrost stężenia CO w spalinach suchych.

Słowa kluczowe: emisja NO_x, emisja CO, spalanie gazu ziemnego

Key words: emissions of NO_x, emissions of CO, natural gas combustion



Microbiological Purity and Selected Physicochemical Properties of Cereal Products Stored in Different Packages

Ewa Czerwińska, Wojciech Piotrowski
Koszalin University of Technology

1. Introduction

Cereals and cereal products are particularly susceptible to changes when they are stored at conditions of elevated temperature and humidity. Not only does it cause overheating and moistening but it also leads to the growth of mold which might contaminate stored products with mycotoxins. Permeability of hazardous microorganisms from environment is higher when the barrier properties of packaging are low.

The number of bacteria in raw materials normally ranges from 10² to 10⁵ cfu/g and is the highest while threshing. The bacterial microflora is reduced (the number may drop to only 1000 cells in 1 gram) when grain is stored in granaries or silos and it is substituted for mold developing in favourable environmental conditions [1]. Both the storage process and the packaging have an impact on the quality of raw materials and products. The barrier properties influence the changes in atmospheric conditions of the product and the lower they are, the bigger the risk of unfavourable effects [8].

There is a wide variety of packages used for storing loose food products available on the market and producers have been made to choose packages which do not reduce the quality of food (requirements and procedures necessary to assure food and nutrition safety are laid down by Regulation (EC) No 1935/2004 of the European Parliament and

of the Council of 27 October 2004 and Polish Parliamentary Act of 8 January 2010) [31, 32].

Having in mind the above, the aim of this paper is to determine the influence of the type of packaging on microbiological purity, and also selected physicochemical properties of cereal food after having stored it for 6 months at 20°C.

2. Materials and methods

The research material constitute: wholemeal wheat flour, wholemeal rye flour, wheat flakes and rye flakes (made by company A and B), wheat bran and rye bran coming from conventional agriculture (A) and organic agriculture (B).

The research was carried out on two dates: just after buying the products (i.e. Test 1) and after 6 months of storing them in selected packages (i.e. Test 2). The packages used were: a Twist-off glass jar, a paper bag, a mat polypropylene container with a lid, and original packaging (flours: paper bags with a laminated inner ply, flakes: multiply cardboard boxes, brans: laminated paper bags). The cereal products were stored at 20°C and relative humidity of 61%

The samples for microbiological analysis were taken in accordance with PN-ISO 13690: 2000. Microbiological purity evaluation was carried out in accordance with PN-ISO 6222/2008, PN-ISO 7954:1999. Bacterial cultures were grown on nutrient agar and mold was grown on Sabouraud chloramphenicol agar. The bacteria was identified with BioMerieux Mini API Microbiological Culture Analyzer and using API 50 CHB, ID 32 STAPH, ID 32 GN systems. Molds' identification to the species level was based on macro- and microscopic features of their morphological structures such as the structure of hyphae, sporangia and spores as well as conidiophores or conidia. BioMerieux ID 32C system was used to distinguish yeast grown for the purpose of this study.

Screening tests monitoring the presence of mycotoxins in cereal products were performed with the use of column chromatographic technique (HPLC). Extract separation from analysed material using immunoaffinity columns was carried out with OchraTest and AflaTestu by Vicam, and mycotoxin concentration was measured with The VICAM Series 4 Fluorometer.

The physicochemical analysis comprised of: the determination of acidity of water slurry in accordance with PN-60/A-74007, the determination of moisture content by drying method in accordance with PN-ISO-712, the determination of organic contamination in accordance with PN-74/A-74016 and the determination of the Falling Number in accordance with PN-ISO-3093:2007.

3. Results and discussion

Flour is usually contaminated with microorganisms living on grains and its microbiological condition also depends on the hygiene of mill equipment, packaging and storage accommodation in which flour is kept. The storage room's temperature (temp. permitted 20-30°C), its humidity (cannot exceed 70%) and the period of storage (no longer than 1 year) have an influence on reducing flour's quality while storing [28].

Molds belonging to genera *Aspergillus*, *Penicillium* and *Fusarium*, and also *Cladosporium* i *Alternaria* are especially undesirable among microorganisms contaminating flour and cereal products. They develop rapidly when moisture content of flour is high (more than 15%) and consequently induce changes in its organoleptic properties, increase the acidity and cause the loss of its baking properties due to gluten's quality deterioration [29, 30].

The research has shown (Tab. 1) that already in Test 1 the number of molds in wheat flour was significant though still within threshold limit values (4.0×10^3 cfu/g) and in case of wholemeal rye flour the limit was exceeded ($1,1 \times 10^4$ cfu/g). Molds such as *Penicillium* sp., *Aspergillus* sp. and *Botrytis* sp. and *Saccharomyces cerevisiae* yeast were isolated from both wheat and rye flour. Test 2 proved that glass and polypropylene packages are unsuitable for storing flours as the general number of molds increased exceeding limit values [1, 15].

Czerwiecki [3] claims that the most frequent reason for the presence of mycotoxins in a product is its contamination with fungi originating from environment e.g. soil whose growth is favoured by a rise in humidity and temperature of the surroundings [22,23].

Current European Union legislation allows for a maximum level of 2 µg/kg for aflatoxin B1 and 4 µg/kg for aflatoxin total (B1, B2, G1, G2) in all cereals and cereal products [24]. The number of mycotoxins in

tested flours (Tab. 1) did not exceed acceptable limits [2, 7].

According to requirements set to cereals and food concentrates such as instant products, mold contamination should not exceed $1,0 \times 10^3$ cfu/g [30]. The following study has shown (Tab. 1) that the general number of molds surpassed the acceptable level in wheat flakes produced by company A and B in the first test, and in wheat and rye flakes produced by company B in the second test when they were stored in a glass container.

Penicillium sp., *Aspergillus* sp. and *Rhizopus* sp. molds were detected. The level of aflatoxin and ochratoxin A in tested flakes did not go over acceptable limits [24,33].

In the first test the number of molds in wheat and rye brans made by company A was higher than in the rest of products. The second test proved that the number of molds in rye bran stored in polypropylene packaging (Tab. 1) exceeded the limit values [18]. The highest number of molds was present in wheat rye coming from organic farming, especially when they were stored in polypropylene and glass containers, which favoured their growth. *Penicillium* sp. and *Rhizopus* sp. molds were identified in the tested material. Together with *Aspergillus* sp. they are regarded as dominating in domestic environment. The presence of *Saccharomyces cerevisiae* and *Rhodotorula glutinis* yeasts was also discovered. Rooms such as kitchens and cellars, which are damp and where ventilation is limited, are particularly favourable to them [5, 6, 9].

The presence of aflatoxins and ochratoxin A in stored brans was insignificant and did not surpass acceptable limits (Tab. 1). It turned out that the highest level of ochratoxin (but still below the acceptable limit) was detected in rye bran originating from conventional agriculture, which confirms the theory that rye grains are the most susceptible to molds producing ochratoxin [2].

Many bacteria, belonging to genera *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Sarcina*, *Micrococcus*, *Alcaligenes* and *Serratia*, may be present in flour. However, *Bacillus* sp. bacilli and endospores are the most frequent and their number should not be higher than 100 spores in 1 g. Yet the amount of spores is not constant and the longer the storage period the more spores there are [4, 26].

Table 1. Quantitative and qualitative analysis of molds**Tabela 1.** Analiza ilościowa i jakościowa grzybów

Product	Test 1		Mycotoxins		Package	Test 2	
	Total number of molds in I time limit/term					Total number of molds after 6 months of storage	
	Result [cfu/g]	Type/Species	Aflatoxin [µg/kg]	Ochratoxin A [µg/kg]		Result [cfu/g]	Type/Species
Wholemeal rye flour	$1,1 \times 10^4$	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> <i>Penicillium</i> sp. <i>Aspergillus</i> sp. <i>Botrytis</i> sp.	0,012	0,01	polypropylene	$7,5 \times 10^5$	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> <i>Penicillium</i> sp.
Wholemeal wheat flour	$4,0 \times 10^3$	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> <i>Penicillium</i> sp. <i>Aspergillus</i> sp.	0,01	0,053	glass	$6,0 \times 10^4$	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> <i>Penicillium</i> sp.
Wheat flakes A	$2,8 \times 10^4$	<i>Penicillium</i> sp. <i>Rhizopus</i> sp.	0,023	0,097	glass	$1,8 \times 10^2$	<i>Penicillium</i> sp.
Rye flakes A	$2,8 \times 10^2$	<i>Penicillium</i> sp.	0,045	0,145	polypropylene	$2,2 \times 10^2$	<i>Penicillium</i> sp.
Wheat flakes B	$1,8 \times 10^4$	<i>Penicillium</i> sp. <i>Aspergillus</i> sp.	0,11	0,12	glass	$3,0 \times 10^5$	<i>Penicillium</i> <i>Aspergillus</i>
Rye flakes B	$1,8 \times 10^2$	<i>Penicillium</i> sp.	0,01	0,097	glass	$1,8 \times 10^5$	<i>Penicillium</i>
Wheat bran A	$1,5 \times 10^4$	<i>Penicillium</i> sp. <i>Rhizopus</i> sp.	0,028	0,11	polypropylene	$2,4 \times 10^5$	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> <i>Rhizopus</i> sp. <i>Rhodotorula glutinis</i>
Wheat bran B	$1,5 \times 10^3$	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> <i>Penicillium</i> sp.	0,066	0,11	polypropylene	$3,0 \times 10^4$	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> <i>Rhodotorula glutinis</i>
Rye bran A	$3,6 \times 10^4$	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> <i>Rhodotorula glutinis</i> <i>Penicillium</i> sp.	0,012	0,16	polypropylene	$2,1 \times 10^6$	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> <i>Rhodotorula glutinis</i> <i>Penicillium</i> sp.
Rye bran B	$1,8 \times 10^2$	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> <i>Penicillium</i> sp.	0,024	0,29	polypropylene	$3,8 \times 10^5$	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>

The study has shown (Tab. 2) that the quantity of bacteria did not go over the limit values [16, 17] and in both tests it was at comparable level (10^4 cfu/g). The highest content of the bacteria was present in flours stored in glass containers. *Bacillus* sp., *Pantoea* sp., and also *Micrococcus luteus* were identified.

The results of bacterial contamination of cereal flakes were compared to standards for cereal grains [19, 20]. The total amount of mesophilic aerobic bacteria in flakes should not be bigger than 3.0×10^4 cfu/g. The presence of *Salmonella* sp. and pathogenic staphylococci is unacceptable, whereas coli group bacteria should not be present in 0.1 g of a product [15, 19, 20, 30]. Rye flakes B contamination with bacteria (Tab. 2) exceeded the acceptable limit and was 1.6×10^5 cfu/g. The second test proved that the most bacteria were present in wheat flakes stored in paper bags. Low barrier properties of the packaging most probably contributed to permeability of microorganisms from environment. The presence of aerobic spore forming bacteria of the genus *Bacillus* was noticed.

Table 2. Quantitative and qualitative analysis of bacteria

Tabela 2. Analiza ilościowa i jakościowa bakterii

Product	Test 1 Total number of bacteria in 1 time limit/term [cfu/g]	Identified microorganisms	Package	Test 2 Total number of bacteria after 6 months of storage	
				Result [cfu/g]	Type/Species
Wholemeal rye flour	$1,8 \times 10^4$	<i>Bacillus</i> sp.	glass	$4,1 \times 10^4$	<i>Bacillus</i> sp. <i>Micrococcus luteus</i>
Wholemeal wheat flour	$5,2 \times 10^4$	<i>Bacillus</i> sp.	glass	$4,6 \times 10^4$	<i>Pantoea</i> sp.
Wheat flakes A	$4,6 \times 10^3$	<i>Bacillus</i> sp.	paper bag	$1,4 \times 10^5$	<i>Bacillus</i> , <i>Pantoea</i> sp.
Rye flakes A	$7,6 \times 10^4$	<i>Bacillus</i> sp.	paper bag	$1,7 \times 10^5$	<i>Bacillus</i> sp. <i>Pantoea</i> sp.
Wheat flakes B	$1,6 \times 10^2$	<i>Bacillus</i> sp.	paper bag	$6,0 \times 10^4$	<i>Bacillus</i> sp.
Rye flakes B	$1,6 \times 10^5$	<i>Bacillus</i> sp.	paper bag	$2,4 \times 10^5$	<i>Bacillus</i> sp.
Wheat bran A	$2,0 \times 10^4$	<i>Bacillus</i> sp.	paper bag	$3,1 \times 10^4$	<i>Bacillus</i> sp. <i>Micrococcus luteus</i>
Wheat bran B	$3,6 \times 10^3$	<i>Bacillus</i> sp.	paper bag	$3,7 \times 10^3$	<i>Bacillus</i> sp.
Rye bran A	$3,1 \times 10^4$	<i>Staphylococcus lentus</i> <i>Bacillus</i> sp.	paper bag	$3,5 \times 10^4$	<i>Bacillus</i> sp. <i>Pseudomonas fluorescens</i> <i>Micrococcus luteus</i> <i>Pantoea</i>
Rye bran B	$3,1 \times 10^3$	<i>Bacillus</i> sp.	paper bag	$4,9 \times 10^3$	<i>Bacillus</i> sp.

The overall number of bacteria (Tab. 2) proved to be higher in rye bran made by company A which used material from organic agriculture. Additionally, after 6 months of storing it in paper bags, this product turned out to be the most contaminated with microorganisms. Higher bacteriological contamination of products coming from organic agriculture could have been brought about by the rejection of chemical methods of protecting plants [9]. Products kept in paper packages should maintain recommended microbiological purity and appropriate sensory properties i.e. liquidity of powder [27], but the porosity of the material, which guarantees a specific air circulation, could have led to product's contamination with bacteria coming from environment.

Physicochemical properties of examined flours (Tab. 3) did not surpass the threshold limit values [25] in both Test 1 and Test 2.

Table 3. Physicochemical properties of flours

Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne mąk

Product	Test 1 I TERM			Test 2 II TERM			
	Humidity %	Acidity °SH	Falling number sek.	Package	Humidity %	Acidity °SH	Falling number sek.
Wholemeal rye flour	10,5	5,3	291	glass	11,6	7,3	337
Wholemeal wheat flour	9,1	3,1	303	glass	12,0	7,6	351

However, an increase in all tested areas was observed after 6 months of storage in glass containers. The Falling Number was the highest in rye flour – 337 sec. Physicochemical requirements for wheat and rye flakes determine acceptable moisture content of 14.5% and the acidity level of 3 to 8% [19,20].

These values were not exceeded in the tested materials but there was a considerable increase of moisture content and the acidity level of the flakes stored in glass containers (Tab. 4).

The acidity of bran (Tab. 5) did not surpass the acceptable maximum value, whereas moisture content in all types of bran stored in glass and polypropylene containers was higher [18].

Table 4. Physicochemical properties of flakes**Tabela 4.** Właściwości fizykochemiczne płatków

Product	Test 1 I TERM		Test 2 II TERM		
	Humidity %	Acidity ⁰ SH	Package	Humidity %	Acidity ⁰ SH
Wheat flakes A	10,1	3,6	glass	12,9	7,5
Rye flakes A	10,8	4,3	glass	13,7	7,2
Wheat flakes B	9,7	4,3	glass	12,5	7,8
Rye flakes B	9,3	3,9	glass	13,9	7,3

Similarly, the content of organic contamination of wheat bran made by company A reached the threshold limit value of 0.3%, which might have been a result of microorganisms' presence.

Table 5. Physicochemical properties of bran**Tabela 5.** Właściwości fizykochemiczne otrąb

Product	Test 1 I TERM				Test 2 II TERM		
	Humidity %	Acidity ⁰ SH	Organic pollutants %	Package	Humidity %	Acidity ⁰ SH	Organic pollutants %
Wheat bran A	9,5	3,9	0,1	glass	10,7	6,5	0,3
				polypropylene	10,9	7,3	0,1
Wheat bran B	5,8	4,7	0,1	glass	10,6	7,0	0,1
Rye bran A	9,5	4,3	0,1	glass	11,1	7,0	0,1
				polypropylene	10,5	7,4	0,1
Wheat bran B	7,7	5,4	0,1	glass	10,5	7,3	0,1
				polypropylene	10,7	7,5	0,1

The results of the study show that the type of packaging is one of the factors which determine the quality of cereal products. Storing them in polypropylene and glass containers particularly influences the changes in microbiological and physicochemical parameters. This in consequence may lead to deterioration of food properties .

Grains obtained from producers are stored in cloth sacks and then the finished product is repacked into paper bags with inner layers of bonded paper known for its barrier properties [8]. It is supposed to protect the grains from humidity. The original packaging is recommended for storing cereal products but the research has shown that even that does not protect it from microbiological contamination, which was detected in tested products just after the purchase. It may be a result of the contamination that took place during the growth of plants or in the grain store. In such situation, using packaging with high barrier properties to store cereal products is connected to their quality deterioration what has been proven in this research [8].

Not only do producers have the responsibility to bear in mind Good Manufacturing Practice in relation to materials and products having contact with food, but they should also obey regulations whose aim is to limit the risks of health hazards [27]. Still, it is not always possible to maintain expected purity of food even though production procedures are observed. Consumers should protect purchased products from physical and biological components of environment. The products should not be stored longer than the expiry date recommended by the producer.

4. Conclusion

1. Commercial samples of grain and flour products, despite their distribution in appropriate packaging, may contain bacterial and fungal microflora.
2. Storing such products for 6 months in tightly closed containers or inappropriate paper bags influence negatively their physicochemical properties and microbiological purity.
3. In such cases it may be advisable to shorten the shelf life recommended by producers, especially under conditions of higher temperature.

References

1. **Broda M., Leja K.:** *Zanieczyszczenia mikrobiologiczne i szkodniki ziaren zbóż*. Przegląd Zbożowo – Młynarski, Nr 1, 25–27 (2010).
2. **Chelkowski J.:** *Mykotoksyny, Grzyby Toksynotwórcze, Mykotoksykozy*, Wyd. SGGW, Warszawa, 95 (1985).
3. **Czerwiecki L.:** *Mykotoksyny w ziarnie zbóż i co dalej?* Przegląd Zbożowo-Młynarski Nr 10, 25–27 (2007).
4. **Czerwińska E., Piotrowski W.:** *Ocena ryzyka zanieczyszczenia mikrobiologicznego w piekarni z uwzględnieniem procesu wytwarzania pieczywa żytniego*, Nauka Przyroda Technologie, Tom 4, Zeszyt 2. 14 (2010).
5. **Górniak W.:** *Przechowywanie i konserwacja ziarna zbóż*, Przegląd Zbożowo – Młynarski Nr 1, 22–24 (2010).
6. **Górny R.L.:** *Biologiczne czynniki szkodliwe: normy, zalecenia i propozycje wartości dopuszczalnych* Podstawy i metody oceny środowiska pracy, Nr 3 (41), 17–39 (2004).
7. **Jurga R.:** *Podstawowe informacje o mykotoksynach*, Przegląd Zbożowo – Młynarski, Nr 3, 5 (2007).
8. **Lisińska-Kuśniercz M., Ucherek M.:** *Podstawy opakowalnictwa towarów*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Krakowie. Kraków 2004.
9. **Matyjaszczyk E.:** *Możliwości zapewnienia ochrony ekologicznym uprawom zbóż w świetle aktualnych przepisów*, Przegląd Zbożowo-Młynarski, Nr 2, 23–24 (2010).
10. **PN-ISO 13690: 2000.** Ziarno zbóż, roślin strączkowych i przetwory zbożowe - Pobieranie próbek z partii statystycznych.
11. **PN-EN ISO 6222/2008.** Ogólna liczba bakterii mezofilnych Metoda posiewu wgłębnego, w agarze odżywczym
12. **PN-ISO 7954:1999.** Mikrobiologia. Ogólne zasady oznaczania drożdży i pleśni.
13. **PN-60/A-74007** Ziarno zbóż i przetwory zbożowe: pszenica, żyto, jęczmień, owies, mąka pszenna i żytnia, makaron, kasze płatki, ryż i musli. Oznaczanie kwasowości w zawiesinie wodnej;
14. **PN-ISO-712 :2009** Ziarno zbóż i przetwory zbożowe: pszenica, żyto, jęczmień, owies, mąka pszenna i żytnia, makaron, kasze płatki, ryż i musli,. Oznaczanie wilgotności metodą suszarkową;
15. **PN-74/A-74016** Mąka pszenna i żytnia, kasze i płatki. Oznaczanie ilości zanieczyszczeń mineralnych i organicznych
16. **PN-91-A-74022:2003.** Przetwory zbożowe. Mąka pszenna.
17. **PN-A-74032:2003.** Przetwory zbożowe. Mąka żytnia.

18. **PN-A-74040:1996.** Produkty specjalnego przeznaczenia -- Otręby zbożowe spożywcze
19. **PN-R-74103:1996.** Ziarno zbóż - Pszenica zwyczajna
20. **PN-R-74102.** Ziarno zbóż - Żyto.
21. **PN-ISO-3093: 2007.** Ziarno zbóż i przetwory zbożowe: pszenica, żyto mąka pszenna i żytnia. Oznaczanie liczby opadania.
22. **Pittet A.:** *Natural occurrence of mycotoxins in foods and feeds – an updated review*, Rev. Med. Vet., 149 (6), 479–492 (1998).
23. **Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1935/2004** z dnia 27 października 2004 z znowelizowaną ustawą z dnia 8 stycznia 2010 r. o zmianie ustawy o bezpieczeństwie żywności i żywienia z dnia 25 sierpnia 2006 (**Dz. U. 2010 nr 21 poz. 105**)
24. **Rozporządzenie Komisji Europejskiej (UE) nr 165/2010** z dnia 26 lutego 2010 r. zmieniające rozporządzenie Wspólnoty Europejskiej (WE) nr 1881/2006 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych.
25. **Słowik E.:** *Ocena jakości mąki – przegląd najczęściej stosowanych metod badania mąki*, Przegląd Piekarski i Cukierniczy Nr 11, 16–18 (2006).
26. **Thompson J.M., Dodd C.E.R., Waites W.M.,** Spoilage of bread by *Bacillus*, Int. Biodeter. Biodegr., 32, 55–66 (1993).
27. **Traczyk I., Walkiewicz A.:** *Opakowania żywności*, Biuletynu Euro Info, (artykuł pochodzi z publikacji Obrót żywnością a zdrowie wydanej przez ośrodek Enterprise Europe Network działający przy Polskiej Agencji Rozwoju Przedsiębiorczości), <http://www.een.org.pl/index.php/Prawo-Zywnosciowe/articles/opakowania-zywnosci.html>, 2010
28. **Trojanowska K.:** *Zagrożenia ze strony mikroflory występującej na ziarnie zbożowym i w jego przetworach*, Przegląd Zbożowo-Młynarski, Nr 2, 9–12 (2002).
29. **Tyburec A.:** *Substancje szkodliwe w ziarnie zbóż i mące*, Przegląd Zbożowo-Młynarski, Nr 11, 16–17 (2006).
30. **Wójcik-Stopczyńska B., Jakubowska B.:** *Mikrobiologiczne badanie ziarna pszenicy i mąk pszennych*, Przegląd Zbożowo-Młynarski, nr 10, 2–4 (2004).
31. **Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r.** o bezpieczeństwie żywności i żywienia (Dz.U nr 171 poz. 1225 z późn. zm.);
32. **Ustawa z dnia 8 stycznia 2010 r.** o zmianie ustawy o bezpieczeństwie żywności i żywienia oraz niektórych innych ustaw (Dz U nr 21 poz. 105);
33. **Żakowska Z.:** *Mikotoksyny w zbożu i produktach zbożowych oraz ich biodegradacja*, Przegląd Piekarski i Cukierniczy, Nr 6, 4–6 (1999).

Czystość mikrobiologiczna i wybrane cechy fizykochemiczne produktów zbożowych przechowywanych w różnych opakowaniach

Streszczenie

Właściwości organoleptyczne przechowywanych produktów zbożowych mogą ulegać zmianie m.in. w zależności od rodzaju opakowania, w którym się je przetrzymuje. Łatwość przenikania ze środowiska zewnętrznego składników stanowiących zagrożenie dla bezpieczeństwa żywności, zbyt wysoka temperatura i przegrzanie produktów oraz duża wilgotność wywołująca zaparowanie, to najczęstsze przyczyny, które obniżają wartość konsumpcyjną przechowywanej żywności. Barirowość opakowania wpływa bowiem na zmianę warunków atmosferycznych środowiska produktu i im jest niższa, tym większe prawdopodobieństwo w/w skutków. Zgodnie z ustawą (wymagania i procedury niezbędne do zapewnienia bezpieczeństwa żywności i żywienia zgodnie z przepisami rozporządzenia (WE) nr 1935/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z 27 października 2004 r. reguluje znowelizowana ustawa z dnia 8 stycznia 2010 r.) materiały przeznaczone do kontaktu z żywnością nie obniżają jej jakości i są bezpieczne dla zdrowia człowieka. Sytuacja ulega jednak zmianie, gdy w warunkach domowych oryginalne opakowania zastępuje się takimi, które nie gwarantują, że przechowywana w nich żywność jest zabezpieczona przed negatywnym oddziaływaniem czynników środowiska zewnętrznego, np. przed skażeniem przez mikroorganizmy.

Celem badań było określenie wpływu jaki wywierał rodzaj zastosowanego opakowania na czystość mikrobiologiczną i wybrane cechy fizykochemiczne produktów zbożowych przechowywanych przez okres 6 miesięcy w temperaturze 20°C.

Słowa kluczowe: produkty zbożowe, stan mikrobiologiczny, cechy fizykochemiczne, opakowania

Key words: cereal products, microbiological status, physical and chemical characteristics, package



Mechanical Characteristics of Green SCC Modified by Steel and Polymer Fibres

Tomasz Ponikiewski^{}, Jacek Katzer^{**}*

^{}Politechnika Śląska, Gliwice*

*^{**}Politechnika Koszalińska*

1. Introduction

Concrete is the most popular building material all over the world. Its production is growing every year reaching globally the volume of 1m³ per person [16]. At the same time production of concrete is associated with large energy and aggregate consumption. Such a huge resources and energy hungry production, affects natural environment in multiple ways. For years, researchers all over the world have been trying to make concrete production more green through using fly ash, slug, silica fume and other waste materials as partial substitutes of Portland cement. Another way of limiting the impact of concrete production on the environment has been harnessing waste aggregates (e.g. concrete or ceramic debris) instead of natural aggregates [8,12,13,19]. So far both research paths, have given limited solutions and there is still an urgent need for making concrete greener. The authors are convinced that the research effort should be expanded and also cover the processes of concrete casting and placement of reinforcement. Saving large amounts of energy during these technological steps would result in making the whole erected concrete structure much greener. Compacting fresh concrete mix through vibrating and laborious placement of re-bars and stirrups significantly increase the amount of energy needed for erecting a concrete structure. In the authors' opinion the solution for both problems is self-compacting concrete (SCC) reinforced with fibre. Using SCC one can avoid vibrating due to self-

consolidating and self-leveling properties of the mix [14,15,20,21]. Modifying SCC by adding engineered fibre would allow to resign from the majority or even all of traditional reinforcement [2,7,5,17,22,23].

2. Employed materials, mix design and curing

The SCC mix was prepared on the basis of natural fine aggregate characterized by “mediana grain diameter” (d_m) equal to 0.385 mm and density of 2.65 g/cm³. The used coarse aggregate was in a form of two fractions of crushed basalt [9] 2–8 mm and 8–16 mm characterized by density equal to 2.95 g/cm³. All three types of aggregate are presented in Fig. 1.



Fig. 1. Aggregates used in the research programme (photo by T. Ponikiewski) (from left: natural sand 0–2 mm, crushed basalt 2–8 mm, crushed basalt 8–16 mm)

Rys. 1. Kruszywa zastosowane podczas badań (fot. T. Ponikiewski) (od lewej: piasek 0–2 mm, łamany bazalt 2–8 mm, łamany bazalt 8–16 mm)

There was employed Portland cement CEM I 42.5 R as a binder and two admixtures (superplasticizer and stabilizer). The mix was additionally enriched by an addition of silica fume as microfiller influencing viscosity of the fresh mix. Tap water was the last ingredient. The detailed mix composition is presented in Tab. 1. There were used two types of fibre: steel hooked fibre and polymer fibre. Geometrical and mechanical properties of these types of fibre are presented in Tab. 2.

Table 1. SCC mix composition

Tabela 1. Skład mieszanki SCC

Ingredient	[kg/m ³]
CEM I 42.5	485
Natural sand (0 mm – 2 mm)	749
Coarse aggregate (2 mm – 8 mm)	467.7
Coarse aggregate (8 mm – 16 mm)	467.7
Water	203
Superplasticizer (3.5% of cement mass) – polycarboxylate	17
Stabilizer (0.3% of cement mass)	1.6
Silica fume (10% of cement mass)	48.5

Table 2. Geometrical and mechanical characteristic of used fibre

Tabela 2. Geometryczna i mechaniczna charakterystyka stosowanych włókien

Fibre	Length [mm]	Diameter [mm]	Cross-section	Tensile strength [MPa]	E [GPa]
Steel	20 ± 2	1.70 ± 0.17	rectangular	770 ± 115	210
Polymer	19	1	rectangular	615 ± 45	4

Specimens were cast in a form of cubes (150 mm • 150 mm • 150 mm) and prisms (100 mm • 100 mm • 350 mm). All mixes were prepared in a rotary drum mixer. For the first 48 h the specimens were kept in their moulds tightly covered with polyethylene sheets. The specimens were then removed from their mould and cured in a water tank (temp.: +20°C ± 2°C) for the next 26 days.

3. Design of experiment and tested properties

The authors decided to harness one of the orthogonal designs of experiment. The choice of the design was made on the basis of previous experience of using different designs of experiment concerning fibre reinforced cement composites, which were described in previous publications [11,12].

The fibre types chosen for the research programme were coded as follows (X_1 ; X_2). Keeping in mind different specific gravity of steel and polymer, both fibre types were added to SCC mix, by volume. The object of the experiment was regarded as a complex material with an unknown structure which is unavailable for an observer and only the 'input' and 'output' parameters are known. The results of experiments were statistically processed. Values bearing the gross error were assessed on the basis of Dixon's Q test [7]. The objectivity of the carried out experiments was assured by choosing the sequence of the realization of specific experiments from a table of random numbers. All calculations associated with specifying and graphic interpretation of the received mathematical model were carried out with the help of Statistica 10.10 computer programme. All presented plots were achieved by using a polynomial fit. Fitted functions are characterized by correlation coefficient equal to at least 0.80. The chosen experiment design was described in detail in Tab. 3.

Table 3. Experiment design**Tabela 3.** Plan eksperymentu

Composite symbol	Realization	X_1	X_2	V_{steel} [%]	$V_{polymer}$ [%]
1	5	-1.000	-1.000	0.0	0.0
2	3	-1.000	-0.333	0.0	0.3
3	15	-1.000	+0.333	0.0	0.6
4	11	-1.000	+1.000	0.0	0.9
5	6	-0.333	-1.000	0.5	0.0
6	1	-0.333	-0.333	0.5	0.3
7	16	-0.333	+0.333	0.5	0.6
8	8	-0.333	+1.000	0.5	0.9
9	9	+0.333	-1.000	1.0	0.0
10	7	+0.333	-0.333	1.0	0.3
11	13	+0.333	+0.333	1.0	0.6
12	12	+0.333	+1.000	1.0	0.9
13	4	+1.000	-1.000	1.5	0.0
14	14	+1.000	-0.333	1.5	0.3
15	2	+1.000	+0.333	1.5	0.6
16	10	+1.000	+1.000	1.5	0.9

There were tested properties of fresh SCC mix and properties of a hardened composites. Firstly, the density of fresh SCC mix was looked into. Then the consistency of the fresh SCC mix was tested using a slump-flow test conducted according to EN 12350 (Part 8). All properties of hardened composites were tested after 28 days of curing. The compressive strength was tested on cube specimens in accordance with PN-EN 12390-3. Other examined mechanical properties were tested using procedures described in ASTM C1018-97. This standard has been used for toughness tests of fibre reinforced cement composites for the last 15 years. According to this standard, the evaluation of composite toughness is based on dimensionless parameters of toughness indexes (I_5 , I_{10} , I_{20} and I_{30}) and residual strength factors ($R_{10,5}$, $R_{20,10}$ and $R_{30,10}$). Some researchers have reservations about this standard testing procedure because it relates the evaluation of toughness indexes on precisely designated value of loading causing the appearance of the first crack [1,24].

Keeping in mind all the limitations of the procedure (including the fact that the standard was withdrawn in May 2006), authors decided to harness it as the most appropriate for the composites in question.

4. Achieved results

All achieved results were presented as contour plots. The density ρ of fresh SCC mixes varies from 2.39 g/cm³ for unreinforced mix to 2.44 g/cm³ for composite reinforced by $V_{f, steel} = 0.75\%$ and $V_{f, polymer} = 0.9\%$. The density is presented in Fig. 2. The slump flow diameter, as an indicator of consistency, varies from 60 cm for composite modified by maximum volume of both types of fibre, to 77.7 cm for unreinforced mix (Fig. 3). In Fig. 4 one can see results of compressive strength. The lowest values of $f_{c, cube}$ were achieved by the composite modified by the maximum volume of polymer fibre (less than 82 MPa). The highest compressive strength equal to 92 MPa was reached by the composite modified by steel fibre ($V_{f, steel} = 0.75\%$). The first crack load varied from 8.6 kN for unreinforced mix to values exceeding 22 kN for composites with 1.5% addition of steel fibre (Fig. 4). Calculated residual flexural strength factors $R_{10,5}$ and $R_{20,10}$ are presented in Fig. 5 and 6. Equations modelling all tested and calculated properties are as follows:

$$\rho = 2.388 + 0.052V_{f, steel} + 0.030V_{f, polymer} - 0.011V_{f, steel}^2 - 0.044V_{f, steel}V_{f, polymer} + 0.028V_{f, polymer}^2$$

$$d = 77.729 + 0.29V_{f, steel} + 15.481V_{f, polymer} - 0.715V_{f, steel}^2 - 6.189V_{f, steel}V_{f, polymer} - 28.192V_{f, polymer}^2$$

$$f_{c, cube} = 91.127 + 3.796V_{f, steel} - 21.714V_{f, polymer} - 2.879V_{f, steel}^2 + 8.583V_{f, steel}V_{f, polymer} + 10.719V_{f, polymer}^2$$

$$P_{fc} = 8.61 - 7.9678V_{f, steel} + 11.4202V_{f, polymer} + 6.3085V_{f, steel}^2 + 0.0934V_{f, steel}V_{f, polymer} - 10.826V_{f, polymer}^2$$

$$R_{10,5} = -42.327 + 227.135V_{f, steel} + 165.438V_{f, polymer} + 53.008V_{f, steel}^2 - 88.281V_{f, steel}V_{f, polymer} - 120.705V_{f, polymer}^2$$

$$R_{20,10} = -89.989 + 342.495V_{f, steel} + 402.972V_{f, polymer} + 1.556V_{f, steel}^2 - 215.58V_{f, steel}V_{f, polymer} - 235.639V_{f, polymer}^2$$

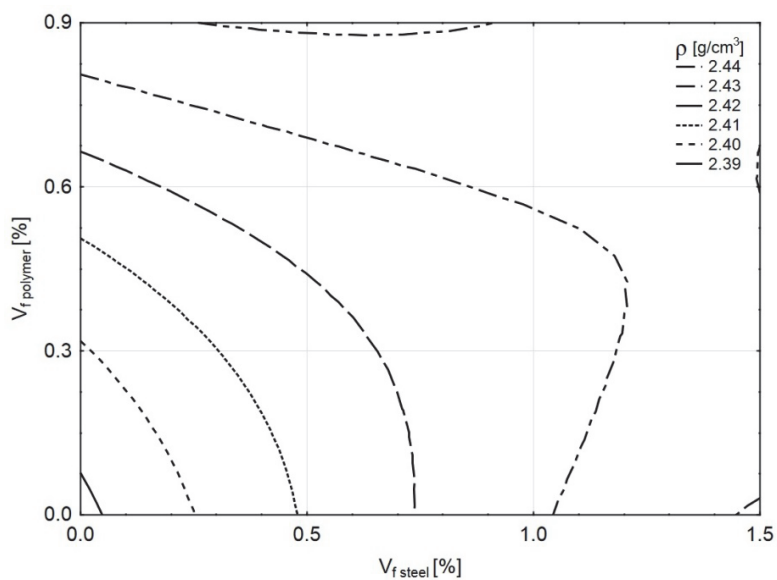


Fig. 2. Density of fresh SCC mix

Rys. 2. Gęstość świeżej mieszanki SCC

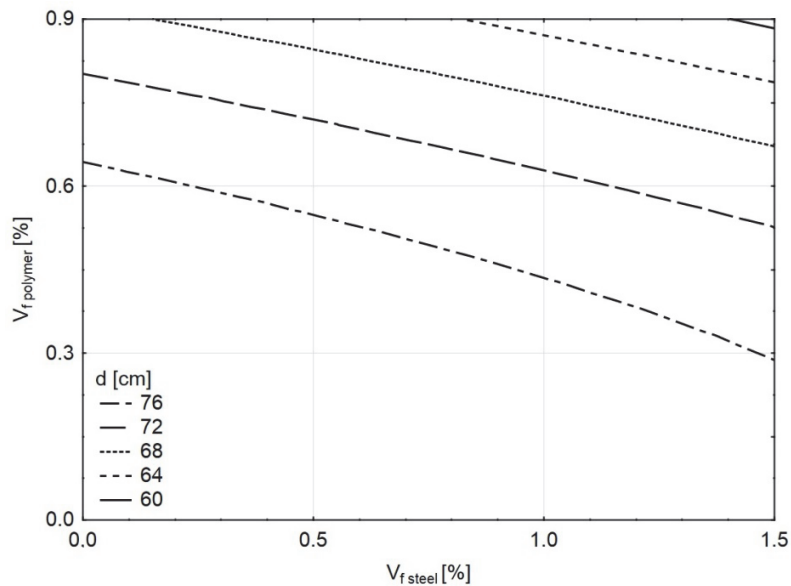


Fig. 3. Slump flow diameter

Rys. 3. Średnica rozplywu stożka Abramsa

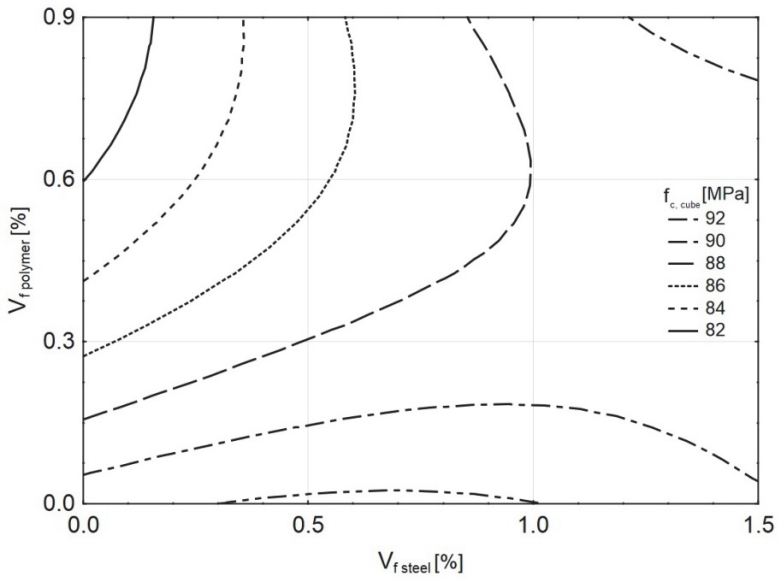


Fig. 4. Cube compressive strength

Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie

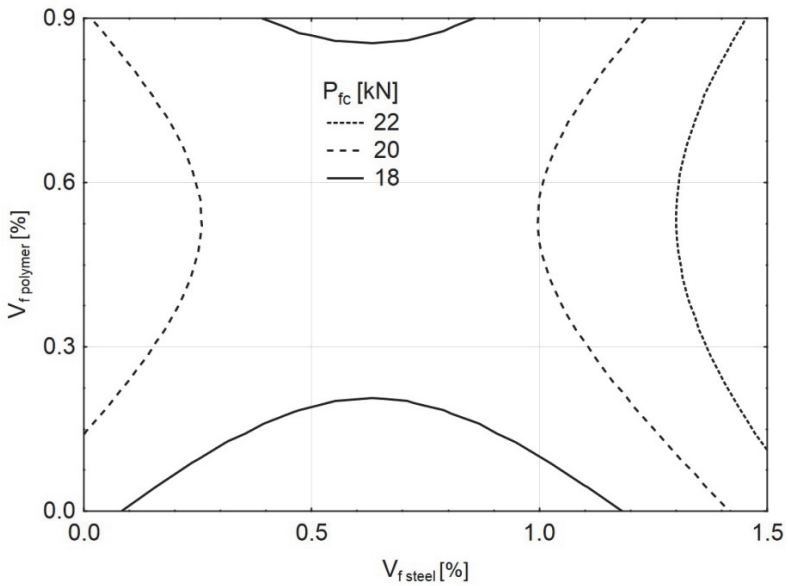


Fig. 5. First crack load

Rys. 5. Obciążenie, przy którym pojawia się pierwsza rysa

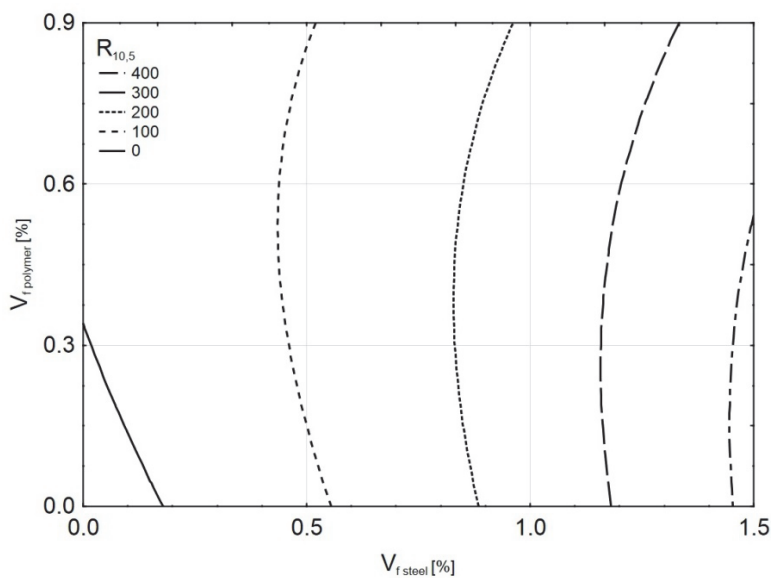


Fig. 6. Residual flexural strength factor $R_{10,5}$

Rys. 6. Wskaźnik rezydualnej wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu $R_{10,5}$

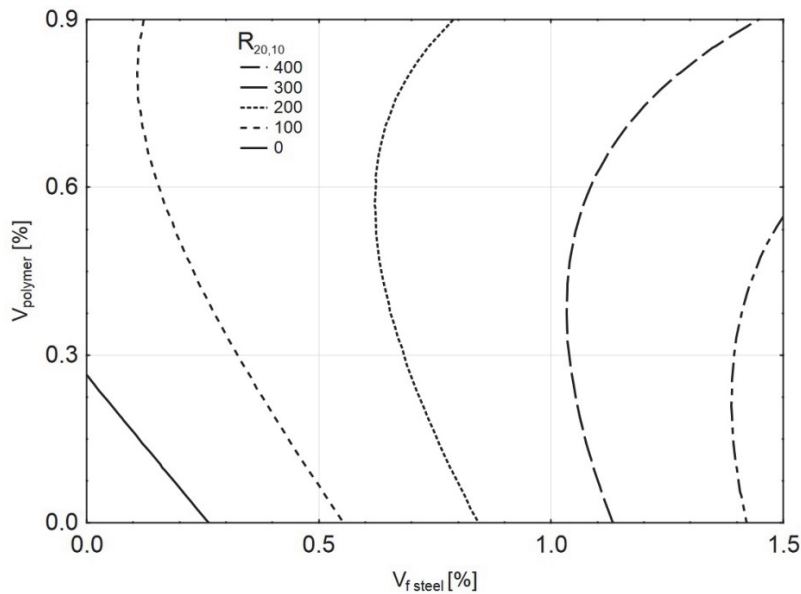


Fig.7. Residual flexural strength factor $R_{20,10}$

Rys. 7. Wskaźnik rezydualnej wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu $R_{20,10}$

5. Discussion

The conducted research programme has shown that creating SCC mix reinforced by steel and polymer fibre is feasible. Only mixes modified by 0.9% of polymer fibre and from 0.5% to 1.5% of steel fibre (composites 8, 12, 16) did not fulfil requirements of SCC in terms of fluidity. In case of these composites the slump flow test resulted in a mix not fully spreading after slump flow. The height of the remaining slump was equal to 9 cm, 10.5 cm and 12 cm respectively. Taking into consideration only properties of fresh mix, all composites with $V_{f,polymer} \geq 0.6\%$ should be rejected.

All created SCC mixes were characterized by compressive strength allowing to associate them with C60/75 or C70/85 strength class according to EN 206-1. Compressive strength characteristics of SCC modified by steel and polymer fibre is similar to the characteristic of waste aggregate concrete tested in a previous research programme [12]. Strengths are much higher in case of SCC composites, but the general trend is similar. Both types of fibre significantly influence the compressive strength.

Residual flexural strength factors, which are presented in Fig. 6 and 7, show a very different trend from compressive strength. The dominant type of fibre addition influencing their values is steel fibre. The same relation was noticed while testing waste aggregate concrete [12]. These factors, though valuable from the testing point of view and material characteristics, are difficult to incorporate to a fibre composite design procedure. Residual flexural strength factors can be implemented into serviceability limit states (SLS) analysis and ultimate limit states (ULS) analysis [12].

The achieved results form an introduction to further research efforts, which should be focused not only on different types of steel and polymer fibre, but also on fatigue properties [10,25,26] and modelling of SCC reinforced by fibre under extreme loads [3,4]. Separate activities should be dedicated to environmental education of the end users of concrete mixes [18]. The results of this research programme indicate that there is future potential of SCC reinforced by fibre. This kind of composite could be used in a wide range of industrial and marine structures. Nevertheless, more tests are needed before starting full scale production of such composites.

6. Conclusions

The achieved results of the research programme prove that:

- it is possible to create stable SCC mix modified by a composition of steel and polymer fibre,
- to achieve stable SCC mix, the volume of polymer fibre must be limited to $V_{f,polymer} \leq 0.9\%$,
- influence of steel and polymer fibre addition on mechanical properties of hardened SCC is similar to the influence of these fibre on ordinary concrete,
- mechanical properties of SCC reinforced by fibre allow to use it as a wholesome structural material,
- using SCC with fibres enables partial (in some cases full) substitution of traditional reinforcement (bars and stirrups),
- due to eliminating the need of compaction and reinforcement placement SCC with fibre is more environmentally friendly than ordinary concrete.

References

1. **ACI 544.2R-89** *Measurement of Properties of Fibre Reinforced Concrete*, ACI, 2009.
2. **Akcaya B., Tasdemir M A.:** *Mechanical behaviour and fibre dispersion of hybrid steel fibre reinforced self-compacting concrete*, *Construction and Building Materials* 28, 287–293 (2012).
3. **Cichocki K., Ruchwa M.:** *Robustness oriented analysis of structures under extreme loads*, *Proceedings of 19th International Conference on Computer Methods in Mechanics – CMM-2011*, 9–12 May 2011, Warsaw, Poland, 155–156.
4. **Cichocki K., Ruchwa M.:** *Propagation of damage in structures under blast load*, *Proceedings of 57th Annual Conference on Scientific Problems of Civil Engineering*, Krynica-Rzeszów, Poland, 18–22 September 2011, 98–99.
5. **Cunha V.M.C.F., Barros J.A.O., Sena-Cruz J.M.:** *An integrated approach for modelling the tensile behaviour of steel fibre reinforced self-compacting concrete*, *Cement and Concrete Research* 41, 64–76 (2011).
6. **Dean R.B., Dixon W.J.:** *Simplified Statistics for Small Numbers of Observations*. *Anal. Chem.*, 1951, 23 (4), 636–638.
7. **Dinga Y., Zhang Y., Thomas A.:** *The investigation on strength and flexural toughness of fibre cocktail reinforced self-compacting high performance concrete*, *Construction and Building Materials* 23, 448–452 (2009).
8. **Domski J.:** *Cracking Moment in Steel Fibre Reinforced Concrete Beams Based on Waste Sand*, *Ovidius University Annals – Constantza*, 13, 29–34 (2011).

9. **Gawenda T.:** *Wpływ rozdrabniania surowców skalnych w różnych kruszarkach i stadiach kruszenia na jakość kruszyw mineralnych*, Mineral Resources Management (Gospodarka Surowcami Mineralnymi), IGSMiE PAN, Vol. 29 (1), 53–65 (2013). DOI 10.2478/gospo-2013-0002.
10. **Graeff A.G., Pilakoutas K., Neocleous K. and Peres M.V.N.:** *Fatigue Resistance and Cracking Mechanism of Concrete Pavements Reinforced with Recycled Steel Fibres Recovered from Post-Consumer Tyres*, Engineering Structures, vol. 45, December 2012, 385–395.
11. **Katzer J.:** *Properties of Precast SFRCC Beams under Harmonic Load*, Science and Engineering of Composite Materials, vol. 15, Issue 2, Year 2008, 107–120.
12. **Katzer J., Domski J.:** *Optimization of fibre reinforcement for waste aggregate cement composite*, Construction and Building Materials, vol. 38, 2013, 790–795.
13. **Lapko A., Grygo R.:** *Long Term Deformations of Recycled Aggregate Concrete (RAC) Beams Made of Recycled Concrete*, Modern Buildings Materials Structures and Techniques, Proceedings of The 10th International Conference, 19–21 May 2010, Vilnius, Lithuania, 709–712.
14. **Łaźniewska-Piekarczyk B.:** *The influence of admixtures type on the air-voids parameters of non-air-entrained and air-entrained high performance SCC*, Construction and Building Materials, vol. 41, 2013, 109–124.
15. **Łaźniewska-Piekarczyk B.:** *Examining the possibility to estimate the influence of admixtures on pore structure of self-compacting concrete using the air void analyser*, Construction and Building Materials, 41, 374–387 (2013).
16. **Malhotra V.M., Mehta P.K.:** *High-performance high-volume fly ash concrete*, 2nd ed. Ottawa, Canada: Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development Inc., 2005.
17. **Pająk M., Ponikiewski T.:** *Flexural behavior of self-compacting concrete reinforced with different types of steel fibers*, Construction and Building Materials, 47, 397–408 (2012).
18. **Piecuch I., Piecuch T.:** *Environmental Education and Its Social Effects*, Rocznik Ochrona Srodowiska (Annual Set The Environment Protection), vol.15, part 1, 192–212 (2013).
19. **Pilakoutas K., Neocleous K., Tlemat H.:** *Reuse of Steel Fibres as Concrete Reinforcement*, Proceedings of the ICE – Engineering Sustainability 157, Issue ES3, September 2004, 131–138.
20. **Ponikiewski T., Gołaszewski J.:** *The self – compacting properties of concrete mixture of cement with calcareous fly ash addition*, Cement Wapno Beton, no. 04, 233–242 (2012).
21. **Ponikiewski T., Gołaszewski J.:** *Properties of steel fibre reinforced self-compacting concrete for optimal rheological and mechanical properties in precast beams*, Concrete and Concrete Structures 2013, 6th International

- Conference, Slovakia. Ed. by Bujnak J., J. Vican., Amsterdam, Elsevier, (Procedia Engineering, vol. 65, (1877–7058) 290–295 (2013).
22. **Rudzki M., Bugdol M., Ponikiewski T.:** *Determination of steel fibers orientation in SCC using computed tomography and digital image analysis methods*, Cement Wapno Beton no 5, 257–263 (2013)
 23. **Sebaibi N., Benzerzour M., Abriaka N.E., Binetruy Ch.:** *Mechanical properties of concrete-reinforced fibres and powders with crushed thermo-set composites: The influence of fibre/matrix interaction*, Construction and Building Materials 29, 332–338 (2012).
 24. **Skazlic M., Bjegovic D.:** *Toughness testing of ultra high performance fibre reinforced concrete*, Materials and Structures, 42, 1025–1038 (2009).
 25. **Seitl S., Kersner Z., Bilek V.:** *Cement based composites with fibres for thin wall elements: fatigue parameters*, Proceedings of 10th International Symposium on Ferrocement and Thin Reinforced Cement Composites, 15.10.2012, Havana, Cuba, 123–128.
 26. **Seitl S., Simonova H., Kersner Z., Fernandez-Canteli A.:** *Evaluation of concrete fatigue measurements using standard and non-linear regression model*. Applied Mechanics and Materials, 10, 121–126 (2011).

Właściwości mechaniczne zielonych mieszanek SCC modyfikowanych włóknami stalowymi i polimerowymi

Strzeszczenie

W artykule przedstawiono program badawczy poświęcony wybranej grupie tak zwanych „zielonych” betonów które charakteryzują się wysoką przyjaznością dla środowiska naturalnego. W przypadku omawianego programu badawczego pod uwagę wzięto samozagęszczające się mieszanki betonowe (SCC) które dodatkowo modyfikowane były włóknami stalowymi i polimerowymi. Analizie poddano zarówno cechy świeżej mieszanki (konsystencja, gęstość) jak i stwardniałego kompozytu (wytrzymałość na ściskanie, obciążenie powodujące pojawienie się pierwszej rysy oraz wskaźniki rezydualnej wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu). Uzyskane wyniki pozwoliły określić przedziały optymalnego dozowania włókien oraz odnieść się do podobnych wyników uzyskanych przy badaniu zwykłych fibrokompozytów cementowych.

Słowa kluczowe: samozagęszczające się mieszanki betonowe, włókna stalowe i polimerowe, właściwości mechaniczne

Key words: self-compacting concrete mixes, steel and polymer fibres, mechanical characteristics



Influence of Water Treatment Methods on pH Reaction

Józef Borkowski^{}, Marzena Sutowska^{*}, Przemysław Borkowski^{**}*

^{}Koszalin University of Technology*

*^{**}KGHM Cuprum, Research & Development Centre, Wrocław*

1. Introduction

Water is irreplaceable in humans' life and economy. It is the object of consumption, necessary condition of humans' hygiene, his towns and estates, and basic condition of agricultural and industry development and all other branches of economy [5]. Agricultural is the most dominant water 'consumer', using over 70% of its resources in general balance while industry takes 20% and the rest 10% goes to communal users [6]. For example, one cherry tree drinks almost 40 l/day while production of 1 kg of beef needs 13000 l daily [6], whereas one car manufacturing equals to water consumption of 380 m³ [9]. Mean daily personal consumption of water in the USA is 350 l while the same one in Poland equals approx. 100 l, and some African countries reaches even below 10 l [6]. Water consumption for production purposes in Poland in 2011 was 8008 hm³. At the same time agricultural fields' and fish ponds' watering used 1111 hm³, while water-pipe network exploitation have taken 2033 hm³ [8].

Nowadays routine duties of general consumers forces examination of drinking water properties [1] and its quality in Poland is usually relatively high, however sometimes it needs to be improved. Quality of water issue have been research and described in many cases both in domestic and worldwide literature, however the most important works concerning this one are publications [2, 3, 7]. On the other hand the quality of water is commonly determined by its main parameters which are de-

scribed by respective normative documents. Basic analytical method, according to Polish standards [11], in that matter is pH characteristics.

However among typical ones e.g.: ChZT, BZT₅ describing its bio- and chemical properties, one of the most important is basic pH characterization defining its measure of the acidity or basicity of an aqueous solution.

The aim of this paper is to examine the influence of different methods of water treatment on its chemical properties, represented especially by pH. Experimental results took into consideration changes in relation to the standard drinking water samples, taken from the Koszalin Water-Works' network.

2. Experimental methodology

2.1. Laboratory characteristic

A special laboratory was built in the Institute of Unconventional HydroJetting Technology at KUT (Fig. 1) in order to realize energetically isolated experiments considering chemical properties of water that includes two special testing chambers. The construction of Faraday cage eliminates possibilities of outer electromagnetic fields interferences. The first one lets to energize the water while the second one – visible in the back – is used for cryogenic experiments.



Fig. 1. Laboratory including two testing chambers (Faradays' cage)

Rys. 1. Laboratorium z dwiema komorami pomiarowymi (klatki Faraday'a)

Inside the first chamber one can find treated water bails' points (Fig. 2a) and some instruments for testing its physic-chemical properties. Buck-up facility (Fig. 2b) includes different energizing apparatus for the water and these construction lines are also energetically isolated from outer influences.

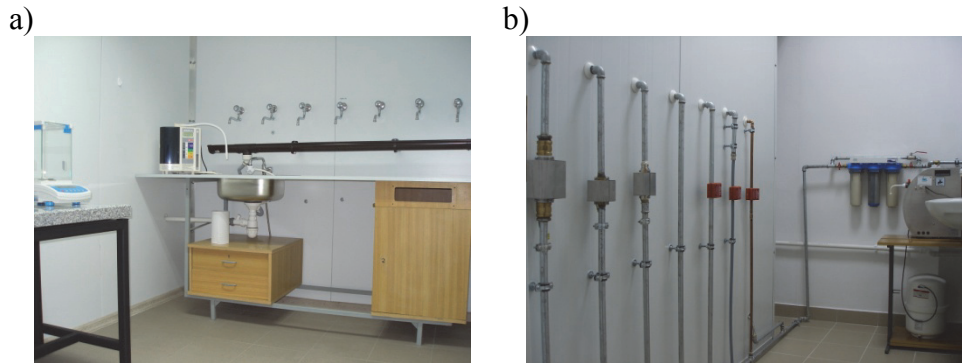


Fig. 2. Water treatment chamber: a – testing part,
b – technological back-up facility

Rys. 2. Komora uzdatniania wody: a – wnętrze badawcze,
b – zaplecze technologiczne

2.2. Apparatus for water energizing

The following list presents different apparatus for changing water energy and its quality:

- A Grander magnetizer [12],
- B Narasan® 3/8' energizer apparatus [13],
- C Vital (EWO) resonator [14],
- D Leveluk DXII (Enagic) ionization apparatus [15],
- E RADAMIR medical-therapeutic apparatus [16],
- F Ecomag® type ME1 magnetizer [17],
- G Grander magnetizing plate [12],
- H ADR-4 energizing plate [18],
- I Grander energizing rod [12],
- W standard water (from Koszalin water-pipe network).

Some additional technical information considering above apparatus data can be found at producers web pages. In most cases water

treatment is realized thanks to interaction of standardized water or oil movement and generating magnetic or electric fields.

2.3. Testing method

Prior to collection of water samples, all water taps was carefully cleaned first. Then, water was flowing out for 15 min and after that a sample was collected directly to the flushed beaker of 250 ml volume.

A multi-parameter 5-Star pH/RDO/Cond meter (Fig. 3) was used for water pH reaction measurement after water exposition into different energetic field interaction. It ensures measurement in the range of 0–19 pH, with accuracy of $\pm 0,002$ pH. Additionally, prior testing, it was calibrated using buffers pH 7.00 ± 0.01 and pH 10.01 ± 0.02 made by Thermo Scientific.

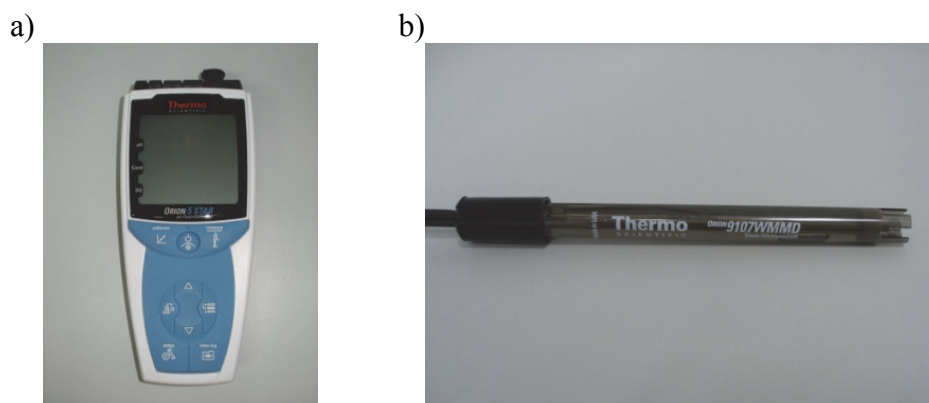


Fig. 3. pH reaction set a) Orion 5-Star pH/RDO/Cond multi-parameter measuring instrument, b) pH electrode

Rys. 3. Zestaw do pomiaru odczynu pH a) przenośny miernik wieloparametrowy Orion 5-Star pH/RDO/Cond, b) elektroda pH

3. Research results and their analysis

3.1. Initial tests

Some initial tests have been done in order to evaluate the number of parallel tests being essential for research reliability. Basing on statistical results analysis one can stand the value of arithmetic average (\bar{z}), confidence interval (y), $R(z)$ range and standard deviation $s(z)$, given in Tab. 1.

Table 1. Results of statistical tests**Tabela 1.** Wyniki badań statystycznych

No.	n	\bar{z}	y	R(z)	s(z)
1	5	7,302	7,258-7,347	0,090	0,036
2	5	7,311	7,271-7,356	0,083	0,032
3	5	7,302	7,254-7,350	0,084	0,039
4	5	7,323	7,279-7,367	0,088	0,036
5	5	7,323	7,267-7,380	0,113	0,046
6	5	7,333	7,290-7,377	0,092	0,035
7	5	7,320	7,274-7,365	0,092	0,037
8	5	7,322	7,280-7,363	0,086	0,033
9	5	7,308	7,266-7,350	0,088	0,034
10	5	7,302	7,264-7,339	0,078	0,030
11	5	7,327	7,293-7,362	0,071	0,028
12	5	7,353	7,330-7,376	0,047	0,018
13	5	7,330	7,316-7,344	0,027	0,011
14	5	7,316	7,270-7,363	0,095	0,037
15	5	7,340	7,316-7,368	0,059	0,023

Analyzing results of water pH reaction repeatability one can find out that none of them exceed the range determined for the trust level. Low values of standard deviation, calculated for 15 data sets taken into analysis, point out strong accumulation of the results round the mean value. Similar conclusion can be drawn from R(z) range analysis. Some differences can be observed for minimum and maximum values of test results and they are only a small percentage of mean arithmetical value (below $\pm 1,6\%$). Taking above into consideration, the number of parallel tests adequate for pH reaction can be limited to one.

In turn, literature analysis [4] considering water and sewage testing points out on the necessity of double tests. Taking all above, the final test number was set to three, and the mean value of pH reaction was determined basing on that.

3.2. Essential tests

Experimental results of different energetic fields influence, occurring in applied technological apparatus, on water pH reaction produced by The Koszalin Water-Works, are presented in Table 2.

Table 2. Water pH reaction after different method of treatment

Tabela 2. Odczyn pH wody poddawanej oddziaływaniu różnych sposobów uzdatniania

water	A	B	C	D _{8,5}	D _{9,0}	D _{9,5}	E	F	G	H	I	W
pH	7,29	7,33	7.33	8,21	8.99	9.39	7,37	7.42	8.01	8.08	7.96	7,29
%	100	101	101	113	123	129	101	102	110	111	109	100

Analyzing collected results, one can find that the lowest values of pH=7.29 are characteristic for standard water (W) taken from hometown water-pipe network as well as for water treated with Grander apparatus (A), which is known in Europe for its perfect construction. Following close values exceeding it only of 1–2%, can be observed for Narasan® (B) and Vital (C) apparatus (Fig. 4), probably because their principle of operation is similar to Grander one. The same group of results includes also water treated by Radamir (E) apparatus and Ecomag® type ME1 (F) magnetizer.

For contrast, water treated with Leveluk ionization apparatus (D) reaches the highest pH values (Fig. 5). Increasing its power leads to increase even up to 29% regarding standard water.

In turn, water taken after 22 hour exposure of using Grander plate (G) and ADR-4 (H) as well as for Grander rod (I), gives mean pH values (Fig. 6). Their values are 9–11% higher than the lowest one (pH=7.29), occurring for the standard water (W) bailed directly from water-pipe network.

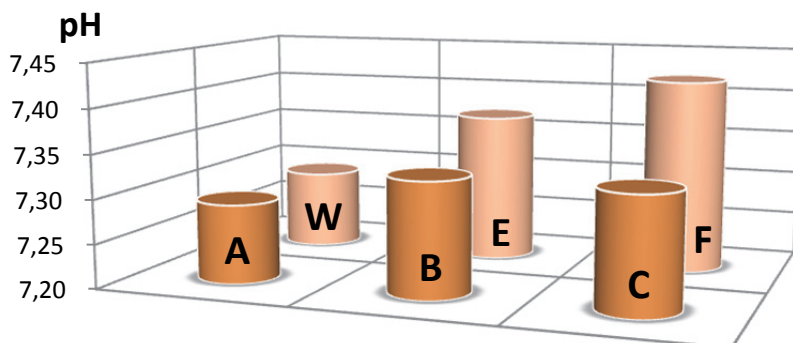


Fig. 4. Water characterized by the lowest pH reaction, treated with different apparatus labeled with the following codes: A, B, C, E, F and standard water (W)

Rys. 4. Woda o najniższych wartościach odczynu pH, wytwarzana różnymi sposobami oznaczonymi kodem: A, B, C, E, F i woda bazowa (W)

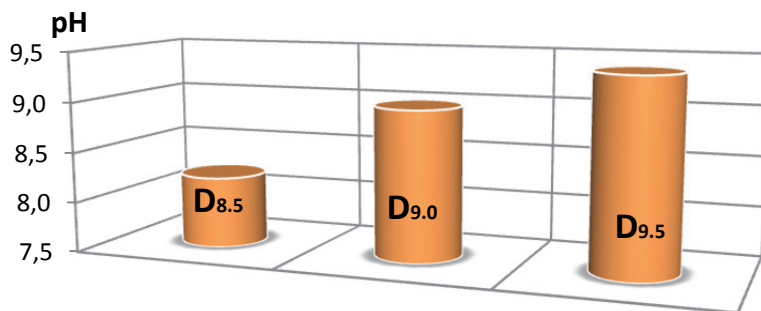


Fig. 5. Water of the highest pH values, generated in Leveluk ionization apparatus (numerical indexes of D code stands for apparatus power)

Rys. 5. Woda o najwyższych wartościach odczynu pH, wytwarzana w jonizatorze Leveluk (indeksy liczbowe kodu D odpowiadają mocy urządzenia)

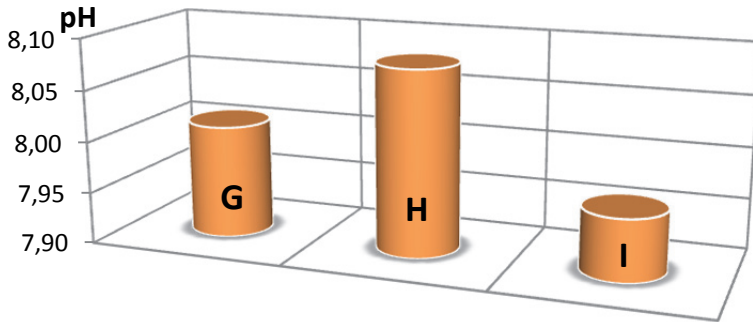


Fig. 6. Water of mean pH values, generated using Grander plate (G) and ADR-4 (H) as well as for Grander rod (I)

Rys. 6. Woda o średnich wartościach odczynu pH, wytwarzana przy użyciu płytek Grandera (G) i ADR-4 (H) oraz pręta Grandera (I)

4. Conclusion

Samples of typical water have been exposed to 9 different energizing apparatus installed in the laboratory of the Institute of Unconventional HydroJetting Technology. As a result of realized research one can stand differences in reaction of used water treatment methods. All that causes water pH changes reaching up to 29% confronting with standard water bailed from the Koszalin Water-Works' network. Results analysis shows diversifies influence of energetic fields on the change of drinking water chemical properties.

References

1. **Asenbaum A., Pruner C., Kabelka H., Philipp A., Emmerich W., Spendlingwimmer R., Gebauer A.:** *Influence of various commercial water treatment processes on the electric conductivity of several drinking waters.* Journal of Molecular Liquids, 160, 144–149 (2011).
2. **Bernat K.:** *Simultaneous Nitrification and Denitrification in an SBR with a Modified Cycle During Reject Water Treatment* Archives of Environmental Protection. Volume 39, Issue 1, 83–91 (2013).
3. **Biedroń I., Świdorska-Bróż M., Traczewska T.M., Trusz-Zdybek A., Wolska M.:** *Wpływ rodzaju materiału filtracyjnego na zmiany wartości wybranych wskaźników jakości wody podziemnej.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15. (2013).

4. **Gajkowska-Stefańska L., Guberski S., Gutowski W., Mamak Z., Szperliński Z.:** *Laboratoryjne badania wody ścieków i osadów ściekowych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1994.
5. **Gomółka E., Szaynok A.:** *Chemia wody i powietrza*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997.
6. **Kleiber M.:** *O wykorzystaniu wody trzeba myśleć jak o energii*. Dziennik Gazeta Prawna, nr 166(3304) (2012).
7. **Kowal A.L., Świdarska-Bróz M.:** *Oczyszczanie wody*. PWN. Warszawa 2007.
8. *Mały rocznik statystyczny Polski 2012*. Zakład Wydawnictw Statystycznych, Warszawa 2012.
9. **Miller G.T.Jr.:** *Living In the Environment. Second Edition*. Wadsworth Publ. Co. Belmont, CA. (1979).
10. **Pawęska K., Kuczewski K.:** *The small Wastewater Treatment Plants – Hydrobotanical Systems in Environmental Protection* Archives of Environmental Protection. Volume 39, Issue 1, 3–16 (2013).
11. PN-90/C-04540 *Woda i ścieki. Badania pH, kwasowości i zasadowości*. Oznaczenia pH wód i ścieków o przewodności elektrolitycznej właściwej 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i powyżej metodą elektrometryczną.
12. <http://www.grander-technologie.com/pl/>
13. <http://www.ecoaqua.pl/technologie.php>
14. <http://www.dobrawoda.pl/proces.htm>
15. <http://woda-kangen.com.pl/content/7-urzadzenie>
16. http://www.skuteczne-leczenie.pl/radamir_woda_strukturalna.html
17. <http://www.akra.pl/mieszkanie.html>
18. <http://www.biomagnetica.pl/pl/p/ADR-4/75>

Wpływ sposobów uzdatniania wody na odczyn pH

Streszczenie

W artykule przedstawiono nowo utworzone specjalistyczne laboratorium zbudowane w Instytucie Niekonwencjonalnych Technologii Hydrostrumieniowych. Umożliwia ono realizację badań oddziaływania zróżnicowanych pól energetycznych na właściwości wody w warunkach eliminujących jakiegokolwiek oddziaływanie zakłócające przez zewnętrzne pola elektromagnetyczne. Służą temu dwie odrębne pracownie urządzone w specjalnych komorach pomiarowych, zbudowanych w postaci klatek Faraday'a.

Jedną z tych pracowni służy do uzdatniania wody przy użyciu dziewięciu specjalistycznych urządzeń i aparatów. Przeprowadza się w niej m.in. badania właściwości wody według jednego z popularniejszych kryteriów, jakim jest odczyn pH. Do tego rodzaju badań wody zastosowano przenośny miernik wieloparametrowy Orion 5-Star pH/RDO/Cond, używany według określonej metodyki.

Omówiono tu również wyniki badań rozpoznawczych, a także określono liczebność pomiarów paralelnych. Zapewniło to odpowiednią wiarygodność badaniom zasadniczym. W ich wyniku stwierdzono zróżnicowane oddziaływanie użytych sposobów uzdatniania wody, na odczyn pH badanej wody pitnej. W badaniach tych stwierdzono, iż najniższe wartości ($\text{pH} = 7.29$) występują w wodzie bazowej (W), dostarczanej przez Koszalińskie Wodociągi, a także w wodzie wytwarzanej w aparacie Grandera (A), która uchodzi w Europie za najdoskonalszą. Ustalono ponadto, że wodę o zbliżonym odczynie pH, którego wartości są zwiększone zaledwie o 1%, uzyskuje się przy zastosowaniu urządzenia Narasan® (B) i aparatu Vital (C), których zasada działania jest analogiczna do aparatu Grandera. Zbliżone pH ma również woda wytwarzana w aparacie Radamir (E) oraz przy użyciu magnetyzera Ecomag® typu ME1 (F).

Wartości tego wskaźnika określane dla próbek wody uzdatnianej w jonizatorze Leveluk (D), ulegają wyraźnemu zwiększeniu dochodzącemu nawet do 29% jego wartości bazowej. Z kolei woda uzyskiwana w wyniku oddziaływania płytek Grandera (G) i ADR-4 (H) oraz pręta Grandera (I) osiąga średnie wartości odczynu pH, które są większe o 9÷11% od wartości bazowej ($\text{pH} = 7.29$).

Analiza uzyskanych wyników badań wykazała istnienie zróżnicowanego oddziaływania pola energetycznego, wytwarzanego przez poszczególne urządzenia uzdatniające wodę, na zmianę jej właściwości chemicznych.

Słowa kluczowe: uzdatnianie wody, odczyn pH, klatki Faraday'a

Key words: water treatment, pH reaction, Faradays' cage



Projekt koncepcyjny budowy Zakładu Termicznej Utylizacji Odpadów dla Gminy Połczyn-Zdrój

Tadeusz Piecuch, Janusz Dąbrowski
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Konieczność przeróbki i wykorzystania odpadów jako surowców wtórnych, co określane jest jednym słowem – utylizacja – jest od wielu lat problemem, który szczególnie obecnie, staje się niezwykle pilnym do kompleksowego rozwiązania w skali rejonu, kraju, Europy i jeszcze szerzej w skali świata [8–10,14,23,30,47].

Istnieje szereg koncepcji a więc i technologii rozwiązania tego problemu i wykorzystania różnego rodzaju odpadów do określonych celów, co oczywiście wymaga wcześniej ich rodzajowego posortowania lub też (co obecnie jest wdrażane) sortowania u źródła ich powstawania.

Jest sprawą oczywistą, że takie wysortowane z odpadów surowce wtórne często nie są już najwyższej jakości surowcem do ich ponownego wykorzystania, toteż szuka się innych rozwiązań technologicznych dla ich pozbycia się a przynajmniej ich częściowej likwidacji, zaś przy okazji w pewnym zakresie ich wykorzystania. Właśnie ten sposób to termiczna utylizacja odpadów, w wyniku której w przypadku klasycznego spalania odpadów palnych otrzymuje się spaliny, których energię cieplną można wykorzystać lub w przypadku pirolizy można spożytkować powstały w tym procesie gaz lub olej pirolityczny [19,21–38,48–51].

Spalanie, czyli intensywne utlenianie w wysokiej temperaturze ma przewagę nad pirolizą, czyli rozkładem termicznym bez dostępu tlenu w tym, że spalanie jest o wiele bardziej wydajne.

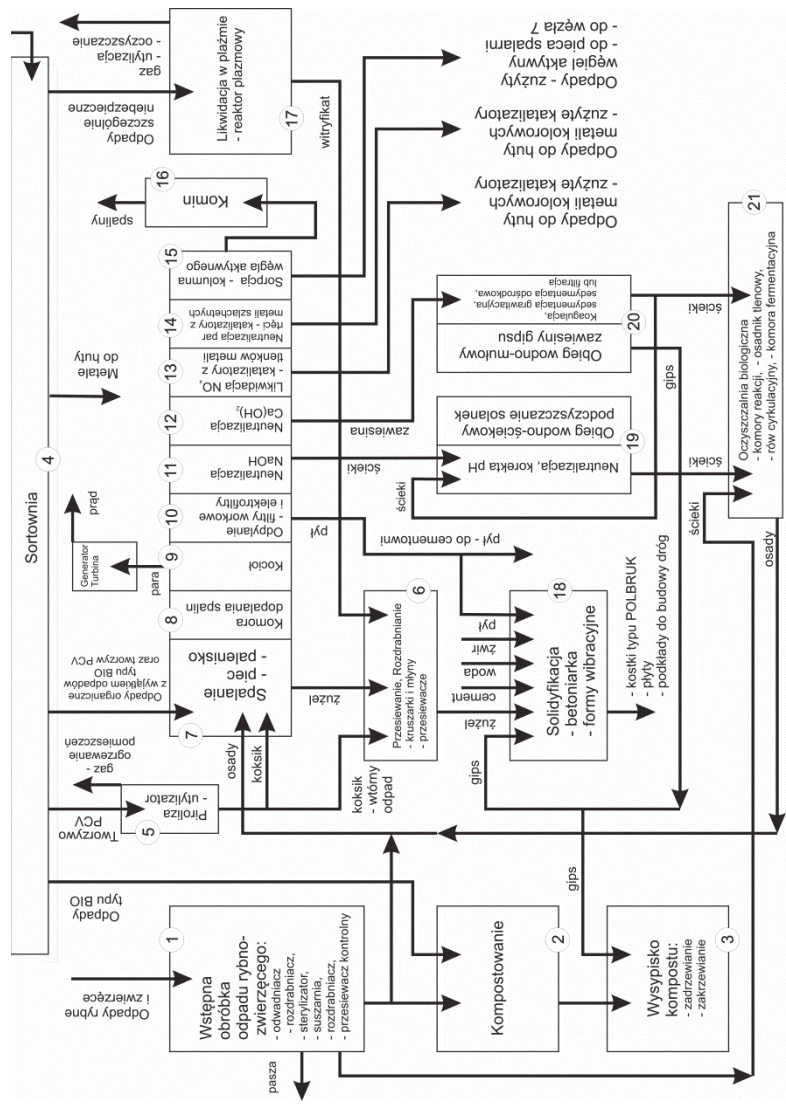
Ogólnie ujmując każdy z tych procesów ma swoje wady i zalety, podobnie jak proces pośredni termicznej utylizacji odpadów zwany w literaturze quasi pirolizą [30–33,38,39].

Zakłady termicznej utylizacji odpadów zwane także zakładami termicznego unieszkodliwiania odpadów, zostały wprowadzone przed kilku laty w Polsce do ogólnego planu gospodarki odpadami (2011) i miało ich powstać ogólnie 12 – w tym 2 w województwie zachodniopomorskim (Szczecin oraz Koszalin). Wszystkie te planowane w naszym kraju inwestycje spalarniane, to duże obiekty energetyczne projektowane w grupie tych 12, o wydajności wsadu do pieca spalarni w przedziale od powyżej 90 tys. Mg/a do 150 tys. Mg/a [1,7–10,18,21,22,44].

Projekt koncepcyjny budowy Zakładu Termicznej Utylizacji Odpadów opracował w roku 2000 Tadeusz Piecuch na zlecenie Zachodniopomorskiego Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska w Szczecinie – co potem przedstawił w swoich licznych publikacjach, m.in. [31,33,38].

Odnośny koncepcyjny projekt (rysunek 1) uwzględniał m.in. obok ciągu spalarnianego (podwójnego) także niezależne węzły pirolizy oraz plazmy, zlokalizowane w wydzielonych halach technologicznych – gdyż nie należy spalać odpadów, które zawierają w swych składzie powyżej 0,5% chloru i takie mogą być kierowane do procesu pirolizy (jednakże, należy zwrócić uwagę na względy związane z transferem chloru do produktów pirolitycznych oraz na względy korozyjne aparatury) lub też szczególnie niebezpieczne odpady (broń chemiczna, biologiczna, pestycydy itp., które należy niszczyć w plazmie) [31].

Koncepcja kompleksowego zakładu termicznej utylizacji odpadów dla Województwa Zachodniopomorskiego opracowana przez Tadeusza Piecucha obejmowała także utylizację odpadów mięsnych, drobiowych i rybnych z pełnym wielowariantowym ciągiem wykorzystania tego typu odpadów, zależnie od ich jakości w momencie dostawy (pasza, mączka) i koszt takiej inwestycji Tadeusz Piecuch oszacował na rząd ponad 1 miliarda PLN a lokalizację zaproponował w okolicach Nowogardu jako miejsca w miarę centralnego wobec potencjalnych dostaw odpadów z całego Województwa Zachodniopomorskiego [31].



Rys. 1. Koncepcja kompleksowego zakładu termicznej utylizacji odpadów dla Województwa Zachodniopomorskiego opracowana przez prof. Tadeusza Piecucha [31]; źródło: opracowanie własne
Fig. 1. Concept of comprehensive waste incineration plant for the West Pomerania Province developed by prof. Tadeusz Piecuch [31]

Oczywiście zgromadzenie takich środków jest ogromnie trudne i projekt ten nie doczekał się realizacji aczkolwiek przystąpiono do budowy spalarni odpadów dla miasta – Metropolii Szczecin. Pomimo upływu kilku lat i już wydatkowania znacznych środków finansowych; na opracowanie wstępnego studium wykonalności, studium wykonalności oraz założeń techniczno-ekonomicznych dla spalarni w Koszalinie nie przystąpiono do dzisiaj do realizacji projektu technicznego i sprawa ucichła. Skoro nie wiadomo o co chodzi, to zapewne chodzi o pieniądze na taką inwestycję, a z odpadami trzeba coś zrobić [8–12]. Pozostaje więc otwarte pytanie czy budować dalej spalarnię odpadów gdy nie ma środków finansowych na tak duże inwestycje i czy ewentualnie nie przystąpić do budowy mniejszych spalarni odpadów (a więc tańszych inwestycyjnie).

Oczywiście duże spalarnie odpadów o wydajności w przedziale 90–150 tys. Mg/a umożliwiają sprawniejsze prowadzenie całego procesu technologicznego. Przy założeniu tej samej jakości oczyszczania spalin dla średnich i małych spalarni, mniejszy jest jednostkowy koszt eksploatacyjny, gdyż lepiej wykorzystywani są pracownicy tak dużego zakładu (np. musi być zabezpieczonych wiele etatów bez względu na to jaki będzie przepływ ilościowy odpadów przez spalarnię). Podobnie duży zakład termicznej utylizacji odpadów musi posiadać wysoce sprawne i nowoczesne chemiczne laboratorium kontrolne a w średniej i oczywiście małej spalarni funkcjonowanie takiego laboratorium jest zbędne, gdyż można korzystać z laboratoriów zewnętrznych [36,38].

Duże zakłady energetyczne, jakimi są spalarnie, mają większy wpływ na środowisko, aniżeli mniejsze spalarnie. Także koszty transportu odpadów dla dostawców są mniejsze.

Z drugiej jednak strony, jakość np. oczyszczania spalin jest przynajmniej potencjalnie niższa niż w instalacjach dużych spalarni, w których mamy wprowadzoną automatykę, ciągły monitoring i wysoce kwalifikowaną obsługę.

Nie mniej jednak decydent zawsze (czy prawie zawsze) stoi przed problemem tzw. wyboru mniejszego zła i nie można wykluczyć, że w przypadku małych rejonów takich jak np. Powiat, a nawet jeszcze mniejszych czyli Gmina – samorządy lokalne, starosta, burmistrz lub wójt mogą zdecydować się na budowę tego typu lokalnych spalarni, które siłą rzeczy będą powstawały przy już istniejących składowiskach odpadów, a więc zakładów mających swoją strukturę organizacyjną (zaple-

cze personalne), a także już istniejące sortownie, place składowe, transportery, wagi, samochody itp.

Tak więc dla przykładu Autorzy przedstawili swoją propozycję budowy Zakładu Termicznej Utylizacji Odpadów dla turystycznego powiatu, a mianowicie Powiatu Drawskiego, przy założeniu utylizacji odpadów palnych w granicach 12 tys. Mg/a, a więc takiego, który przykładowo obsłużyłby w pełni Powiat Drawski oraz sąsiedni Powiat Świdwiński [42].

W niniejszej publikacji, przedstawiono propozycję jeszcze mniejszej wydajnościowo spalarni odpadów, budowanej bowiem na potrzeby jednej gminy – tu przykładowo Gminy Połczyn-Zdrój.

W tej publikacji Autorzy starają się prognozować, jakie byłyby koszty inwestycyjne i eksploatacyjne takiej spalarni przy założeniu maksymalnie możliwego jej inwestycyjnego „odchudzenia” – czyli wprowadzając maksymalne oszczędności inwestycyjne a potem eksploatacyjne.

2. Gmina Połczyn-Zdrój

Proponuje się, aby spalarnię na potrzeby Gminy Połczyn-Zdrój zlokalizować w miejscowości Wardyń Górny oddalonej od Miasta Połczyn-Zdrój o około 7 km – rysunek 2. Dojazd do miejscowości Wardyń Górny odbywa się drogą wojewódzką nr 152 a spalarnia jest hipotetycznie ulokowana w obszarze Gminy Połczyn-Zdrój na działce określonej numerem 117/3.



Rys. 2. Mapka lokalizacji Zakładu Termicznej Utylizacji Odpadów dla Gminy Połczyn-Zdrój;

źródło: <https://maps.google.pl>

Fig. 2. Map of location of Waste Incineration Plant for the Połczyn-Zdrój Municipality
Source: <https://maps.google.pl>

Za taką lokalizacją przemawia to, że występują tam gleby o niskiej kategorii i działka jest w znacznej odległości od zabudowań mieszkalnych. Działka ta znajduje się poza parkami występowania tzw. wód powierzchniowych płynących w promieniu do około 400 m i co niezwykle ważne, właśnie w Wardyniu Górnym ulokowany jest Zakład Gospodarki Odpadami dla Gminy Połczyn-Zdrój, w którym to funkcjonuje kwatery składowania odpadów, sortownia oraz ich kompostownia.

Składowisko odpadów ma pojemność około 60 tys. m³ i jest ono izolowane geomembraną HDPE o grubości 1,5 mm. Posiada przepompownie, drenaż odcieków, wagę samochodową, brodzik dezynfekcyjny, sieć wodociągową oraz drogi wewnętrzne. Niezależnie od powyższego segregacja odpadów następuje na taśmie sortowniczej a dalej zamontowany jest przenośnik kanałowy nadawy oraz przenośnik wznoszący odpady do prasy hydrauliczno-mechanicznej, a ponadto na wyposażeniu są kontenery, wózek widłowy, ładowarka, pojazd do przenoszenia kontenerów i pojemników.

W ramach kompostowni odpadów funkcjonuje koparko-ładowarka, przetrucarka do kompostu, sito samojezdne do segregacji kompostu oraz taśmociąg.

W Zakładzie Gospodarki Odpadami Gminy Połczyn-Zdrój znajdują się też obiekty inżynierskie o charakterze pomocniczym, jak myjnia pojazdów, zbiornik bezodpływowy, garaż, sieć elektryczna i oświetlenie zewnętrzne terenu oraz budynek administracyjno-socjalny.

Biorąc powyższe informacje pod uwagę, proponowana spalarnia odpadów uzupełniłaby wyposażenie techniczne Zakładu Gospodarki Odpadami dla Gminy Połczyn-Zdrój w Wardyniu Górnym.

3. Ilość i skład morfologiczny odpadów Gminy Połczyn-Zdrój

Obecnie składowisko odpadów w Wardyniu Górnym, przyjmuje rocznie około 14800 Mg wszystkich odpadów. Ilość tych odpadów jest większa niż ilość odpadów wytwarzanych w samej Gminie Połczyn-Zdrój, a to oznacza dopływ odpadów na składowisko spoza Gminy Połczyn-Zdrój – na czym zapewne zakład Gospodarki Odpadami, a więc Gmina Połczyn-Zdrój zarabia.

Na podstawie analizy wielu danych (źródło – wojewódzki plan gospodarki odpadami), można oszacować w przybliżeniu, iż odpadów nadających się do spalania a więc tzw. palnych (pomijając odpady typu BIO, przeznaczone do kompostowania) jest około 3700 Mg rocznie.

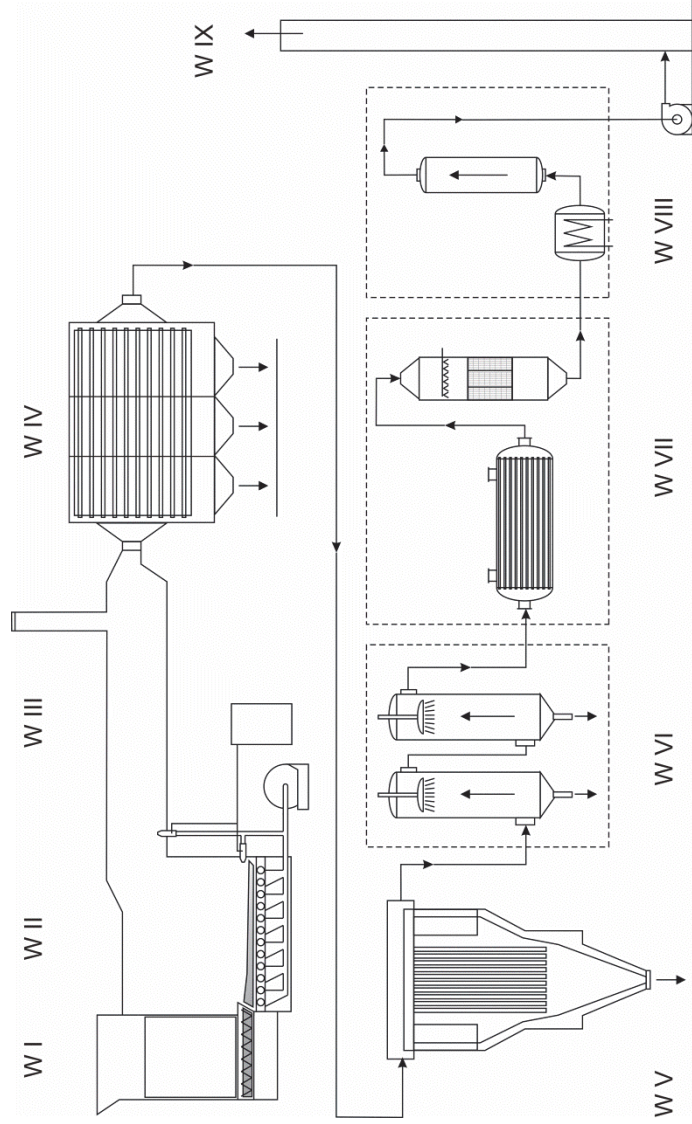
Właśnie wobec takiej przybliżonej ilości odpadów można zaproponować ciąg technologiczny spalarni odpadów, która powstanie w ramach Zakładu Gospodarki Odpadami Gminy Połczyn-Zdrój w Wardyniu Górnym.

4. Układ technologiczny proponowanej spalarni odpadów

Układ technologiczny proponowanej spalarni odpadów przedstawiono na schemacie – rysunek 3.

Dostarczone odpady muszą być oczywiście zważone, dlatego pierwszym węzłem technologicznym jest waga, która już aktualnie pracuje w Zakładzie Gospodarki Odpadami Gminy Połczyn-Zdrój w Wardyniu Górnym. Znając skład morfologiczny odpadów możemy w przybliżeniu określić jaka część dostarczanych do tego zakładu odpadów to odpady palne, mianowicie przyjęto, że w skali roku będzie to rząd w przedziale 3600–4000 tys. Mg/a. Przyjmuje się, że dla tak małej spalarni odpadów nie będzie się wprowadzać mechanicznych urządzeń załadunkowych do pieca, gdyż w takim przypadku byłoby to mało efektywne w sensie ekonomicznym.

Drugim węzłem W II jest centralny punkt ciągu spalarnianego tj. piec rusztowy, a po nim niezwykle ważny węzeł destrukcji węglowodorów, które znalazły się w spalinach, a mianowicie komora dopalania – W III. Aby w tych węzłach dobrze spalały się odpady oraz dopalały węglowodory, a w szczególności polichlorowane dibenzodioksyny i polichlorowane dibenzofurany temperatura powinna przekraczać 1200°C a czas dopalania spalin powinien przekroczyć 2,5 s. Dlatego też konieczne jest zastosowanie dopalaczy tzw. lanc (na ropę lub gaz) co oczywiście podniesie koszt eksploatacyjny układu technologicznego ale równocześnie podniesie efekt ekologiczny czyli jakość oczyszczania spalin [12,13, 19,31–33].



Rys. 3. Schemat technologiczny podstawowych węzłów technologicznych Zakładu Termicznej Utylizacji Odpadów dla Gminy Połczyn-Zdrój; W I – węzeł załadunku odpadów, W II – piec rusztowy, W III – komora dopalania, W IV – kocioł odzyskowy, W V – filtr workowy, W VI, W VII – węzły redukcji gazów spalinowych, W VIII – węzeł sorpcji na węglu aktywnym, W IX – komin; źródło: opracowanie własne

Fig. 3. Technological diagram of the basic technology nodes of the Waste Incineration Plant for Połczyn-Zdrój Municipality; W I – waste loading node, W II – grate furnace, W III – combustion chamber, W IV – heat exchangers, W V – bag filter, W VI, W VII – reduction of the flue gas, W VIII – sorption node on active carbon, W IX – stack

Następny węzeł W IV to węzeł użytecznego odzysku ciepła z jednoczesnym ostudzeniem spalin przed ich odpylaniem. W tym miejscu, poprzez zastosowanie kotła odzyskowego, będzie można uzyskać ciepłą (gorącą) wodę użytkową, która może być wykorzystana na potrzeby własne Zakładu np. w pomieszczeniu socjalnym dla personelu zatrudnionego w Zakładzie Gospodarki Odpadami w Wardyniu Górnym, a także może być stosowana do ogrzewania pomieszczeń socjalnych oraz hal Zakładu. Wydajność tak małej spalarni jest jednak zbyt mała, aby dla niej zaprojektować wykorzystanie ciepła spalin do produkcji prądu do sieci [12,13,19,48].

Na schemacie (rysunek 3), zaznaczony jest także wymiennik ciepła – węzeł W VIII, który musi w tym ciągu technologicznym także schłodzić spaliny przed ich wejściem do węzła sorpcji na węglu aktywnym – węzeł W IX.

Dopiero spaliny schłodzone w węźle W IV mogą przejść na filtry workowe węzeł W V, gdzie wydzielony zostanie drugi rodzaj wtórnego odpadu, tzw. pyły. Pierwszym odpadem wtórnym będzie bowiem żużel, pochodzący z pieca spalarni.

Następnie spaliny przechodzą do węzła uławiania gazów, głównie takich jak chlorowodór i fluorowodór oraz ditlenek siarki, – węzeł W VI, gdzie w skruberach stosuje się natryski wodorotlenków. Proponuje się tu układ dwustopniowy, tj. taki, że na pierwszym stopniu wprowadzi się natrysk z wodorotlenku sodu przeciwwądo do ruchu spalin i wówczas pojawiają się tzw. solanki, głównie roztwór chlorku sodu, a stosunkowo rzadziej fluorku sodu (to też zależy od zanieczyszczeń w spalinach) [31–33].

Przewiduje się, że rozcieńczenie tych słonych ścieków będzie duże i nie trzeba budować małej oczyszczalni ścieków w obrębie zakładu, lecz co najwyżej filtr biologiczny i poprzez ten filtr odprowadzać ścieki do kanalizacji (być może nie zawsze będzie włączany drugi stopień uławiania gazów, ale to zależy od rodzaju odpadów) [20].

Na drugim stopniu węzła W VI proponuje się zastosowanie natrysku roztworu mleka wapiennego, czyli wodorotlenku wapnia, również przeciwwądo do ruchu spalin i tu wytrąci się siarczan wapnia, tzw. gips (zazwyczaj nie jest to czysty gips, gdyż pojawiają się w nim siarczany metali zależnie od zanieczyszczeń występujących w spalinach, a mających związek ze składem chemicznym odpadów). Ten gips jest kolej-

nym trzecim odpadem wtórnym stałym obok pyłów z odpylaczy oraz żużla z pieca spalarni [31–33].

Kolejnym, niezwykle ważnym węzłem tego układu jest instalacja redukcji tlenków azotu – W VII. Tlenki azotu nie są bezpośrednio szkodliwe dla człowieka natomiast posiadają fatalną właściwość łatwego łączenia się z rodnikami węglowodorowymi tworząc bardzo nowotworowe związki chemiczne tzw. nadtlenki acetylu.

Istnieją różne metody redukcji tlenków azotu do czystego azotu, ale metodą najczęściej stosowaną jest wtrysk amoniaku do spalin, gdzie w wyniku szeregu reakcji chemicznych uwalniany jest tzw. wolny azot z tych tlenków. Proces uwalniania wolnego azotu z tlenków (redukcja) zachodzi dobrze w wysokiej temperaturze rzędu ok 850°C, lecz można go także dobrze stosować przy niższej temperaturze spalin rzędu 350°C, lecz wówczas potrzebne są tzw. katalizatory na bazie tlenków wolframu, molibdenu, a najlepiej wanadu, a to niestety kosztuje [2–6,26,41–46].

Ponieważ spaliny zostały już bardzo schłodzone, a w szczególności w uprzednim węźle W VI, gdzie zastosowano natryski węglowodorów wapnia oraz sodu i będą one miały temperaturę rzędu około 150°C, konieczne jest ich podgrzanie przed wejściem do węzła redukcji tlenków azotu – W VII. Trzeba więc tuż przed tym węzłem zastosować odpowiedni rekuperator, aby te mocno już schłodzone spaliny podgrzać do temperatury ok. 350°C przy założeniu zakupu katalizatorów. Pamiętać należy o tym, że podgrzanie spalin przy stosowaniu wtrysku amoniaku grozi wybuchem, dlatego tym bardziej należy stosować katalityczną metodę redukcji tlenków azotu, w której wystarczy temperatura spalin rzędu 350°C, a nie aż 850°C jak w metodzie niekatalitycznej [31–33,45,46].

Oczywiście spaliny, które wychodzą z węzła redukcji tlenków azotu NO_x, mając temperaturę rzędu 350°C, są zbyt gorące, aby wprowadzić je na ostatni węzeł oczyszczania spalin jakim jest proces sorpcji na węglu aktywnym (węzeł W VIII). Przy tej temperaturze nastąpiłby bowiem samozapłon węgla aktywnego i dlatego konieczny jest jeszcze jeden wymiennik ciepła [31–33]. Schłodzone spaliny po przejściu przez kolumny sorpcyjne W VIII emitowane będą do atmosfery za pomocą wentylatora wyciągowego poprzez komin W IX, który jest ostatnim węzłem proponowanej technologii.

Węzeł sorpcji W VIII doczyszczają spaliny głównie z resztek węglowodorów w tym może usunąć niewielką część polichlorowanych dibenzodioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów, które znalazły się w spalinach [36,38].

W omówionej powyżej technologii powstają na bieżąco wtórne odpady (popiół, pył, gips), które należy zagospodarować. Najlepszym i najłatwiejszym sposobem jest solidyfikacja, a więc zestalanie w postaci kostek lub płyt [16,31–33]. Dlatego też zaproponowano zakup betoniarki, kruszarki oraz form na takie prefabrykaty typu POLBRUK z sugestią konieczności ich zagospodarowania na terenie Gminy Połczyn-Zdrój.

5. Analiza proponowanego układu technologicznego

Opisany powyżej układ technologiczny tzw. ciągu spalarnianego, proponuje się do wdrożenia, kierując się głównie możliwie jak najniższymi kosztami inwestycyjnymi oraz eksploatacyjnymi. Siłą rzeczy nie zawiera on szeregu ważnych węzłów technologicznych, które mogły i powinny się pojawić w pełnym, kompleksowym zakładzie termicznej neutralizacji i utylizacji odpadów, tak jak to pokazano w pracach Tadeusza Piecucha [36,38].

Ujmując więc skrótowo, w tak małej spalarni nie zastosowano po odpylaczach workowych (węzeł W V) kolejnego węzła odpylającego spaliny tj. uławiaczy elektrostatycznych, które mogą przechwycić tzw. mikropyłki, które przedostały się niestety przez filtry workowe i pozostały w spalinach. Właśnie te mikropyłki są najbardziej szkodliwe dla organizmu człowieka w aspekcie mechanicznych uszkodzeń oskrzeli i płuc w przypadku ich wdychania, a dodatkowo adsorbują dioksyny i furany, węglowodory a więc substancje rakotwórcze. Niestety uławiacze elektrostatyczne (zwane też czasem w piśmiennictwie elektrofiltrami – co jest nazwą nieprecyzyjną, gdyż przecież w tych urządzeniach następuje przyciąganie pyłów o przeciwjonach przez elektrody można by trafniej nazwać sedymentacją elektrostatyczną) są niezwykle kosztowne eksploatacyjnie i także wymagają fachowej obsługi (uprawnienia) co w sposób oczywisty także podniesie koszt robocizny jako jeden ze składników poszczególnych kosztów eksploatacyjnych – tu tak zwanych kosztów robocizny.

Ponieważ wydajność tej instalacji spalarnianej jest mała, można więc przyjąć, że ewentualna emisja mikropyłków będzie poniżej normowanej wartości.

Kolejnym węzłem, który nie został uwzględniony w tej propozycji projektowej jest węzeł eliminacji par rtęci. Pary rtęci można najłatwiej uławić wykorzystując jej specyficzne własności tworzenia stopów z metalami szlachetnymi tzw. amalgamatów. Oczywiście zakup platyny, złota lub ewentualnie srebra to także ogromny koszt inwestycyjny, tym bardziej przecież, po pewnym czasie takie amalgamaty stają się złomem (czyli wtórnym odpadem). Powszechnie znanym zjawiskiem jest obecność rtęci w węglach [15]. Jednakże, obecnie oficjalnie rtęć została wycofana z budowy wielu urządzeń powszechnego użytku jak termometry, lampy itp. – nie mniej jednak nie można w stu procentach wykluczyć przedostania się rtęci do odpadów (stare lampy, stare termometry, inne niektóre urządzenia automatyki, w których stosowana była rtęć). Przyjmuje się jednak, że ryzyko pojawienia się rtęci jest tak małe, że gdyby nawet przypadkowo miało to miejsce to jej rozproszenie w ostatecznie podczyszczonych spalinach wydostających się kominem – węzeł W X do atmosfery powinno być zupełnie śladowe [31–33].

Typowa, klasyczna spalarnia powinna posiadać bardzo dobrze wyposażone laboratorium – a więc właściwą aparaturę analityczną, umożliwiającą ciągły monitoring spalin oraz oznaczenia chemiczne przyjmowanych do spalania odpadów (głównie oznaczenia chloru, który nie może przekraczać 0,5% oraz fluoru, który nie powinien przekraczać 0,01% w strukturze odpadów). Równocześnie podniesione byłyby koszty robocizny, gdyż zatrudnienie w laboratorium wysoce wyspecjalizowanych chemików z zakresu analizy instrumentalnej (m.in. chromatografia, spektrometria) to pensje znaczenie powyżej średniej krajowej.

Obiekt spalarni powinien także posiadać chociaż małe zaplecze typu warsztatu mechanicznego do bieżących napraw oraz powinien posiadać dział transportu; z tego też tu zrezygnowano, przyjmując, że ewentualne naprawy będą wykonywać nowo przyjęci pracownicy obsługi instalacji spalarnianej.

W ramach pewnej kompleksowości zakładu termicznej neutralizacji i utylizacji odpadów powinien także znajdować się węzeł technologiczny pirolizy, w którym likwiduje się odpady (głównie odpady tworzyw sztucznych), gdzie ilość chloru w ich strukturze przekracza 0,5%

(np. odpady typu PCV – z polichloroku winylu). W przypadku braku układu neutralizacji tego typu odpadów, należy je dostarczać do spalarni centralnych a nie lokalnych. Wreszcie w takim pełnym kompleksowym zakładzie powinien funkcjonować węzeł technologiczny plazmy, w którym likwidowano by odpady szczególnie niebezpieczne (w gminach wiejskich są to na przykład pestycydy a szerzej ujmując broń bakteriologiczna, akumulatory itp.) [24,25,27–29,34,35].

Takie „odchudzenie” inwestycji będzie miało oczywiście pewien negatywny skutek dla jej jakości funkcjonowania, gdyż brak pewnych węzłów spowoduje to, że w danym mikroregionie pojawią się skoncentrowane zagrożenia ekologiczne, lecz właśnie dlatego, że jest to instalacja o bardzo małej przepustowości (przeróbki termicznej odpadów) ten negatywny wpływ staje się w dużym stopniu zminimalizowany.

Z drugiej jednak strony wpłynie to wyraźnie pozytywnie na obniżenie kosztów nie tylko inwestycyjnych, ale przede wszystkim na obniżenie jednostkowego wskaźnika kosztu eksploatacyjnego, bowiem w jego skład wchodzi takie czynniki jak koszt amortyzacji oraz koszt robocizny.

6. Koszty inwestycje

Oszacowane koszty inwestycyjne ciągu spalarnianego, schematycznie przedstawionego na rysunku 3. zostały ujęte jako poszczególne pozycje w tabeli 1. Koszt zakupu poszczególnych urządzeń dodatkowo obejmuje koszt infrastruktury towarzyszącej, usług inżynierskich, uruchomienia instalacji, monitoringu i aparatury kontrolno-pomiarowej. W ostatniej kolumnie tej tabeli wskazano również adres kontaktowy wytwórcy poszczególnych urządzeń, którego kierownictwo w wielu przypadkach służyło także konsultacjami w odniesieniu do kosztów zakupu urządzenia wraz z montażem.

Oczywiście, jest to tylko koszt przybliżony, który może ulegać wahaniom zależnie od aktualnej koniunktury (ilości zamówień) a także sytuacji gospodarczej naszego kraju. Nie mniej jednak biorąc pod uwagę doświadczenie Autorów tego artykułu w tej problematyce, można prognozować z dużym prawdopodobieństwem, że błąd oszacowania nie będzie duży (powinien mieścić się w granicach $\pm 10\%$).

Tabela 1. Zestawienie kosztów inwestycyjnych budowy Zakładu Gospodarki Odpadami Gminy Połczyn-Zdrój w Wardyniu Górnym

Table 1. Summary of capital costs of construction of Połczyn-Zdrój Municipality Waste Management Plant in Wardyń Górny

Lp.	Obiekt – urządzenie	Zakup urządzenia z infrastrukturą i montażem [PLN]	Producent – sprzedawca; adres kontaktowy
1.	Plac składowy (1000 m ²)	100 000	WIDAR Sp. z o.o. Dariusz Chanulak, ul. Al. Monte Cassino 6, 75-412 Koszalin; e-mail: widar66@tlen.pl
2.	Hala Technologiczna (w tym komin)	1 600 000	WIDAR Sp. z o.o. Dariusz Chanulak, ul. Al. Monte Cassino 6, 75-412 Koszalin; e-mail: widar66@tlen.pl
3.	Piec rusztowy (6 m ²)	330 000	Zakład Ślusarsko-Kotlarski Zdzisław Marciniak, Dobra Nadzieja 43, 63-300 Pleszew tel./fax. 062 74 27 491 e-mail: arek_marciniak@o2.pl
4.	Komora dopalania	2 000 000	Zakład Ślusarsko-Kotlarski Zdzisław Marciniak, Dobra Nadzieja 43, 63-300 Pleszew tel./fax. 062 74 27 491 e-mail: arek_marciniak@o2.pl

Tabela 1. cd

Table 1. cont

Lp.	Obiekt – urządzenie	Zakup urządzenia z infrastrukturą i montażem [PLN]	Producent – sprzedawca; adres kontaktowy
5.	Kocioł odzyskowy	350 000	<p>RAFAKO S.A. ul. Łąkowa 33, 47-400 Racibórz, tel. 032 410 10 00</p>
6.	Filtry workowe	350 000	<p>PSG SYSTEMIS Sp. z o.o., ul. Szczecińska 823, 80-392 Gdańsk, tel. 088 12 91 239</p>
7.	Instalacja uławiaczy gazów (1. i 2. stopień)	500 000	<p>Firma ENERGO-SPAW ul. Naramowicka 291, 61-601 Poznań</p>
8.	Instalacja redukcji NO _x	1 000 000	
9.	Instalacja wymienników ciepła (po redukcji NO _x)	100 000	<p>SINKOS Sp. z o.o. ul. Piotra i Pawła 45d, 75-015 Police, tel. 091 42 44 180</p>
10.	Instalacja sorpcji na węglu aktywnym	400 000	<p>Firma ENERGO-SPAW ul. Naramowicka 291, 61-601 Poznań</p>

Tabela 1. cd
Table 1. cont

Lp.	Obiekt – urządzenie	Zakup urządzenia z infrastrukturą i montażem [PLN]	Producent – sprzedawca; adres kontaktowy
11.	Kruszarka (2 szt.)	160 000	Firma CARBOMA ul. Pszczyńska 167, 43-175 Wyry woj. śląskie tel. 032 71 86 730 Andrzej Stelmach tel. 512513747
12.	Betoniarka (2 szt. 80 dm ³)	4 000	FELIX Sp. z o.o. ul. Pułaskiego 39, 42-300 Myszków tel. 034 31 35 500; e-mail: felix@felix.pl
13.	Stół wibracyjny (2 szt.) i formy wykonane z polipropylenu (wytrzymują 300 odlewów)	56 000	Firma WIDER-BET Paweł Widera, Konrad Widera, ul. Konstytucji 3 Maja 40-50 97-200 Tomaszów Mazowiecki; tel. 601993660
			Przedsiębiorstwo METPOL ul. Osadnicza 34, 63-700 Krotoszyn, Ireneusz Kusztełak, tel. 062 72 20 000 Mikołaj Molski; tel. 502 546 902
			Firma ALU-PACK Piotr Włodarczyk, ul. Unruga 111, 81-153 Gdynia
			Formy płyt i kostek PHU Marcin Kowalewski, ul. Wolności 4/12, 41-300 Nysa tel. 888-212-119; www.formydokostki.pl

Zatem, suma potrzebnych środków na tą inwestycję została określona na 6,95 mln PLN a więc można przyjąć w zaokrągleniu, że kwota inwestycyjna wyniesie około 7 mln PLN.

Otóż, tego typu kwota powinna być wyłożona w części przez budżet Gminy Połczyn-Zdrój, przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej oraz wojewódzki Zachodniopomorski Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej oraz przez Unię Europejską. Wymaga to przede wszystkim chęci i determinacji ze strony władz Gminy Połczyn-Zdrój a także akceptacji mieszkańców Gminy Połczyn-Zdrój poprzez stosowną edukację ekologiczną [37].

Z tabeli 1 wynika, że koszt tzw. części budowlanej (plac składowy i hala technologiczna), to rząd 1,7 mln PLN. Reszta, czyli około 5,3 mln PLN to zakup urządzeń wraz z ich montażem.

7. Jednostkowy koszt eksploatacyjny

Jednostkowy koszt eksploatacyjny wyliczony jest ze wzoru (1), w którym w liczniku występują poszczególne koszty rodzajowe, które musi użytkownik ponieść w ciągu roku, a w mianowniku występuje roczna ilość odpadów (Mg/a), która jest przyjęta do spalania w piecu spalarni.

$$K_J = \frac{K_1 + K_2 + K_3 + K_4 + K_5 + K_6}{P} [\text{zł/t}] \quad (1)$$

gdzie:

K_1 – koszt amortyzacji (PLN/a),

K_2 – koszt robocizny (PLN/a),

K_3 – koszt energii elektrycznej (PLN/a),

K_4 – koszt zużytych materiałów (tzw. materiałowe) – PLN/a,

K_5 – koszt remontów bieżących (PLN/a),

K_6 – koszt remontów średnich – PLN/a,

P – ilość przyjętych odpadów do spalania (Mg/a).

Koszty amortyzacji wyliczono, przyjmując, że części tzw. budowlane (plac i hala technologiczna), które stanowią około 1,7 mln PLN mają się zwrócić w ciągu 20 lat, natomiast koszty zakupu i montażu urządzeń mają się zwrócić za 6 lat, co jest odniesione do kwoty około 5,25 mln PLN. Biorąc powyższe pod uwagę, koszt amortyzacji dla części budow-

lanej wyniósłby około 85 tys. PLN/a, a koszt amortyzacji urządzeń wyniósłby około 875 tys. PLN/a. W sumie dało to więc kwotę amortyzacji K_1 równą 960 tys. PLN/a.

Koszty robocizny K_2 założono jako koszty bezpośrednie, w skład których wchodzi m.in. stawki płac zasadniczych, płace dodatkowe (dodatki stażowe i inne regulaminowe), płace uzupełniające (wynagrodzenia za urlopy i inne płatne nieobecności), obciążenia z tytułu podatku od płac, składek na rzecz ZUS oraz ubezpieczenia.

Koszty te przyjęto jak niżej:

- 1 etat technologa, który powinien być osobą po studiach wyższych, po kierunku inżynierii środowiska i będzie zarabiał 4 tys. PLN brutto (na miesiąc, co w przypadku 13 miesięcy płatnych w roku (w tym 13. pensja) daje kwotę rzędu 52 tys. PLN rocznie,
- 6 etatów obsługi ciągu spalarnianego, zakładając średnią płacę brutto 3 tys. PLN/miesiąc co w przypadku 13. pensji daje, w zaokrągleniu, kwotę około 235 tys. PLN rocznie.

Zatem, łączny roczny koszt robocizny wyniesie około 287 tys. PLN, co znowu można zaokrąglić do 290 tys. PLN/a.

Koszt energii elektrycznej K_3 można oszacować na około 4 tys. PLN miesięcznie, co przez 12 miesięcy pracy daje kwotę rzędu 48 tys. PLN. Można, więc przyjąć do dalszych wyliczeń ten koszt energii w granicach 50 tys. PLN/a.

Koszty materiałowe K_4 , a więc przede wszystkim gaz lub ropa do lanc, zużycie wody, opłaty za ścieki, zużycie wodorotlenku wapnia i wodorotlenku sodu, ewentualnie cement i żwir i inne można oszacować na około 400 tys. PLN/a.

Koszt remontów bieżących K_5 przyjmuje się najczęściej jako 4% kwoty kosztów inwestycyjnych. Ponieważ w tym przypadku przyjęto, iż dla tak małej spalarni odpadów nie uwzględnia się kosztów tzw. remontów średnich ($K_6 = 0$) to w tym przypadku przyjęto nieco wyższy odpis na remonty bieżące K_5 , który wyniesie 5% ceny inwestycji, a to daje kwotę 350 tys. PLN/a.

Zatem, podstawiając do wzoru jak wyżej, wyliczony koszt jednostkowy eksploatacyjny dla wartości wsadu do pieca równej 3 700 Mg/a wyniesie około 556 PLN/a, a więc można go zaokrąglić do dalszej dyskusji jako kwotę rzędu około 560 PLN/a.

Powyższa analiza wskazuje jednocześnie jak łatwo ten jednostkowy koszt eksploatacyjny zmienia się, gdy tylko nieco zmienimy poszczególne składniki kosztów występujące w liczniku, a więc gdy przykładowo obniżymy wartość licznika na przykład oszczędzając na etatach (robocizna) lub na kosztach materiałowych (co tu jest ewentualnie możliwe) lub innych.

Tak wyliczony koszt jednostkowy określa więc koszt, jaki poniesie zakład (tu ciąg spalarniany), aby termicznie zneutralizować i zutilizować, około 3 700 Mg/a odpadów palnych w piecu spalarni.

Oczywiście, kierownictwo Zakładu Gospodarki Odpadami dla Polczyna-Zdroju w Wardyniu Górnym musi osiągnąć zysk. Gdyby więc, oto przykładowo, chciało zarobić 30 PLN na każdej tonie przyjętych odpadów a więc wyznaczyłoby cenę rzędu 590 PLN za tonę, to wówczas mogłoby zarobić rocznie około 111 tys. PLN. Jest to oczywiście niewielki zysk (ewentualny dodatkowy zysk ze sprzedaży kostki brukowej), ale przecież z bardzo małej spalarni trudno aby osiągać duży zysk.

8. Logistyka pracy ciągu spalarnianego w Zakładzie Gospodarki Odpadami dla Polczyna-Zdroju w Wardyniu Górnym

Problem dobrej organizacji pracy w przypadku gdyby tego typu inwestycja została wdrożona jest niezwykle ważny. Otóż, dla dobrej jakości pracy pieca wskazane jest i celowe aby pracował on w sposób ciągły.

Gdyby przykładowo przyjąć, że zakupiony i zamontowany w tej spalarni piec (dosyć typowy – wytwarzany przez kotlarzy w polskim „zagłębiu kotłowym” jakim jest Miasto Pleszew w Wielkopolsce) miał wydajność rzędu około 610 kg/h czyli około 0,61 Mg/h to wówczas przy założeniu pracy 252 dni (doby) po 24 h/dobę otrzymamy 6048 h pracy ciągłej pieca w okresie roku a to przy wydajności 0,61 Mg/h da nam wydajność równą 3689,28 Mg/a, a więc potrzebną w przybliżeniu wydajność 3700 Mg/a odpadów jako wsadu do takiego pieca spalarni.

Oczywiście, pozostałe dni w roku (jednakże nie może to być sezon letni, gdyż w tym okresie występuje zwiększenie ilości odpadów) można przeznaczyć na remonty bieżące ciągu spalarnianego (głównie czyszczenie pieca), prace przygotowawcze przy gromadzeniu dostarczanych przecież w sposób ciągły odpadów do Zakładu Gospodarki Odpadami w Wardyniu

Górnym a także na urlopy pracowników bezpośredniej obsługi ciągu spalarnianego. Oczywiście w takim systemie organizacji pracy, istnieje możliwość manewru przyporządkowania zatrudnionych osób do tej linii technologicznej, także do innych prac w obrębie zakładu.

Ogólną charakterystykę spalarni odpadów dla Gminy Połczyn-Zdrój przedstawia tabela 2, w której oszacowano także moc termiczną kotła tej spalarni, jeżeli założy się wartość energetyczną odpadów stanowiących wsad do pieca na około 16 MJ/kg.

9. Podsumowanie – wnioski

Poruszony w tej publikacji temat budowy małych spalarni, ma pobudzić dyskusję, jakie spalarnie ewentualnie budować, jakie są wady i zalety, gdyby takie spalarnie o różnych wydajnościach ze sobą porównywać i to w odniesieniu do realnych możliwości inwestycyjnych – tu w tym przypadku zarówno możliwości naszego kraju jak i możliwości naszego zachodniopomorskiego województwa.

Zachodzi więc pytanie takie, że mimo poniesionych znacznych kosztów na wstępne etapy projektowe (ponad 2 mln PLN) ucichła sprawa budowy Zakładu Termicznego Unieszkodliwiania Odpadów dla Miasta Koszalina i Powiatu Koszalin, które liczy przecież około 110 tys. mieszkańców i wytwarza rocznie około 30–33 tys. Mg odpadów palnych i gdzie rozpoczęto projektowanie spalarni na 94 tys. Mg wsadu do pieca na rok – nie rozważyć przypadkiem budowy mniejszych spalarni odpadów o charakterze powiatowym a nawet gminnym jak w przypadku rozważanych w niniejszym artykule.

Tabela 2. Charakterystyka proponowanej spalarni odpadów
Table 2. Characteristics of the proposed Waste Incineration Plant

założona wydajność kotła, Mg/h	0,61	
założony czas pracy, h/rok	24 h/db · 252 db/rok = 6048 h/rok	
założona wartość energetyczna odpadów, MJ/kg	16	
moc termiczna kotła, kW	0,61 Mg/h · 16 tys. J/g = 9 760 MJ/h = 2 711 kW	
przykładowe parametry kotła		
wydajność, kg/h	moc, kW	komora spalania
		wys/dł/szer, m
610	2 700	objętość, m ³ 14,5 3/2/2,4
roczny koszt eksploatacyjny K, PLN/a		
amortyzacja K ₁	robocizna K ₂	energia K ₃
960 000	290 000	50 000
roczny wsad odpadów P, Mg/a		remonty b. K ₅
610 kg/h · 6 048 h/rok = 3 689,28 Mg/a		remonty śr. K ₆
roczny koszt eksploatacyjny K _J = K ₁ /P, PLN/Mg		0
jednostkowy koszt eksploatacyjny K _J = K ₁ /P, PLN/Mg		555,66

Zatem, z przeprowadzonej powyżej analizy studialno-projektowej nasuwają się pewne ogólne wnioski, mianowicie takie:

1. duże spalarnie odpadów koncentrują swą szkodliwą działalność w obszarze, w którym są ulokowane w sposób niewątpliwie większy niż małe spalarnie ale rozproszone jako powiatowe a nawet gminne, jak w tym przykładzie,
2. realność budowy spalarni małych powoduje automatycznie gorszą ich jakość pracy, gdyż nie opłaca się wprowadzać wszystkich węzłów technologicznych – lecz z drugiej strony budowa tych małych powoduje przez mały przerób, że ich szkodliwość dla otoczenia jest niewielka i rozproszona,
3. jednostkowy koszt eksploatacyjny jest tym mniejszy im ogólnie większa jest wydajność, czyli przerób odpadów w piecu spalarni, mimo „odchudzenia” układu technologicznego ze względów oszczędnościowych kosztem jakości pracy.

Literatura

1. **Czechowska-Kosacka A.:** *Sewage Sludge as a Source of Renewable Energy*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 314–323 (2013).
2. **Dąbrowski J., Piecuch T.:** *Mathematical Description of Combustion Process of Selected Groups of Waste*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 253–268 (2011).
3. **Dąbrowski J., Piecuch T.:** *Badania laboratoryjne nad możliwością współspalania mialu węglowego wraz z osadami ściekowymi*. Przegląd Górniczy. Nr 11, 137–147 (2010).
4. **Dąbrowski J., Piecuch T.:** *Badania laboratoryjne nad możliwością współspalania wybranych grup odpadów tworzyw sztucznych wraz z osadami ściekowymi*. Polityka Energetyczna. Tom 14, Zeszyt 1. 213–236, Kraków 2011.
5. **Dąbrowski J., Piecuch T.:** *Badania laboratoryjne nad możliwością współspalania osadów ściekowych wraz z odpadami gumowymi*. Inżynieria Ekologiczna. Nr 25. 55–66, Warszawa 2011.
6. **Dąbrowski J., Dąbrowski T., Piecuch T.:** *Laboratory Studies on the Effectiveness of NO_x Reduction by Selective Catalytic Reduction SCR Method*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 301–313 (2013).

7. **Gajda A., Melka K.:** *Krajowy sektor energetyczny – ocena wpływu nowych mocy na ograniczenie emisji zanieczyszczeń do powietrza w latach 2008–2009*. Polityka Energetyczna. Tom 12, Rok 2009, 61–69.
8. **Gawłowski S.:** *Zarządzanie pozyskanymi funduszami unijnymi w Polsce w obszarze ochrony środowiska*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 269–282 (2011).
9. **Gawłowski S., Gawłowska-Listowska R., Piecuch T.:** *Uwarunkowania i prognoza bezpieczeństwa energetycznego Polski na lata 2010–2110*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 10, 127–176 (2012).
10. **Gawłowski S., Listowska-Gawłowska R., Piecuch T.:** *Bezpieczeństwo energetyczne Kraju*. Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2010, 206.
11. **Grudziński Z.:** *Koszty środowiskowe wynikające z użytkowania węgla kamiennego w energetyce zawodowej*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 2249–2266 (2013).
12. **Hehlmann J., Szeja W., Jodkowski M.:** *Badania procesu spalania poli-dyspersyjnych mieszanek węglowych nowej generacji z dominującym udziałem węgla quasi koksowych*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 891–902 (2011).
13. **Hehlmann J., Mokrosz W., Jodkowski M., Szlęk A., Kubica K., Kaczmarek M., Fengier E., Kuberka M.:** *Sposób i kocioł do kontrolowanego spalania paliw*. Zgłoszenie patentowe P384927 (2008).
14. **Jakowczyk J., Piecuch T.:** *Koncepcja wykorzystania wysypiska odpadów Miasta Słupska w Bierkowie do budowy kompleksowego zakładu utylizacji odpadów*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 4, 75–132 (2002).
15. **Klojzy-Karczmarczyk B., Mazurek J.:** *Studies of mercury content in selected coal seams of the Upper Silesian Coal Basin* Mineral Resources Management (Gospodarka Surowcami Mineralnymi), IGSMiE PAN, Vol. 29, issue 4. 95–106 (2013).
16. **Kołodziejczyk U., Cwiąkała M., Widuch A.:** *Use of fly-ash for the production of hydraulic binding agents and for soil stabilization* Mineral Resources Management (Gospodarka Surowcami Mineralnymi), IGSMiE PAN, Vol. 28, issue 4. 15–27 (2012).
17. **Kubena V., Mullerova J., Valicej J., Harnicarova M., Hryniewicz T., Rokosz K., Vaclavik V., Michalovic R.:** *Modyfikacje dotyczące powietrza spalania w kotle pirolitycznym*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 14, 182–201 (2012).

18. **Lorenz U., Grudziński Z.:** *Współspalanie węgla i biomasy w energetyce – ceny koszty na przykładzie węgla brunatnego*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 11, 1245–1256 (2009).
19. **Miller U.:** *Praktyczne aspekty spalania biomasy w kotłach rusztowych. Doświadczenia eksploatacyjne na przykładzie współspalania biomasy w kotle WR-10 w Ciepłowni DPM w Koszalinie*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 739–750 (2009).
20. **Milaszewski R.:** *Straty gospodarcze spowodowane zanieczyszczeniem wód powierzchniowych*. *Ekonomia i Środowisko*, Nr 2, Rok 2013, 20–25.
21. **Pająk T.:** *Termiczna utylizacja odpadów komunalnych jako element współczesnej kompleksowej gospodarki odpadami*. *Przegląd Komunalny* nr 3 (78), marzec 1998, 17–41.
22. **Pająk T.:** *Termiczne unieszkodliwianie odpadów w systemie gospodarki odpadami komunalnymi*. IV Międzynarodowe Forum Gospodarki Odpadami „Systemu Gospodarki Odpadami”. Materiały Konferencyjne. Poznań-Piła maj 2001, 27–30.
23. **Pawłowski L. (red.):** *Utylizacja odpadów niebezpiecznych w piecach cementowych*. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 1997, 164.
24. **Piecuch T., Dąbrowski T.:** *Pyrolytical Utilization of Wastes from Fish Processing Plant Wastewater Treatment*. *Archives of Environmental Protection* vol. 32, no. 3, 2006.
25. **Piecuch T., Dąbrowski T., Piekarski J., Dąbrowski J.:** *Energetyczne wykorzystanie odpadów przemysłu chemii organicznej*. *Kwartalnik Gaz Rosji*, Sankt-Petersburg, 74–77, 2/2007 oraz 80–81, 3/2007.
26. **Piecuch T., Juraszka B.:** *Spalanie osadów pokoagulacyjnych zawierających kleje organiczne oraz utylizacja powstałych popiołów*. *Polityka Energetyczna*, Tom 10, Zeszyt 2, 2007.
27. **Piecuch T., Dąbrowski T., Dąbrowski J., Piekarski J.:** *Technologia produkcji gazu pizolitycznego*. *Kwartalnik Gazinform*, Sankt-Petersburg, 3(22), 45–47, 2008.
28. **Piecuch T., Dąbrowski T., Dąbrowski J., Piekarski J.:** *Wykorzystanie odpadów chemii organicznej do produkcji gazu pizolitycznego*. *Kwartalnik Inżynierskie Systemy*, Sankt-Petersburg, No 3(36), 66–71, 2008.
29. **Piecuch T., Dąbrowski T., Dąbrowski J., Piekarski J.:** *Energetyczne i ekologiczne rozwiązanie problemów utylizacji odpadów na bazie zaawansowanej technologii produkcji gazu pizolitycznego*. *Miesięcznik Rynek Instalacji*, Lwów, 10 (137), 27–29, 2008.
30. **Piecuch T.:** *Utylizacja odpadów przemysłowych*. *Podręcznik Politechniki Koszalińskiej*, Wydanie 1, 220, (1996). Wydanie 2, 220, (2000).

31. **Piecuch T.:** *Koncepcja kompleksowego rozwiązania gospodarki odpadami w skali Województwa Zachodniopomorskiego*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Nr 21 Seria: Inżynieria Środowiska. Politechnika Koszalińska, Koszalin 2003, 79–113.
32. **Piecuch T., Dąbek L., Juraszka B.:** *Spalanie i piroliza odpadów oraz ochrona powietrza przed szkodliwymi składnikami spalin*. Podręcznik Politechniki Koszalińskiej. 529, Koszalin 2002.
33. **Piecuch T.:** *Zarys metod termicznej utylizacji odpadów*. Podręcznik Politechniki Koszalińskiej. 396. Koszalin 2006.
34. **Piecuch T.:** *The Pyrolytic Convective Waste Utilizer*. Environmental Science Research – Volume 58, 1999, Kluwer Academic (Plenum Publisher - New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow).
35. **Piecuch T., Dąbrowski T., Hryniewicz T., Żuchowicki W.:** *Polish Made Pyrolytic Convective Waste Utilizer of WPS Type. Structure Principle of Operation and Evaluation. Problems of Residue Management after Thermal Waste Utilization*. The Journal of Solid Waste Technology and Management. Volume 26, November 3/4 1999. Editor: Iraj Zandi, University of Pennsylvania and Editor: Ronald L. Mersky, University Widener – USA.
36. **Piecuch T.:** *Termiczna utylizacja odpadów – wdrażać czy nie?* Polska Akademia Nauk, Oddział Gdańsk, Komisja Ekosfery, Monografia, listopad 1999. wydano nakładem Komisji Ekosfery PAN, ul. Waryńskiego 17, 71-310, Szczecin, tel. (061) 4876743.
37. **Piecuch I., Piecuch T.:** *Nauczanie o środowisku – nigdy nie jest za wcześnie i nigdy nie jest za późno*. Rocznik Ochrona Środowiska. (Annual Set The Environment Protection), 13, 711–722 (2011).
38. **Piecuch T.:** *Termiczna utylizacja odpadów*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 2, 11–38 (2000).
39. **Piecuch T., Dąbrowski T., Dąbrowski J., Lubierski M., Juraszka B., Kościerzyńska-Siekan G., Jantos K.:** *Analiza pracy spalarni odpadów Szpitala Wojewódzkiego w Koszalinie – spaliny, ścieki, wtórny odpad*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 5 11–38 (2003).
40. **Piecuch T., Dąbrowski J., Dąbrowski T.:** *Laboratory Investigations on Possibility of Thermal Utilisation of Post-production Waste Polyester*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 11 88–101 (2009).
41. **Piecuch T., Dąbrowski J., Dąbrowski T.:** *Laboratory Investigations and Preliminary Project of Installation for Utilization of Waste from Polyester Forming*. Polish Journal of Environmental Studies, Volume 5: Series of Monographs; HARD, Olsztyn 2009, 59–64.

42. **Piecuch T., Dąbrowski J., Lewandowski M.:** *Projekt koncepcyjny budowy Zakładu Termicznej Utylizacji Odpadów dla Powiatu Drawskiego*. Materiały Budowlane 11 (495) Warszawa 2013.
43. **Szkarowski A., Janta-Lipińska A.:** *Optymalizacja pracy kotłów metodą sterowanego poziomu niezupełności spalania*. Polityka Energetyczna. Tom 12, 129–137, (2009).
44. **Wandrasz J.:** *Gospodarka odpadami medycznymi*. Wydawnictwo: Polskiego Zrzeszenia Inżynierów i Techników Sanitarnych, Poznań 2000, 446.
45. **Wielgoński G.:** *Emisja dioksyn z procesów termicznych i metody jej ograniczania*. Monografia. Polska Akademia Nauk. Oddział w Łodzi. Komisja Ochrony Środowiska. Łódź 2009, 217.
46. **Wielgoński G.:** *Study of the catalytic decomposition of PCDD/Fs on $V_2O_5-WO_3/Al_2O_3-TiO_2$ catalyst*. Rozdział w monografii „Environmental Engineering” ed.: Pawłowski L., Dudzińska M., Pawłowski A. Taylor & Francis, London 2006, 495–499.
47. **Yucheng Cao, Pawłowski L.:** *Lubelskie doświadczenia we współspalaniu odpadów komunalnych w przemyśle cementowym*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 132–145, 14 (2012).
48. **Zaporowski B.:** *Efektywność ekonomiczna technologii wytwarzania energii elektrycznej* Polityka Energetyczna Tom 16 Zeszyt 4, 65–76 (2013).
49. **Zarzycki R., Kratofil M., Pawłowski D., Ścisłowska M., Kobyłecki R., Bis Z.:** *Analiza spalania pyłu węglowego w przedpalenisku cyklonowym* Polityka Energetyczna Tom 16 Zeszyt 4, 313–323 (2013).
50. **Zarzycki R., Kratofil M., Pawłowski D., Ścisłowska M., Kobyłecki R., Bis Z.:** *Układ podawania paliwa do przedpaleniska cyklonowego* Polityka Energetyczna Tom 16 Zeszyt 4, 301–311 (2013).
51. **Zechner V., Guziurek M., Fecko P.:** *Application of brown coal pyrolytic oils in black coal slurry flotation* Mineral Resources Management (Gospodarka Surowcami Mineralnymi), IGSMiE PAN, Vol. 29, issue 2. 51–67 (2013).

Conceptual Project of Construction of Waste Incineration Plant for Połczyn Zdrój Municipality

Abstract

The problem of construction of small or relatively medium waste incineration plants is presented in the present work with the aim to stimulate discussion as to what types of incineration plants should be constructed. What the advantages and disadvantages of small (a few thousand tons of waste per year),

medium (over a dozen thousand tons of waste per year), and large (from a few dozen up to 150 thousand Mg/year) incineration plants are.

The capacity (incinerator feed) of the waste incineration plant designed for the Połczyn Zdrój municipality is only about 3700 Mg/year.

The research and design analysis performed in the present work show that:

- large waste incineration plants concentrate their damaging operation in the area where they are situated to a clearly greater extent than in the case of small incineration plants distributed as district or even municipality plants, which is the case in the present example,
- the actual conditions of constructing small incineration plants automatically result in lowering the quality of their operation, as it is not economic to introduce all the process units – however, on the other hand, small incineration plants are less harmful to the environment, thanks to their limited capacity, and their negative influence is more distributed,
- the greater the capacity, that is, the amount of waste processed in the plant incinerator, the lower the unit operating cost, despite the fact that the capacity is limited at the cost of the operating quality of the incineration plant.

Słowa kluczowe: spalarnia odpadów, projekt koncepcyjny, analiza ekonomiczna

Key words: waste incineration plant, conceptual project, economic analysis



Wpływ zmian użytkowania zlewni wyżynnej na kształtowanie jakości wody powierzchniowej

*Tomasz Kowalik, Włodzimierz Kanownik,
Andrzej Bogdał, Agnieszka Policht-Latawiec
Uniwersytet Rolniczy, Kraków*

1. Wstęp

Zawartość składników materii w wodach powierzchniowych kształtowana jest przez czynniki fizyczno-geograficzne i klimatyczne [1] oraz uwarunkowania antropogeniczne występujące w zlewniach, w tym głównie przez sposób użytkowania terenu. Do szczegółowych badań migracji wody i materii, wybiera się zazwyczaj małe zlewnie do 1 km², w których określenie wpływu użytkowania na charakter obiegu i jakość wody jest najłatwiejsze. W zlewniach tych można dokładnie wyodrębnić rodzaj źródeł powstawania zanieczyszczeń wód powierzchniowych [8]. Szczególnie niebezpieczne dla środowiska wodnego są związki azotu i fosforu [9] pochodzące ze źródeł punktowych i obszarowych [3, 5, 6, 10, 12, 15]. Zagrożenie jakie stwarzają te związki, to wzbogacanie środowiska wodnego w substancje biogenne, które prowadzą do eutrofizacji wód [2, 11, 16, 17]. Proces ten wywołuje masowy rozwój glonów i sinic, co w konsekwencji prowadzi do zmętnienia wody i zaniku życia biologicznego [7]. Nadmiar substancji biogennych w wodach powierzchniowych to przede wszystkim skutek niewłaściwej działalności agrarnej i gospodarki wodno-ściekowej [4]. Według danych przytoczonych przez Rogersa [13], w Stanach Zjednoczonych 90% azotu i 66% fosforu całkowitego pochodzi ze źródeł obszarowych. Podobnie wygląda sytuacja w Polsce, gdzie według obliczeń szacunkowych Smoronia [16] z całko-

witej ilości azotu i fosforu w wodach płynących, 70% azotu i 50% fosforu pochodzi z terenów wiejskich.

Celem pracy była ocena wpływu zmian użytkowania małej zlewni wyżynnej na jakość wody odpływającej z jej obszaru. Cel ten osiągnięto na podstawie analizy wartości i stężeń wybranych wskaźników fizykochemicznych wody, które uzyskano z badań prowadzonych w dwóch okresach tj. w latach 1995–1996 i 2010–2011, w których znacząco zmieniło się użytkowanie zlewni.

2. Charakterystyka obiektu

Miejscowość Rzyki, w której znajduje się badana zlewnia Rzyki G, położona jest w gminie Andrychów, powiecie wadowickim, w zachodniej części województwa małopolskiego (rys. 1) – w odległości ok. 5 km w kierunku SE od miasta Andrychowa. Pod względem geograficznym, obszar na którym znajduje się przedmiotowa zlewnia należy do Beskidu Małego. Zlewnia Rzyki G wchodzi w skład zlewni potoku Ryzczanka, który od połączenia z Targaniczanką przyjmuje nazwę „Wieprzówka”. Ciek ten płynie m.in. przez Andrychów oraz gminę Wieprz i uchodzi do Skawy w jej dolnym biegu.

Zlewnia o powierzchni 47,50 ha i średniej szerokości 0,525 km, ma lekko wydłużony zwarty kształt (rys. 2). W wyraźnie wykształconej dolinie przebiegającej bliżej wschodniej granicy zlewni, płynie tylko jeden ciek o długości 0,575 km, stąd gęstość sieci rzecznej wynosi $1,21 \text{ km} \cdot \text{km}^{-2}$. Teren zlewni położony jest na wysokości 396–457 m n.p.m., przy czym zdecydowanie przeważa przedział od 410 do 440 m n.p.m., stanowiący 72,2% jej powierzchni. Średnia ważona wysokość kształtuje się na poziomie 425 m n.p.m., natomiast przeciętne nachylenie terenu wynosi 12,2%. W zlewni przeważają tereny o spadkach wynoszących 5–18% zajmując prawie 68% powierzchni, obszar o nachyleniu powyżej 27% stanowi 8,5% powierzchni ogólnej. Położenie wysokościowe oraz nachylenia stoków świadczą o wyżynnym charakterze zlewni, w której dominuje północno-wschodnia i południowo-zachodnia wystawa zboczy.

Badana zlewnia jest pokryta stosunkowo płytkimi, szkieletowymi glebami brunatnymi dystroficznymi, powstałymi w wyniku wietrzenia fliszu karpackiego. Pod względem gatunkowym dominują łąki pylaste, pyły ilaste oraz gliny lekkie i ciężkie, zawierające od 32 do 58% części spławalnych i od 28 do 45% pyłowych.



Rys. 1. Lokalizacja obszaru badań
Fig. 1. Localization of investigated area

Są to gleby bardzo silnie kwaśne (pH w granicach 3,7 do 4,5) i charakteryzujące się znaczną zwięzłością, dużą pojemnością kapilarną oraz małą odciekalnością i słabą przepuszczalnością.

W latach 1995–1996 podstawową formą użytkowania zlewni Rzyki G było rolnictwo – wyraźnie dominowały grunty orne, których było 68,7%. Pod użytki zielone, które występowały w tym czasie przede wszystkim wzdłuż doliny cieku, przeznaczono 16,2% powierzchni. Tere-

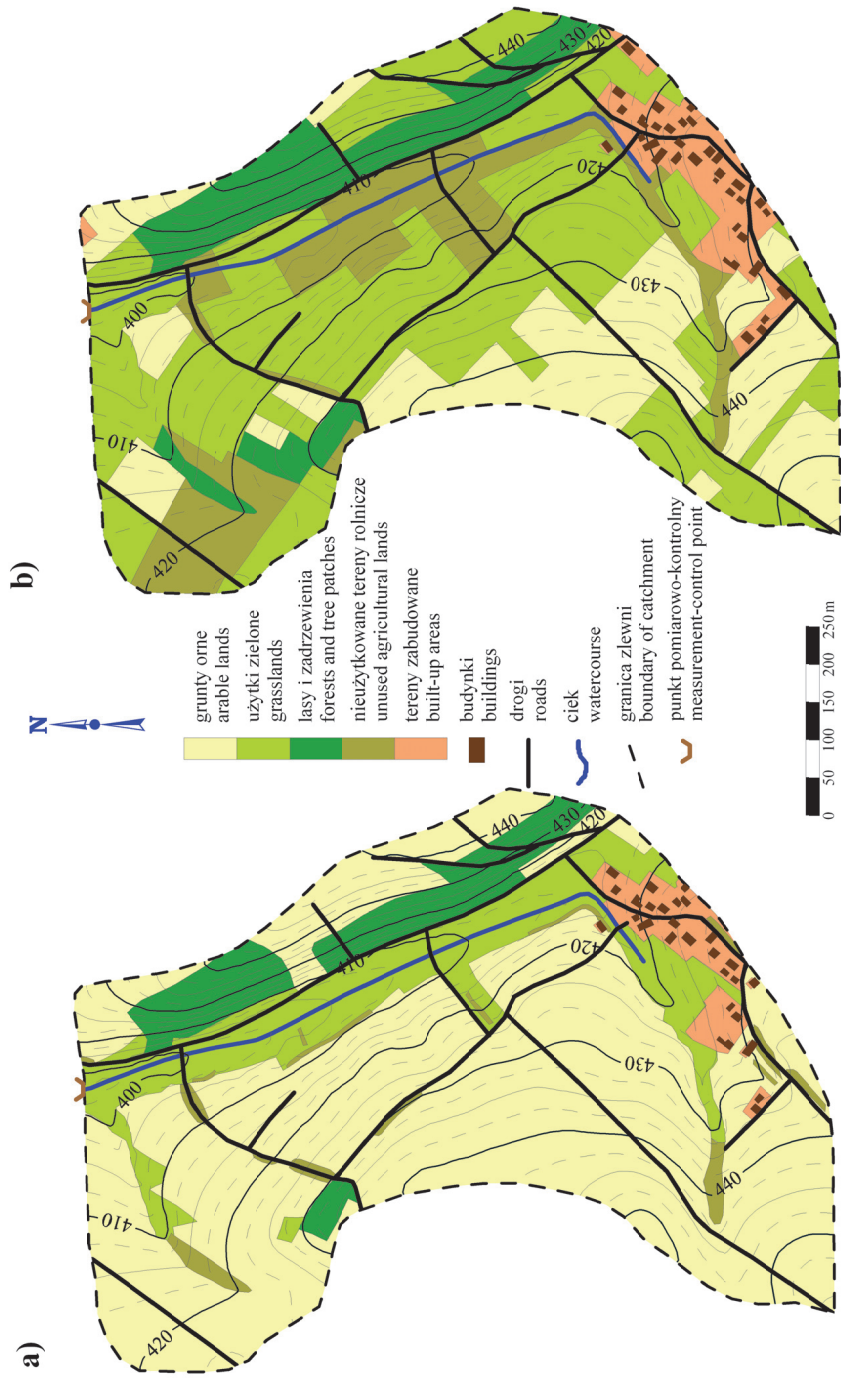
ny leśne i zadrzewione zajmowały 8,4% areal ziemi – głównie stoki o spadkach powyżej 20% usytuowane we wschodniej części zlewni. Pod tereny o zabudowie zwartej, położone w południowo-wschodniej części zlewni, wykorzystano 4,3% powierzchni (tab. 1, rys. 2a).

Tabela 1. Struktura użytkowania terenu zlewni Rzyki G w latach 1995–1996 oraz 2010–2011

Table 1. Structure of land use in the Rzyki G catchment in 1995–1996 and 2010–2011

Rodzaj użytku/Land-use type	Powierzchnia/Surface			
	1995–1996		2010–2011	
	[ha]	[%]	[ha]	[%]
Grunty orne/Arable lands	32,64	68,7	10,50	22,1
Użytki zielone/Grasslands	7,71	16,2	21,66	45,6
Lasy i zadrzewienia/Forests and tree patches	3,97	8,4	5,27	11,1
Grunty rolne nieużytkowane/Unused agricultural lands	1,16	2,4	7,22	15,2
Tereny zabudowane/Built-up areas	2,02	4,3	2,85	6,0
Suma/Total:	47,50	100,0	47,50	100,0

W latach 2010–2011, w stosunku do poprzedniego okresu, udział gruntów ornych zmniejszył się o 46,6%, natomiast zwiększyła się o 2,7% lesistość zlewni. Przybyło także użytków zielonych i terenów zabudowanych odpowiednio o 29,4 i 1,7%, a ponadto w zlewni wyłączono z produkcji rolnej 12,8% powierzchni gruntów (tab. 1, rys. 2b). Podobne zmiany w strukturze użytkowania zaobserwowano w innych częściach kraju [18]. Na terenie zlewni występują drobnotowarowe gospodarstwa rolne, o przeciętnym areale na poziomie średniej w gminie Andrychów tj. 2,3 ha. Poza rolnictwem i osadnictwem wiejskim, w zlewni nie występują pozarolnicze formy aktywności gospodarczej. Reasumując można stwierdzić, że na przestrzeni 15 lat użytkowanie zlewni zmieniło się z dominacji upraw polowych na użytkowanie łąkowe z dużym udziałem zadarnionych gruntów nieużytkowanych rolniczo.



Rys. 2. Mapy użytkowania terenu zlewni Rzyki G: a) stan w latach 1995–1996, b) stan w latach 2010–2011
Fig. 2. Maps of Rzyki G catchment land use: a) the state in 1995–1996, b) the state in 2010–2011

3. Zakres i metody badań

Badania hydrochemiczne prowadzono w dwóch okresach w latach 1995–1996 i 2010–2011. Próbkę wody pobierano od jednego do czterech razy w miesiącu w punkcie pomiarowo-kontrolnym usytuowanym na cieku Rzyki G. W pierwszym oraz drugim okresie badawczym pobrano odpowiednio 57 i 42 próbki. Bezpośrednio w terenie, pehametrem CP–104 mierzono pH, a w laboratorium metodą przepływowej analizy kolorymetrycznej aparatem FIAstar 5000 oznaczano stężenia azotu w formie amonowej (N-NH_4^+) i azotanowej (N-NO_3^-), a także fosforany (PO_4^{3-}) i chlorki (Cl^-). Stężenia jonów wapnia (Ca^{2+}), sodu (Na^+), potasu (K^+), magnezu (Mg^{2+}) oraz żelaza (Fe) określono za pomocą absorpcyjnej spektrometrii atomowej na spektrometrze UNICAM SOLAR 969, natomiast stężenia siarczanów (SO_4^{2-}) metodą grawimetryczną. Dysponując bazą danych empirycznych, oddzielnie dla każdego okresu badawczego, obliczono wybrane statystyki opisowe, takie jak wartości minimalne i maksymalne, średnie arytmetyczne, przedziały ufności średniej na poziomie 95%, odchylenia standardowe oraz współczynniki zmienności. Istotność różnic pomiędzy wartościami tych samych wskaźników jakości oznaczonych w obu okresach badawczych, przeanalizowano nieparametryczny testem U Manna-Whitney’a. Do analizy wybrano ten test ze względu na brak homogeniczności wariacji rozkładów zmiennej zależnej porównywanych populacji. Jakość wody odpływającej ze zlewni, oceniono na podstawie badanych elementów fizykochemicznych, zgodnie z wytycznymi Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego jednolitych części wód powierzchniowych, który to akt prawny implementuje zapisy dyrektywy 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiającej ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej [14]. Poza oznaczaniem własności fizykochemicznych wody, przeprowadzono szczegółową inwentaryzację terenu pod kątem użytkowania w obu okresach badawczych. Wykorzystując ortofotomapy i mapy topograficzne oraz narzędzia GIS opracowano aktualny stan użytkowania i zagospodarowania oraz charakterystykę fizjograficzną zlewni Rzyki G.

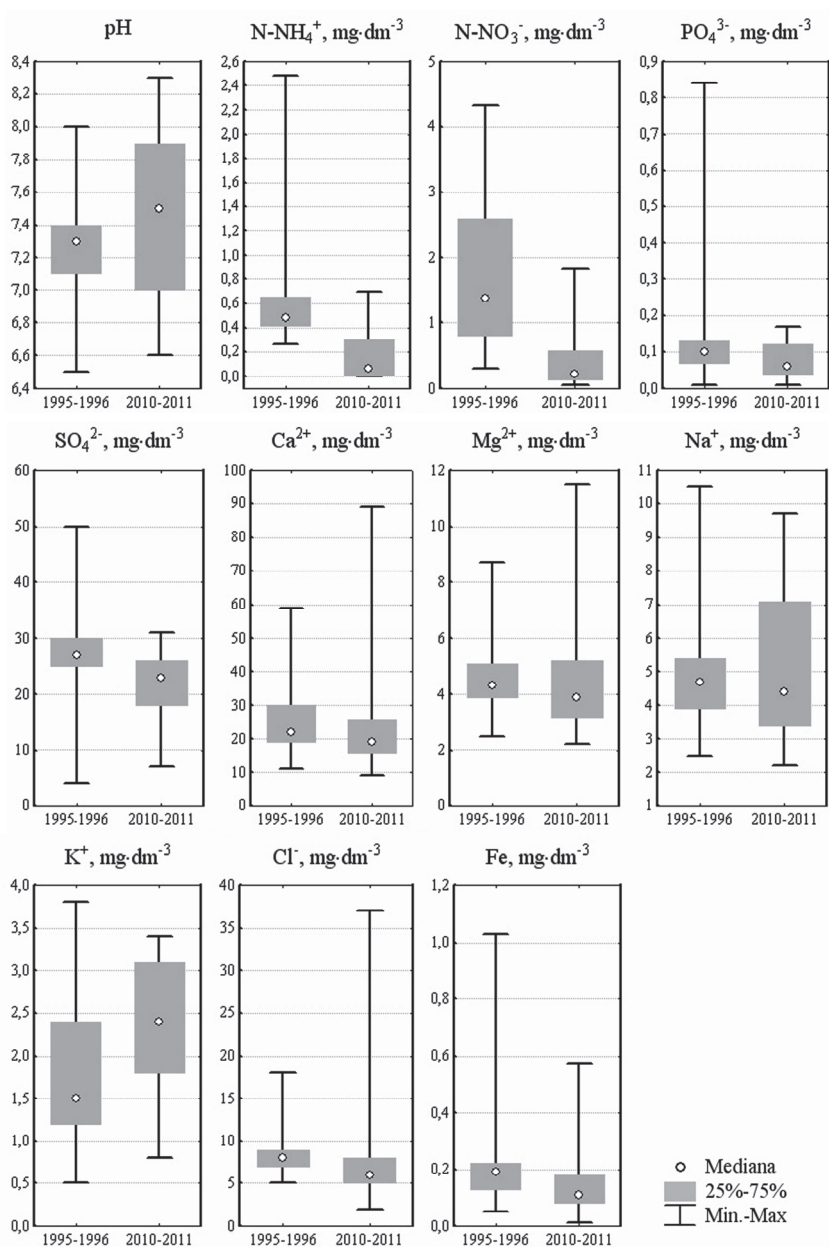
4. Wyniki

Średnie stężenia azotu amonowego i azotanowego w latach 1995–1996 wynosiły odpowiednio 0,59 i 1,67 mg·dm⁻³ i były około 4-krotnie większe niż w okresie 2010–2011 (tab. 2). Wartość maksymalna stężenia azotu amonowego w pierwszym z rozpatrywanych okresów wynosiła 2,48 mg·dm⁻³ (rys. 3) i była około 3,5 razy większa niż w drugim okresie badań (0,70 mg·dm⁻³). Natomiast wartość maksymalna stężenia azotu azotanowego w latach 1995–1996 wyniosła 4,34 mg·dm⁻³ i była prawie 2,5-krotnie większa niż odnotowana w okresie 2010–2011. Średnie stężenie fosforanów po piętnastu latach zmniejszyło się o 60,5% z poziomu 0,122 do 0,076 mg·dm⁻³, a wartość maksymalna obniżyła się 5-krotnie (rys. 3). Przeciętne stężenia SO₄²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻ i Fe były większe w pierwszym okresie badań odpowiednio o 26,5, 12,5, 4,7, 6,7 i 30,4%. Tylko w przypadku pH, sodu i potasu, ich wartości średnie były od 10,4–23,4% większe w latach 2010–2011.

Nieparametryczny test U Manna-Whitney’a pozwolił określić istotność różnic pomiędzy wartościami tych samych wskaźników oznaczonych w różnych okresach badań. W wyniku testowania statystycznego stwierdzono, że istotne różnice wystąpiły w przypadku ośmiu indyktorów jakościowych wody. W pierwszym okresie badań, gdy w strukturze użytkowania zlewni przeważały grunty orne, istotnie większe były stężenia azotu amonowego i azotanowego, fosforanów, siarczanów, wapnia, chlorków oraz żelaza, a mniejsze potasu. W przypadku wartości pH oraz stężeń magnezu i sodu istotnych różnic nie stwierdzono (tab. 3). Niewątpliwym wpływem na wyraźne zmniejszenie w ciągu 15 lat wartości 7 z 11 wskaźników fizykochemicznych (w tym substancji biogennej) miała transformacja gruntów ornich na tereny trwale zadarnione (tab. 1), które będąc w części nieużytkowane rolniczo są nie nawożone. Ponadto teren porośnięty roślinnością trawiastą posiada większą szorstkość hydrauliczną niż grunt orny, a tym samym lepiej chroni glebę przez spływami powierzchniowymi i ogranicza procesy erozyjne. Zatem zmiana użytkowania, w warunkach zlewni Rzyki G, w której występują duże spadki terenu oraz zwarte i mało przepuszczalne podłoże, spowodowała ograniczenie wymywania składników chemicznych z gleby do wód powierzchniowych.

Tabela 2. Parametry statystyczne opisujące wartość wybranych wskaźników jakości wody cieką Rzyki G
Table 2. Statistical parameters describing selected water quality parameters in Rzyki G watercourse

Wskaźnik Indexes	1995–1996					2010–2011				
	Srednia Average	Przedział ufnosci sredniej na poziomie 95% The confidence interval of average at 95%	Rozstep Range	OchYLEnie standardowe Standard deviation	Wspolczynn timer zmienności Coefficient of variation [%]	Srednia Average	Przedział ufnosci sredniej na poziomie 95% The confidence interval of average at 95%	Rozstep Range	OchYLEnie standardowe Standard deviation	Wspolczynn timer zmienności Coefficient of variation [%]
pH	7,26	7,21–7,34	1,5	0,26	4	7,43	7,29–7,57	1,7	0,45	6
N-NH ₄ ⁺	0,59	0,50–0,69	2,22	0,351	59	0,14	0,086–0,194	0,7	0,175	125
N-NO ₃ ⁻	1,67	1,41–1,93	4,04	0,986	59	0,42	0,28–0,54	1,77	0,426	101
PO ₄ ³⁻	0,122	0,087–0,157	0,83	0,133	109	0,076	0,061–0,09	0,16	0,047	62
SO ₄ ²⁻	27,7	26,2–29,3	46	5,8	21	21,9	20,2–23,6	24	5,6	26
Ca ²⁺	25,2	22,6–27,9	48	9,97	40	22,4	18,6–26,2	80	12,3	55



Rys. 3. Wartości ekstremalne, mediana i rozstęp kwartylny wskaźników jakości wody

Fig. 3. Extreme values, median and interquartile range of water quality indexes

Tabela 3. Porównanie wartości wskaźników jakości wody nieparametrycznym testem U Manna-Whitney’a

Table 3. Comparison of water quality parameters values using non-parametrical U Mann-Whitney’s test

Wskaźnik Indeks	Mediana Median		Suma rang Rank sums		Wartości statystyki The values of statistic		Prawdopodobieństwo testowe Probability test
	1995–1996	2010–2011	1995–1996	2010–2011	U	Z	
pH	7,3	7,5	2700,5	2349,5	1047,5	-1,25	0,213
N-NH ₄ ⁺	0,48*	0,06	3959	1091	145	7,53	0,000
N-NO ₃ ⁻	1,37	0,22	3889,5	1160,5	214,5	7,04	0,000
PO ₄ ³⁻	0,10	0,06	3298	1752	806	2,74	0,003
SO ₄ ²⁻	27	23	3581	1469	523	4,91	0,000
Ca ²⁺	22	19	3207	1843	897	2,29	0,022
Mg ²⁺	4,3	3,9	3101	1949	1003	1,55	0,121
Na ⁺	4,7	4,4	2819,5	2230,5	1166,5	-0,41	0,681
K ⁺	1,5	2,4	2303	2747	650	-4,01	0,000
Cl ⁻	8	6	3298	1752	806	2,95	0,003
Fe	0,19	0,11	3271,5	1778,5	632,5	3,28	0,006

* – wytuszczenie wartości statystyki oznacza, że różnice są statystycznie istotne / bold type indicates significant differences

Wartości pH w obu okresach badawczych cechowała najmniejsza zmienność losowa, ponieważ współczynniki zmienności w okresie badań wyniosły poniżej 10%. Natomiast największy rozrzut wartości w zbiorach danych empirycznych stwierdzono w przypadku substancji biogenych (N-NH₄⁺, N-NO₃⁻, PO₄³⁻) i żelaza, których wartości współczynników zmienności kształtowały się w obu okresach w granicach 59–125%. W przypadku azotu amonowego i azotanowego, wapnia, magnezu, sodu,

chlorków oraz żelaza współczynnik ten był większy w latach 2010–2011, natomiast w odniesieniu do fosforanów i potasu w latach 1995–1996. Stwierdzono, że największe różnice w wartościach współczynników zmienności wystąpiły w przypadku chlorków, azotu amonowego i azotanowego (odpowiednio o 3,1, 2,1 i 1,7 razy większe wartości w drugim okresie) oraz fosforanów, dla których współczynnik ten był prawie 1,5-krotnie większy w pierwszym okresie badań (tabela 2).

Średnie wartości badanych wskaźników fizykochemicznych, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska [14], pozwoliły w obu okresach zakwalifikować wody cieku Rzyki G do I klasy stanu bardzo dobrego. Natomiast w wynik porównania pojedynczych oznaczeń z wartościami granicznymi dla poszczególnych klas jakości stwierdzono, że w latach 1995–1996 stężenia azotu amonowego w 5 z 57 prób kwalifikowały wodę do II klasy, a 3 do stanu poniżej dobrego. Stężenie fosforanów w dwóch terminach zakwalifikowano do II klasy, a raz przekroczyło wartość graniczną tej klasy. W przypadku azotu azotanowego, aż w 20 z 57 terminów badawczych, stężenia kwalifikowały wodę do II klasy. W drugim okresie badań, we wszystkich próbkach, wartości wskaźników fizykochemicznych nie przekraczały dopuszczalnych wartości I klasy stanu bardzo dobrego.

5. Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników badań można sformułować następujące wnioski:

1. W wyniku zwiększenia powierzchni trwale zadarnionych kosztem areалу gruntów ornych, poprawiły się parametry fizykochemiczne wody powierzchniowej. Statystycznie istotnie zmniejszyły się stężenia substancji biogennych (azotu amonowego i azotanowego oraz fosforanów), siarczanów, chlorków i żelaza.
2. W obu okresach badań wartości średnie wskaźników fizykochemicznych kwalifikowały wody cieku Rzyki G do I klasy stanu bardzo dobrego. Jednak w okresie z dominacją gruntów ornych w strukturze użytkowania, występowały pojedyncze wartości azotu amonowego i fosforanów, które kwalifikowały wody do stanu poniżej dobrego oraz liczne stężenia azotu azotanowego, które przekraczały wartość graniczną dla wód I klasy.

3. Uzyskane wyniki badań potwierdzają korzystny wpływ terenów zadarnionych na jakość wód, a tym samym zasadność stosowania ekotonów wzdłuż cieków i zbiorników wodnych jako barier biogeochemicznych ograniczających migrację składników nawozowych z terenów rolniczych do wód powierzchniowych.
4. Zmniejszenie zagrożenia wód powierzchniowych i podziemnych zanieczyszczeniami obszarowymi pochodzącymi z rolnictwa, a tym samym spełnienie założeń Ramowej Dyrektywy Wodnej dotyczących osiągnięcia oraz utrzymania dobrego stanu i potencjału wód, wymaga nowego podejścia w zakresie kształtowania przestrzeni rolniczej, w tym zmiany sposobu zagospodarowania i użytkowania zlewni mocno urzeźbionych.

Literatura

1. **Bajkiewicz-Grabowska E.:** *Obieg materii w systemach rzeczno-jeziornych*. Warszawa. Wydaw. UW, 274, 2002.
2. **Balcerzak W.P., Rybicki S.M.:** *Ocena stopnia zagrożenia wody eutrofizacją na przykładzie zbiornika zaporowego w Świnnej Porębie*. *Ochrona Środowiska*, 33, 4, 67–69 (2011).
3. **Bogdał A., Ostrowski K.:** *Wpływ rolniczego użytkowania zlewni podgórskiej i opadów atmosferycznych na jakość wód odpływających z jej obszaru*. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie*, Wyd. Falenty, Tom 7, 2a (20), 59–69 (2007).
4. **Kanownik W.:** *Impact of mountainous areas management system upon biogenes content in surface waters*. *EJPAU*. No 8(2) #11, 2005.
5. **Kanownik W., Kowalik T., Bogdał A., Ostrowski K.:** *Quality categories of stream waters included in the small retention programme in the Malopolska province*. *Polish Journal of Environmental Studies* 22 (1). 159–165 (2013).
6. **Kanownik W., Rajda W.:** *Samooczyszczanie wody potoku Psychowickiego*. *Zesz. Prob. Post. Nauk Rol.* 561. 81–91 (2011).
7. **Kotusz J., Kuszniarz J., Popiołek M., Witkowski A.:** *Ichtyofauna systemu rzeczno Nysy Kłodzkiej*. *Roczniki Naukowe PZW (Rocz. Nauk. PZW)*, Scientific Annual of the Polish Angling Association, t. 22, 5–58 (2009).
8. **Kowalik T., Bogdał A., Kanownik W., Ostrowski K., Rajda W.:** *Quality and functional values of waters flowing away from catchments of planned small storage reservoirs in the Beskid Makowski and Żywiecki Mts*. *Monografia*. Wyd. UR Kraków, 94, 2010.

9. **Kupiec J.:** *Porównanie wyników bilansu fosforu w aspekcie monitorowania zanieczyszczeń ze źródeł rolniczych.* Rocznik Ochrona Środowiska, Tom 12, 785–804 (2010).
10. **Ostrowski K., Bogdał A., Rajda W.:** *Wpływ użytkowania wybranych mikrozwlewni Pogórza Wielickiego na zawartość i sezonową zmienność cech fizyko-chemicznych w wodach odpływających.* Zesz. Nauk. AR Kraków, 420, Inż. Środ. 26, 9–19 (2005).
11. **Podedworna M., Marciniewicz M.:** *Eutrofizacja wód.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 7–8, 275–278 (2004).
12. **Policht-Latawiec A., Kapica A.:** *Influence of Hard Coal Mine on Water Quality in the Vistula River.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 15, 2640–2651 (2013).
13. **Rogers P.:** *Hydrology and Water Quality.* Changes in Land Use and Land Cover: A global perspective, Cambridge University Press. Cambridge. 1994.
14. **Rozporządzenie Ministra Środowiska** z dnia 09 listopada 2011 roku w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego jednolitych części wód powierzchniowych. Dz. U. Nr 257, poz. 1545.
15. **Sarna S., Jarząbek A.:** *Impact of agricultural utilization of river catchment basins on the surface water quality in the region of the Pogórze Wielickie (Southern Poland).* Proc. 8th Polish and 1st International Scientific-Technological Conference. Water Quality and Water Resources Protection, "Principles of the Rational Water Management", Zakopane-Kościelisko, 93–100 (1998).
16. **Smoroń S.:** *Eutrophication of surface water as an influence of biogenic compounds penetration from the agriculture sources to the Environmental.* Zesz. Eduk. IMUZ, 5, 57–70 (1998).
17. **Sobczyński T., Joniak T.:** *The variability and stability of water chemistry in a deep temperate lake: results of long-term study of eutrophication.* Pol. J. Environ. Stud. 22, 1, 227–237 (2013).
18. **Zydroń A., Hausa P.:** *Analiza zmian struktury władania i użytkowania gruntów po transformacji ustrojowej w Polsce na przykładzie wybranych gmin Wielkopolski.* Rocznik Ochrony Środowiska. (Annual Set The Environment Protection), 12, 909–925 (2010).

Effect of Change of Small Upland Catchment Use on Surface Water Quality Course

Abstract

The aim of the paper was an assessment of the change in the structure of small upland catchment use on quality parameters of water flowing away from its area. The objective was realized through analysis of values and concentrations of selected water physicochemical indices, which were obtained by systematic research conducted during two periods, when the catchment use changed significantly.

The research was conducted in the Rzyki G catchment situated in the Beskid Mały Mountains area, in the village of Rzyki, in the western part of the Malopolska Region. It is the basic catchment of the Wieprzówka river, which flows into the Skawa River in its lower course. The catchment, of 47.50 ha and mean width of 0.525 km, has a slightly elongated, compact shape and clearly formed valley, through which the only watercourse, 0.575 km long Rzyki G is flowing. Mean weighed height of the area is 425 m a.s.l, whereas an average land slope is 12.2%. The catchment is covered by relatively shallow, skeletal and strongly acid dystrophic brown soils, which are characterized by a considerable compactness, high capillary capacity and poor permeability. Rzyki G catchment is of a typically agricultural character. In 1995–1996 the arable lands, covering 68.7% of the total area, prevailed in the structure of agricultural lands. Forests with plantings and grasslands constituted respectively 8.4 and 16.2% of the area. Non-agricultural land occurred sporadically (2.4%), whereas 4.3% of the area was used as built-up area. 15 years later (the period of 2010–2011) the arable land acreage diminished by 46.6%, whereas the share of permanent turf covered area, including grasslands, increased by 29.4%. Also the catchment afforestation rate grew slightly, as well as the built-up area, respectively by 2.7 and 1.7%.

Hydrochemical analyses were conducted in the years 1995–1996 and 2010–2011. Water samples were collected from the Rzyki G watercourse between once and four times a month. pH was measured on-site, whereas the concentrations of ammonium and nitrate nitrogen, phosphates, sulphates, calcium, magnesium, sodium, potassium, chlorides and iron were assessed in laboratory by means of reference methods. The empirical data base was analysed statistically using selected descriptive statistics and non-parametrical U Mann-Whitney's significance test. Water quality was determined on the basis of the domestic executive act, in compliance with 2000/60/WE Directive of the European Parliament and council dated 23 October, 2000. Apart from hydrochemical

analyses, a detailed inventory of the area was conducted during both periods of investigations. Using cartographic materials and GIS tools, the current state of use and physiographic characteristics of the catchment were developed.

On the basis of the data analysis it was found that in result of the change in the catchment area use, from arable lands to permanent turf-covered areas, concentrations of most of the analyzed chemical indices of water in the Rzyki G watercourse, i.e. biogenic substances (N-NH_4^+ , N-NO_3^- , PO_4^{3-}), as well as sulphates and iron decreased significantly. Mean values of the indices allowed to classify the water in both periods to I class of the ecological state, however in single water samples from 1995–1996 period, the values of ammonium nitrogen and phosphate concentrations classified water to the state below good, whereas in case of nitrate nitrogen to II class. Fulfillment of the requirements stated by the Framework Water Directive concerning the achieving and maintenance of good water quality will require a new approach to shaping the agricultural space, including the changes in the way of management and use of strongly sculptured catchments. Obtained research results confirm the advantageous effect of turf covered area on water quality and therefore the advisability of using ecotones along watercourses and water reservoirs as biogeochemical barriers limiting migration of fertilizer components from agricultural areas to surface waters.

Słowa kluczowe: użytkowania terenu zlewni, wskaźniki jakości wody

Key words: catchment land use, water quality parameters



Filtracja przy stałym przepływie mieszanin tworzących osady o małej ściśliwości

Tadeusz Piecuch, Jacek Piekarski, Grażyna Malatyńska
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Proces filtracji stanowi bardzo często podstawowy węzeł technologiczny, zarówno w obiegach wodno-mułowych zakładów przemysłowych, oczyszczających ścieki poprodukcyjne o dużej zawartości zawieszin oraz w miejskich i gminnych oczyszczalniach ścieków komunalnych.

Analizy teoretyczne przebiegu procesu filtracji opierają się na wyjściowym równaniu Darcy'ego opisującym przepływ płynu przez warstwę porowatą, na przykład cieczy jako układu jedno-fazowego [4,7,11–14,18–21,25,57–63,72,73].

$$\dot{V}=\Delta P \cdot R^{-1} \quad (1)$$

Jest to proces podobny do procesu filtracji, ale to nie jest jeszcze filtracja [37,39,40].

Proces filtracji to napływ mieszaniny cieczy i ciał stałych na przegrodę porowatą, na której (lub w której) zatrzymują się zanieczyszczenia w postaci drobnych ziarenek stanowiących fazę stałą mieszaniny [23,25,37,39,40].

W polskich jednostkach badawczych wykształciły się zespoły badawcze, które zajmują się badaniami takiego typowego procesu filtracji. Są to między innymi: zespół M. Palicy [6,17,26–32], zespół S. Wrońskiego [69–71], a także od 1969 roku, aktualnie w Politechnice Koszalińskiej zespół T. Piecucha [1–3,34–55].

Oczywiście, proces filtracji zachodzi nie tylko na siatce filtracyjnej ale także na złożach filtracyjnych zwanych filtrami grawitacyjnymi. Złoża

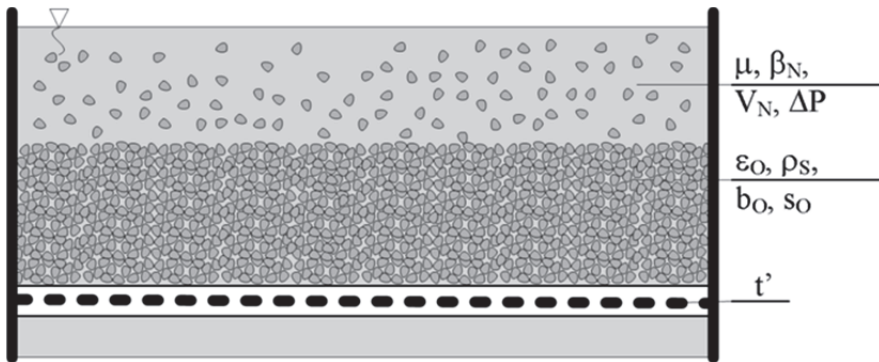
takie często pełnią funkcję adsorbentu, a więc często równolegle zachodzi proces zarówno filtracji jak i adsorpcji [9,10,16,22,24,33,56,64]. W takich przypadkach proces filtracji z jednoczesnym zachodzącym równolegle procesem adsorpcji w aspekcie modelowania matematycznego należy traktować oddzielnie [50,52–55].

Niezależnie od badań typowego, klasycznego procesu filtracji, także w Polsce od kilkudziesięciu lat prowadzone są badania specyficznego procesu filtracji zwanego także procesem mikrofiltracji lub nanofiltracji, czyli filtracji membranowej, gdzie jako wiodące zespoły należy wymienić zespół T. Winnickiego [15,65–68] oraz zespół M. Bodzka [5].

Oczywiście, nie sposób wymienić wszystkie zespoły w naszych jednostkach badawczych ale wydaje się, iż wyżej wymienione zespoły i ich prace są w tej problematyce w Polsce pionierskie.

2. Założenia do analizy teoretycznej

W niniejszej pracy analizowany teoretycznie jest proces filtracji z napływem mieszaniny na przegrodę (w tym przypadku siatkę) filtracyjną. Proces taki w warunkach praktycznych zachodzi w filtrach próżniowych, ciśnieniowych, prasach filtracyjnych lub filtrach taśmowych, co w uproszczeniu przedstawia schemat na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat procesu filtracji przez siatkę filtracyjną

Fig. 1. A diagram of the filtration process with the use of a filter mesh

Ogólne równanie przepływu płynu przez warstwę porowatą według zapisu (1) zostało zaadaptowane do opisu procesu filtracji w wyniku określonych założeń i przeprowadzonej analizy teoretycznej i doprowa-

dziło do określenia uniwersalnego równania filtracji mieszaniny z tworzeniem osadu na siatce filtracyjnej, co zostało opisane w wielu publikacjach do których odsyła się zainteresowanego czytelnika [37,39,40].

Analiza problemu ściśliwości osadu, którego porowatość zmniejsza się, a opór ogólny wzrasta przy zwiększaniu różnicy ciśnień, została przeprowadzona przez autorów niniejszej publikacji dwu-wariantowo, zależnie od ogólnego wyjściowego równania procesu filtracji.

Pierwszy wariant równania bazowego, został wykorzystany do określenia filtracji mieszaniny przez siatkę filtracyjną dla osadów o dużej ściśliwości, przy czym postać tego równania jest następująca:

$$\dot{V} = \frac{\Delta P}{t' \frac{\mu}{A_F} + \frac{\mu}{b_O} \Delta P^{s_O} \frac{V_N \beta_N}{A_F^2 (1 - \epsilon_O) \rho_S}} \quad (2)$$

W zapisie (2) mianownik stanowi suma oporów ogólnych siatki filtracyjnej oraz powstałego na niej osadu. Opór ogólny osadu na siatce filtracyjnej został ustalony przy określonych założeniach analizy procesu, co przedstawiono w wielu pracach [7,8,50,51], a przede wszystkim w publikacji, która ukazała się w Archives of Environmental Protection (Vol. 39. no. 1. 2013) – dla mieszanin tworzących osady o dużej ściśliwości [34] oraz w publikacji, która ukazała się w czasopiśmie Gospodarka Surowcami Mineralnymi (Nr 3. 2014) – dla osadów o małej ściśliwości [48].

Natomiast bazą dla analizy drugiego wariantu jest ogólne równanie filtracji według zapisu:

$$\dot{V} = \frac{\Delta P}{t' \frac{\mu}{A_F} + \frac{\mu}{b_O} (1 - s_O) \Delta P^{s_O} \frac{V_N \beta_N}{A_F^2 (1 - \epsilon_O) \rho_S}} \quad (3)$$

które powstało w wyniku analizy procesu przedstawionej w Annual Set the Environment Protection (Vol. 15. 2013) – dla osadów o dużej ściśliwości, gdzie współczynnik ściśliwości s_O wynosił 1/3, 1/2 oraz 2/3 [43].

Niniejsza publikacja jest kontynuacją pracy [43] lecz dotyczy osadów o mniejszej ściśliwości s_O , to jest 1/4, 1/5 oraz 1/6.

Obydwa wyjściowe równania, tj. (2) oraz (3) różnią się w zapisie (3) przedstawieniem oporu osadu filtracyjnego $(1 - s_O)$. Równanie (2) jest pochodną analizy teoretycznej procesu filtracji przeprowadzonej przez

T. Piecucha (między innymi [37,39,40]), w którym to zapisie (2) ogólny opór osadu filtracyjnego został wstawiony bez oddzielnego obliczania oporu filtracji wobec parametru ogólnego współczynnika ścisłości s_0 . Według przyjętych założeń przez T. Piecucha, w równaniu (2) ciśnienie ΔP występujące zarówno w liczniku jak i mianowniku, to ciśnienie dyspozycyjne procesu filtracji zwane też w literaturze ciśnieniem motorycznym. Jest to zasadnicza różnica wobec dotychczasowych ujęć teoretycznych, w których ciśnienie występujące w mianowniku było spadkiem ciśnienia w warstwie osadu filtracyjnego, a więc tylko częścią tak zwanego ciśnienia dyspozycyjnego dla przebiegu danego procesu filtracji.

Natomiast w zapisie równania (3) do mianownika do drugiego członu odpowiadającego za opór osadu wprowadzono zapis, który wynika z oddzielnego rozwiązania ogólnego różniczkowego równania oporu osadu filtracyjnego, poprzez scałkowanie tego równania wobec współczynnika ścisłości s_0 .

Takie podejście jest charakterystyczne dla klasycznej teorii filtracji szkoły francuskiej sprzed około 100 lat, które zostało przeniesione do polskiej literatury (między innymi [7]) dosyć bezkrytycznie, a rozwiązanie tego równania różniczkowego oporu, czyli wyprowadzenie zapisu końcowego równania oporu w drugim członie mianownika równania (3), znajdzie zainteresowany czytelnik w monografii [50].

W równaniu (3) ciśnienie ΔP występujące zarówno w liczniku jak i w mianowniku to ciśnienie dyspozycyjne danego procesu filtracji. Ponadto przyjmuje się upraszczające założenie, że cała zawiesina (faza stała) tworząca mieszaninę nadaną do procesu filtracji utworzy osad filtracyjny na siatce filtracyjnej ($V_N \cdot \beta_N$), a więc filtrat będzie cieczą czystą mechanicznie.

3. Wariantowe równania filtracji dla różnych wartości współczynnika ścisłości

Bazą niniejszych rozważań jest równanie filtracji według zapisu (3), w którym przyjmuje się, że będzie to filtracja przy stałym przepływie medium, a więc filtracja przy zmiennej wartości ciśnienia motorycznego ΔP , które jest więc w ogólnym matematycznym zapisie filtracji jako równanie różniczkowe, zmienną dx .

Przechodząc do uproszczonej matematycznej formy równania filtracji według zapisu (3), przyjęto odpowiednio jako wartości stałe A, B oraz C wg zapisu:

$$A=t' \frac{\mu}{A_F} \quad (4)$$

$$B=s_0 \quad (5)$$

$$C=\frac{\mu}{b_0} \frac{V_N \beta_N}{A_F^2 (1-\varepsilon_0) \rho_S} \quad (6)$$

Tak więc przekształcając równanie według zapisu (3) do ogólnej formuły matematycznej przyjmie ono postać jak niżej:

$$I=\int \frac{dx}{A+C(1-B)x^B}, \quad 0 < B \leq 1 \quad (7)$$

gdzie A, C – pewne stałe.

Poniżej przedstawiono rozwiązanie całki według zapisu (7) dla szczególnych przypadków parametru B, któremu odpowiada w zapisie fizycznym współczynnik ściśliwości s_0 .

3.1. Współczynnik ściśliwości $B=1/4$

Zatem $x^B = \sqrt[4]{x}$, stąd całka (7) przyjmuje postać:

$$I=F(x)=\int \frac{4dx}{4A+3C\sqrt[4]{x}} \quad (8)$$

Po podstawieniu $\sqrt[4]{x}=u$, to wtedy $x=u^4$, i wówczas:

$$dx=4u^3 du \quad (9)$$

Całkę (8) sprowadza się do całki z funkcji wymiernej o postaci:

$$I=\int \frac{16u^3 du}{4A+3Cu} \quad (10)$$

Funkcję podcałkową, która jest funkcją wymierną niewłaściwą przedstawiamy w postaci sumy wielomianu i ułamka prostego pierwszego rodzaju:

$$\frac{16u^3}{4A+3Cu} = \frac{16}{81C^4} \left(27C^3 u^2 - 36AC^2 u + 54A^2 C - 64A^3 \cdot \frac{3C}{4A+3Cu} \right) \quad (11)$$

Uwzględniając rozkład (11) w całce (10), a następnie całkując:

$$I = \frac{16}{81C^4} (9C^3u^3 - 18AC^2u^2 + 54A^2Cu - 64A^3 \cdot \ln|4A + 3Cu|) + D \quad (12)$$

i po powrocie do wyjściowej zmiennej x , po podstawieniu za $u = \sqrt[4]{x}$ otrzymuje się rozwiązanie całki (8). Zatem, całka ogólna (7) dla $B=0,25$ wyraża się ogólnym wzorem w zapisie matematycznym:

$$F(x) = \frac{16}{81C^4} (9C^3\sqrt[4]{x^3} - 18AC^2\sqrt{x} + 54A^2C\sqrt[4]{x} - 64A^3 \cdot \ln|4A + 3C\sqrt[4]{x}|) + D \quad (13)$$

gdzie: D – stała całkowania.

Stałą całkowania D można wyliczyć z warunku początkowego. Ostatecznie równanie filtracji dla współczynnika ściśliwości $s_0=0,25$ przyjmie postać w zapisie fizykalnym jak niżej:

$$\begin{aligned} \dot{V} = & \frac{16}{81} \left(\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1 - \varepsilon_O) \rho_S} \right)^{-4} \left[9 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1 - \varepsilon_O) \rho_S} \right]^3 \sqrt[4]{\Delta P^3} \right. \\ & - 18 t' \frac{\mu}{A_F} \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1 - \varepsilon_O) \rho_S} \right]^2 \sqrt{\Delta P} + 54 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)^2 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1 - \varepsilon_O) \rho_S} \right]^4 \sqrt{\Delta P} \\ & \left. - 64 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)^3 \cdot \ln \left| 4 t' \frac{\mu}{A_F} + 3 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1 - \varepsilon_O) \rho_S} \right] \sqrt[4]{\Delta P} \right| \right] + D \end{aligned} \quad (14)$$

3.2. Współczynnik ściśliwości $B=1/5$

Zatem $x^B = \sqrt[5]{x}$, stąd całka (7) przyjmuje postać:

$$I = F(x) = \int \frac{5dx}{5A + 4C\sqrt[5]{x}} \quad (15)$$

Po podstawieniu $\sqrt[5]{x} = u$, to wtedy $x = u^5$, i wówczas:

$$dx = 5u^4 du \quad (16)$$

Całkę (15) sprowadza się do całki z funkcji wymiernej o postaci:

$$I = \int \frac{25u^4 du}{5A + 4Cu} \quad (17)$$

Funkcję podcałkową przedstawia się w postaci rozkładu:

$$\frac{25u^4}{5A+4Cu} = \frac{25}{4C} \left[u^3 - \frac{5A}{4C} u^2 + \left(\frac{5A}{4C}\right)^2 u - \left(\frac{5A}{4C}\right)^3 + \left(\frac{5A}{4C}\right)^4 \cdot \frac{4C}{5A+4Cu} \right] \quad (18)$$

Uwzględniając rozkład (18) w całce (17), a następnie całkując i wracając do wyjściowej zmiennej x, tj. po podstawieniu za $u = \sqrt[5]{x}$ otrzymuje się rozwiązanie całki (15).

Zatem, całka ogólna (1) dla $B=1/5$ wyraża się wzorem:

$$F(x) = \frac{25}{48C} \left[3\sqrt[5]{x^4} - \frac{5A}{C} \sqrt[5]{x^3} + 6 \left(\frac{5A}{4C}\right)^2 \sqrt[5]{x^2} - \left(\frac{5A}{4C}\right)^3 \sqrt[5]{x} + \left(\frac{5A}{4C}\right)^4 \cdot \ln|5A+4C\sqrt[5]{x}| \right] + D \quad (19)$$

Ostatecznie równanie filtracji dla współczynnika ściśliwości $s_0=1/5$ przyjmie postać w zapisie fizykalnym:

$$\begin{aligned} \dot{V} = & \frac{25}{48 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_0 A_F^2 (1-\varepsilon_0) \rho_S} \right]} \left[3\sqrt[5]{\Delta P^4} - \frac{5 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)}{\left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_0 A_F^2 (1-\varepsilon_0) \rho_S} \right]} \sqrt[5]{\Delta P^3} \right. \\ & + 6 \left[\frac{5 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)}{4 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_0 A_F^2 (1-\varepsilon_0) \rho_S} \right]} \right]^2 \sqrt[5]{\Delta P^2} - \left[\frac{5 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)}{4 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_0 A_F^2 (1-\varepsilon_0) \rho_S} \right]} \right]^3 \sqrt[5]{\Delta P} \\ & \left. + \left[\frac{5 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)}{4 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_0 A_F^2 (1-\varepsilon_0) \rho_S} \right]} \right]^4 \cdot \ln \left| 5 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right) + 4 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_0 A_F^2 (1-\varepsilon_0) \rho_S} \right] \sqrt[5]{x} \right| \right] + D \quad (20) \end{aligned}$$

3.3. Współczynnik ściśliwości $B=1/6$

Zatem $x^B = \sqrt[6]{x}$, stąd całka (7) przyjmuje postać:

$$I=F(x)=\int \frac{6dx}{6A+5C\sqrt[6]{x}} \quad (21)$$

Po podstawieniu $\sqrt[6]{x}=u$, to wtedy $x=u^6$, i wówczas:

$$dx=6u^5du \quad (22)$$

Całkę (21) sprowadza się do całki z funkcji wymiernej o postaci:

$$I=\int \frac{36u^5du}{6A+5Cu} \quad (23)$$

Funkcję podcałkową, która jest funkcją wymierną niewłaściwą:

$$f(u)=\frac{36u^5du}{6A+5Cu} \quad (24)$$

przedstawia się w postaci rozkładu:

$$f(u)=\frac{36}{5C}\left[u^4-\frac{6A}{5C}u^3+\left(\frac{6A}{5C}\right)^2u^2-\left(\frac{6A}{5C}\right)^3u+\left(\frac{6A}{5C}\right)^4-\left(\frac{6A}{5C}\right)^5\cdot\frac{5C}{6A+5Cu}\right] \quad (25)$$

Uwzględniając rozkład (25) w całce (23), następnie całkując:

$$I=\frac{36}{5C}\left[\frac{1}{5}u^5-\frac{1}{4}\left(\frac{6A}{5C}\right)u^4+\frac{1}{3}\left(\frac{6A}{5C}\right)^2u^3-\frac{1}{2}\left(\frac{6A}{5C}\right)^3u^2+\left(\frac{6A}{5C}\right)^4u-\left(\frac{6A}{5C}\right)^5\cdot\ln|6A+5Cu|\right]+D \quad (26)$$

i wracając do wyjściowej zmiennej x , tj. po podstawieniu za $u=\sqrt[6]{x}$ otrzymuje się rozwiązanie całki (21).

Zatem, całka ogólna (7) dla $B=1/6$ wyraża się wzorem:

$$F(x)=\frac{3}{25C}\left[2\sqrt[6]{x^5}-\frac{18A}{C}\sqrt[3]{x^2}+20\left(\frac{6A}{5C}\right)^2\sqrt{x}-30\left(\frac{6A}{5C}\right)^3\sqrt[3]{x}+60\left(\frac{6A}{5C}\right)^4\sqrt[6]{x}-\frac{36}{5C}\left(\frac{6A}{5C}\right)^5\cdot\ln|6A+5C\sqrt[6]{x}|\right]+D \quad (27)$$

gdzie: D – stała całkowania, którą wyznacza się z warunku początkowego.

Ostatecznie równanie filtracji o stałym przepływie dla współczynnika ściśliwości $s_0=1/6$ przyjmie postać w zapisie fizykalnym:

$$\begin{aligned} \dot{V} = & \frac{3}{25 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_0 A_F^2 (1-\varepsilon_0) \rho_S} \right]} \left[12 \sqrt[6]{\Delta P^5} - \frac{18 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)}{\left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_0 A_F^2 (1-\varepsilon_0) \rho_S} \right]} \sqrt[3]{\Delta P^2} \right. \\ & + 20 \left[\frac{6 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)}{5 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_0 A_F^2 (1-\varepsilon_0) \rho_S} \right]} \right]^2 \sqrt{\Delta P} - 30 \left[\frac{6 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)}{5 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_0 A_F^2 (1-\varepsilon_0) \rho_S} \right]} \right]^3 \sqrt[3]{\Delta P} \\ & + 60 \left[\frac{6 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)}{5 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_0 A_F^2 (1-\varepsilon_0) \rho_S} \right]} \right]^4 \sqrt[6]{\Delta P} - \frac{36 [b_0 A_F^2 (1-\varepsilon_0) \rho_S]}{5 \mu V_N \beta_N} \\ & \left. \left[\frac{6 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)}{5 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_0 A_F^2 (1-\varepsilon_0) \rho_S} \right]} \right]^5 \cdot \ln \left| 6 t' \frac{\mu}{A_F} + 5 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_0 A_F^2 (1-\varepsilon_0) \rho_S} \right] \sqrt[6]{\Delta P} \right| \right] + D \end{aligned} \quad (28)$$

4. Podsumowanie – wnioski

Zatem, końcowe równania wyprowadzone w niniejszej publikacji o zapisie fizykalnym (14), (20) oraz (28) są końcowymi równaniami filtracji dla filtracji mieszaniny napływającej na siatkę filtracyjną i tworzącej na niej osad ściśliwy o współczynniku ściśliwości s_0 przyjmującym odpowiednio wartości 1/4, 1/5 oraz 1/6.

Równania oparte o wzór bazowy filtracji o zapisie (3) przy założeniu stałego przepływu i zmiennego ciśnienia motorycznego procesu dla współczynnika ściśliwości s_0 równego odpowiednio wartości 1/3, 1/2 oraz 2/3 znajdzie czytelnik w publikacji autorów w Roczniku Ochrona Środowiska (Tom 15. 2013) [43]. Natomiast, równania filtracji dla współczynnika ściśliwości s_0 równego wartości 1/4, 1/5 oraz 1/6 dla bazowego równa-

nia filtracji jak w zapisie (2) przy założeniu filtracji o stałym przepływie oraz zmiennym ciśnieniu motorycznym procesu znajdzie czytelnik w publikacji autorów w Kwartalniku Gospodarki Surowcami Mineralnymi (Nr 3. 2014) [48].

Podobnie równania filtracji dla współczynników ściśliwości osadu s_0 o większej wartości równych odpowiednio 1/3, 1/2 oraz 2/3 oparte na równaniu bazowym filtracji według zapisu (2) znajdzie czytelnik w publikacji autorów mieszczącej się w Archives of Environmental Protection (Vol. 39. No 1. 2013).

Kontynuacją niniejszego cyklu publikacji autorów [34] będzie kolejna seria publikacji bazująca na ogólnych równaniach filtracji według zapisów (2) oraz (3) dla tych samych odpowiednich wartości współczynników ściśliwości s_0 , a więc: dla osadów umownie o dużej ściśliwości gdy s_0 wynosi odpowiednio 1/3, 1/2 oraz 2/3 oraz umownie dla osadów o małej ściśliwości gdy współczynnik ściśliwości s_0 wynosi 1/4, 1/5 oraz 1/6 ale przy założeniu, że występujący w tych równaniach parametr ciśnienia motorycznego procesu ΔP będzie stały, a parametrem zmiennym będzie przepływ medium w procesie filtracji.

Analiza teoretyczna procesu filtracji przeprowadzona w niniejszej publikacji potwierdziła ogólne wnioski wynikające z uprzednich prac w tej problematyce ustalania równań końcowych procesu filtracji dla różnych współczynników ściśliwości [34,43,48] a więc to, że:

- Nie jest możliwe ustalenie jednego wspólnego równania procesu filtracji dla osadów ściśliwych, lecz należy każdorazowo dla osadu o danej ściśliwości takie równanie końcowe określić, jak to pokazano dla różnych wartości współczynnika ściśliwości zarówno w niniejszej publikacji, jak i w publikacjach uprzednich [34,43,48,49].
- Analizując wyliczone ogólne końcowe postacie równań filtracji dla różnych wartości współczynników ściśliwości można zauważyć, że im mniejsza jest wartość tego współczynnika (przykładowo odpowiednio 2/3, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5, 1/6 itd.) tym dłuższe, a więc bardziej skomplikowane i trudniejsze w rozwiązaniu i zastosowaniu są końcowe równania filtracji dla osadów ściśliwych o coraz mniejszej ściśliwości.
- Chcąc wprowadzić do praktyki projektowej możliwość wykorzystania tych końcowych równań należy opracować dla nich odpowiednie algorytmy i na ich podstawie aplikacje numeryczne, co będzie przedmiotem dalszych prac autorów w najbliższych latach.

Symbolika oznaczeń

R	całkowity opór przegrody porowatej total resistance of the porous barrier	$[\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^5]$
ΔP	spadek ciśnienia pressure drop	$[\text{N}/\text{m}^2]$
t'	opór średni siatki filtracyjnej average resistance of the filter mesh	$[\text{m}^{-1}]$
μ	współczynnik lepkości dynamicznej zawiesiny dynamic viscosity factor for the emulsion	$[\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2]$
A_F	powierzchnia złoża filtracyjnego layer area	$[\text{m}^2]$
b_O	wartość stała dla osadu sediment constant	$[\text{N}]$
s_O	współczynnik ściśliwości osadu sediment compressibility factor	$[-]$
V_N	objętość nadawy feed volume	$[\text{m}^3]$
β_N	zagęszczenie fazy stałej w dopływie solid-phase condensation in the inflow	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
ε_O	porowatość osadu sediment porosity	$[-]$
ρ_S	gęstość zatrzymanej fazy stałej density of the screened solid phase	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
L	grubość osadu filtracyjnego height of sediment layer	$[\text{m}]$
α	opór właściwy osadu specific resistance of compressible sediment layer	$[\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^4]$
K	współczynnik przepuszczalności permeability coefficient	$[\text{m}^2]$
\dot{V}	wydatek objętościowy volume output	$[\text{m}^3/\text{s}]$

Literatura

1. **Anielak A. M., Piecuch T.:** *Analityczno-empiryczne kryterium filtracji ciśnieniowej i odśrodkowej zawiesiny poflotacyjnych odpadów cynku i ołowiu*. Archiwum Górnictwa PAN, Tom 29, Nr 3, 1984.
2. **Anielak A. M., Piecuch T.:** *Vergleich der Entwässerung bei Druck Und Zentrifugalfiltration mit Statistischen Modellen*. Chemische Technik, No. 3, 1987.
3. **Anielak A. M., Piecuch T.:** *Vielstufige Druck Filtration*. 17 Diskussionstagung Mechanische Flüssigkeitabtronaug, Dresden, 1980.
4. **Białas J., Lutyński A., Białas M.:** *Klasyfikacja i odwadnianie koncentratów mialowych*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Tom 15, Zeszyt Specjalny, 1999.
5. **Bodzek M., Konieczny K.:** *Membrane Techniques in the Removal of Inorganic Anionic Micropollutants from Water Environment – State of the Art*. Archives of Environmental Protection, Vol. 37, No. 2, 2011.
6. **Chmiel K, Palica M.:** *Modelowanie procesu biofiltracji*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 7, 2005.
7. **Ciborowski J.:** *Inżynieria chemiczna*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1965.
8. **Dahlstrom D. A., Nickolaus N.:** *Theory and practice of continuous pressure filtration*. Chemical Engineering Progress, Nr 3, 1956.
9. **Gajewska M., Obarska-Pempkowiak H.:** *20 lat doświadczeń z eksploatacji oczyszczalni hydrofitowych w Polsce*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 11, 2009.
10. **Gala A., Sanak-Rytlewska S.:** *The use of organic water for removing Pb^{+2} ions from aqueous solutions*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Tom 25, Zeszyt 2, 2009.
11. **Grace H. P.:** *Resistance of compressibility of filter cakes*. Chemical Engineering Progress, Part I, II, Nr 6, 7, 1953.
12. **Hertjess P. M.:** *Industrial filtration*. Department of Chemical Engineering. Technical University Delft, 1948.
13. **Hertjess P. M, Haas H.:** *Studies in filtration Recoil Trav. Chim, Pays-Bas*, No. 6, 1949.
14. **Ives K. J.:** *New concepts in filtration*. Water and Water Engineering, No. 8, 1961.
15. **Kabsch-Korbutowicz M., Wiśniewski J. A., Kliber S., Urbanowska A.:** *Application of UF, N and ED in natural organic matter removal from ion-exchange spent regenerant brine*. Desalination, Vol. 280, No. 1–3, 2011.

16. **Kaleta J., Papciak D., Puskarewicz A.:** *Naturalne i modyfikowane minerały w uzdatnianiu wód podziemnych*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Tom 25, Zeszyt 1, 2009.
17. **Kocurek J, Palica M.:** *Rozdzielanie zawiesin ciał stałych w cieczach na drodze filtracji z kompresją tworzonoego osadu. Część 1. Teoretyczny opis filtracji z równoczesną kompresją osadu*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 4, 2002.
18. **Koppiz K.:** *Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Filtrerteorie auf die Steinkohle – Filterarbeit. Teil 1. Aufbereitung – Technik*, Nr 9, 1970.
19. **Koppiz K.:** *Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Filtrerteorie auf die Steinkohle – Filterarbeit. Teil 2. Aufbereitung – Technik*, Nr 12, 1970.
20. **Le Lec. P.:** *Variations de permeabilite des gateaux de filtration*. Genie Chimique, Nr 3, 1962.
21. **Luckert K.:** *Bewertung einer Apparatkombination*. Doktorat Dissertation Technische Hochschule, Magdeburg, 1973.
22. **Malczewska B.:** *Sewage sludge rheological properties variability in dependence of drawing sludge samples at different times*. Archives of Environmental Protection, Vol. 34, No. 4, 2008.
23. **Mielczarek K., Bohdziewicz J.:** *Performance prediction of ultrafiltration of post process coke wastewater based on the assumption of hydraulic filtration resistance model*. Archives of Environmental Protection, Vol. 37, No. 4, 2011.
24. **Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M., Wojciechowska E., Stosik M.:** *Systemy hydrofitowe do oczyszczania spływów powierzchniowych w rejonie Zatoki Gdańskiej*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 2011.
25. **Orlicek A. F.:** *Les principes physiques dela filtration*. Genie Chimique, No. 6, 1956.
26. **Palica M., Grotek. A., Gruca M., Niemirowski J.:** *Opis odwadniania zawiesiny zrzutowej po wirówce filtracyjno-sedymentacyjnej BIRDa modelem SORENSENA*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 9, 2007.
27. **Palica M., Pęczek K., Kurowski Ł., Niemirowski J.:** *Periodyczna filtracja wirowa zawiesiny zrzutowej po wirówkach BIRDa zawierającej dodatek flokulantu MAGNAFLOC 336*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 10, 2010.
28. **Palica M., Gierczycki A., Lemanowicz M.:** *Własności filtracyjne zawiesiny po wirówkach DECANTER po dodaniu flokulantu MAGNAFLOC 919*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 11, 2009.

29. **Palica M., Wątor K., Thullie J., Kurowski Ł.:** *Odwadnianie szlamu węglowego na drodze periodycznej filtracji wirowej*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 12, 2010.
30. **Palica M., Szyrka W., Adamczyk M.:** *Testy filtracji ciśnieniowej zawiesziny odpadowej z odmulnika DORRa*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 2011.
31. **Palica M., Kocurek J.:** *Wybrane zagadnienia teorii filtracji i kompresji osadów*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2001.
32. **Palica M., Kocurek J.:** *Rozdzielanie zawiesin ciał stałych w cieczach na drodze filtracji z kompresją tworzonego osadu. Część 2*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 5, 2003.
33. **Pawęska K., Kuczewski K.:** *The small wastewater treatment plants- hydrobotanical systems in Environmental Protection*. Archives of Environmental Protection, Vol. 39, No. 1, 2013.
34. **Piecuch T., Piekarski J., Malatyńska G.:** *The Equation Describing the Filtration Process with Compressible Sediment Accumulation on a Filter Mesh*. Archives of Environmental Protection, Vol. 39, No. 1, 2013.
35. **Piecuch. T.:** *Analityczno-empiryczny model procesu filtracji próżniowej zawieszin mułów węglowych*. Monografia habilitacyjna. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria Górnictwo, Nr 65, 1975.
36. **Piecuch. T.:** *Analiza teoretyczna przepływu medium przez modelowe wirówki sitowe*. Monografia. Wydawnictwo Polskiego Towarzystwa Nauk o Ziemi, 1984.
37. **Piecuch. T.:** *Studium teoretyczne procesu filtracji grawitacyjnej*. Monografia. Wydawnictwo Polskiego Towarzystwa Nauk o Ziemi, 1984.
38. **Piecuch. T.:** *Równanie czasu przepływu rotacyjnego ścieku przez wirówkę filtracyjną*. Archiwum Ochrony Środowiska PAN, Nr 3–4, 1985.
39. **Piecuch. T.:** *Równanie Darcy jako podstawa analizy teoretycznej szczególnych przypadków procesu filtracji*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 11, 2009.
40. **Piecuch T.:** *Technika wodno-mułowa. Urządzenia i procesy*. Wydawnictwo Państwowe Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2010.
41. **Piecuch T., Opielka A.:** *Technologiczne badania pracy prasy filtracyjnej typu ROW*. Zeszyty Naukowe AGH, Seria Górnictwo, Nr 574, 1976.
42. **Piecuch T., Piekarski J.:** *Badania procesu filtracji ciśnieniowej zawiesziny poprodukcyjnej z Zakładu Przetwórstwa Drewna Polspan-Kronospan*. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Vol. 11, 2003.
43. **Piecuch T., Piekarski J., Malatyńska G.:** *Filtration of Mixtures Forming Compressible Sediments*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 15, 2013.

44. **Piecuch T.:** *Badania procesu filtracji ciśnieniowej poflotacyjnych koncentratów miedzi.* Rudy i Metale Nieżelazne, Nr 10, 1978.
45. **Piecuch T.:** *Badania procesu filtracji ciśnieniowej poflotacyjnych odpadów rud miedzi.* Rudy i Metale Nieżelazne, Nr 12, 1978.
46. **Piecuch T.:** *Hipoteza możliwości wspólnego zapisu procesu filtracji i sedymentacji jako równania pędu.* Zeszyty Naukowe Politechniki Koszalińskiej, Seria Inżynieria Środowiska, Nr 12, 1988.
47. **Piecuch. T.:** *Podstawy sedymentacyjnej teorii procesu filtracji.* Zeszyty Naukowe Politechniki Częstochowskiej, Seria Nauki Podstawowe, Nr 21, 1980.
48. **Piecuch T., Piekarski J., Malatyńska G.:** *Filtracja z utworzeniem osadu o małej ściśliwości na siatce filtracyjnej (Filtration Forming the Sediment of Low Compressibility on the Mesh Filter).* Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Nr 3, 2014.
49. **Piecuch T., Piekarski J., Malatyńska G.:** *Filtracja z tworzeniem osadu ściśliwego na złożu bez kolmatacji.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna, Nr 6, 2013.
50. **Piekarski J.:** *Numeryczne modelowanie procesu filtracji i sorpcji.* Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, 2009.
51. **Piekarski J.:** *Analiza wybranych parametrów kolmatacji w procesie filtracji grawitacyjnej.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 11, 2009.
52. **Piekarski J., Dąbrowski T.:** *Numerical method for assessment of sorption process of contaminants from wastewater.* Mineral Resources Management, Vol. 25, 2009.
53. **Piekarski J., Dąbrowski T.:** *Investigations on colmatation during filtration process on the porous deposit.* Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 10, 2011.
54. **Piekarski J.:** *Colmatation blockage during gravitational filtration process of coal suspension on sand bed.* Mineral Resources Management, Vol. 25, 2009.
55. **Piekarski J.:** *Zastosowanie metod numerycznych do modelowania procesu filtracji grawitacyjnej.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 2011.
56. **Prica M., Dalmacija M., Dalmacija B., Pesie V., Kremar D., Becelic M., Milosevic R.:** *Immobilization of cadmium from contaminated sediment using cardboard mill sludge.* Archives of Environmental Protection, Vol. 38, No. 4, 2012.

57. **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, 2011.
58. **Suttle H. K.:** *Filtration*. Chemical Process Engineering. No. 8, 1962.
59. **Suttle H. K.:** *Filtration. Advances in filtration in the theoretical and practical fields*. Chemical Process Engineering. No. 2, 1960.
60. **Suttle H. K.:** *Theoretical and practical advances atmospheric pollution problems, filter media, filters in unit processes*. Chemical Process Engineering, No. 2, 1957.
61. **Suttle H. K., Tiller F. M.:** *Filtration theory today*. Chemical Engineering Progress, No. 6, 1966.
62. **Tiller F. M.:** *Numerical methods for constant pressure filtration based on Kozeny's law (Lamar State College of Technology Beaumont Texas)*, Chemical Engineering Progress, No. 9, 1953.
63. **Tiller F. M.:** *The role of porosity in filtration*, Analytic Equations for Constant Rate Filtration. Chemical Engineering Progress, No. 6, 1955.
64. **Wang L., Yang J., Chen Z., Liu X., Ma F.:** *Biosorption of Pb (II) of rhizobium radiobacter equilibrium kinetics and reuse studies*. Archives of Environmental Protection, Vol. 39, No. 2, 2013.
65. **Winnicki T.:** *Zastosowanie technik membranowych do uzdatniania wody i oczyszczania ścieków*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, Seria Inżynieria Środowiska, Nr 15, 1999.
66. **Wiśniewski J. A., Kabsch-Korbutowicz M., Łakomska S.:** *Usuwanie bromków i bromianów z wody w procesie wymiany anionów przez membranę jonowymienną*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 15, 2013.
67. **Wiśniewski J. A.:** *Jon exchange by means of Donnan dialysis as a pre-treatment process before electro dialysis*. Environment Protection Engineering, Vol. 32, No. 2, 2006.
68. **Wiśniewski J. A., Kliber S.:** *Donnan dialysis – a useful method of troublesome anion removal from water*. Environment Protection Engineering, Vol. 34, No. 2, 2008.
69. **Wroński S., Ptasiński K., Siwiński J.:** *Badania filtracyjnego rozdzielania zawiesiny ciała stałego w cieczy nie newtonowskiej*. Sprawozdanie Instytutu Inżynierii Chemicznej Politechniki Warszawskiej, 1970.

70. **Wroński S., Ptasieński K., Siwiński J.:** *Badanie własności układów filtracyjnych złożonych z rozdrobnionego ciała stałego i cieczy nie newtonowskich.* Prace Instytutu Inżynierii Chemicznej Politechniki Warszawskiej, Tom I, Nr 4, 1972.
71. **Wroński S., Laskowski L. K.:** *Równanie filtracji izobarycznej układów tworzących osady o oporze właściwym zmiennym w czasie.* Prace Instytutu Inżynierii Chemicznej Politechniki Warszawskiej, Tom III, Nr 1–2, 1974.
72. **Zużikow W. A.:** *Zakonomiernosti filtrowania pri rozdelenij rasslawajuszczichsja suspienzji na filtrie.* Chemiczieskaja Promyslennost, Nr 4, 1960.
73. **Zużikow W. A.:** *Filtracja. Teoria i praktyka rozdzielania zawiesin.* Tłumaczenie z j. rosyjskiego, WNT, Warszawa, 1985.

Filtration at Steady Flows of Mixtures Forming Sediments of Low Compressibility

Abstract

This paper provides a theoretical analysis of a filtration process with an inflow of a mixture onto a filtration barrier (in this case, a mesh). In practice, such a process takes place in vacuum or pressure filters, filtration presses or belt filters, which is presented, though in a simplified way, on Figure 1.

The general equation for the flow of the liquid through the porous layer as per notation (1) was adapted to a filtration process description as a result of certain assumptions and a conducted theoretical analysis, leading to formulation of a universal equation of mixture filtration with sedimentation on the filtrating mesh, as described in many publications interested readers are referred to [37,39,40].

This publication is a continuation of paper [43], but for sediments with lower compressibility s_0 , i.e. 1/4, 1/5 and 1/6.

In notation (3), both output equations, i.e. (2) and (3) differ in presentation of the filtration sediment resistance ($1-s_0$). Equation (2) is a derivative of the theoretical analysis of filtration process conducted by T. Piecuch, inter alia [37,39,40], where (2) the general filtration sediment resistance was inserted without any separate calculation of the filtration resistance towards the general parameter of the compressibility coefficient s_0 . According to the assumptions made by T. Piecuch, in equation (2) pressure ΔP , which exists both in the numerator and in the denominator, is the filtration process dispositive pressure, in the literature referred to as the motor pressure, too. This makes for the basic difference with the former theoretical approaches, where the pressure placed in the denominator represented the pressure drop in the filtration sediment layer,

and thus, only a part of the so-called dispositive pressure for the course of the given filtration process.

In turn, in notation of equation (3), the second component of the denominator, which refers to the sediment resistance, includes a formula, which results from a separate solution of a differential equation of the filtration sediment resistance, by integrating that equation towards the compressibility coefficient s_0 .

That approach is typical of the French school classical theory of filtration formulated a 100 years ago, which was transferred to the Polish literature, for instance [7] quite uncritically, while a solution for that resistance differential equation, or leading out a final notation of the resistance equation in the second part of the denominator in equation (3) can be found by the reader on monograph [50].

In equation (3), pressure ΔP , which appears in both the numerator and the denominator, is the dispositive pressure for the given filtration process. Moreover, the simplifying assumption is adopted that the entire suspension (the solid phase), which forms the mixture provided for the filtration process, will take the form of the filtration sediment on the filtrating mesh ($V_N \cdot \beta_N$), and hence the filtrate will be a mechanically clean liquid.

The calculations discussed here are based on the filtration equation as per notation (3), where the assumption is that this is going to be filtration at variable values of the motor pressure ΔP , which, in the general mathematical notation of the filtration, presented as variable dx , being a differential equation.

Coming over to the simplified form of the filtration equation as per notation (3), as constant values A , B and C were adopted respectively.

Therefore, as a result of transformation of the equation as per notation (3) up to the general mathematical formula, it is going to take the form (7) where A , C – certain constant values.

A solution of the integral as per notation (7) for individual cases of parameter B , which in a physical notation is related to the compressibility coefficient s_0 , is presented below.

1.1. Compressibility coefficient $B=1/4$

Ultimately, for the compressibility coefficient $s_0=1/4$ the filtration equation will take its form in the physical notation (14):

$$\begin{aligned} \dot{V} = & \frac{16}{81} \left(\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1-\varepsilon_O) \rho_S} \right)^4 \left[9 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1-\varepsilon_O) \rho_S} \right]^3 \sqrt[4]{\Delta P^3} \right. \\ & - 18 t' \frac{\mu}{A_F} \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1-\varepsilon_O) \rho_S} \right]^2 \sqrt{\Delta P} + 54 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)^2 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1-\varepsilon_O) \rho_S} \right]^4 \sqrt[4]{\Delta P} \\ & \left. - 64 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)^3 \cdot \ln \left[4 t' \frac{\mu}{A_F} + 3 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1-\varepsilon_O) \rho_S} \right] \sqrt[4]{\Delta P} \right] \right] + D \end{aligned}$$

1.2. Compressibility coefficient B=1/5

Ultimately, for the compressibility coefficient $s_0=0,20$ the filtration equation will take its form in the physical notation (20):

$$\begin{aligned} \dot{V} = & \frac{25}{48 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1-\varepsilon_O) \rho_S} \right]} \left[3 \sqrt[5]{\Delta P^4} - \frac{5 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)}{\left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1-\varepsilon_O) \rho_S} \right]} \sqrt[5]{\Delta P^3} \right. \\ & + 6 \left[\frac{5 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)}{4 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1-\varepsilon_O) \rho_S} \right]} \right]^2 \sqrt[5]{\Delta P^2} - \left[\frac{5 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)}{4 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1-\varepsilon_O) \rho_S} \right]} \right]^3 \sqrt[5]{\Delta P} \\ & \left. + \left[\frac{5 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)}{4 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1-\varepsilon_O) \rho_S} \right]} \right]^4 \cdot \ln \left[5 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right) + 4 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1-\varepsilon_O) \rho_S} \right] \sqrt[5]{x} \right] \right] + D \end{aligned}$$

1.3. Compressibility coefficient B=1/6

Ultimately, for the compressibility coefficient $s_0=1/6$, the equation for filtration with a constant flow will take its form in the physical notation (28):

$$\begin{aligned} \dot{V} = & \frac{3}{25 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1-\varepsilon_O) \rho_S} \right]} \left[12 \sqrt[6]{\Delta P^5} - \frac{18 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)}{\left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1-\varepsilon_O) \rho_S} \right]} \sqrt[3]{\Delta P^2} \right. \\ & + 20 \left[\frac{6 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)}{5 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1-\varepsilon_O) \rho_S} \right]} \right]^2 \sqrt{\Delta P} - 30 \left[\frac{6 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)}{5 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1-\varepsilon_O) \rho_S} \right]} \right]^3 \sqrt[3]{\Delta P} \\ & + 60 \left[\frac{6 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)}{5 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1-\varepsilon_O) \rho_S} \right]} \right]^4 \sqrt[6]{\Delta P} - \frac{36 [b_O A_F^2 (1-\varepsilon_O) \rho_S]}{5 \mu V_N \beta_N} \\ & \left. \left[\frac{6 \left(t' \frac{\mu}{A_F} \right)}{5 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1-\varepsilon_O) \rho_S} \right]} \right]^5 \cdot \ln \left| 6 t' \frac{\mu}{A_F} + 5 \left[\frac{\mu V_N \beta_N}{b_O A_F^2 (1-\varepsilon_O) \rho_S} \right] \sqrt[6]{\Delta P} \right| \right] + D \end{aligned}$$

Thus, the derived in this paper final equations, with the physical notations (14), (20) and (28), are the final filtration equations for filtration of a mixture flowing onto the filtrating mesh and forming on it a compressible sediment, having the compressibility coefficient s_0 , as appropriate to values 1/4, 1/5 or 1/6.

The reader will find equations derived from the same basic formula of filtration with notation (3), in assumption of a steady flow and variable motor pressure of the process for compressibility coefficient s_0 equal the values of 1/3, 1/2 and 2/3, respectively, in a publication by the authors, in Annual Set The Environment Protection (vol. 15. 2013) [43]. Filtration equations for compressibility coefficient s_0 equal 1/4, 1/5 or 1/6 for the basic equation of filtration as in notation (2), in assumption of a steady flow and variable motor pressure of the process, can be found in the authors' publication in Mineral Resources Management (No 3. 2014) [48].

Filtration equations for compressibility coefficient s_0 of higher values, equal to 1/3, 1/2 or 2/3, respectively, based on the basic filtration equation as

per notation (2), can be found in the authors' article published in Archives of Environmental Protection (Vol. 39. no 1. 2013).

This cycle of these four publications of the authors [34] will be continued by a series based on the general filtration equations as per notations (2) and (3) for the same respective values of the compressibility coefficient s_0 , and thus: for sediments of conventionally high compressibility, where s_0 amounts to 1/3, 1/2 or 2/3, or conventionally for sediments of low compressibility, where the compressibility coefficient s_0 is 1/4, 1/5 or 1/6, but on the assumption that the process motor pressure parameter ΔP , which appears in those equations, is to be constant, while the flow of the liquid in the filtration process is the variable factor.

The theoretical analysis of the filtration process, as conducted in this paper, confirmed the general conclusions presented in previous papers on this problem related to determination of final equations for filtration processes with various compressibility coefficients [34,43,48]

Having the intention to introduce the possibility to use these final equations to the designing practice, it is necessary to create algorithms appropriate to them, and, on their basis, numeric applications, which is going to be the subject of the authors' further works in the years to come.

Słowa kluczowe: filtracja, siatka filtracyjna, metody numeryczne

Key words: filtration, filter mesh, numerical methods



System planowania gospodarki odpadami medycznymi w kontekście czasu trwania badań modelowych

Maria Walery
Politechnika Białostocka

1. Wstęp

Gospodarowanie odpadami medycznymi z uwagi na ich zagrożenia epidemiologiczne, toksykologiczne i sanitarne jest istotnym elementem polityki ekologicznej kraju. Gospodarka odpadami medycznymi stanowi jeden z najbardziej zaniedbanych segmentów ochrony środowiska ze względu na stale rosnącą ilość wytwarzanych odpadów medycznych, także rosnące koszty ich transportu i unieszkodliwienia oraz trudną sytuację finansową publicznej służby zdrowia. Nadzór nad sposobami postępowania z odpadami medycznymi z punktu epidemiologicznego bezpieczeństwa środowiska jest ważnym elementem w profilaktyce zakażeń i wymaga opracowania skutecznego funkcjonowania systemu [1, 6–11, 21, 24, 25]. Istotnym wydaje się kwestia poszukiwania działań zmierzających do minimalizacji ilości powstających odpadów, wykorzystania lub unieszkodliwiania odpadów medycznych zgodnie z obowiązującymi uwarunkowaniami prawno-ekonomicznymi. Działan polegających głównie na kompleksowym objęciu źródeł ich powstawania, właściwych sposobów segregacji i gromadzenia, kontroli transportu, kontroli technik i technologii unieszkodliwiania odpadów oraz ograniczania kosztów związanych z wywozem i unieszkodliwianiem odpadów [12–18, 22, 23, 26].

Rzeczywiste systemy gospodarki odpadami medycznymi są układami dynamicznymi [2–5, 8, 10, 11, 19, 20, 23], charakteryzującymi się

zmianami zespołu danych, tj. parametrów systemu w czasie, z uwzględnieniem m.in. czynników środowiskowych, ekonomicznych i społecznych.

Szczegółowa analiza struktury systemu gospodarki odpadami medycznymi pozwala wydzielić elementarne procesy składowe związane z zagadnieniami pozyskiwania, gromadzenia, transportu oraz unieszkodliwiania odpadów.

W ogólnym systemie gospodarki odpadami medycznymi należy wyróżnić procesy składowe oraz zespoły obiektów [10, 11, 23].

Procesy składowe obejmują:

- pozyskiwanie, gromadzenie odpadów medycznych, włączając w to systemy zabezpieczenia i identyfikacji odpadów,
- system transportu odpadów medycznych (wewnątrz i zewnątrz obiektowy z uwzględnieniem sieci dróg oraz środków transportu),
- przetwarzanie i unieszkodliwianie odpadów medycznych (rozdrabnianie, sanitacja chemiczna, sanitacja termiczna oraz sanitacja chemiczno-termiczna, uwęglanie i spopielanie odpadów, składowanie substancji poprocesowych).

Modele obiektów w systemie gospodarki odpadami medycznymi identyfikowane są jako:

- obiekty służby zdrowia (szpitale, sanatoria, przychodnie rejonowe, przychodnie specjalistyczne, gabinety prywatne, ośrodki rehabilitacyjne, apteki),
- obiekty związane z gromadzeniem odpadów,
- obiekty reprezentujące transport odpadów (sieci dróg oraz środki transportu),
- obiekty przetwarzania i unieszkodliwiania odpadów medycznych (urządzenia, instalacje do sanitacji i spopielania odpadów, składowiska).

W obszarze modelowania rozwiązań systemowej gospodarki odpadami medycznymi jak również optymalizacji procesów jednostkowych istotne jest uwzględnienie wzajemnego powiązania wszystkich elementów systemu (obiektów i procesów składowych) oraz zachodzących procesów i korelacji między nimi.

Wiele problemów decyzyjnych powstających w systemie gospodarki odpadami medycznymi można odwzorować za pomocą odpowied-

niego modelu decyzyjnego [2–5, 7, 10, 11, 19, 20, 23] i w konsekwencji rozwiązać go poprzez badania operacyjne.

Procedura systemowego rozwiązania problemu decyzyjnego polega na podzieleniu go na wzajemnie powiązane ze sobą etapy oraz podporządkowaniu ich jasno zdefiniowanym na początku kryteriom oceny. Warunkiem usprawnienia procesu decyzyjnego jest przeprowadzenie analizy i obiektywnej oceny podejmowanych decyzji.

Sprowadza się ona do następujących etapów [2–5, 7, 10, 11, 19, 20, 23]:

- sformułowania problemu decyzyjnego,
- zaprojektowania systemu wartościowania (kryteria ekonomiczne, techniczne, społeczne),
- budowy modelu matematycznego sytuacji decyzyjnej,
- wyboru lub opracowania odpowiedniego algorytmu wyznaczania rozwiązania optymalnego lub przybliżonego problemu optymalizacyjnego,
- analizy wariantów i decyzji wyboru rozwiązania,
- pozyskania i przetworzenia informacji niezbędnej do ustalenia – oszacowania wartości parametrów problemu decyzyjnego,
- implementacji i przetestowania algorytmu oraz rozwiązania zadania optymalizacyjnego dla danych rzeczywistych,
- analizy wrażliwości rozwiązania zadania optymalizacyjnego,
- weryfikacji modelu poprzez ocenę uzyskanych wyników w świetle przyjętych kryteriów,
- decyzji o wdrożeniu rozwiązania.

O końcowym efekcie wdrożenia rozwiązania decyduje gotowość decydenta do zrationalizowania swoich działań i przeprowadzenia niekiedy trudnych zmian organizacyjnych.

W niniejszej pracy zaprezentowano model optymalizacyjny systemu wywozu i unieszkodliwiania odpadów medycznych w wersji dynamicznej.

Celem pracy jest analiza wpływu parametru opisującego zmianę czasu trwania badań modelowych na wartość wskaźnika ekonomicznej efektywności (E). Badania optymalizacyjne przeprowadzono na przykła-

dzie analizy systemu gospodarowania odpadami medycznymi w województwie podlaskim.

2. Obszar i metodyka badań

W niniejszej pracy wykorzystano model optymalizacyjny systemu wywozu i unieszkodliwiania odpadów komunalnych [2–5, 19, 23], jak również program komputerowy MRGO+ (Model Regionalnej Gospodarki Odpadami), będący jego implementacją. Model został przez Autorkę zweryfikowany i zaadaptowany na potrzeby proponowanego modelu optymalizacji systemu wywozu i unieszkodliwiania odpadów medycznych.

W niniejszej pracy przedstawiono model optymalizacyjny systemu wywozu i unieszkodliwiania odpadów medycznych w wersji dynamicznej.

Ogólne założenia modelu matematycznego odnoszą się do określenia:

- zbioru źródłowych obszarów gromadzenia odpadów I , przy czym każdemu obszarowi odpowiada określona powierzchnia terenu A_i ($i \in I$), na której znajduje się zbiór Z źródeł powstawania odpadów. Każdy i -ty źródłowy obszar gromadzenia ($i \in I$) reprezentowany jest przez i -ty źródłowy punkt gromadzenia odpadów, leżący w środku ciężkości pola o powierzchni A_i o współrzędnych długości i szerokości geograficznej,
- zbioru możliwych lokalizacji obiektów systemu W , przy czym każdej lokalizacji odpowiada określona niezbędna powierzchnia terenu A_w ($w \in W$), każda w -ta lokalizacja obiektu reprezentowana jest przez punkt leżący w środku ciężkości powierzchni terenu A_w o współrzędnych wyznaczonych, tak jak dla źródłowych obszarów gromadzenia odpadów,
- zbioru P , stosowanych lub możliwych do zastosowania w określonym czasie wstępnych i końcowych procesów unieszkodliwiania odpadów,
- zbioru J , obiektów pośrednich, w których występują samodzielne lub skojarzone w ciąg technologiczny wstępne i wtórne procesy unieszkodliwiania odpadów,

- zbioru K, końcowych obiektów, w których występują procesy finalnego unieszkodliwiania odpadów lub pozostałości ze wstępnych lub wtórnych procesów przeróbki odpadów w obiektach pośrednich,
- zbioru T, tras wywozu odpadów ze źródłowych obszarów gromadzenia do obiektów oraz przewóz odpadów pomiędzy obiektami systemu.

Przy ustalonych założeniach ogólnych modelu przyjmuje się następujące szczegółowe założenia techniczne:

- nagromadzenie odpadów w poszczególnych i -tych źródłowych obszarach gromadzenia dla określonego czasu lub horyzontu planowania t jest wielkością znaną, równą masie odpadów ze wszystkich źródeł powstawania odpadów występujących na terenie A_i ;

$$G_{it} = \sum_{(A_i)_z} q_{zt} \quad (1)$$

- każdy obiekt pośredni lub końcowy z procesem występującym samodzielnie lub z procesami skojarzonymi w ciąg technologiczny, oprócz finalnego składowania, ma określoną maksymalną przepustowość Q_{max} , wyrażoną w jednostce (t/rok),
- każdy obiekt z procesem finalnym, jakim jest deponowanie odpadów na składowisku, posiada określoną powierzchnię terenu, wyrażoną w jednostce (ha-m),
- każdy obiekt lub zbiór obiektów zlokalizowanych wspólnie ma przypisaną maksymalną liczbę pojazdów samochodowych dowożących lub wywożących odpady. Występuje niezależnie od ograniczenia maksymalnej przepustowości obiektu bądź powierzchni terenu w przypadku składowiska,
- czas przejazdu pomiędzy źródłowymi punktami gromadzenia i występującymi w systemie obiektami oraz pomiędzy tymi obiektami, określany jest na podstawie badań terenowych wykonanych na każdej trasie;
- horyzont planowania t w ujęciu dynamicznym zostaje podzielony na n okresów modelowych, założoną liczbą lat m_j dla każdego j -tego okresu, stąd liczba lat dla horyzontu planowania wynosi:

$$t = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^{m_j} t_{ji} \quad (2)$$

- eksploatacja każdego obiektu rozpatrywana w ujęciu dynamicznym dopuszcza wybudowanie obiektu o przepustowości przekraczającej potrzeby w momencie podjęcia eksploatacji, pod warunkiem pełnego jej wykorzystania w następnych okresach modelowych, oraz uzyskania najmniejszego kosztu funkcjonowania wariantu rozwiązania systemu. Dodatkowym warunkiem dopuszczenia do wybudowania obiektu, którego przepustowość nie będzie wykorzystana w okresie podjęcia eksploatacji jest zapewnienie, że w żadnym z następnych okresów faktyczna przepustowość tego obiektu nie obniży się w stosunku, do której podjęto eksploatację.

Do badań optymalizacyjnych przyjęto modelowy region, tj. obszar województwa podlaskiego. Dane wejściowe niezbędne do opisu proponowanych wariantów systemu gospodarki odpadami medycznymi zostały zebrane i opracowane w ramach przeprowadzonych badań analityczno-faktograficznych. Przeprowadzone studium optymalizacyjne [23] oparte na rzeczywistych danych dotyczących zarówno parametrów technicznych jak i wielkości ekonomicznych pozwala na uogólnienie uzyskanych wyników i ich implikację dla innych zbliżonych regionów.

Na terenie rozpatrywanego obszaru woj. podlaskiego, uwzględniając powyższe założenia oraz uwarunkowania środowiskowe, wytypowano do analizy 18 źródeł powstawania i gromadzenia odpadów – szpitali, cztery obiekty pośrednie – spalarnie odpadów medycznych odpowiednio OP1 (Suwałki), OP2 (Łomża), OP3 (Białystok) i OP4 (Hajnówka) oraz cztery obiekty końcowe (odpowiednio OK1, OK2, OK3 i OK4) - zlokalizowane na terenie spalarni odpadów medycznych – składowiska do czasowego przetrzymywania odpadów poprocesowych z procesu termicznego przekształcania odpadów. W procesie tym powstają żużel i popioły, które muszą być deponowane na składowiskach odpadów niebezpiecznych, zgodnie z obowiązującymi przepisami, a takich składowisk na obszarze woj. podlaskiego brak, wobec czego najczęściej są utwardzane w kompozytach cementowych i składowane w postaci bloczków na wydzielonym miejscu na terenie spalarni nie dłużej niż przez 3 lata.

Zakres badań operacyjnych wykonany w ramach studium optymalizacji został podzielony na kolejne etapy w celu przedstawienia możliwości zaproponowanego modelu:

Etap I – obejmował obliczenia optymalizacyjne, przy przyjęciu ustalonych w koncepcji parametrów technicznych i ekonomicznych.

Przebieg 1 wykonany w ramach tego etapu był jednocześnie przebiegiem porównawczym, względem którego były porównywane otrzymane rozwiązania.

Etap II – obejmował szereg dodatkowych przebiegów mających na celu ustalenie wpływu wybranych parametrów wejściowych modelu na koszt funkcjonowania systemu wyrażony wskaźnikiem ekonomicznej efektywności (E) oraz strukturę przestrzenną systemu (układ lokalizacji obiektów i związanych z nimi tras wywozu odpadów).

Dane wejściowe, które były brane pod uwagę to:

- parametry ekonomiczne opisujące system (koszty jednostkowe transportu odpadów, wskaźnik inflacji i dyskonta),
- parametry ekonomiczne opisujące obiekty systemu (koszty kapitałowe i eksploatacyjne),
- wielkość redukcji odpadów medycznych w obiektach pośrednich systemu wyrażona w postaci współczynnika wyjściowego procesu – wwp [%],
- czas planowanego horyzontu czasowego t (czas trwania badań modelowych).

Obliczenie wskaźnika ekonomicznej efektywności dokonano metodą przedstawioną w pracach Biedugniśa i Cholewińskiego [2, 3] uwzględniając w modelu dynamicznym inflację i dyskontowanie rocznych nakładów kapitałowych i kosztów bieżących w poszczególnych okresach modelowych, gdzie:

- nakłady kapitałowe przedstawiają wartość rocznej raty umorzeniowej z uwzględnieniem dyskontowania i inflacji, wyrażonej w postaci części stałej nakładów kapitałowych F_N i części zmiennej S_N dla danego okresu modelowego,
- koszty bieżące przedstawiają wartość rocznych kosztów eksploatacji (bez amortyzacji środków trwałych) z uwzględnieniem dyskontowania i inflacji, wyrażonej w postaci części stałej kosztów bieżących F_E i części zmiennej S_E dla danego okresu modelowego.

Natomiast obliczenie kosztu jednostkowego transportu odpadów przeprowadzono metodą zaprezentowaną w pracach Biedugnisia i Cholewińskiego [2, 3] przy uwzględnieniu cen i opłat bieżących. Koszt jednostkowy wywozu odpadów medycznych dla przyjętych warunków technicznych i eksploatacyjnych wynosi $K_{ij} = 9,57$ zł, a po przeliczeniu na jednostkę wyrażającą koszt przewozu 1 tony w ciągu 1 minuty $K_{ij(k)} = 1,33$ zł/t/min.

3. Wyniki badań i dyskusja

Zakres obliczeń optymalizacyjnych został zrealizowany w następujących etapach:

Etap I – przebieg 1 – przebieg jak w koncepcji z uwzględnieniem następujących parametrów: czas trwania badań modelowych odpowiednio $t_1 = 5$ i $t_2 = 15$ lat, jednostkowy koszt transportu odpadów medycznych w I i II okresie badań modelowych odpowiednio: 1,33 oraz 0,44 zł/t/min, wielkość redukcji odpadów medycznych w obiektach pośrednich systemu wyrażona w postaci współczynnika wyjściowego procesu $wwp = 10\%$.

Etap II – w przebiegach 2–12 – badano wpływ zmiany parametru opisującego zmianę czasu trwania I i II okresu badań modelowych na uzyskanie optymalnego rozwiązania.

W wyniku przeprowadzonych obliczeń optymalizacyjnych dla przebiegu 1 (Etap I) z założonych wstępnie na modelowym obszarze 26 obiektów systemu (18 – źródeł powstawania odpadów medycznych, 4 – spalarnie, 4 – składowiska odpadów niebezpiecznych, 55 – możliwych tras przewozu odpadów), zostały wybrane w I i II okresie modelowym odpowiednio: 3/3 spalarnie, 3/3 składowiska oraz 21/21 tras przewozu odpadów, minimalizując w ten sposób koszt funkcjonowania systemu. Układ lokalizacji obiektów, ilości transportowanych odpadów i związanych z nimi tras wywozu odpadów przedstawiono na rys. 1.

Dla przebiegu 1 w tabeli 1 przedstawiono poziomy działalności przerobczych w obiektach pośrednich i końcowych w poszczególnych okresach badań modelowych.

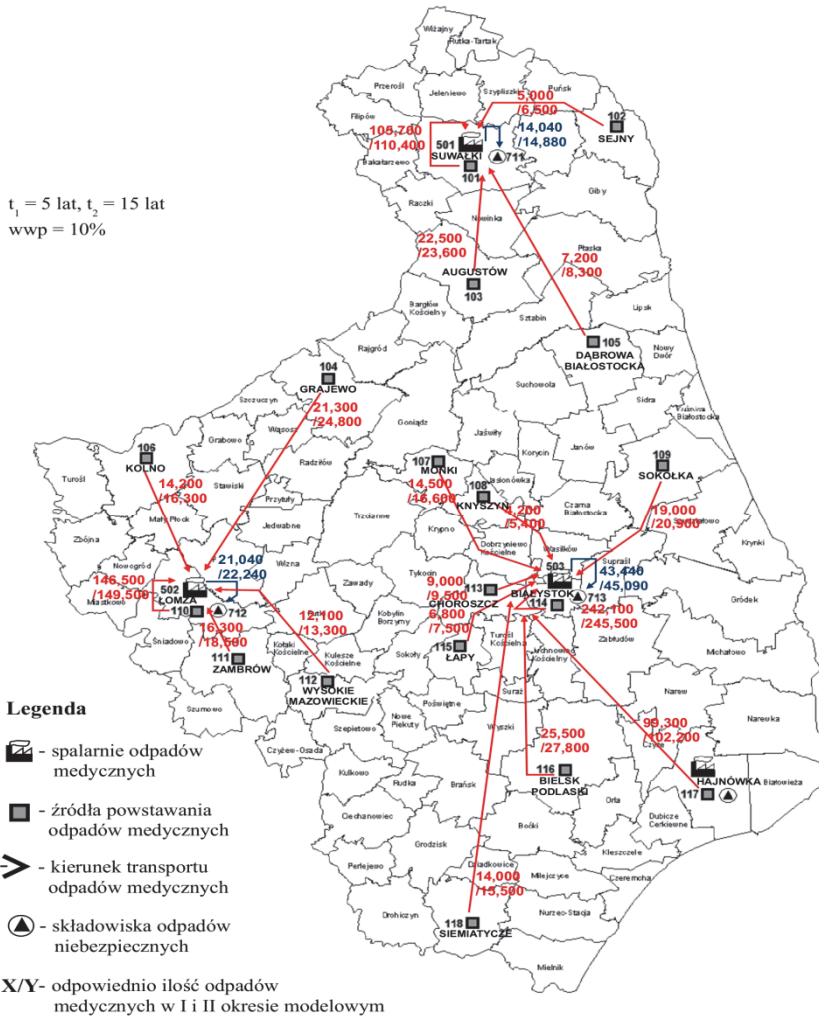
Tabela 1. Poziomy działalności przeróbczych w obiektach pośrednich i końcowych w poszczególnych okresach modelowych dla przebiegu 1 na obszarze modelowego regionu [t/rok]

Table 1. Levels of processing activities of intermediate and final objects during individual modelling periods for route option 1 in the area of model region [tons/year]

Obiekty systemu	Nazwa procesu	Poziomy działalności przeróbczych [t/rok]	Czas trwania badań modelowych I = 5 lat, II = 15 lat
OP1	piroliza	140,400	I
OP1	piroliza	148,800	II
OP2	piroliza	210,400	I
OP2	piroliza	222,400	II
OP3	piroliza	434,400	I
OP3	piroliza	450,900	II
OK1	składowanie	14,040	I
OK1	składowanie	14,880	II
OK2	składowanie	21,040	I
OK2	składowanie	22,240	II
OK3	składowanie	43,440	I
OK3	składowanie	45,090	II

W kolejnym etapie, tj. przebiegach 2–12 badano, jaki wpływ ma zmiana czasu trwania I i II okresu badań modelowych na koszt funkcjonowania systemu, tj. wskaźnik ekonomicznej efektywności E. Zmianie parametru wejściowego systemu nie towarzyszyły żadne zmiany dotyczące ograniczeń dostępności terenu w obiektach końcowych. Uzyskana wartość wskaźnika ekonomicznej efektywności E wahała się w przedziale od 1586,50 zł/t do 1630,90 zł/t.

W przebiegach 2–4 (tabela 2) przy zmianie czasu trwania I i II okresu badań modelowych, tj. $t_1 = 1-3$ lat i $t_2 = 19-17$ lat, nastąpiły zmiany dotyczące struktury przestrzennej systemu, a tym samym również zmiany dotyczące ilości transportowanych odpadów po określonych trasach przewozu oraz zmiany poziomów działalności przeróbczych w przypadku spalarni i składowisk odpadów w Suwałkach i Łomży.



Rys. 1. Układ lokalizacji obiektów systemu gospodarki odpadami medycznymi oraz tras transportu odpadów na obszarze modelowego regionu – przebieg 1
Fig. 1. Localization of facilities in medical waste management system and transportation routes in the model region – route option 1

Dla przebiegów 2–4, uzyskana w wyniku obliczeń wartość wskaźnika ekonomicznej efektywności E przy założonej zmianie czasu trwania I i II okresu modelowego zawierała się w przedziale od 1586,50 zł/t do 1592,70 zł/t (spadek E o 3% w stosunku do przebiegu 1).

Tabela 2. Poziomy działalności przeróbczych w obiektach pośrednich i końcowych w poszczególnych okresach modelowych dla przebiegów 2–4 na obszarze modelowego regionu [t/rok]

Table 2. Levels of processing activities of intermediate and final objects during individual modelling periods for route options 2–4 in the area of model region [tons/year]

Obiekty systemu	Nazwa procesu	Poziomy działalności przeróbczych [t/rok]	Czas trwania badań modelowych I = 5 lat, II = 15 lat
OP1	piroliza	148,800	I
OP1	piroliza	148,800	II
OP2	piroliza	202,000	I
OP2	piroliza	222,400	II
OP3	piroliza	434,400	I
OP3	piroliza	450,900	II
OK1	składowanie	14,880	I
OK1	składowanie	14,880	II
OK2	składowanie	20,200	I
OK2	składowanie	22,240	II
OK3	składowanie	43,440	I
OK3	składowanie	45,090	II

W kolejnych przebiegach 5–10, przy zmianie czasu trwania I i II okresu badań modelowych, tj. $t_1 = 4\text{--}10$ lat i $t_2 = 16\text{--}10$ lat, nie następowała ani zmiana struktury przestrzennej systemu, ani też zmiany dotyczące ilości transportowanych odpadów po określonych trasach przewozu odpadów, w związku z czym poziomy działalności przeróbczych w poszczególnych obiektach systemu też pozostawały bez zmian w porównaniu z przebiegiem 1.

Nastąpił wzrost wartości wskaźnika ekonomicznej efektywności E przy założonej zmianie czasu trwania I i II okresu modelowego z 1593,70 zł/t do 1614,70 zł/t (wzrost E o ok. 1% w stosunku do przebiegu 1).

W przebiegu 11 (tabela 3) przy zmianie czasu trwania I i II okresu badań modelowych, tj. $t_1 = 12$ lat i $t_2 = 8$ lat, nie następowała zmiana struktury przestrzennej systemu, natomiast zmianie uległa ilość transportowanych odpadów w przypadku Sokółki w I i II okresie modelowym,

w związku z czym poziomy działalności przeróbczych dla spalarni i składowiska w Białymstoku uległy zmianie w porównaniu z przebiegiem 1.

Przy założonej zmianie czasu trwania I i II okresu badań modelowych odpowiednio: $t_1 = 12$ lat i $t_2 = 8$ lat, nastąpił nieznaczny wzrost (o 1%) wskaźnika ekonomicznej efektywności E z 1597,60 zł/t do 1599,50 zł/t (przebieg 11).

Tabela 3. Poziomy działalności przeróbczych w obiektach pośrednich i końcowych w poszczególnych okresach modelowych dla przebiegu 11 na obszarze modelowego regionu [t/rok]

Table 3. Levels of processing activities of intermediate and final objects during individual modelling periods for route option 11 in the area of model region [tons/year]

Obiekty systemu	Nazwa procesu	Poziomy działalności przeróbczych [t/rok]	Czas trwania badań modelowych I = 5 lat, II = 15 lat
OP1	piroliza	140,400	I
OP1	piroliza	148,800	II
OP2	piroliza	210,400	I
OP2	piroliza	222,400	II
OP3	piroliza	454,400	I
OP3	piroliza	450,899	II
OK1	składowanie	14,040	I
OK1	składowanie	14,880	II
OK2	składowanie	21,040	I
OK2	składowanie	22,240	II
OK3	składowanie	45,440	I
OK3	składowanie	45,090	II

W przebiegu 12 (tabela 4) przy zmianie czasu trwania I i II okresu badań modelowych, tj. $t_1 = 15$ lat i $t_2 = 5$ lat, następowała zmiana struktury przestrzennej systemu, bez zmiany ilości transportowanych odpadów w I i II okresie modelowym w stosunku do przebiegu 1. W związku z czym zmianie uległy poziomy działalności przeróbczych w obiektach końcowych w Suwałkach i Białymstoku.

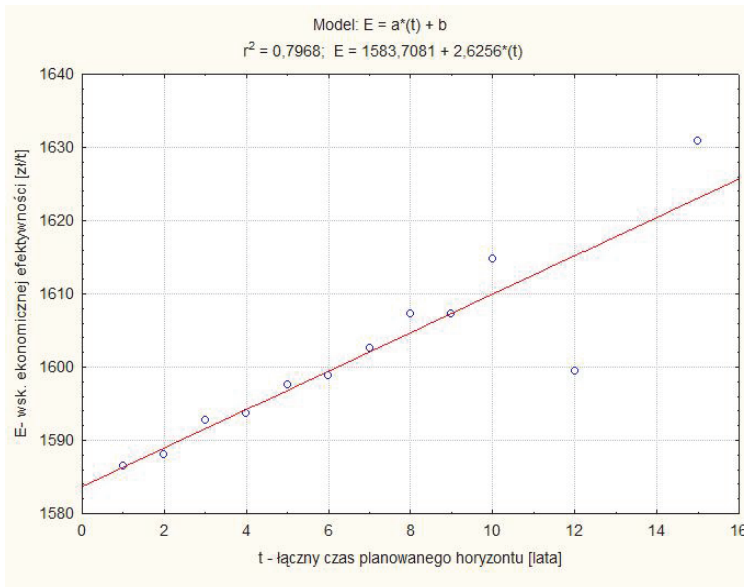
Nastąpił wzrost wartości wskaźnika ekonomicznej efektywności E o ok. 2%, tj. z 1597,60 zł/t do 1630,90 zł/t przy założonej zmianie czasu trwania I i II okresu modelowego $t_1 = 15$ lat i $t_2 = 5$ lat (w stosunku do przebiegu 1).

Tabela 4. Poziomy działalności przeróbczych w obiektach pośrednich i końcowych w poszczególnych okresach modelowych dla przebiegu 12 na obszarze modelowego regionu [t/rok]

Table 4. Levels of processing activities of intermediate and final objects during individual modelling periods for route option 12 in the area of model region [tons/year]

Obiekty systemu	Nazwa procesu	Poziomy działalności przeróbczych [t/rok]	Czas trwania badań modelowych I = 5 lat, II = 15 lat
OP1	piroliza	133,200	I
OP1	piroliza	148,800	II
OP2	piroliza	210,400	I
OP2	piroliza	222,400	II
OP3	piroliza	441,600	I
OP3	piroliza	450,900	II
OK1	składowanie	13,320	I
OK1	składowanie	14,880	II
OK2	składowanie	21,040	I
OK2	składowanie	22,240	II
OK3	składowanie	44,160	I
OK3	składowanie	45,090	II

Na rys. 2 przedstawiono wartość uzyskanego wskaźnika ekonomicznej efektywności E dla przebiegów 2–12 w zależności od czasu trwania I okresu badań modelowych (na wykresie przedstawiono łączny czas planowanego horyzontu t).



Rys. 2. Zależność wskaźnika ekonomicznej efektywności E od założonego czasu trwania I okresu badań modelowych

Fig. 2. Dependence of economic efficiency index (E) on the assumed duration of the study period model

4. Podsumowanie

Przedstawiony w artykule model optymalizacji systemu wywozu i unieszkodliwiania odpadów medycznych w wersji dynamicznej umożliwia wybór optymalnego rozwiązania systemu gospodarki odpadami medycznymi przy minimalizacji ponoszonych kosztów eksploatacyjnych oraz nakładów inwestycyjnych i jednoczesnym spełnieniu wymagań środowiskowych. Model pozwala na ujawnienie struktury systemu, tj. poszukiwanie najkorzystniejszych relacji między lokalizacją stosowanych obiektów i związaną z nimi siecią tras dowozu odpadów z obszarów gromadzenia do obiektów ostatecznego ich przetworzenia i unieszkodliwienia.

System gospodarki odpadami medycznymi jest układem dynamicznym, charakteryzującym się zmianami parametrów systemu w czasie. Uwzględnienie czynnika czasu w zaproponowanym modelu pozwala na rozpatrzenie systemu jako przedsięwzięcia inwestycyjnego realizowanego od podstaw lub przedsięwzięcia obejmującego modernizację istnie-

jących obiektów wraz z optymalizacją procesów składowych czy zastosowaniem nowych technologii dających rozwiązanie o najniższym koszcie całkowitym systemu.

Na podstawie przeprowadzonych badań optymalizacyjnych na przykładzie analizy systemu gospodarowania odpadami medycznymi w województwie podlaskim, których celem była analiza wpływu parametru opisującego zmianę czasu trwania badań modelowych na wartość wskaźnika ekonomicznej efektywności (E), uzyskano następujące wnioski końcowe:

- wydłużenie czasu trwania I okresu modelowego powoduje wzrost wskaźnika efektywności ekonomicznej E w związku z koniecznością zwiększania przepustowości kapitałochłonnych obiektów pośrednich, jakimi są spalarnie odpadów medycznych,
- zależność wskaźnika ekonomicznej efektywności E od parametru t, tj. czasu trwania badań modelowych można opisać następującym wzorem:

$$E = 1583,7081 + 2,6256*(t) \text{ [zł/t]} \quad (3)$$

Zaproponowany model organizacji procesu planowania i zarządzania systemem wywozu i unieszkodliwiania odpadów medycznych może być stosowany w projektowaniu zintegrowanych systemów gospodarowania odpadami medycznymi z zastosowaniem rachunku ekonomicznego i środowiskowego.

*Artykuł powstał w ramach realizacji pracy
S/WBiIS/2/2011 finansowanej przez MNiSW.*

Literatura

1. **Askarian M., Heidarpoor P., Assadian O.:** A total quality management approach to healthcare waste management in Namazi Hospital, Iran. *Waste Management*, 30, 2321–2326 (2010).
2. **Biedugnis S., Cholewiński J.:** *Program do wyboru optymalnego wariantu gospodarki odpadami w skali regionu*. Biuletyn IGPIK nr 10, Warszawa, 34–39 (1987).
3. **Biedugnis S., Cholewiński J.:** *Optymalizacja gospodarki odpadami*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 340 (1992).

4. **Biedugnis S., Podwójci P., Smolarkiewicz M.:** Regional optimizing *Model for Systems of Municipal Waste Disposal and Utilization Model for Systems of Municipal Waste Disposal and Utilization in dynamic Contest*, Mat. XXII Międzynarodowego Sympozjum im. Bolesława Krzysztofika AQUA'2001, Płock, 34–39 (2001).
5. **Biedugnis S., Podwójci P., Smolarkiewicz M.:** *Optymalizacja gospodarką odpadami komunalnymi w skali mikro i makroregionalnej*. Wyd. Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Warszawa, 96 (2003).
6. **Byeong-Kyu Lee, Ellenbecker M.J., Moure-Ersaso R.:** *Alternatives for treatment and disposal cost reduction of regulated medical wastes*. Waste Management, 24, 143–151 (2004).
7. **Chaerul M., Tanaka M., Shekdar A.V.:** *A system dynamics approach for hospital waste management*. Waste Management, 28, 442–449 (2008).
8. **Dąbrowski J., Piecuch T.:** *Matematyczny opis procesu spalania wybranych grup odpadów*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 253–268 (2011).
9. **Dąbrowski J., Dąbrowski T., Piecuch T.:** *Laboratoryjne badania nad skutecznością redukcji tlenków azotu metodą selektywnej redukcji katalitycznej*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 301–313 (2013).
10. **Gaska K.:** *Analiza systemów gospodarki odpadami medycznymi*. Dysertacja, Politechnika Śląska, Gliwice 2001.
11. **Gaska K.:** *Analiza systemów gospodarki odpadami medycznymi z wykorzystaniem rachunku ekonomicznego*. Paliwa z odpadów t. VI, Wyd. Helion, 2007.
12. **Jakowczyk J., Piecuch T.:** *Koncepcja wykorzystania wysypiska odpadów miasta Słupska w Bierkowie do budowy kompleksowego zakładu utylizacji odpadów*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 4, 75–131 (2002).
13. **Piecuch T.:** *Termiczna utylizacja odpadów i ochrona powietrza przed szkodliwymi składnikami spalin*. Wyd. Politechniki Koszalińskiej, 396, Koszalin 1998.
14. **Piecuch T.:** *Utylizacja odpadów przemysłowych*. Wyd. Politechniki Koszalińskiej, 208, Koszalin 2000.
15. **Piecuch T.:** *Termiczna utylizacja odpadów*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 2, 11–38 (2000).
16. **Piecuch T.:** *Zarys metod termicznej utylizacji odpadów*. Wyd. Politechniki Koszalińskiej, 396, Koszalin 2006.

17. **Piecuch T., Dąbek L., Juraszka B.:** *Spalanie i piroliza odpadów oraz ochrona powietrza przed szkodliwymi składnikami spalin.* Wyd. Politechniki Koszalińskiej, 529, Koszalin 2002.
18. **Piecuch T., Dąbrowski T., Dąbrowski J., Lubierski M., Juraszka B., Kościerzyńska-Siekan G., Jantos K.:** *Analiza pracy spalarni odpadów Szpitala Wojewódzkiego w Koszalinie – spaliny, ścieki, wtórny odpad.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 5, 163–190 (2003).
19. **Podwójci P.:** *Modele optymalizacyjne systemów wywozu i unieszkodliwiania odpadów komunalnych na przykładzie regionu płockiego.* Dysertacja, Politechnika Warszawska, 131, Warszawa 2000.
20. **Sikora W.:** *Badania operacyjne.* Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, 374, Warszawa 2008.
21. **Skoczko I.:** *Przystosowanie polskiego prawa ochrony środowiska w zakresie gospodarki odpadami niebezpiecznymi i przemysłowymi do wymogów Unii Europejskiej.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 4, 419–438 (2002).
22. **Szkarowski A., Janta-Lipińska S.:** *Badania energo-ekologicznych wskaźników pracy kotłów przy spalaniu paliwa ze sterowanym resztkowym niedopałem chemicznym.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 981–996 (2013).
23. **Walery M., Podwójci P., Biedugnis S.:** *Wpływ wybranych parametrów wejściowych systemu gospodarki odpadami medycznymi na koszt jego funkcjonowania i strukturę.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 11, 1329–1340 (2009).
24. **Weiner A.:** *Paliwa sektora energetycznego i odpady chemii organicznej jako paliwo alternatywne a ochrona środowiska w Polsce w świetle przepisów Unii Europejskiej. Część II. Gospodarka paliwami a implementowanie aktów normatywnych Unii Europejskiej.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 8, 337–348 (2006).
25. **Woolridge A.C., Phillips P.S., Denman A.R.:** *Developing a methodology for the systematic analysis of radioactive healthcare waste generation in an acute hospital in the UK.* Resources, Conservation and Recycling, 52, 1198–1208 (2008).
26. **Wyřebek H.:** *Zarządzanie gospodarką odpadami medycznymi w Polsce.* Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczo-Humanistycznego w Siedlcach Nr 87, 113–129 (2010).

Medical Waste Management Planning System in the Context of the Model Studies Duration

Abstract

Medical waste is generated in various units of health care: inpatient and outpatient hospitals, rehabilitation sanatoria, nursing care facilities, hospitals, clinics, research and analytical laboratories and pharmaceutical facilities.

Medical wastes belong to a cumbersome and dangerous waste group due to their infectious nature and origin. Incorrect classification, and thus the collection and segregation of medical pose a common problem in our country. The method and the conditions for their disposal are on numerous occasions incorrect.

Medical waste management is a major challenge for healthcare facilities, but also for the companies involved in the logistics systems for the collection, storage, treatment and disposal of medical waste. Actions to improve the functioning of medical waste management system should be implemented in an attempt to minimize the generation of waste, introduce proper segregation, minimize consumption of raw materials and energy, and reduce costs associated with export and disposal. Medical waste management system in the Podlaskie Region requires increased efforts and system solutions, such as technical and organizational measures for the sources of waste generation, collection methods, identification and control of transport processes and waste treatment technology that will ensure disposal while meeting the standards of environmental and health safety.

The analysis of the waste management system solutions as well as the optimization of unit processes and consideration of the mutual relations of all system components, processes and correlation makes it possible to organize and rationalize medical waste on the designated area. This paper presents the possibility of using the optimization model of the export and disposal of medical waste in the dynamic version, which enables designing the most favourable, in terms of economy, management systems for this type of waste.

This paper also describes the optimization study aimed to analyze the impact of the parameter describing the change in the duration of model tests on the value of the indicator of economic efficiency (E). The study was conducted on the example of the analysis of medical waste management system in the Podlaskie Region.

The scope of operational research carried out in the framework of the optimization study was divided into two stages of optimization calculations with the assumed technical and economic parameters of the system. In the first stage the lowest cost of operation of the scheme was generated, while in the second one, the impact of input parameter of the system, i.e. the duration of the first and second period of model tests on the indicator of economic efficiency and spatial structure of the system was established.

Słowa kluczowe: odpady medyczne, badania modelowe, system gospodarki odpadami

Key words: medical waste, model studies, waste management system



Wpływ CO₂ i spalin na właściwości technologiczne zawiesin odpadów energetycznych

*Alicja Uliasz-Bocheńczyk**, *Eugeniusz Mokrzycki***

**AGH Akademia Górniczo-Hutnicza*

***Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energia PAN*

1. Wstęp

Technologia CCS (*Carbon Capture and Storage* lub *Carbon Capture and Sequestration*) jest jedną z możliwości redukcji emisji CO₂, przede wszystkim z energetyki zawodowej. Jako ostatni etap tej technologii, oprócz geologicznego składowania [13, 14], może być zastosowana mineralna karbonatyzacja.

Mineralna sekwestracja pozwala na trwałe i bezpieczne ekologiczne unieszkodliwienie CO₂. Problemem, w przypadku zastosowanie tej metody, może być wykorzystanie produktów procesu. Mineralna sekwestracja może być prowadzona przy wykorzystaniu surowców naturalnych, które po ich wydobyciu, obróbce i przeprowadzaniu procesu wiązania CO₂ mogą z powrotem wrócić do miejsc, z których je pozyskano. Jednak metoda ta jest energochłonna i nieoptymalna. Inaczej przedstawia się sytuacja z wykorzystaniem odpadów do mineralnej sekwestracji. W tym przypadku problemem może być wykorzystanie produktów karbonatyzacji. Do wiązania CO₂ mogą być stosowane przede wszystkim odpady takie jak: popioły z energetyki, popioły ze spalania odpadów, żużle hutnicze. W Polsce, gdzie powstaje znaczna ilość odpadów energetycznych ze spalania węgla, mineralna sekwestracja jest proponowana przy zastosowaniu tego typu odpadów [7–12]. Odpady te są stosowane w postaci zawiesin wodnych, które muszą po procesie być albo deponowane na składowiskach, albo wykorzystanie gospodarczo.

Oczywiście z punktu widzenia ekonomicznego i ekologicznego najlepszym rozwiązaniem jest wykorzystanie gospodarcze zawiesin. Najprostszym rozwiązaniem jest wykorzystanie zawiesin z wprowadzonym CO₂ w technologiach górniczych [7, 8, 12] lub związanych z ochroną środowiska. Jednak CO₂ utylizowany poprzez wiązanie w zawiesinach odpadowych może jednak wpływać na ich właściwości technologiczne i prowadzenie procesu technologicznego.

Większość odpadów energetycznych, od wielu lat ze względu na ich specyficzne właściwości, traktowana jest jako surowiec wykorzystywany w różnych dziedzinach gospodarki, przede wszystkim w górnictwie [2, 6].

Odpady są stosowane przez kopalnie węgla kamiennego w Polsce na szeroką skalę od początku lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku, wtedy to w kopalniach podziemnych węgla kamiennego wdrożono tzw. technologię zawiesinową. Technologia ta polega na mieszaniu popiołu lotnego z wodą [3, 6]. Zawiesiny stosowane w górnictwie podziemnym muszą się charakteryzować następującymi właściwościami technologicznymi [3, 4, 6]:

- gęstością objętościową zawartą w przedziale 1,20–1,88 Mg/m³,
- konsystencją masową (stosunek masowy wody do popiołów lotnych (w/s)) w przedziale 1,0–0,25,
- maksymalną ilością wody nadosadowej występującą zazwyczaj po 3 do 9 godzin od sporządzenia i wynoszącą w granicach od 0,6 do 12,5%,
- początkiem czasu wiązania w granicach od 1,5 do 295 godzin oraz końcem od 3 do 480 godzin,
- wytrzymałością na ściskanie po 28 dobach w przedziale od 0 do 4,6 MPa,
- ściśliwością po 28 dobach przy naprężeniu 15 MPa wynoszącą od 9,4–17,3%,
- rozmakalnością po 0,5, 4 i 48 godz.,
- wodoprzepuszczalnością zawarta jest w granicach od 10⁻⁴ do 10⁻⁸ m/s,
- lepkością w granicach 0,006–0,125 Pa · s.

Właściwości zawiesin wynikają z zastosowanych odpadów i wody oraz udziału tych składników [7].

Zawiesiny popiołowo-wodne stosowane są przede wszystkim w technologii doszczelniania i izolacji zrobów zawałowych, likwidacji pustek podziemnych, oczyszczania wód kopalnianych [6].

2. Materiały zastosowane do badań

Do badań wybrano następujące odpady energetyczne należące do grupy odpadów z procesów termicznych (kod 10) według klasyfikacji zawartej w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. nr 112, poz. 1206) (tabela 1, tabela 2):

- popioły lotne ze spalania węgla kamiennego i biomasy z kotłów fluidalnych (10 01 82),
- popioły lotne ze spalania węgla brunatnego z kotłów fluidalnych (10 01 82),
- popioły lotne ze spalania węgla brunatnego w kotłach pyłowych (10 01 02),
- popioły lotne ze współspalania biomasy i węgla kamiennego (10 01 17),
- odpady z półsuchej metody odsiarczania gazów odlotowych (10 01 05),
- mieszaninę popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego i odpadów z odsiarczania (10 01 82).

O przydatności odpadów do wiązania CO₂ decyduje przede wszystkim zawartość CaO i wolnego CaO [1, 5]. Do badań wykorzystano odpady o wysokiej zawartości CaO i wolnego CaO (tabela 2). Wśród badanych odpadów najwyższą zawartością CaO i wolnego CaO charakteryzował się odpad poreakcyjny z półsuchej instalacji odsiarczania spalin (odpowiednio 50,3% i 9,6%), a najniższą popiół fluidalny ze spalania węgla brunatnego (odpowiednio 15,7% i 4,8%).

Tabela 1. Skład chemiczny odpadów zastosowanych do badań [10]
Table 1. Chemical composition of wastes used for researches [10]

Rodzaj odpadów	Składnik					
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CaO _w
Popiół lotny ze spalania węgla brunatnego w kotłach pyłowych	55,5	6,1	4,1	23,2	3,1	5,6
Popiół fluidalny ze spalania węgla kamiennego	30,3	5,0	16,7	20,4	1,9	8,9
Popiół fluidalny ze spalania węgla brunatnego	36,9	4,0	26,0	15,7	1,8	4,8
Odpady z półsuchoj instalacji odsiarczania spalin	1,1	0,1	0,4	50,3	0,2	9,6
Mieszanka popiołów lotnych z odpadem odsiarczania	34,5	5,3	16,6	23,2	2,5	10,5
Popioły lotne ze współspalania biomasy i węgla kamiennego	30,3	5,0	16,7	20,4	1,95	8,9

3. Metodyka badań

W ramach określania wpływu CO₂ i spalin na właściwości zawiesin odpadowo-wodnych wykonano następujące badania:

- określenie rozlewności,
- określenie początku i końca czasu wiązania,
- określenie ilości wody nadosadowej,
- określenie parametrów reologicznych zawiesin.

Do badań wykorzystano 100% CO₂ oraz mieszaninę gazów o składzie: N₂ – 76%, CO₂ – 13%, O₂ – 11%; zbliżonym do spalin z elektrowni spalających węgiel kamienny, w celu próby eliminacji kosztownego etapu wychwytywania CO₂, określony na podstawie analizy składu spalin z różnych elektrowni i elektrociepłowni [10].

Badania prowadzono przy zastosowaniu zawiesin o stosunkach woda/spoiwo stosowanych w technologii zawiesinowej w górnictwie podziemnym, ustalonymi dla każdej zawiesiny doświadczalnie.

Badania wykonano w Katedrze Inżynierii Środowiska oraz Przeróbki Surowców Wydziału Górnictwa i Geoinżynierii AGH.

Badania były prowadzone dla czystych zawiesin (bez dodatku CO₂ i spalin) oraz dla zawiesin z wprowadzonym CO₂ i spalinami.

Rozlewność

Rozlewność zawiesin została wykonana według normy PN-85/G-02320: Wiertnictwo. Cementy i zaczyny cementowe do cementowania w otworach wiertniczych, przy wykorzystaniu stożka typu AzNII.

Początek i koniec czasu wiązania

Oznaczenie czasu wiązania zostało przeprowadzone według PN-EN 196-3:2006: Metody badania cementu – Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości, przy zastosowaniu aparatu Vicata.

Określenie ilości wody nadosadowej

Ilość wody nadosadowej została oznaczona według normy PN-G-11011:1998: Materiały do podsadzki zestalonej i doszczelniania zrobów. Wymagania i badania.

Parametry reologiczne

Pomiar parametrów reologicznych zawiesin przeprowadzono zgodnie z normą EN ISO 10426-2:2006: Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów – Część 2: Badania cementów wiertniczych. Do pomiaru parametrów reologicznych zawiesin zastosowano lepkościomierz obrotowy typu Fann.

Do analizy wyników badań parametrów reologicznych wykorzystano najczęściej stosowany do opisu cieczy nienewtonowskich model Bingham.

Wyniki badań zestawiono w tabeli 2.

Badania wpływu CO₂ i spalin na właściwości zawiesin były prowadzone po uzyskaniu pozytywnych wyników określenia pochłaniania CO₂ i stopnia jego związania przez analizowane zawiesiny [10].

Wprowadzenie CO₂ i spalin do świeżych mieszanin popiołowodnych nie wpłynęło znacząco na ich parametry technologiczne. Wpływ ten był niewielki i zróżnicowany dla poszczególnych odpadów.

W przypadku zawiesiny z popiołami fluidalnymi ze spalania węgla brunatnego, zawiesiny z mieszaniną popiołów lotnych z odpadem odsiarczania oraz zawiesiny z popiołami lotnymi ze spalania węgla brunatnego w kotłach pyłowych, stwierdzono niewielkie obniżenie rozlewności i tym samym wzrost granicy płynięcia i lepkości plastycznej po wprowadzeniu ditlenku węgla i spalin.

W pozostałych przypadkach nie stwierdzono wpływu wprowadzenia gazów do zawiesin na ich rozlewność. Stwierdzono jedynie niewielkie wahania w wartościach granicy płynięcia oraz lepkości plastycznej, które wzrastały po wprowadzaniu CO₂ i spalin. Obniżeniu uległy wartości ilości wody nadosadowej (odstoju).

Stwierdzony w wyniku analizy wykonanych badań niewielki wpływ CO₂ i spalin na właściwości świeżych zawiesin pozwala wstępnie wnioskować, że można rozpatrywać tradycyjne kierunki ich wykorzystania.

Stosowanie w polskich kopalniach podziemnych technologii zawiesinowej, może umożliwić poszerzenie tej technologii o CO₂ i spaliny, ze względu na ogromne doświadczenia kopalń, jednak niezbędne jest również opracowanie metod i systemu monitoringu CO₂ oraz włączenie go do istniejącego monitoringu atmosfery w kopalni [7].

Tabela 2. Właściwości zawiesin popielowo-wodnych: czystych z wprowadzonym CO₂ oraz spalinami
Table 2. Properties of clean ash-aqueous suspensions, with inserted CO₂ and with flue gas

Rodzaj zawiesiny	Stosunek płot/woda	Rodzaj gazu	Rozlewność [mm]	Lepkość plastyczna [Pa*s]	Granica płynięcia [Pa]	Odstój [%]	Czas wiązania [dni]	
							początek	koniec
Zawiesina z popio- łami lotnymi ze spalania węgla bru- natnego w kotłach pyłowych	1,1	-	310	0,0144	0,71	2,50	4,00	1,10
		CO ₂	300	0,0180	5,37	2,00	4,00	1,10
		spaliny	300	0,0159	1,48	2,50	4,50	1,10
Zawiesina z popio- łami fluidalnymi ze spalania węgla brunatnego	0,8	-	270	0,0358	4,45	9,55	1,5	3
		CO ₂	255	0,0399	6,59	8,11	1,5	2,5
		spaliny	260	0,0317	6,66	8,84	1,5	2,5
Zawiesina z popio- łami fluidalnymi ze spalania węgla kamiennego	0,8	-	240	0,0432	0,0345	13,1	3,0	7,0
		CO ₂	240	0,0521	0,0497	12,9	3,0	6,0
		spaliny	240	0,0546	0,0516	13,0	3,0	7,0

Tabela 2. cd.
Table 2. cont.

Rodzaj zawiesiny	Stosunek popiół/woda	Rodzaj gazu	Rozlewność [mm]	Lepkość plastyczna [Pa*s]	Granica płynięcia [Pa]	Odstój [%]	Czas wiązania [dni]	
							początek	koniec
Zawiesina z odpadami z pól suchej instalacji odsiarczania spalin	0,8	–	275	0,0555	16,61	6,3	3,00	5,00
		CO ₂	275	0,0596	5,33	5,8	3,50	6,00
		spaliny	275	0,0594	11,32	5,5	3,50	5,50
Zawiesina z mieszaniną popiołów lotnych z odpadem odsiarczania	0,8	–	240	0,0508	3,94	6,2	5,0	6,0
		CO ₂	210	0,0827	9,86	4,1	3,5	5,0
		spaliny	230	0,0688	9,18	3,7	5,0	6,0

4. Podsumowanie

Proponowanym kierunkiem zagospodarowania zawiesin wodnych z wprowadzonym ditlenkiem węgla [7, 8, 12] jest wykorzystanie w technologiach górniczych. Stosowanie w polskich kopalniach podziemnych technologii zawiesinowej może pozwolić na jej poszerzenie o CO₂, zarówno ze względu na ogromne doświadczenia kopalń oraz na spełnienie wymogów bezpieczeństwa. Jednak istniejące i wykorzystywane obecnie technologie należałoby zoptymalizować pod kątem trwałego wiązania jak największej ilości ditlenku węgla i przeprowadzić testy bezpieczeństwa.

Zawiesiny z wprowadzonym CO₂ mogą być również wykorzystywane w inżynierii środowiska na przykład dla technologii uszczelniania składowisk. Na ważny aspekt tego kierunku należy wskazać fakt, że prowadzenie procesu karbonatyzacji pozwala na zmniejszenie wymywalności niektórych związków szkodliwych [9]. W ten sposób mogą zostać wykorzystane odpady o ograniczonym zastosowaniu przemysłowym oraz zostanie trwale związany ditlenek węgla.

*Artykuł opracowano
w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.100.482*

Literatura

1. **Back M., Vosbeck K., Kühn M., Stanjek H., Clauser Ch., Peiffer S.:** *Pretreatment of CO₂ with fly ashes to generate alkalinity for subsurface sequestration.* Proceedings Materials of 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. 19–22 June 2006, Trondheim, Norway.
2. *Emitor 2011. Emisja Zanieczyszczeń Środowiska w Elektrowniach i Elektrociepłowniach Zawodowych.* Agencja Rynku Energii, Warszawa 2012.
3. **Mazurkiewicz M., Piotrowski Z.:** *Propozycja unormowania badań będących podstawą dopuszczenia odpadów drobnofrakcyjnych do deponowania w pustkach podziemnych.* Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie nr 3 (1995).
4. **Mazurkiewicz M.:** *Technologiczne i środowiskowe aspekty stosowania stałych odpadów przemysłowych do wypełniania pustek w kopalniach podziemnych.* Zeszyty Naukowe AGH nr 152, Kraków 1990.

5. **Montes–Hernandez, G., Pérez-Lopéz, R., Renard, F., Nieto, J.M., Charlet, L.:** *Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash.* Journal of hazardous Materials, 161, 1347–1354 (2009).
6. **Piotrowski Z.:** *Odzysk odpadów drobnofrakcyjnych w górnictwie podziemnym węgla kamiennego.* Archiwum Górnictwa. Monografia nr 12. Wydawnictwo IMG PAN, Kraków 2011.
7. **Uliasz-Bocheńczyk A. (red), Mokrzycki E., Piotrowski Z., Pomykała R.:** *Składowanie CO₂ z zawiesinami popiołowo-wodnymi pod ziemią.* Wyd. IGSMiE PAN, Kraków 2007.
8. **Uliasz-Bocheńczyk A., Mazurkiewicz M., Mokrzycki E., Piotrowski Z.:** *Utylizacja dwutlenku węgla poprzez mineralną karbonatyzację.* Polityka Energetyczna, t. 7, zeszyt specjalny, 541–554 (2004).
9. **Uliasz-Bocheńczyk A., Piotrowski Z.:** *Wpływ mineralnej karbonatyzacji na wymywalność zanieczyszczeń.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 11, 1083–1094 (2009).
10. **Uliasz-Bocheńczyk A.:** *Mineralna sekwestracja CO₂ w wybranych odpadach.* Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków 2009.
11. **Uliasz-Bocheńczyk A.:** *Zastosowanie popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego w kotłach wodnych do sekwestracji CO₂ na drodze mineralnej karbonatyzacji.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 10, 567–574 (2008).
12. **Uliasz-Bocheńczyk, A., Mokrzycki, E., Mazurkiewicz, M., Piotrowski, Z.:** *Utilization of Carbon Dioxide in Fly Ash and Water Mixtures.* Chemical Engineering Research and Design 84, 843–846 (2006).
13. **Uliasz-Misiak B.:** *Ryzyko związane z geologicznym składowaniem CO₂.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 10, 623–632 (2008).
14. **Uliasz-Misiak B.:** *Wpływ geologicznego składowania CO₂ na środowisko.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi, t. 27, z. 1, 129–143 (2011).

The Influence of CO₂ and Fumes on Technological Properties of the Energy Waste Suspensions

Abstract

Any activity connected with the limitation of anthropogenic CO₂ emission is called the CCS technology (*Carbon Capture and Storage* or *Carbon Capture and Sequestration*) and consists of three steps: CO₂ capture, CO₂ transportation, and storage or utilization. The process of mineral carbonation, or in other words, mineral sequestration of CO₂ can be used as the last step of the

CCS technology. This process bases on the reaction of CO₂ with metal oxides which results in insoluble carbonates occurrence and heat is emitted. The carbon dioxide binds by using selected natural raw materials or waste, mainly in the form of suspensions. The mineral sequestration of CO₂ with use of waste seems to be the most interesting. In this method the waste do not have to be pre-treated, as it is in the case of natural raw materials. Waste does not generate any cost of output on the contrary to raw materials. The mineral sequestration may be also the way to utilize the commercially unexploited or partly exploited waste. The process of mineral sequestration of CO₂ with use of waste was examined in the direct way with use of suspension. However, the problem how to manage the suspension used in the sequestration is still discussed. The literature on this subject suggests to introduce CO₂ into the suspension technology. In this case the technological parameters of suspension may change.

The article shows the influence of CO₂ on the properties of fresh water-waste suspension made from selected energy waste.

Słowa kluczowe: odpady energetyczne, CO₂, mineralna sekwestracja

Key words: energy waste, CO₂, mineral sequestration



Ocena zawartości polichlorowanych bifenyli w wybranych warzywach z terenu Warmii i Mazur

*Maria Dymkowska-Malesa, Agnieszka Szparaga,
Ewa Czerwińska
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

Wśród wielu związków chemicznych, które trwale zanieczyszczają środowisko, szczególną uwagę zwracają polichlorowane bifenyly (PCB). Ich występowanie w przyrodzie wywołane jest głównie działalnością człowieka, gdyż z uwagi na właściwości fizyczne i chemiczne związki te stosowano głównie jako płyny chłodzące i materiały izolacyjne w urządzeniach energoelektrycznych, transformatorach i kondensatorach dużej mocy [2, 21, 23, 24].

Duża odporność na rozkład pod wpływem czynników chemicznych, fizycznych i biologicznych sprawiły, że polichlorowane bifenyly, podobnie jak wiele pestycydów chloroorganicznych, są trwałe, łatwo rozprzestrzeniają się w środowisku oraz nagromadzają i przenoszą w kolejnych ogniwach łańcucha zależności troficznych [10].

Człowiek kumuluje w swoim organizmie wiele związków zgromadzonych uprzednio w różnych elementach środowiska, a podstawowym źródłem narażenia na PCB jest żywność. Stała obecność polichlorowanych bifenyli w przyrodzie oraz sieć zależności pokarmowych człowieka (urozmaicona dieta), długość życia, oraz fakt, że człowiek znajduje się na szczycie piramidy pokarmowej, powoduje, że w jego tkankach, a zwłaszcza w tłuszczowej, polichlorowane bifenyly gromadzą się w najwyższych stężeniach [5, 6, 7, 22].

Stężenia PCB w żywności są zróżnicowane i zależą w głównej mierze od zawartości tłuszczu oraz stopnia skażenia tymi związkami. W większych ilościach występują w żywności pochodzenia zwierzęcego, w mniejszych w warzywach i owocach. [22, 28]. W środowisku występuje mieszanina ponad 100 pojedynczych kongenerów PCB, z których każdy wykazuje różne właściwości toksykologiczne i fizykochemiczne [19, 22, 28]. W celu ujednoczenia podejścia do szacowania ryzyka związanego z narażeniem na polichlorowane bifenyly na początku lat 90-tych przyjęto koncepcję tzw. „współczynnika toksyczności” (*Toxicity Equivalency Factor- TEF*) określonego na podstawie wyników *in vitro* [1]. Zgodnie z tym, toksyczność różnych kongenerów PCB, odniesiono do najbardziej toksycznej dioksyny (2,3,7,8-TCDD), której przyznano wartość 1 [3, 10, 27].

Ustalona wartość TDI (Tolerowanego Dziennego Pobrania) dioksyn i związków dioksynopodobnych z PCB wynosi 1-4 pg/kg masy ciała [2, 6, 9, 17]. Toksyczne działanie środowiskowych poziomów persystentnych związków chloroorganicznych, w tym PCB, powoduje zaburzenia równowagi układu hormonalnego u ludzi i zwierząt, czego skutkiem jest niesprawnie funkcjonujący organizm [4, 18].

Agencja Badań nad Rakiem (IARC) zaliczyła polichlorowane bifenyly do grupy związków o prawdopodobnym działaniu rakotwórczym dla człowieka. Pomimo uchwalenia licznych przepisów prawnych zobowiązujących do sukcesywnej i kontrolowanej eliminacji PCB ze środowiska polichlorowane bifenyly są wykrywane nadal na całym świecie, niemal we wszystkich rodzajach próbek środowiskowych i to w zadziwiająco wysokich stężeniach [8, 15, 20, 25].

Odnosząc się do powyższego celem podjętych badań było ustalenie zawartości polichlorowanych bifenyli w wybranych warzywach z terenu Warmii i Mazur.

2. Materiał i metody badań

Materiałem do badań były wybrane warzywa (marchew, kalafior, brokuły, groszek zielony, fasolka szparagowa, szpinak) dostarczone przez różnych producentów z rejonu północno-wschodniej Polski. Producentami warzyw byli głównie rolnicy indywidualni (posiadający o różnych wielkościach plantacje), bazujący na sadzonkach dostarczo-

nych przez zakład „Chłodnia Olsztyn” ze względu na podpisane umowy o współpracy. Do badań pobierano próbki o masie od 1 do 2 kg, bezpośrednio po przekazaniu warzyw do wstępnego magazynowania. Następnie materiał przenoszono do laboratorium, i przechowywano w zamrażarce laboratoryjnej typ Gorenje ZOS3167C do czasu podjęcia analiz, które wykonywano w Uniwersytecie Warmińsko Mazurskim.

Oznaczenie pozostałości PCB wykonano zgodnie z metodyką opracowaną w Państwowym Zakładzie Higieny. Zasada metody polegała na ekstrakcji tych związków z rozdrobnionej próbki, oczyszczeniu ekstraktów, ich zagęszczeniu oraz oznaczeniu metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem detektora wychwyty elektronów [16]. Dokładnie rozdrobnioną próbkę warzyw (50 g) wytrząsano z 100 ml n-heksanu w wytrząsarce przez godzinę w temperaturze pokojowej. Następnie zawartość kolby przesączono, zagęszczono i przenoszono do kolby miarowej o pojemności 10 ml. Ekstrakty heksanowe zagęszczono do 1 ml, dodawano 2 ml czynnika odchlorowującego i ogrzewano w łaźni wodnej przez 30 minut w temp. 89–90°C. Po ostudzeniu próbki dodawano 3 ml n-heksanu i lekko wytrząsano, zbierając górną warstwę heksanu do drugiej próbki, ekstrakcję prowadzono 3-krotnie. Zebrane ekstrakty heksanowe odparowano do objętości 1 ml, następnie dodano 2 ml czynnika utleniającego i ponownie ogrzewano w łaźni wodnej przez 30 min. Po ostudzeniu do próbki wkroplono n-heksan, aby uzupełnić odparowany rozpuszczalnik do 1 ml i dodano 10 ml wody destylowanej. Użytkany ekstrakt (1 ml warstwy heksanowej) został przygotowany do oznaczeń. Do rozdzielania i identyfikacji badanych polichlorowanych bifenyli zastosowano metodę chromatografii gazowej, wykorzystując chromatograf gazowy HP-6890 z detektorem wychwyty elektronów (ECD) i kolumną kapilarną o długości 25 m x 0,32 mm. Fazą ciekłą był PAS – 1701, grubość filmu 0,25 µm. Gazem nośnym był hel, o prędkości przepływu 2,0 ml/min. Temperatury rozdzielania wynosiły: kolumna w 200°C, detektor w 280°C, dozownik w 250°C. Dokładność metody sprawdzono na podstawie dodatku wzorca do prób. Odzysk wynosił 85% dla PCB. Związki zidentyfikowano na podstawie czasów retencji prób i wzorców (LGC Promochem GmbH Niemcy). Powierzchnię pików obliczono przy wykorzystaniu programu komputerowego Unicam 4880. Materiał referencyjny stanowił sproszkowany szpinak, pochodzący z badań międzylaboratoryjnych GEMS/Ford – EURO EXERCISE 93/02.

Wszystkie analizy wykonano w trzech powtórzeniach. Otrzymane wyniki opracowano statystycznie, wyliczając średnią arytmetyczną, odchylenie standardowe (SD) oraz współczynnik zmienności (V). Wykonano dwuczynnikową analizę wariancji oraz procedurę najmniejszej istotnej różnicy (NIR) według Tukey'a przy poziomie istotności 0,01. Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej w celu ustalenia istotnych różnic zawartości poszczególnych związków chemicznych w badanych warzywach oraz między poszczególnymi producentami – dostawcami warzyw. Obliczenia i analizy statystyczne zostały wykonane z wykorzystaniem oprogramowania Microsoft Excel i Statistica firmy StatSoft 10 PL. Obliczono sumaryczną ilość PCB wyrażaną za pomocą równoważnika toksyczności TEQ (Toxic Equivalent), który jest sumą iloczynów stężeń poszczególnych kongenerów i odpowiadających im współczynników toksyczności TEF (Toxicity Equivalency Factors) w stosunku do kongeneru, którym jest 2,3,7,8-TCDD o współczynniku TEF równym jedności. Równoważnik toksyczności WHO-TEQ obliczono na podstawie zaleceń Światowej Organizacji Zdrowia z 2005 roku, ustalających wartości współczynników toksyczności TEF [1, 3].

3. Wyniki badań i dyskusja

W tabeli 1 zestawiono średnią zawartość Σ PCB w badanych warzywach, odchylenia standardowe oraz współczynniki zmienności.

Wyniki analizy wariancji dwuczynnikowej wykazały brak istotnego wpływu pochodzenia warzyw (dostawcy) na kształtowanie się zawartości polichlorowanych bifenyli w badanych próbkach roślinnych. Natomiast stwierdzono istotny wpływ rodzaju warzyw na ogólne stężenie tych związków. Wyniki przeprowadzonych testów Tukeya (NIR) wykazały wystąpienie istotnych statystycznie różnic na poziomie $\alpha = 0,01$ między średnimi zawartościami Σ PCB marchwi i brokuł, groszkiem i fasolką, oraz między kalafiorem a brokułami, groszkiem, fasolką i szpinakiem. Największą zawartością badanego związku charakteryzował się kalafior (0,118 $\mu\text{g}/\text{kg}$ produktu). Natomiast ponad 4-krotnie mniejszą kumulacją polichlorowanych bifenyli odznaczały się brokuły (0,026 $\mu\text{g}/\text{kg}$ produktu). Średnie zawartości polichlorowanych bifenyli w sześciu warzywach pochodzących od różnych dostawców kształtowały się na niskich poziomach i mimo, że stwierdzono je we wszystkich analizo-

wanych warzywach, to jednak nie przekraczały NDP (najwyższych dopuszczalnych pozostałości) [11, 18, 26].

Obecność PCB we wszystkich badanych surowcach roślinnych potwierdza dane literaturowe, że związki te są trwałe i zdolne do biokumulacji w środowisku i w konsekwencji w organizmach ludzi [29]. Dodatkowo charakteryzuje je duża odporność na rozkład pod wpływem czynników chemicznych, fizycznych i biologicznych oraz łatwość rozprzestrzeniania się w środowisku, gromadzenia i przenoszenia w kolejnych ogniwach łańcucha zależności troficznych [10].

Uzyskane wyniki badań są zgodne z danymi prezentowanymi w wielu pracach [7, 13]. W Polsce zawartość PCB w zbożach i jego przetworach oraz innych produktach roślinnych jest niska i nie przekracza 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Tabela 1. Zawartość PCB w warzywach [$\mu\text{g}/\text{kg}$ produktu] pochodzących od 10 dostawców

Table 1. Content of PCB in vegetables [$\mu\text{g}/\text{kg}$ of product] from 10 suppliers

D	mar- chew	kalafior	brokuły	gro- szek	fasolka	szpinak	$x_{\bar{s}}$	SD	V
1	0,084	0,156	0,018	0,022	0,062	0,045	0,065	0,051	79,381
2	0,092	0,137	0,016	0,014	0,034	0,073	0,061	0,049	79,787
3	0,074	0,167	0,022	0,056	0,026	0,050	0,066	0,053	80,826
4	0,081	0,061	0,016	0,037	0,025	0,060	0,047	0,025	53,058
5	0,124	0,110	0,033	0,094	0,049	0,036	0,074	0,040	53,628
6	0,086	0,085	0,026	0,012	0,062	0,021	0,049	0,033	68,245
7	0,088	0,133	0,028	0,048	0,047	0,064	0,068	0,038	55,346
8	0,074	0,050	0,026	0,046	0,046	0,072	0,052	0,018	34,557
9	0,077	0,167	0,040	0,030	0,030	0,068	0,069	0,052	75,816
10	0,083	0,110	0,030	0,081	0,081	0,093	0,080	0,027	33,585
$x_{\bar{s}}$	0,086	0,118	0,026	0,044	0,046	0,058	* istotność na poziomie $\alpha=0,05$		
SD	0,015	0,042	0,008	0,027	0,018	0,021			
V	16,790	35,760	30,450	61,950	39,440	35,640			
Analiza wariancji									
Czynnik	F _{obl}		F _{tab}		Wartość p		NIR		
producent	1,250		2,830		0,290		0,054		
warzywo	*19,740		3,454		2,3E-10		0,038		

Legenda: D - dostawca

Średnie stężenia sumy polichlorowanych bifenyli w materiale biologicznym w Polsce nie odbiegają od wyników uzyskanych w innych krajach. PCB stanowi grupę środowiskowych zanieczyszczeń, w przypadku których trudno jest jednoznacznie wykazać istnienie zależności między narażeniem na te związki, a występowaniem określonych skutków zdrowotnych.

Obniżenie poziomów polichlorowanych bifenyli w surowcach roślinnych to skutek zapoczątkowanych w latach 70. ograniczeniach stosowania i zakazu produkcji tej grupy związków, a także zmian w polskich i unijnych przepisach, które zobowiązywały do dekontaminacji zalegających w kraju PCB do 31.12.2010 roku [2, 14]. Jednak nadal obecność tych związków jest odnotowywana w próbkach środowiskowych. Pomimo, że badane warzywa pochodziły z jednego z najczystszych regionów Polski, (leżącego na obszarze tzw. „Zielonych Płuc Polski”), to stwierdzone stężenia PCB były stosunkowo duże, lecz nie przekraczały NDP.

W przeprowadzonej analizie PCB stwierdzono obecność tylko jednego z oznaczanych kongenerów i było to PCB 118. Dla wyznaczonego kongeneru obliczono współczynnik toksyczności w odniesieniu do dioksyny 2,3,7,8 – TCDD i dla PCB 118 TEF wynosi 0,0001.

Tabela 2. Współczynnik toksyczności warzyw [$\mu\text{g}/\text{kg}$ produktu] pochodzących od 10 dostawców

Table 2. Toxic equivalent factor [$\mu\text{g}/\text{kg}$ of product] of vegetables from 10 suppliers

Rodzaj warzyw	Współczynnik toksyczności TEQ ng/kg
Marchew	0,002
Kalafior	0,002
Brokuły	0,005
Groszek zielony	0,001
Fasolka szparagowa	0,001
Szpinak	0,003

Obliczone współczynniki toksyczności (TEQ) dla analizowanych warzyw kształtowały się na bardzo niskich poziomach od 0,001 do 0,005 ng-TEQ/kg. W odniesieniu do badań prowadzonych przez Grochowal-

skiego w latach 1998–2003 stwierdzono, że poziom współczynników toksyczności mieścił się w granicach normy [1–4 ng-TEQ/kg]. Stężenia badanych związków kształtowały się na poziomie: warzywa korzenne 0,001–0,1 ng-TEQ/kg; warzywa liściaste 0,025–1,5 ng-TEQ/kg (rośliny rosnące na terenach nie skażonych, gdzie wypalane są łąki i spalane odpady gospodarcze w piecach domowych zawartość dioksyn w roślinach liściastych sięga do 11 ng-TEQ/kg), oraz rośliny strączkowe 0,001–0,1 ng-TEQ/kg. Według ustaleń WHO z 1998 roku tolerowana przez organizm ludzki dawka dzienna dioksyn przyjmowana wraz z pożywieniem (TDI) nie może przekraczać 4 pg-TEQ/kg masy ciała/ dzień (0,004 ng-TEQ/kg/dzień) [12].

Stężenia polichlorowanych bifenyli oraz współczynniki toksyczności w analizowanym materiale badawczym były zróżnicowane, prawdopodobnie ze względu na różne skażenia środowiska hodowlanego z którego pochodził materiał badany. Jednakże należy podkreślić fakt, iż PCB podlegają zjawisku hiperkumulacji w ostatnim ogniwie łańcucha pokarmowego, co za tym idzie ich obecność w środowisku determinuje ich zawartość w żywności. Nawet znikoma kumulacja polichlorowanych bifenyli w żywności, przy długotrwałym narażeniu na nawet stosunkowo niskie stężenia PCB w żywności pochodzenia roślinnego negatywnie wpływa na organizm ludzki.

4. Wnioski

1. We wszystkich badanych próbach warzyw z regionu Warmii i Mazur stwierdzono obecność polichlorowanych bifenyli, co świadczy o skażeniu tego środowiska związkami chloroorganicznymi, stąd zasadne staje się objęcie tego terenu programem monitorującym poziom szkodliwych związków chemicznych.
2. Oznaczane chemiczne związki szkodliwe występowały w warzywach objętych doświadczeniem w ilościach nie przekraczających najwyższych dopuszczalnych poziomów. Również obliczone równoważniki toksyczności TEQ dla PCB 118 wykazały, że badane warzywa są bezpieczne dla konsumenta w tak przyjętej ocenie toksykologicznej. Jednakże należy podkreślić, iż każda ilość związku chemicznego wprowadzona do diety z roślinnym produktem spożywczym stwarza w odległym czasie potencjalne zagrożenie dla zdrowia człowieka.

Literatura

1. **Ahlborg U.G., Becking G.C., Birnbaum L.S., Brouwer A., Derks H.J.G.M., Felly M., Golor G., Hanberg A., Larsen J.C., Liem A.K.D., Safe S.H., Schlatter C., Waern F., Younes M., Yrjänheikki E.:** *Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs*. Chemosphere, 28, 1049-1067, 1994.
2. **Beran E.:** *Ochrona środowiska w Polsce przed PCB*. Recykling, 5, 10–12 (2003).
3. **Birnbaum L.S., DeVito M.J.:** *Use of toxic equivalency factors for risk assessment for dioxins and related compounds*. Toxicology, 105, 2–3, 391–401 (1995).
4. **Birnbaum L.S.:** *Endocrine effects of prenatal exposure to PCBs, dioxins and other xenobiotics: Implication for policy and future research*. Environmental Health Perspectives, 102, 676–679 (1994).
5. **Bordajandi L.R., Martin I., Abad E., Rivera J., Gonzalez M.J.:** *Organochlorine compounds (PCBs, PCDDs and PCDFs) in seafish and seafood from the Spanish Atlantic Southwest Coast*. Chemosphere, 64, 1450–1457 (2006).
6. **Domingo J.L., Bocio A.:** *Levels of PCDD/PCDFs and PCBs in edible marine species and human intake: A literature review*. Environment International, 33, 397–405 (2007).
7. **Dymkowska-Malesa M., Plawgo A., Walczak Z.:** *Levels of Polychlorinated Biphenyls (PCB) in fish from the lakes of the Warmia and Mazury region*. Journal of environmental Science and Engineering, A1, 250–255 (2012).
8. **Environmental Protection Agency.** *Drinking water criteria document for polychlorinated biphenyls (PCB)*. US EPA, Cincinnati, OH, USA, 1990.
9. **European Commission 2001.** Council Regulation (EC) No 2375/2001 of 29 November 2001 amending Commission Regulation (EC) No 466/2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of the European Communities, L 321, 6 December 2001, 1–5.
10. **Falandysz J.:** *Polichlorowane bifenylo (PCBs) w środowisku. Chemia, analiza, toksyczność, stężenie i ocena ryzyka*. Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 1999.
11. **Góralczyk K., Ludwicki J.K., Czaja K., Struciński P.:** *Monitoring pozostałości pestycydów w Polsce*. Roczniki PZH, 49, 331–339 (1998).
12. **Grochowalski A.:** *Aktualne rozporządzenia UE dotyczące dopuszczalnych zawartości zanieczyszczeń w żywności oraz metody kontroli ich występowania w żywności na przykładzie dioksyn i PCB*. www.dioksyny.pl, 2004.

13. **Kotlarska M.M., Pietrzak-Fiećko R., Smoczyński S.S. Borejszo Z.:** *Poziom polichlorowanych bifenyli w grzybach jadalnych na rynku Warmii i Mazur.* Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 1, 68, 49–57 (2010).
14. **Kozłowska B., Doroczyński A., Ozimek-Nowakowska M., Jóźwik T., Różycki J.:** *Unieszkodliwianie polichlorowanych bifenyli (PCB).* Ekopartner, 10, 120, 33–34 (2001).
15. **Kryteria zdrowotne środowiska. 2. Polichlorowane bifenyly i terfenyle.** PZWL, Warszawa 1985.
16. **Ludwicki J.K., Góralczyk K., Czaja K., Struciński P.:** Oznaczanie pozostałości insektycydów chloroorganicznych i polichlorowanych bifenyli w środkach spożywczych metodą chromatografii gazowej. Wydawnictwo Metodyczne PZH, Warszawa 1996.
17. **Mato Y., Noriyuki S., Katatani N., Kadokami K., Nakano T., Nakayama S., Sekii H., Komoto S., Miyake S., Morita M.:** *Human intake of PCDDs, PCDFs, and dioxin like PCBs in Japan, 2001 and 2002.* Chemosphere, 67, 247–255 (2007).
18. **Michna W., Szeke B.:** *Badania surowców roślinnych. Raport z badań monitoringowych jakości gleb, roślin, produktów rolniczych i spożywczych w 2001 r.* MRiRW, Warszawa 2002.
19. **Miler A.T., Kamiński B., Grajewski A., Okoński B., Stasik R., Drobiewska E., Krysztofiak A., Poszyler –Adamska A., Korżak M.,** *Ochrona obszarów mokradłowych na terenach leśnych.* Ark. Wyd. 10,9 (ISBN 978-83-7160-507-9), 2008.
20. **Ming-Sheng H. Kuang-Yi H., Shih-Min W., Ukai Ch., Shih-Yun Ch., Nai-Chun H., Chia-Yi L., Tsae-Pyng Y., Yong-Chien L.:** *A total diet study to estimate PCDD/Fs and dioxin-like PCBs intake from food in Taiwan.* Chemosphere, 67, 65–70 (2007).
21. **Nisbet I.C.T., Sarofim A.F.:** *Rates and routes of transport of PCB in the environment.* Environmental Health Perspectives, 1, 21–38 (1972).
22. **Qing Qing L., Annamalai L., Yap Seng C. Jing T. Obbard J.P.:** *Persistent organic pollutants and adverse health effects in humans.* Journal of Toxicology and Environmental Health, 69, 1987–2005 (2006).
23. **Sadowski M. Kacprzyk W.:** *Trwale zanieczyszczenia organiczne w środowisku.* Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 25/26, 6–7, 2003.
24. **Seńczuk W.:** *Toksykologia współczesna.* PZWL, Warszawa 2005.
25. **Struciński P., Ludwicki J.K., Góralczyk K., Czaja K., Hernik A.:** *Środowiskowe narażenie na polichlorowane bifenyly – wybrane aspekty zdrowotne.* Aura, 5, 10–11 (2002).
26. **Szeke B.:** *Pestycydy w roślinnych surowcach jadalnych. Uwarunkowania prawne.* Monitoring pozostałości. Biuletyn Naukowy, 12, 85–94 (2001).

27. Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T.C., Brunström B., Cook P., Feeley M., Giesy J.P., Hanberg A., Hasegawa R., Kennedy S.W., Kubiak T., Larsen J.Ch. Van Leeuwen F.X., Liem A.K.D., Nolt C., Peterson R.E., Poellinger L., Safe S., Schrenk D., Tillitt D., Tysklind M., Younes M., Wærn F., Zacharewski T.: *Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife*. Environmental Health Perspectives, 106, 775–792 (1998).
28. Voorspoels S., Covaci A., Neels H.: *Dietary PCB intake in Belgium*. Environmental Toxicology and Pharmacology, 25, 179–182 (2008).
29. Zientek-Varga J.: Zabójcze, choć mają chronić. Aura, 5, 28, 2005.

Evaluation of Polichlorinated Biphenyls Content in Chosen Vegetables from Warmia and Mazury Region

Abstract

Man accumulates in body many different compounds previously accumulated in different parts of the environment. Among the many compounds that constantly contaminate the environment, special attention is drawn to polychlorinated biphenyls (PCBs). High resistance to degradation of these substances under the influence of the chemical, physical and biological factors causes that polychlorinated biphenyls, like many organochlorine pesticides, are permanent, easily spread in the environment and accumulating in subsequent links of trophic chain. Concentrations of PCBs in food are varied and depend largely on the fat content and the degree of contamination with these compounds. In larger amounts polychlorinated biphenyls are found in animal food, in smaller in vegetables and fruit. Considering the toxicity of these substances aim of this study was to determine the content of polychlorinated biphenyls in selected vegetables from the area of Warmia and Mazury. Each investigated samples of vegetables contained polychlorinated biphenyls, but the content was at a level not exceeding the maximum value. Additionally calculated the toxic equivalent coefficient TEQ for PCB 118 showed that the vegetables are safe for the consumer according to adopted toxicological evaluation.

Key words: polichlorinated biphenyls, vegetables, PCB, TEQ, toxic equivalent coefficient

Słowa kluczowe: polichlorowane bifenyle, warzywa, PCB, TEQ, współczynnik toksyczności



Zastosowanie tokoferolu i kwasu acetylosalicylowego w ochronie tkanki kostnej przed skutkami doświadczalnego zatrucia 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-*p*-dioksyną (TCDD)

*Maciej Dobrzyński, Justyna Bazan, Andrzej Gamian,
Joanna Rosińczuk-Tonderys, Olga Parulska, Ireneusz Całkosiński
Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich, Wrocław*

1. Wstęp

Dioksyny jest to grupa związków zaliczanych do trucizn środowiskowych, powstających w szeregu procesów technologicznych jak i w trakcie spalania różnorodnych związków organicznych. Dioksyny powstają w każdym procesie termicznym, jeśli w środowisku spalania znajduje się materiał organiczny, chlor oraz sprzyjające czynniki, tj. temperatura spalania 200–900°C, mały dopływ tlenu i obecność wody [8, 14]. Najbardziej toksyczna z dioksyn – 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-*p*-dioksyna (TCDD) – od dnia 1.06.1997 r. została uznana przez Międzynarodową Agencję Badań nad Nowotworami (IARC) za karcynogen grupy A, co potwierdzono w badaniach doświadczalnych na zwierzętach [15, 23]. Pomimo restrykcyjnych zobowiązań wynikających z zapisów Konwencji Sztokholmskiej dotyczących ograniczania emisji do środowiska trwałych związków organicznych, do których należą dioksyny, jest ona wciąż znacząca i wiąże się przede wszystkim ze spalaniem paliw w gospodarce komunalnej [46]. Uwolnione dioksyny włączają się w łańcuchy pokarmowe oraz kumulują się w organizmach stojących na szczycie piramidy pokarmowej, wywołując szereg negatywnych skutków biologicznych [7, 15, 16].

Emisja dioksyn jest także związana z przemysłem, szerokim stosowaniem tworzyw sztucznych, zagospodarowywaniem odpadów czy występowaniem nieprzewidywalnych zdarzeń tj. pożary, katastrofy ekologiczne czy działania wojenne [16,46]. Największą jak dotychczas katastrofą ekologiczną w przebiegu której do atmosfery przedostało się ponad 30 kg TCDD powodując poważne zatrucie ludności, był wybuch reaktora z trichlorofenolem w Seveso (Włochy, 1976 r.) [13]. Także badania przeprowadzone po ataku terrorystycznym na World Trade Center w Nowym Jorku i towarzyszącym mu pożarach wykazały, że w rejonie strefy zero jak i w znacznej odległości od niej, stężenie dioksyn w powietrzu wielokrotnie przewyższało dopuszczalną normę [38]. Uwalnianie dioksyn do środowiska, jako produktów ubocznych procesów technologicznych ma miejsce, m.in. w przemyśle celulozowo-papierniczym (m.in. produkcja celulozy siarczanowej, bielenie mas celulozowych chlorem elementarnym), metalurgicznym (m.in. przetwarzanie złomu, odzysk metali, hutnictwo żelaza i stali, produkcja aluminium, miedzi, cynku, ołowiu, procesy odlewnicze), włókienniczym (m.in. stosowanie barwników na bazie chloranilu czy barwników azowych), farbiarskim (stosowanie rozpuszczalników, tj. tetrachloroetylen) czy podczas produkcji środków ochrony roślin (stosowanie kwasu 2,4,5-trichlorofenoksyoctowego). W przemyśle chemicznym uwalnianie dioksyn zachodzi m.in. w wyniku syntezy oraz stosowania chlorobenzenu, pentachlorofenolu (PCP), syntezy węglowodorów alifatycznych, chlorowania związków organicznych, produkcji tworzyw PCV oraz rozpuszczalników tj. perchloroetylen, procesów nieorganicznych w których używa się chloru (np. ekstrakcja manganu z jego rud) bądź chlorowanych rozpuszczalników [3]. Równie istotnymi źródłami emisji dioksyn są spaliny wydechowe ze zużytych silników samochodowych (spalanie etyliny), wycieki oleju silnikowego oraz słabo zabezpieczone wysypiska śmieci [14, 15]. Według Brzeskiego [3] głównymi źródłami przemysłowymi dioksyn w Polsce są dwa zakłady chemiczne: *Organika Sarzyna* w Nowej Sarzynie, produkująca herbicyd *Chwastoks* którego komponentem jest kwas 2,4-dichlorofenoksy octowy zanieczyszczony dioksynami oraz zakłady *Rokita* w Brzegu Dolnym, wytwarzające herbicydy na bazie kwasu 2,4,5-trichlorofenoksy octowego.

W związku z zawodową ekspozycją na dioksyny osób zatrudnionych, zwłaszcza w przemyśle chemicznym, stale prowadzi się badania eksperymentalne mające na celu określenie wpływu tych ksenobiotyków na poszczególne tkanki i narządy oraz opracowanie skutecznej prewencji farmakologicznej [5, 8, 10, 35, 39].

Dioksyny nie posiadają barwy, smaku ani zapachu przez co są niewyczuwalne organoleptycznie. Wyżej wymienione cechy fizykochemiczne spowodowały, że związki te stały się groźną bronią w rękach terrorystów, czego przykładem było otrucie Prezydenta Ukrainy [41].

U podstaw molekularnego działania dioksyn leży aktywacja transkrypcji genów enzymów metabolizujących ksenobiotyki, w tym różnych form molekularnych cytochromu P-450 (CYP), zwłaszcza rodziny CYP1A1 [15, 21, 36, 42]. W wielu przypadkach reakcje katalizowane przez ten cytochrom prowadzą do powstania toksycznych metabolitów jak i kancerogennych/mutagennych produktów pośrednich [36]. Toksyczne metabolity i produkty pośrednie wpływają na ekspresję genów kontrolujących wzrost i różnicowanie komórek a także ekspresję genów kontrolujących reakcje biochemiczne, tj. synteza hormonów, enzymów, czynników wzrostu [8, 42]. Indukcja genów rodziny CYP1A1 znajduje się pod kontrolą obecnego w znakomitej większości komórek ludzi i zwierząt receptora cytoplazmatycznego AhR (*aryl hydrocarbon receptor*) oraz białka jądrowego Arnt (*aryl hydrocarbon receptor nuclear translocator*) [8, 36]. Ponadto dioksyny cechują się powinowactwem do receptora estrogenowego przez co przyczyniają się do zaburzeń rozrodczych oraz zaburzeń behawioralnych, związanych z wystąpieniem zmian w ekspresji receptorów w strukturach OUN. U potomstwa szczurów pochodzącego od matek zatrutych dioksynami obserwowano także charłactwo i niedorozwój kośćca, co koreluje obserwacjami innych autorów u ptaków żywiących się rybami zawierającymi dioksyny [6, 14, 18, 43].

W innych badaniach u intoksykowanych zwierząt obserwowano przede wszystkim: porfirię, hepatomegalię, atrofię grasicy oraz obwodowych węzłów chłonnych, nowotwory, zahamowanie owulacji [6, 8, 20, 37, 44, 45]. Z kolei u ludzi do najlepiej udokumentowanych skutków działania dioksyn należą [3, 14, 15, 31, 33]:

1. trądzik chlorowy (*chloracne*), charakteryzujący się hiperkeratozą i hiperplazją naskórka z towarzyszącymi zaburzeniami czynnościowo-morfologicznymi gruczołów łojowych,

2. zmiany w poziomie hormonów tarczycy z towarzyszącym upośledzeniem sprawności psychomotorycznej,
3. zaburzenia płodności bądź bezpłodność,
4. wzrost stężenia alfa- i beta- globulin oraz opóźnienie reakcji immunologicznej,
5. działanie karcynogenne (nowotwory przewodu pokarmowego, chłoniaki, mięsaki, nowotwory płuc),
6. działanie teratogenne prowadzące do obumarcia zarodka bądź wykształcenia wad rozwojowych, tj. jak aplazje kończyn czy rozszczepy podniebienia [3, 8, 11, 13, 14, 20]. Pomimo szerokiego spektrum oceny biologicznych skutków działania dioksyn u ludzi i zwierząt istnieją tylko nieliczne publikacje oceniające wpływ dioksyn na tkankę kostną.

Na podstawie wyników badań eksperymentalnych wykazano, że 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-*p*-dioksyna (TCDD) powoduje destrukcję tkanki łącznej [2], hamuje syntezę kolagenu I oraz indukuje stres oksydacyjny skutkujący wzrostem stężenia interleukin prozapalnych aktywujących osteoklastogenezę [8, 40]. Z badań innych autorów wynika, że zahamowanie przez dioksynę aktywności fosfatazy zasadowej oraz niektórych inicjatorów mineralizacji może wpływać na tworzenie tkanek zmineralizowanych gorszych jakościowo [25, 40]. Wykazano ponadto negatywne skutki oddziaływania dioksyn na biosyntezę wątrobowych białek, obserwowane w obrazie elektroforetycznym surowicy [4, 5], zmiany te wpływają także na proces osteogenezy.

Najważniejszymi składnikami pełnowartościowej kości są fosforany wapnia i magnezu. Od właściwego wysycenia macierzy tkanki kostnej solami tych pierwiastków (mineralizacji) zależą jej twardość oraz sprężystość. Proces mineralizacji młodej kości jest kontrolowany przez grupę białek, z których największą rolę odgrywają osteonektyna, osteokalcyna oraz fosfataza alkaliczna. Na biosyntezę tych białek wpływa negatywnie wiele ksenobiotyków, w tym także dioksyny. Obniżenie zawartości wapnia i magnezu w tkance kostnej może być przejawem zaburzeń jej mikrostruktury [14].

Przyjęto więc założenie, że dioksyna może wpływać na strukturę kości zwłaszcza w okresie rozwojowym. Wydają się to potwierdzać obserwowane zmiany w wyglądzie zewnętrznym potomstwa szczurów, którym podano TCDD [6]. Stwierdzony w powyższych badaniach m.in.

wyraźny niedorozwój kośćca może sugerować istnienie zaburzeń rozwojowych w zakresie tkanek twardych. Jak opisano we wstępie, dioksyny wpływając również na czynność niektórych hormonów (estrogeny, kortykosteron, T_3) mogą modyfikować prawidłowy rozwój tkanek twardych [15, 17, 19, 28]. TCDD, zaburzając gospodarkę estrogenową przyczynia się do zmniejszenia odkładania wapnia w tkankach zmineralizowanych, a zwiększając stężenie kortykosteronu stymuluje rozkład włókien kolagenowych. Wpływając wreszcie na stężenie aktywnej formy witaminy D_3 dioksyna przyczynia się do zahamowania aktywności fibroblastów [34].

Kluczową rolę w patomechanizmie działania TCDD odgrywa aktywacja receptora AhR, której tylko jedną z wielu konsekwencji jest zaburzenie syntezy włókien kolagenowych [1, 40], co może skutkować zaburzeniami struktury przestrzennej tkanki kostnej. Wydaje się więc słuszne poszukiwanie środków farmakologicznych posiadających zdolność łączenia się z receptorem AhR uniemożliwiając w ten sposób dioksynie tworzenia z nim aktywnych połączeń. Jak pokazują ostatnie badania eksperymentalne, dwa dobrze znane leki: tokoferol oraz kwas acetylosalicylowy cechują się właściwościami antagonistycznymi wobec receptora AhR [8, 26, 30], przez co rysuje się perspektywa potencjalnej możliwości poszerzenia wskazań do ich stosowania. Dodatkową właściwością ochronną powyższych substancji jest zdolność hamowania odczynu zapalnego wywołanego przez dioksyny [8].

W świetle powyższego celem pracy było zbadanie wpływu TCDD, tokoferolu i kwasu acetylosalicylowego podanych samicom szczurów na zawartość wapnia i magnezu w tkance kostnej ich przyszlętego potomstwa.

2. Materiał i metody

2.1. Zwierzęta użyte w doświadczeniu

Przed przystąpieniem do badań eksperymentalnych uzyskano wymagane zezwolenia na wykonanie doświadczeń na zwierzętach (nr zezwolenia UM: 11/2009/0027; nr zgody LKE: 38/2009). W eksperymencie użyto samice szczurów szczepu Buffalo (wiek 9-11 tygodni, waga 130-150 gramów) pochodzące z hodowli Zwierzętarni Doświadczalnej Katedry Patomorfologii Uniwersytetu Medycznego im. Piastów Śląskich we Wrocławiu. W trakcie eksperymentu zwierzęta przebywały

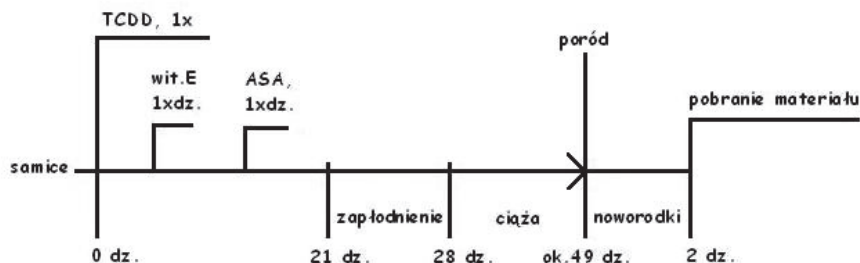
w klimatyzowanym pomieszczeniu w których panowały następujące warunki: 1. nadciśnienie, 2. 15 wymian powietrza/godzinę, 3. temperatura powietrza około 22°C, 4. wilgotność powietrza 55%, 4. cykl świetlny 12/12 godzin. Zwierzęta przetrzymywano w klatkach polistyrenowych z dostępem do karmy firmy „Labofeedh” oraz wody.

Podział zwierząt

Samice randomizowano wyodrębniając cztery grupy, zawierające po 6 osobników każda:

- 1. grupę kontrolną samic (SK)**, nie poddanych działaniu żadnych substancji chemicznych.
- 2. grupę samic (STCDD)**, którym podano roztwór 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioksyny (TCDD) w jednorazowej dawce 5 µg/kg m.c. *i.m.*
- 3. grupę samic (STCDD+E)**, którym podano roztwór 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioksyny (TCDD) w jednorazowej dawce 5µg/kg m.c. *i.m.* oraz podawano przez okres 3 tyg. roztwór octanu α-tokoferolu w dawce 30 mg/kg m.c./dzień *s.c.*
- 4. grupę samic (STCDD+ASA)**, którym podano roztwór 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioksyny (TCDD) w jednorazowej dawce 5µg/kg m.c. *i.m.* oraz podawano przez okres 3 tyg. zawiesinę kwasu acetylosalicylowego w roztworze skrobi w dawce 50 mg/kg m.c./dzień *p.o.*

Po okresie 3 tygodni od podania TCDD w poszczególnych grupach (STCDD, STCDD+E, STCDD+ASA) skojarzono w/w grupy samic oraz grupę SK z losowo dobranymi samcami, pochodzącymi z tego samego szczepu, nie poddanymi działaniu żadnych substancji chemicznych. Po 7 dniowym okresie kojarzenia ciężarne samice umieszczono w oddzielnych klatkach (rys. 1).



Rys. 1. Schemat eksperymentu

Fig. 1. Diagram of the experiment

Po porodzie, wyodrębniono cztery grupy noworodków (o liczebności 6-10 sztuk, dobranych losowo, których ilość uwarunkowana była liczebnością miotów) pochodzących od samic ujętych w w/w grupach:

1. **noworodki (NK)** pochodzące od samic SK.
2. **noworodki (NTCDD)** pochodzące od samic STCDD.
3. **noworodki (NTCDD+E)** pochodzące od samic STCDD+E.
4. **noworodki (NTCDD+ASA)** pochodzące od samic STCDD+ASA.

W 2 dniu życia osobniczego z każdej z powyższych grup pobrano materiał do badań stężenia wapnia i magnezu. Materiał badawczy stanowiły wypreparowane: sklepienie czaszki oraz staw kolanowy.

2.2. Substancje i związki użyte w doświadczeniu

W pracy wykorzystano następujące substancje: octan α - tokoferolu (roztwór olejowy leku sporządzony na indywidualne zamówienie przez firmę Hasco-Lek S.A. we Wrocławiu); kwas acetylosalicylowy – Aspirin (Bayer) (zawiesina leku w roztworze skrobi); Thiopental (Biochemie GmbH); roztwór wzorcowy 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioksyny (TCDD) (Greyhound Chromatography And Allied Chemicals) (rozpuszczony w DMSO (dimetylosulfotlenku) w stężeniu 5 $\mu\text{g/ml}$).

2.3. Oznaczenie wapnia i magnezu w tkankach zmineralizowanych

Oznaczenia pierwiastków wykonano w oparciu o metodę spektrometrii atomowej. W pierwszym etapie badane próbki przeprowadza się do postaci roztworu, a następnie rozpyla się go w płomieniu spektrome-

tru powodując dysocjację zawartych w roztworze pierwiastków do stanu atomowego. W końcowym etapie następuje analiza widma promienionowania emitowanego/absorbowanego przez dany pierwiastek, na podstawie czego można określić jego zawartość w próbce.

2.3.1 Mineralizacja materiału badawczego

Przeprowadzono mineralizację próbek „na mokro” w zamkniętym systemie mikrofalowym. Do naważki homogennej próbki (od 0,1 g do 0,5g) dodawano 5 cm³ stężonego kwasu azotowego (V) cz.d.a. i 1 cm³ stężonego nadtlenku wodoru cz.d.a., następnie próbki mineralizowano w mikrofalowym systemie przygotowania prób MARS 5. Mineralizaty przenoszono ilościowo do naczyń miarowych o pojemności 10 cm³ przy użyciu wody redestylowanej. Mineralizację przeprowadzono zgodnie z Polską Normą PN-EN 13805:2003.

2.3.2 Oznaczanie zawartości wapnia metodą atomowej spektrometrii emisyjnej

Przeprowadzono oznaczenie zawartości wapnia w płomieniu acetylen/powietrze metodą emisyjnej spektrometrii atomowej przy wykorzystaniu spektrometru absorpcji atomowej SpectraAA z przystawką do pracy w płomieniu AA240FS firmy Varian.

Oznaczenia zawartości Ca wykonano zgodnie z Procedurą Badawczą PB-01/AAS opracowaną i stosowaną w Laboratorium Badawczym Spektrometrii Absorpcji Atomowej Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu.

2.3.3 Oznaczanie zawartości magnezu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej

Przeprowadzono oznaczenie zawartości magnezu w płomieniu acetylen/powietrze metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej przy wykorzystaniu spektrometru absorpcji atomowej SpectraAA z przystawką do pracy w płomieniu AA240FS firmy Varian. Oznaczenia zawartości Mg wykonano zgodnie z Procedurą Badawczą PB-02/AAS opracowaną i stosowaną w Laboratorium Badawczym Spektrometrii Absorpcji Atomowej Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. Procedury badawcze stosowane w laboratorium opracowano na podstawie: Polska Norma PN-EN 14084:2004.

2.4. Analiza statystyczna

Opracowanie wyników badań opierało się na analizie statystycznej wyników pomiarów, która polegała na: oszacowaniu statystyk opisowych (średnia, odchylenie standardowe, mediana, wartości ekstremalne: minimum i maksimum); sprawdzeniu normalności rozkładu cech (wyników stężeń) testem Shapiro-Wilka; sprawdzeniu jednorodności wariancji wyników stężeń testem Bartletta; weryfikacji hipotez o równości poziomu cech mierzalnych o rozkładzie normalnym w więcej niż dwóch grupach za pomocą analizy wariancji (ANOVA); przedstawieniu wyników porównań w postaci wykresów pudełkowych (*Box and Whiskers*). Wszystkie hipotezy weryfikowano na poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Analizę statystyczną przeprowadzono przy pomocy pakietu programów statystycznych *STATISTICA 9.0*.

3. Wyniki

Oznaczenie poziomu magnezu w mg/g w kościach sklepienia czaszki noworodków z badanych grup wykazało statystycznie istotne zmniejszenie stężenia magnezu w grupie (NTCDD) - osobników pochodzących od matek poddanych działaniu dioksyny w odniesieniu do grupy kontrolnej (NK), w której matki noworodków nie były poddane działaniu TCDD (Rys. 2, Tabela 1, 2). Stwierdzono ponadto, że w grupie (NTCDD+ASP) jak i (NTCDD+E) dochodzi do wzrostu stężenia magnezu w pokrywie czaszki w odniesieniu do grupy (NTCDD), w której matki noworodków poddano działaniu tylko TCDD.

Tabela 1. Stosunek średniej wartości stężenia magnezu w sklepieniu czaszki w poszczególnych grupach doświadczalnych względem grupy kontrolnej

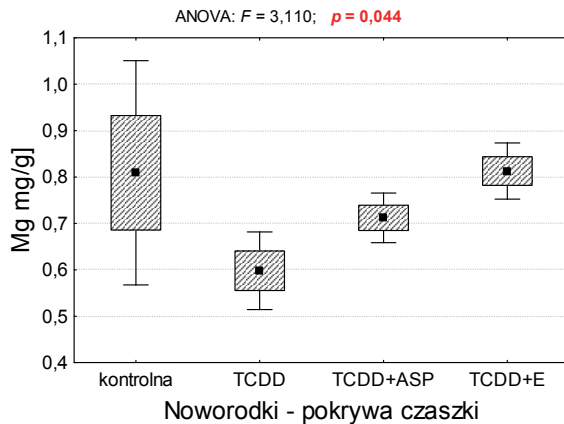
Table 1. The ratio of the mean concentration of magnesium in the cranial vault bones in each experimental group relative to the control group

Zależność danej grupy doświadczalnej względem grupy kontrolnej	Mg _{gr. dośw.} : Mg _{gr. NK}
(NTCDD) : (NK)	0,74 : 1,00
(NTCDD+E) : (NK)	1,01 : 1,00
(NTCDD+ASP) : (NK)	0,88 : 1,00

Tabela 2. Stosunek średnich wartości stężenia wapnia do magnezu w sklepieniu czaszki w poszczególnych grupach doświadczalnych

Table 2. The ratio of the concentration of calcium and magnesium in the cranial vault bones in the different experimental groups

Grupa doświadczalna	Ca _{gr. dośw.} : Mg _{gr. dośw.}
NK	43,39 : 1,00
NTCDD	44,30 : 1,00
NTCDD+E	66,60 : 1,00
NTCDD+ASP	47,80 : 1,00



Rys. 2. Podstawowe statystyki poziomu magnezu [mg/g] w kościach sklepienia czaszki noworodków z badanych grup oraz wynik analizy wariancji

Fig. 2. Basic statistics of magnesium levels [mg/g] in neonatal cranial vault bones and the results of analysis of variance

Analiza poziomu magnezu w stawie kolanowym noworodków szczurów z badanych grup wykazała obniżenie stężenia magnezu w grupie (NTCDD) w odniesieniu do grupy kontrolnej (NK) oraz szczególne podwyższenie poziomu magnezu w grupie poddanej działaniu dioksyny w której podawano tokoferol (NTCDD+E) w odniesieniu do grupy (NTCDD), w której matki poddano działaniu samej TCDD (rys. 3, tabela 3, 4).

Tabela 3. Stosunek średniej wartości stężenia magnezu w stawie kolanowym w poszczególnych grupach doświadczalnych względem grupy kontrolnej

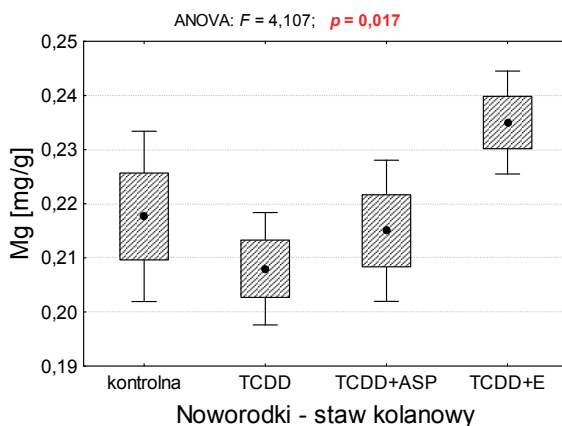
Table 3. The ratio of the average value of the concentration of magnesium in the knee joint in the various experimental groups relative to the control group

Zależność danej grupy doświadczalnej względem grupy kontrolnej	Mg _{gr. dośw.} : Mg _{gr. NK}
(NTCDD) : (NK)	0,95 : 1,00
(NTCDD+E) : (NK)	1,08 : 1,00
(NTCDD+ASP) : (NK)	0,99 : 1,00

Tabela 4. Stosunek średnich wartości stężenia wapnia do magnezu w stawie kolanowym w poszczególnych grupach doświadczalnych

Table 4. The ratio of the average concentration of calcium and magnesium in the knee joint in different experimental groups

Grupa doświadczalna	Ca _{gr. dośw.} : Mg _{gr. dośw.}
NK	22,11 : 1,00
NTCDD	74,04 : 1,00
NTCDD+E	46,01 : 1,00
NTCDD+ASP	76,37 : 1,00



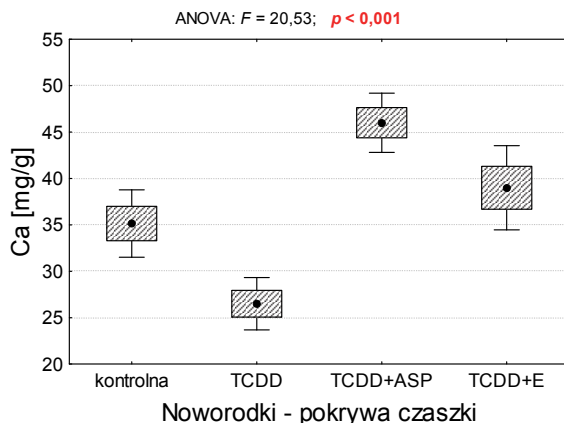
Rys. 3. Podstawowe statystyki poziomu magnezu [mg/g] w stawie kolanowym noworodków szczurów z badanych grup oraz wynik analizy wariancji

Fig. 3. Basic statistics of magnesium levels [mg/g] in neonatal knee joint bones and the results of analysis of variance

Analiza poziomu wapnia w mg/g w sklepieniu kości czaszki noworodków szczurzych z poszczególnych grup wykazała w grupie noworodków (NTCDD), których matki były poddane działaniu samej TCDD, istotny spadek stężenia wapnia. Natomiast podawanie kwasu acetylosalicylowego jak i tokoferolu powodowało istotny wzrost stężenia wapnia w grupach (NTCDD+ASP) oraz (NTCDD+E) (rys. 4, tabela 2, 5).

Tabela 5. Stosunek średniej wartości stężenia wapnia w sklepieniu czaszki w poszczególnych grupach doświadczalnych względem grupy kontrolnej
Table 5. The ratio of the mean concentration of calcium in the cranial vault bones in each experimental group relative to the control group

Zależność danej grupy doświadczalnej względem grupy kontrolnej	Ca _{gr. dośw.} : Ca _{gr. NK}
(NTCDD) : (NK)	0,76 : 1,00
(NTCDD+E) : (NK)	1,11 : 1,00
(NTCDD+ASP) : (NK)	1,31 : 1,00



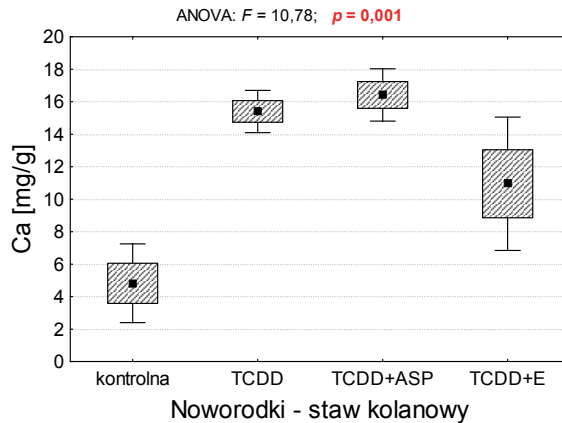
Rys. 4. Podstawowe statystyki poziomu wapnia [mg/g] w kościach sklepienia czaszki noworodków szczurów z badanych grup oraz wynik analizy wariancji
Fig. 4. Basic statistics of calcium levels [mg/g] in neonatal cranial vault bones and the results of analysis of variance

Analiza poziomu wapnia w stawie kolanowym noworodków wykazała, że w grupie (NTCDD) doszło do zmniejszenia stężenia wapnia w odniesieniu do grupy (kontrola). Natomiast w grupach (NTCDD+E

oraz NTCDD+ASA) pochodzących od matek poddanych działaniu TCDD, którym podawano tokoferol lub kwas acetylosalicylowy stwierdzono zwiększone stężenie wapnia w odniesieniu do grupy noworodków (NTCDD), których matki otrzymały samą TCDD (rys. 5, tabela 4, 6).

Tabela 6. Stosunek średniej wartości stężenia wapnia w stawie kolanowym w poszczególnych grupach doświadczalnych względem grupy kontrolnej
Table 6. The ratio of the average value of the concentration of calcium in the knee joint in the various experimental groups relative to the control group

Zależność danej grupy doświadczalnej względem grupy kontrolnej	Ca _{gr. dośw.} : Ca _{gr. NK}
(NTCDD) : (NK)	3,19 : 1,00
(NTCDD+E) : (NK)	2,27 : 1,00
(NTCDD+ASP) : (NK)	3,41 : 1,00



Rys. 5. Podstawowe statystyki poziomu wapnia [mg/g] w stawie kolanowym noworodków szczurów z badanych grup oraz wynik analizy wariancji

Fig. 5. Basic statistics of calcium levels [mg/g] in neonatal knee joint bones and the results of analysis of variance

4. Omówienie wyników

Struktura mineralna kości i zębów składa się z kryształów dihydroksyapatytów wapnia, które tworzą uporządkowaną sieć krystaliczną. Kryształy posiadają trzy przestrzenie, tj. rdzeń, powierzchnię rdzenia i otoczkę hydratacyjną. W rdzeniu kryształu występuje więcej magnezu

i węglanów oraz może dochodzić do wymiany jonów [27]. Jony magnezu mogą zastępować jony wapnia hamując wzrost kryształów. Powyższe dane wskazują, że w tkance kostnej występuje cały czas przebudowa, która może być zależna od działania zanieczyszczeń środowiskowych, do których zaliczamy m.in. dioksyny.

Dowodem na poparcie takiej tezy są badania Finnilä i wsp. [17], w których wykazano wpływ TCDD na właściwości macierzy kostnej. W eksperymencie tym stosowano u ciężarnych samic szczurów jednorazową dawkę TCDD (1 µg/kg m.c.) w 11 dniu ciąży, a pobrane od noworodków kości piszczelowe oceniano pod kątem mineralizacji, morfologii, twardości i ugięcia. Dowiedziono, że ekspozycja na TCDD w okresie rozwojowym powoduje spowolnienie dojrzewania matrycy kości, obniżenie jej mineralizacji, zmniejszenie wymiarów jak i wytrzymałości. W obecnych badaniach podano samicom szczurów TCDD w teratogenicznej dawce 5 µg/kg m.c. (określonej przez Huuskonena i wsp. [22]), wykazując znaczące obniżenie stężenia wapnia w kościach sklepienia czaszki oraz w stawach kolanowych u 2 dniowych noworodków. Powyższe wyniki mogą tłumaczyć wcześniejsze obserwacje własne, związane ze znacznym niedorozwojem kośćca występującym u dojrzałych osobników, pochodzących od samic poddanych działaniu TCDD [6]. Również inni autorzy wykazali wpływ TCDD na powstawanie zmian stężenia wapnia w kościach, wiążąc to m.in. ze zmianami endokrynnymi ze względu na powinowactwo dioksyn do receptora estrogenowego, co może mieć wpływ na rozwój struktury kości. Badania Gierthy i wsp. [19] dotyczące molekularnego mechanizmu biosyntezy macierzy zewnątrzkomórkowej oparte na hodowli szczurzych osteoblastów sklepienia czaszki wykazały, że niezaburzona ekspresja odpowiednich genów odpowiada za powstanie właściwego wzoru struktury tych komórek oraz prawidłowy proces mineralizacji macierzy zewnątrzkomórkowej. Podanie TCDD spowodowało wyraźne zahamowanie tworzenia się właściwego układu komórek kościotwórczych oraz wpłynęło na ekspresję fosfatazy zasadowej i osteokalcyny. Na podstawie powyższego eksperymentu stwierdzono, że TCDD działając na estrogeny i witaminę D wpływa na ekspresję genów w komórkach kościotwórczych w trakcie ich różnicowania. Carpi i wsp. [12] w badaniach *in vitro* wykazali, że TCDD przyczynia się do występowania zaburzeń kościotworzenia. Dziesięciodniowa ekspozycja hodowli komórek macierzystych kości na TCDD doprowa-

działa do zmian w stężeniu m-RNA, będącego markerem różnicowania komórek kościotwórczych, jak również do zmian w ekspresji komórkowych białek odpowiedzialnych za właściwą organizację cytoszkieletu i transport komórkowy w osteoblastach. TCDD doprowadziła także do zmniejszenia ekspresji białek wiążących wapń, co może wpływać na proces odkładania tego pierwiastka w osteoblastach. W innych badaniach, w których wykorzystano komórki macierzyste kości pochodzące ze szkieletu kończyny dolnej myszy i szczurów wykazano, że TCDD zmniejsza stężenie m-RNA oraz obniża aktywność fosfatazy zasadowej i osteokalcyny, przy czym spadek ten ściśle korelował z dawką dioksyny [28]. Ponadto wyżej cytowani autorzy podkreślają rolę osteoblastycznego receptora AhR w mechanizmie oddziaływania TCDD na komórki kościotwórcze. Badania Naruse i wsp. [32] określające wpływ dioksyny na hodowlę mysich osteoblastów pobranych ze sklepienia czaszki wykazały spadek aktywności fosfatazy zasadowej, obniżenie depozycji wapnia przez te komórki oraz zwiększenie ekspresji receptora AhR. Zmianom tym towarzyszył spadek ekspresji m-RNA osteokalcyny, która stanowi marker różnicowania osteoblastów. W drugiej części powyższego eksperymentu podanie ciężarnym samicom dioksyny spowodowało u ich potomstwa zahamowanie prawidłowego procesu wapnienia kości. Badania deformacji kostnych zlokalizowanych w zakresie śródstopia oraz stopy u czapli siwych *Ardea cinerea* wykazały, że ich kości posiadały wyraźnie zmniejszoną wytrzymałość mechaniczną oraz znacznie obniżoną zawartość wapnia, co może być związane ze stwierdzeniem bardzo dużego stężenia polichlorowanych dibenzo-*p*-dioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów w organizmie tych zwierząt [43]. W badaniach kości udowych mew srebrzystych *Larus argentatus* z Krainy Wielkich Jezior (USA), organizmy których posiadały wysoki współczynnik toksyczności TCDD, stwierdzono zmniejszoną zawartość minerałów, gęstość oraz sztywność [18]. Według cytowanych autorów obniżenie wartości podstawowych parametrów kości wskazuje na zaburzenia w procesie ich mineralizacji. W obecnych badaniach wykazano, że podawanie kwasu acetylosalicylowego jak i tokoferolu powodowało istotny wzrost stężenia wapnia mierzonego w pokrywach czaszek w grupach (NTCDD+ASP) oraz (NTCDD+E) co może sugerować, że kwas acetylosalicylowy i tokoferol przyczyniają się do wzrostu uwapnienia kości, przeciwdziałając destruktywnemu działaniu TCDD. Analiza stężenia wapnia w stawie

kolanowym wskazuje, że kierunek zmian tego pierwiastka w grupach (NTCDD+ASP) oraz (NTCDD+E) w odniesieniu do grupy (NTCDD) jest podobny do kierunku zmian stężenia wapnia mierzonego w pokrywach czaszek w analogicznych grupach.

Skutkiem destrukcyjnego oddziaływania dioksyn na metabolizm tkanki kostnej i kościotworzenie, przejawiającego się opisanym powyżej spadkiem poziomu wapnia, może być prozapalne działanie dioksyn. Związane jest ono z generacją wolnych rodników powodujących wzrost stężenia IL-1, IL-6 i TNF jak i stymulacją COX-2. Wykazano, że aktywacja dwóch dróg odczynu zapalnego: poprzez prozapalne interleukiny oraz poprzez stymulację COX-2 wywiera działanie na przebieg mineralizacji kości, którego skutki można znaleźć nawet w archeologicznym materiale kostnym w postaci pierścieni Harrisa. Wcześniejsze badania Całkosińskiego [8] wykazały, że stosowanie tokoferolu w dużych dawkach przez okres 3 tygodni od podania TCDD przyczyniało się do znacznego obniżenia IL-6 i TNF jak i zabezpieczało kolagen przed degradacją. Koncepcja przyjęta w obecnych badaniach, związania z podawaniem kwasu acetylosalicylowego przez okres 3 tygodni od momentu podania TCDD miała także na celu zmniejszenie reakcji zapalnej indukowanej poprzez stymulację COX-2. Istnieją bowiem doniesienia, że stosowanie kwasu acetylosalicylowego w dużych dawkach blokuje cyklooksygenazę 2 [29, 30].

Antyoksydacyjne właściwości tokoferolu oraz przeciwzapalne kwasu acetylosalicylowego stanowią cenne uzupełnienie wspomnianego we wstępie antagonistycznego działania tych leków wobec receptora AhR [26, 30]. Istnieją nieliczne badania, w których wykazano, że innym antagonistą receptora AhR mogąym ograniczać negatywny wpływ dioksyn na tkankę kostną jest resweratrol. W doświadczeniu Singha i wsp. z wykorzystaniem doświadczalnego modelu osteogenezy u kurcząt oceniono wpływ TCDD oraz resweratrolu na ten proces. W powyższym modelu doświadczalnym wykazano znaczną redukcję przez TCDD poziomu białek, tj. kolagenu typu I, osteopontyny, sialoproteiny oraz fosfatazy zasadowej. Stosowanie resweratrolu spowodowało istotne odwrócenie toksycznego działania dioksyny w stosunku do tkanki kostnej, potwierdzone właściwym poziomem białek jej macierzy [40].

Przeprowadzona w obecnych badaniach analiza stężenia magnezu w kościach noworodków pochodzących od matek poddanych działaniu

dioksyny wykazała znaczący spadek tego pierwiastka w odniesieniu do grupy kontrolnej. Dynamika spadku stężenia magnezu była podobna jak w przypadku wyżej opisanego wapnia. Również analiza wyników poziomu magnezu w stawach kolanowych pochodzących od noworodków szczurzych wykazała podobny kierunek zmian stężenia tego pierwiastka jak w pokrywach czaszek w obrębie badanych grup. Zarówno pomiary stężenia wapnia jak i magnezu w kościach wykazują bezwzględne oddziaływanie TCDD powodujące zaburzenia mineralizacji kości u noworodków. Wyniki uzyskane w oznaczeniu stężenia wapnia i magnezu w pokrywach czaszek sugerują, że kwas acetylosalicylowy jak i tokoferol usprawniają gospodarkę wapniowo-magnezową naruszoną przez działanie TCDD. Przy czym należy podkreślić brak doniesień w piśmiennictwie na temat wpływu TCDD na stężenie magnezu w kościach. Istnieją tylko nieliczne publikacje dotyczące wpływu TCDD na stężenie magnezu w wątrobie i osoczu krwi. Wykazano, że podawanie TCDD nie przyczyniało się do zmian zawartości magnezu w cytozolu komórek wątrobowych [45]. Z kolei w badaniach Kellera, dotyczących określenia wybranych parametrów krwi żółwi morskich *Caretta caretta* skażonych dioksyną, wykazano znaczące obniżenie poziomu magnezu oraz spadek stężenia fosfatazy alkalicznej [24].

Uzyskane wyniki sugerują, że stosowanie tokoferolu bądź kwasu acetylosalicylowego przyczynia się do wzrostu zarówno stężenia wapnia jak magnezu w kościach noworodków poddanych działaniu TCDD.

5. Wnioski

Stwierdzono obniżenie stężenia wapnia i magnezu zarówno w próbach pobranych z kości sklepienia czaszki jak i próbach pobranych ze stawu kolanowego noworodków pochodzących od matek poddanych działaniu TCDD w odniesieniu do wartości kontrolnych. Stwierdzono także, że podawanie matkom poddanym działaniu TCDD tokoferolu lub kwasu acetylosalicylowego zapobiega spadkom stężenia wapnia i magnezu w tkance kostnej.

Praca została wykonana w ramach grantu nr 1820 UM im. Piastów Śląskich we Wrocławiu. Praca współfinansowana ze środków UE w ramach projektu Biomed realizowanego przez WCB EIT+.

Literatura

1. **Andreasen C.H., Stender-Petersen K.L., Mogensen M.S., Torekov S.S., Wegner L., Andersen G., Nielsen A.L., Albrechtsen A., Borch-Johnsen K., Rasmussen S.S., Clausen J.O., Sandbaek A., Lauritzen T., Hansen L., Jorgensen T., Pedersen O., Hansen T.:** *Low physical activity accentuates the effect of the FTO rs9939609 polymorphism on body fat accumulation.* Diabetes. 57, 95–101 (2008).
2. **Andreasen E.A., Mathew L.K., Lohr C.V., Hasson R., Tanguay R.L.:** *Aryl hydrocarbon receptor activation impairs extracellular matrix remodeling during zebra fish fin regeneration.* Toxicol Sci. 95, 215–226 (2007).
3. **Brzeski Z.:** *Dioksyny i furany w środowisku i ich wpływ na organizm.* Medycyna Ogólna i Nauki o Zdrowiu. 17, 161–164 (2011).
4. **Całkosinski I., Rosińczuk-Tonderys J., Bazan J., Dzierzba K., Całkosńska M., Majda J., Dobrzyński M., Bronowicka-Szydelko A.:** *The influence of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) on hematological parameters during experimentally induced pleuritis in rats.* Inflammation. 36, 387–404 (2013).
5. **Całkosinski I., Rosińczuk-Tonderys J., Bronowicka-Szydelko A., Dzierzba K., Bazan J., Dobrzyński M., Majda J., Gamian A.:** *Effect of tocopherol on biochemical blood parameters in pleuritis-induced rats treated with 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin.* Toxicol Ind Health. (2013).
6. **Całkosinski I., Borodulin-Nadzieja L., Stańda M., Wasilewska U., Cegielski M.:** *Influence of a single dose of TCDD on estrogen levels and reproduction in female rats.* Med Wet. 59, (2003).
7. **Całkosinski I., Rosińczuk-Tonderys J., Dobrzyński M., Palka Ł., Bazan J.:** *Occurrence of Disseminated Intravascular Coagulation in 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) treated rats with induced pneumonia.* Advances In Experimental Medicine & Biology. (2013).
8. **Całkosinski I., Rosińczuk-Tonderys J., Szopa M., Dobrzyński M., Gamian A.:** *High doses of tocopherol in the prevention and potentiation of dioxin in experimental inflammation-potential application.* Postepy Hig Med Dosw. 65, 143–157 (2011).
9. **Ciftci O., Aydin M., Ozdemir I., Vardi N.:** *Quercetin prevents 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin-induced testicular damage in rats.* Andrologia. 44, 164–173 (2012).
10. **Couture L. A., Harris M. W., Birnbaum L. S.:** *A critical review of the developmental toxicity and teratogenicity of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin: recent advances toward understanding the mechanism.* Teratology 42, 619–627 (1990).

11. **Carpi D., Korkalainen M., Airoidi L., Fanelli R., Hakansson H., Muhonen V., Tuukkanen J., Viluksela M., Pastorelli R.:** *Dioxin-sensitive proteins in differentiating osteoblasts: effects on bone formation in vitro.* Toxicol Sci. 108, 330–343 (2009).
12. **Di Domenico A., Silano V., Viviano G., Zapponi G.:** *Accidental release of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) at Seveso, Italy. IV. Vertical distribution of TCDD in soil.* Ecotoxicol Environ Saf. 4, 327–338 (1980).
13. **Dobrzyński M.:** *The influence of tocopherol and acetylsalicylic acid on tooth organ structure in offspring of rat dams undergoing 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD).* Wrocław Medical University, 2012.
14. **Dobrzyński M., Calkosiński I., Przywitowska I., Kobierska-Brzoza J., Czajczyńska-Waszkiewicz A., Soltan E., Parulska O.:** *The effects of dioxins in environmental pollution on development of teeth disorders.* Polish J of Environ Stud. 18, 319–323 (2009).
15. **Fiedler H.:** *National PCDD/PCDF release inventories under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.* Chemosphere. 67, 96–108 (2007).
16. **Finnila M.A., Zioupos P., Herlin M., Miettinen H.M., Simanainen U., Hakansson H., Tuukkanen J., Viluksela M., Jamsa T.:** *Effects of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin exposure on bone material properties.* J Biomech. 43, 1097–1103 (2010).
17. **Fox G.A., Lundberg R., Wejheden C., Lind L., Larsson S., Orberg J., Lind P.M.:** *Health of herring gulls (Larus argentatus) in relation to breeding location in the early 1990s. III. Effects on the bone tissue.* J Toxicol Environ Health A. 71, 1448–1456 (2008).
18. **Gierthy J.F., Silkworth J.B., Tassinari M., Stein G.S., Lian J.B.:** *2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin inhibits differentiation of normal diploid rat osteoblasts in vitro.* J Cell Biochem. 54, 231–238 (1994).
19. **Gray L. E., Ostby J. S.:** *In utero 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) alters reproductive morphology and function in female rat offspring.* Toxicol Appl Pharmacol 133, 285–294 (1995).
20. **Guengerich F.P.:** *Reactions and significance of cytochrome P-450 enzymes.* J Biol Chem. 266, 10019–10022 (1991).
21. **Huuskonen H., Unkila M., Pohjanvirta R., Tuomisto J.:** *Developmental toxicity of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) in the most TCDD-resistant and -susceptible rat strains.* Toxicol Appl Pharmacol. 124, 174–180 (1994).
22. **IARC. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Vol 69: Polychlorinated Dibenzopara-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans.** International Agency for Research on Cancer. Lyon, 1997.

23. **Keller J.M., Kucklick J.R., Stamper M.A., Harms C.A., McClellan-Green P.D.:** *Associations between organochlorine contaminant concentrations and clinical health parameters in loggerhead sea turtles from North Carolina, USA.* Environ Health Perspect. 112, 1074–1019 (2004).
24. **Kiukkonen A., Viluksela M., Sahlberg C., Alaluusua S., Tuomisto J.T., Tuomisto J., Lukinmaa P.L.:** *Response of the incisor tooth to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in a dioxin-resistant and a dioxin-sensitive rat strain.* Toxicol Sci. 69, 482–489 (2002).
25. **Kloser E., Böhmendorfer S., Brecker L., Kählig H., Netscher T., Mereiter K., Rosenau T.:** *Synthesis of 5-(Fluorophenyl)tocopherols as Novel Dioxin Receptor Antagonists.* European Journal of Organic Chemistry. 13, 2450–2457 (2011).
26. **Kmieć Z.:** *Histologia i cytofizjologia zęba i jamy ustnej.* Elsevier Urban & Partner Wrocław, 2007.
27. **Korkalainen M., Kallio E., Olkku A., Nelo K., Ilvesaro J., Tuukkanen J., Mahonen A., Viluksela M.:** *Dioxins interfere with differentiation of osteoblasts and osteoclasts.* Bone. 44, 1134–1142 (2009).
28. **MacDonald C.J., Cheng R.Y., Roberts D.D., Wink D.A., Yeh G.C.:** *Modulation of carcinogen metabolism by nitric oxide-aspirin 2 is associated with suppression of DNA damage and DNA adduct formation.* J Biol Chem. 284, 22099–22107 (2009).
29. **MacDonald C.J., Ciolino H.P., Yeh G.C.:** *The drug salicylamide is an antagonist of the aryl hydrocarbon receptor that inhibits signal transduction induced by 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin.* Cancer Res. 64, 429–434 (2004).
30. **Michalek J.E., Akhtar F.Z., Longnecker M.P., Burton J.E.:** *Relation of serum 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) level to hematological examination results in veterans of Operation Ranch Hand.* Arch Environ Health. 56, 396–405 (2001).
31. **Naruse M., Ishihara Y., Miyagawa-Tomita S., Koyama A., Hagiwara H.:** *3-Methylcholanthrene, which binds to the arylhydrocarbon receptor, inhibits proliferation and differentiation of osteoblasts in vitro and ossification in vivo.* Endocrinology. 143, 3575–3581 (2002).
32. **Neuberger M., Landvoigt W., Derntl F.:** *Blood levels of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in chemical workers after chloracne and in comparison groups.* Int Arch Occup Environ Health. 63, 325–327 (1991).

33. **Nishimura N., Nishimura H., Ito T., Miyata C., Izumi K., Fujimaki H., Matsumura F.:** *Dioxin-induced up-regulation of the active form of vitamin D is the main cause for its inhibitory action on osteoblast activities, leading to developmental bone toxicity.* Toxicol Appl Pharmacol. 236, 301–309 (2009).
34. **Oguz F., Ciftci O., Aydın M., Timurkaan N., Beytur A., Altıntaş R., Parlakpınar H.:** *Aminoguanidine prevents testicular damage-induced-2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) in male rats.* Andrologia. 45, 225–231 (2013).
35. **Palut D., Kostka G., Strucinski P.:** *The role of nuclear receptors in cytochrome P-450 induction by xenochemicals.* Roczn. Panstw. Zakł. Hig. 53, 321–332 (2002).
36. **Pohjanvirta R., Tuomisto J.:** *Short-term toxicity of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in laboratory animals: Effects, mechanisms and animal models.* Pharmacol Rev 46, 483–549 (1994).
37. **Rayne S., Ikonomou M.G., Butt C.M., Diamond M.L., Truong J.:** *Polychlorinated dioxins and furans from the World Trade Center attacks in exterior window films from lower Manhattan in New York City.* Environ Sci Technol. 39, 1995–2003 (2005).
38. **Singh N.P., Singh U.S., Nagarkatti M., Nagarkatti P.S.:** *Resveratrol (3,5,4'-trihydroxystilbene) protects pregnant mother and fetus from the immunotoxic effects of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin.* Mol Nutr Food Res. 55, 209–219, (2011).
39. **Singh S.U., Casper R.F., Fritz P.C., Sukhu B., Ganss B., Girard B., Jr., Savouret J.F., Tenenbaum H.C.:** *Inhibition of dioxin effects on bone formation in vitro by a newly described aryl hydrocarbon receptor antagonist, resveratrol.* J Endocrinol. 167, 183–195 (2000).
40. **Sorg O., Zennegg M., Schmid P., Fedosyuk R., Valikhnovskiy R., Gaide O., Kniazevych V., Saurat J.H.:** *2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) poisoning in Victor Yushchenko: identification and measurement of TCDD metabolites.* Lancet. 374, 1179–1185 (2009).
41. **Strucinski P., Piskorska-Pliszczynska J., Goralczyk K., Warenik-Bany M., Maszewski S., Czaja K., Ludwicki J.K.:** *Dioxins and food safety.* Roczn. Panstw. Zakł. Hig. 62, 3–17 (2011).
42. **Thompson H.M., Fernandes A., Rose M., White S., Blackburn A.:** *Possible chemical causes of skeletal deformities in grey heron nestlings (Ardea cinerea) in North Nottinghamshire, UK.* Chemosphere. 65, 400–409 (2006).

43. **Wahba Z.Z., al-Bayati Z.A., Stohs S.J.:** *Effect of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin on the hepatic distribution of iron, copper, zinc, and magnesium in rats.* J Biochem Toxicol. 3, 121–129 (1988).
44. **Vos J.G., Moore J.A., Zinkl J.G.:** *Effect of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin on the immune system of laboratory animals.* Environ Health Perspect. 5, 149–162 (1973).
45. **Wielgościński G.:** *Możliwości ograniczania emisji dioksyn – realizacja postanowień Konwencji Sztokholmskiej. Aktualne problemy w ochronie powietrza atmosferycznego.* PZITS Wrocław, 2008.

The Use of Acetylsalicylic Acid and Tocopherol in Protecting Bone Against the Effects of Dioxin Contamination

Abstract

Dioxins are released into the environment as by-products of technological processes, i.a. in the chemical industry, pulp and paper industry, metallurgical industry, textile industry and dyeing industry. Dioxins are a group of compounds recognized by the International Agency for Research on Cancer (IARC) as carcinogens of Group A since 01/06/1997. The carcinogenic action has been demonstrated on animals. Despite stringent obligations arising from the provisions of The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants on reducing POPs emissions to the environment (including dioxins) emission of these substances is still significant. These compounds often enter the food chain in random or intentional way and accumulate in organisms in the top of the food chain. This leads to the poisoning of the organism and appearance of clinical symptoms. According to the real hazard of poisoning the people, especially employed in the chemical industry, who are exposed to dioxins, research to determine the impact of these xenobiotics on various tissues and organs as well as to develop of effective pharmacological prevention is constantly conducted. Despite of the wide spectrum of the assessment of dioxins biological effects among humans and animals, there are only a few publications evaluating the impact of dioxins on the bone tissue. The main components of the fully functional bone are calcium phosphates and magnesium phosphates. From the proper saturation of bone matrix with salts of these chemical elements (mineralization) depends the hardness and elasticity of the bone. The young bone mineralization is controlled by a group of proteins, from which the most important is osteonectin, osteocalcin and alkaline phosphatase. Many xenobiotics, including dioxins, have a negative influence on the biosynthesis of these proteins. The

measurement of calcium and magnesium concentration in bone is one of the methods for assessing bone destruction. The aim of this study was to investigate the effect of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) in rats on calcium and magnesium levels in bone tissue of their offspring. Moreover the aim of this study was to check whether the administration of the dioxin receptor antagonists – tocopherol and acetylsalicylic acid – can reduce negative effects of dioxin action. Study was performed on 2-day newborns of Buffalo strain rats. Lower levels of calcium and magnesium was found both in cranial vault bones and the knee from newborns of mothers exposed to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. It was shown that administration of mothers exposed to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin tocopherol or acetylsalicylic acid prevent decreases in calcium and magnesium concentrations in the bone tissue of the offspring.

Słowa kluczowe: tokoferol, kwas acetylosalicylowy, tkanka kostna, TCDD

Key words: tocopherol, acetylsalicylic acid, bone, TCDD,



Zastosowanie obróbki nagniataniem w tworzeniu ekologicznego produktu

Agnieszka Kułakowska, Radosław Patyk, Łukasz Bohdal
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Działalność przemysłowa stwarza poważne problemy ekologiczne. Lista ta obejmuje, m.in.: globalne ocieplenie, zubożenie warstwy ozonowej, utratę różnorodności biologicznej, niedobór zasobów naturalnych, zanieczyszczenie powietrza, kwaśne deszcze, odpady toksyczne i wypadki przemysłowe. Nie ma zgody, co do skali, stopnia i skutków ekologicznej degradacji środowiska. Pożądana jest natomiast lepsza równowaga między zmiennymi ekonomicznymi i ekologicznymi [12]. Dlatego tak ważny jest rynek technologii środowiskowych w Polsce.

Technologie środowiskowe obejmują wszelkiego rodzaju produkty, procesy technologiczne, usługi, a nawet koncepcje działania, które w trakcie swojego cyklu życia powodują znacznie mniejszą uciążliwość dla środowiska naturalnego, niż inne, alternatywne substytuty. Ich zastosowanie wiąże się między innymi z ograniczeniem zanieczyszczenia, zmniejszeniem ryzyka środowiskowego i innych negatywnych oddziaływań wynikających z wykorzystania zasobów (w tym energii) w stosunku do rozwiązań alternatywnych [13]. Z definicji wynika, że zakres funkcjonalny firm i organizacji operujących na analizowanym rynku jest niezwykle szeroki i istotny, gdyż dotyczy wszelkich możliwych form działalności prowadzących do zmniejszenia negatywnego wpływu oddziaływania człowieka na środowisko naturalne [13]. W XXI wieku przygotowując produkcję nowych wyrobów należy stosować zasadę „*ekoprojektowania produktu*”, która polega na ograniczeniu szkodliwego oddziaływania na otaczające środowisko naturalne człowieka. Dominującą rolę

w tym działaniu odgrywa racjonalne wykorzystanie energii i ochrona środowiska. W tym aspekcie ważnym jest prawidłowe opracowanie i właściwa realizacja procesu technologicznego [1, 2].

W pracy przedstawiono jedną z ekologicznych metod obróbki wykończeniowej metali, jaką jest obróbka nagniataniem [4–6]. Zastosowanie obróbki nagniataniem pozwala uzyskać niską chropowatość powierzchni oraz utwardzenie warstwy wierzchniej obrabianego przedmiotu i konstytuować w niej naprężenia ściskające. Występowanie tych efektów obróbki sprawia, że elementy nagniatane cechują się lepszymi właściwościami użytkowymi, niż elementy obrabiane w sposób konwencjonalny [3, 7–11].

W technice wytwarzania następuje obecnie wzrost udziału metod bezwiórowych, w tym także w obróbce dokładnych części maszyn. Współczesne obrabiarki CNC umożliwiają, bowiem obróbkę powierzchni z dużą dokładnością wymiarową (w 7 i 6 klasie dokładności), co umożliwi w praktyce osiągnięcie wielu korzyści wynikających ze stosowania nagniatania na obrabiarkach skrawających. W procesie nagniatania nie wytwarza się wiórów i iskier, jak w przypadku stosowania obróbki wiórowej i ścierniej. Jest również obróbką bezpyłową [11].

Możliwości obróbki nagniataniem powodują, że ma ona wiele istotnych zalet, wynikających przede wszystkim z jej bezwiórowego, plastycznego charakteru. Przedstawiono grupę podstawowych zalet, które są charakterystyczne dla technologii nagniataniem, a których znajomość może ułatwić analizę jakościową podczas projektowania procesów technologicznych a także ma pozytywny wpływ na środowisko. Do najważniejszych zalet zalicza się:

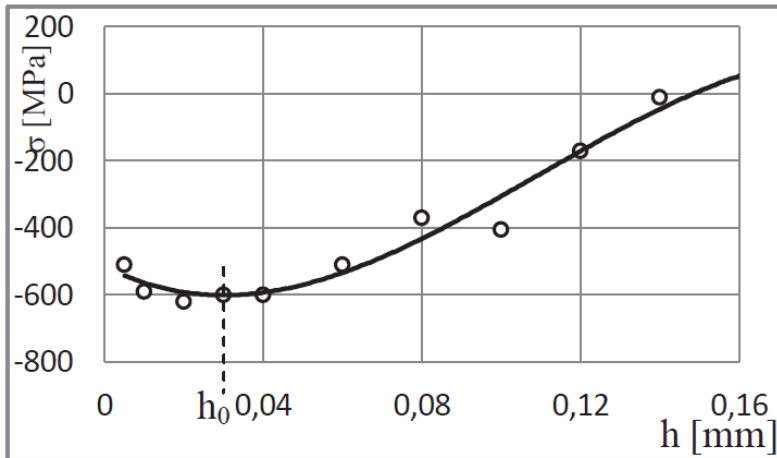
- dużą efektywność wygładzenia powierzchni w jednym przejściu roboczym narzędzia oraz dużą wydajność obróbki (ok. czterokrotnie większą w porównaniu ze szlifowaniem),
- możliwość stosowania narzędzi nagniatających na uniwersalnych obrabiarkach skrawających,
- ograniczenie lub eliminacja pracochłonnych operacji wykończeniowych, jak: skrobanie, dogładzanie, docieranie,
- dużą trwałość narzędzi nagniatających, co ułatwia automatyzację procesu nagniatania oraz stosowanie nagniataków w liniach i centrach obróbkowych,

- małe zapotrzebowanie mocy dla realizacji operacji nagniatania i lepsze wykorzystanie materiału obrabianego (obróbka bezwiórowa),
- możliwość łączenia nagniatania ze wstępną obróbką skrawaniem w jedną operację, przy użyciu specjalnego oprzyrządowania (np. roz-taczanie z nagniataniem gładkościowo-wymiarowym),
- w pewnych przypadkach możliwość zastąpienia utwardzającej obróbki cieplnej dużych przedmiotów przez nagniatanie,
- obróbką bez konieczności chłodzenia strefy nagniatania; konieczne jest jednak smarowanie dla zmniejszenia zużycia elementów nagniatających i otrzymania lepszych efektów obróbki,
- możliwość obróbki ostatecznej powierzchni z ochronnymi powłokami z twardych warstw odpornych na zużycie ściernie nakładanymi galwanicznie lub wytwarzanymi metodą ciepłno-chemiczną,
- duże bezpieczeństwo i pełna higiena pracy, ponieważ obróbka nagniataniem może odbywać się bez chłodzenia oraz przy całkowitym braku wiórów, szkodliwych pyłów czy iskier [11].

Celem artykułu jest wykazanie możliwości zastosowania innowacyjnej technologii obróbki nagniataniem w procesie tworzenia ekoprodktu. Stosując zasadę ekoprojektowania należy wziąć proces konstruowania i wytwarzania. Obróbka nagniataniem jest efektywną technologicznie, ekonomicznie i ekologicznie metodą wywarzania warstw wierzchnich części maszyn. Według danych literaturowych [4, 5, 7, 11] obiecujące wyniki można uzyskać stosując powierzchniową obróbkę plastyczną. Umożliwia ona uzyskanie wyrobu o korzystnie ukształtowanej warstwie wierzchniej dostosowanej do warunków eksploatacji (można sterować parametrami chropowatości powierzchni oraz stanem naprężeń własnych). Badania proponowanej technologii mają na celu potwierdzenie możliwości sterowania właściwościami WW wyrobu w aspekcie uzyskiwania optymalnych właściwości użytkowych. Takie podejście umożliwi produkcję części z minimalnymi stratami materiałowymi oraz energetycznymi. W celu wykazania możliwości tworzenia ekoprodktu przeprowadzono badania eksperymentalne i numeryczne procesu nagniatania naporowo-tocznego wykazujące możliwość sterowania stanem warstwy wierzchniej wyrobu (stanem powierzchni i stanem naprężeń).

2. Naprężenia w obróbce nagniataniem

Z literatury [11] wiadomo, że stosując nagniatanie powierzchniowe można wytwarzać teksturę zgniotu (do głębokości kilku milimetrów) i wprowadzać trwałe naprężenia ściskające (do ok. -1200 MPa), co powoduje zwiększenie twardości, podwyższenie odporności na działanie czynników eksploatacyjnych, takich jak: ścieranie, zmęczenie postaciowe i powierzchniowe, korozja powierzchniowa. Występowanie tych efektów obróbki sprawia, że elementy nagniatane cechują się lepszymi właściwościami użytkowymi, niż elementy obrabiane w sposób konwencjonalny, np. toczeniem, frezowaniem czy szlifowaniem. Powodem powstawania ściskających naprężeń wewnętrznych jest dążenie warstwy odkształcanej do zwiększania powierzchni, któremu przeciwdziałają sprężyste, głębiej położone, warstwy metalu. W rezultacie zewnętrzne warstwy nie mają możliwości zwiększenia swej powierzchni. Skutkiem tego w warstwach położonych głębiej powstają równoważące naprężenia rozciągające w rdzeniu.



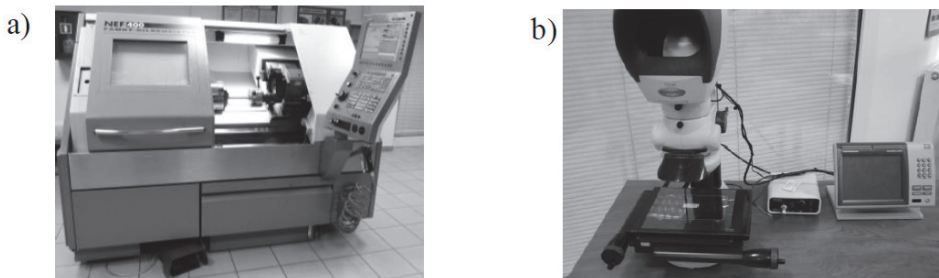
Rys. 1. Typowy przebieg krzywej rozkładu naprężeń własnych w warstwie wierzchniej po nagniataniu ulepszonej stali C45 z: siłą $F = 3190$ N, posuwem $f = 0,213$ mm/obr., promień zaokrąglenia profilu krążka $R_k = 20$ mm [11]

Fig. 1. Typical curve of stress distribution in surface layer after burnishing rolling on improved steel C45 with: force $F = 3190$ N, feed $f = 0,213$ mm/rot., radius of roller profile rounding $R_k = 20$ mm [11]

Typowy rozkład naprężeń własnych w warstwie wierzchniej przy obróbce nagniataniem sposobem tocznym przedstawiono przykładowo na rysunku 1 [11]. Krzywa naprężeń ściskających dla dużych sił nagniatania ma na ogół punkt przegięcia, leżący w odległości h_0 od powierzchni nagniatanej. Naprężenia w warstwach położonych na głębokości $h < h_0$ zmniejszają się. W warstwach leżących głębiej, niż h_0 naprężenia ściskające zmniejszają się również, aż do punktu zerowego, a następnie zmieniają znak, stając się naprężeniami rozciągającymi rdzenia.

3. Przygotowanie próbek do badań

Przygotowanie próbek pod nagniatanie gładkościowe przeprowadzono na tokarce numerycznej NEF 400 ze sterowaniem Fanuc 210 is. Próbki mocowano w samocentrującym uchwycie trójszczękowym zaciskanym hydraulicznie. Przygotowano próbki, których powierzchnie charakteryzują się kątem wierzchołkowym nierówności $\theta=90^\circ$ oraz skokiem $s=2$ [mm]. Wybrane parametry powierzchni próbek (θ , s) zmierzono na mikroskopie pomiarowym firmy Kestler - Vision Engineering Dynascope z systemem pomiarowym ND 1300 Quadra-Chek (rys. 2), a uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 1.



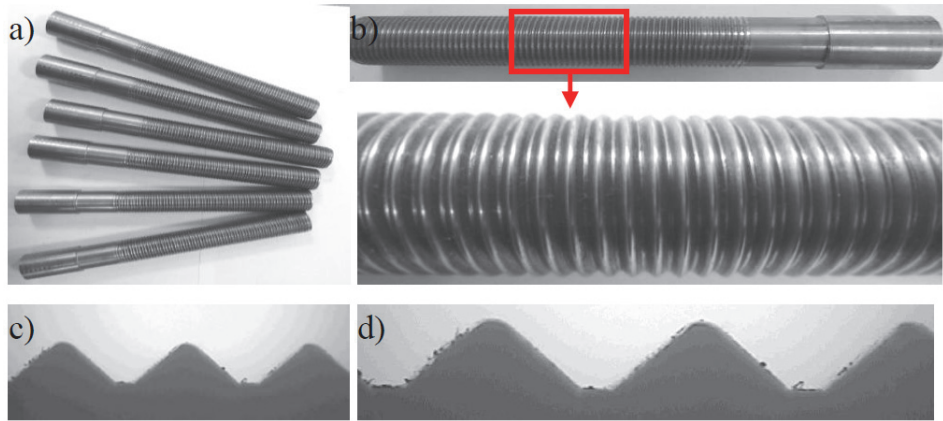
Rys. 2. Tokarka ze sterowaniem numerycznym NEF 400 (a), mikroskop Kestler (b)
Fig. 2. Numerical control lathe NEF 400 (a), Kestler measuring microscope (b)

Próbki po obróbce poprzedzającej nagniatanie zostały zmierzone i sfotografowane. Uzyskane wyniki pomiarów próbek przedstawiono w tabeli 1.

Zdjęcia próbek z regularnymi nierównościami o kącie wierzchołkowym nierówności $\theta = 90^\circ$ i skoku $s = 2$ [mm], widok ogólny próbek, powiększenie i widoki zarysu przedstawiono na rysunkach 3 a, b, c, d.

Tabela. 1. Wyniki pomiarów powierzchni próbek po obróbce poprzedzającej
Table. 1. Results of surface sample measurements after previous machining

Pomiar	Nr próbki	Skok [mm]	Kąt wierzchołkowy θ
Teoretyczne	-	2,000	90°
Rzeczywiste	1	1,975	90°13'45"
	2	1,98	89°52'56"
	3	1,984	91°05'36"
	4	1,994	91°06'15"
	5	1,975	89°08'28"
	6	1,977	88°56'56"

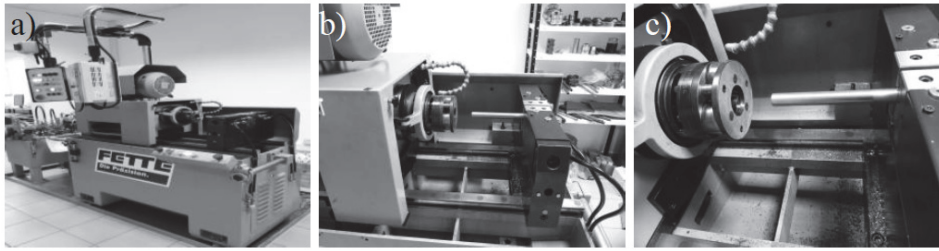


Rys. 3. Zdjęcia próbek z wykonanymi regularnymi nierównościami o kącie wierzchołkowym nierówności $\theta = 90^\circ$ i skoku $s = 2$ [mm]: a) widok ogólny próbek, b) powiększenie, c) i d) widok zarysu

Fig. 3. Photos of samples with regular asperities with vertical angle $\theta = 90^\circ$ and feed $s = 2$ [mm]: a) general view of samples, b) zoom, c) i d) outline view

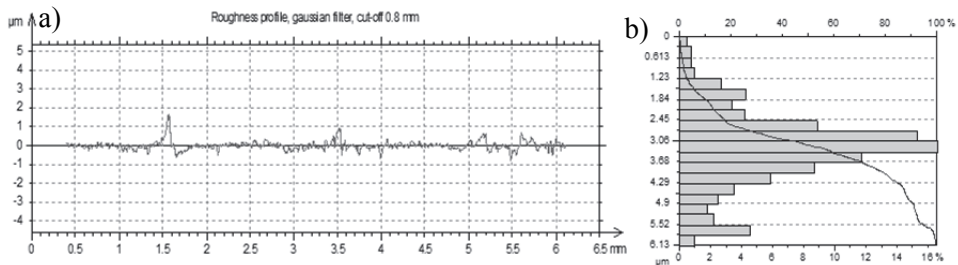
Proces nagniatania gładkościowego wykonywano na nagniatarce firmy FETTE (rys. 4) wyposażonej w głowicę FU3 z zamontowanymi specjalnymi krążkami do nagniatania gładkościowego.

Chropowatość powierzchni po nagniataniu gładkościowym zmierzono na profilometrze T8000 firmy Hommelwerke. Przykładowy profil powierzchni próbki oraz jej udział nośny liniowy przedstawiono na rysunku 5. Uzyskane parametry chropowatości powierzchni próbki: $R_a = 0,155$ [μm], $R_z = 1,23$ [μm] i $R_{sm} = 0,0788$ [mm].



Rys. 4. Stanowisko do nagniatania gładkościowego: a) widok ogólny, b) widok układu OUPN, c) widok ogólny głowicy typ FU3 firmy FETTE

Fig. 4. Position for smooth burnishing: a) general view, b) detail view, c) general view of the head type FU3 FETTE



Rys. 5. Profil chropowatości powierzchni próbki po nagniataniu gładkościowym (a) i jej udział nośny liniowy (b)

Fig. 5. Surface roughness profile after smoothing burnishing (a) linear bearing of the profile (b)

3. Badania stanu naprężeń w warstwie wierzchniej

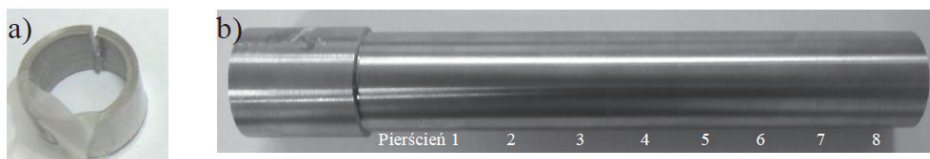
Badania stanu naprężeń własnych w warstwie wierzchniej po nagniataniu wykonano metodą Dawidenkowa. Metoda ta obejmuje opracowanie metody pomiarowej, do określania naprężeń własnych występujących w warstwach powierzchniowych próbek walcowych po nagniataniu. Usuwanie kolejnych warstw materiału realizowano poprzez ich szlifowanie z parametrami gwarantującymi nieingerowanie w stan naprężeń. Według metody pomiaru naprężeń własnych Dawidenkowa całkowite naprężenie obwodowe w dowolnej warstwie pierścienia jest sumą trzech składowych naprężeń:

$$\sigma_t = \sigma_{t_1} + \sigma_{t_2} + \sigma_{t_3}, \quad (1)$$

gdzie:

σ_{t_1} – część całkowitego naprężenia wyzwolona w wyniku przecięcia pierścienia, σ_{t_2} – część całkowitego naprężenia wyzwolona w wyniku usunięcia badanej warstwy, σ_{t_3} – część całkowitego naprężenia wyzwolona w wyniku usunięcia poprzednich warstw.

Operacje technologiczne przygotowania powierzchni badanych (próbek do pomiaru naprężeń obwodowych) obejmowały: wiercenie i rozwiercanie otworu na $\varnothing 16,1$ mm w nagniecionych wałkach, cięcie pierścieni na szerokość 10 mm. Przygotowanie próbek do pomiarów naprężeń obejmowało następujące czynności: pomiar średnicy zewnętrznej D_z i grubości pierścienia g_0 (w 3 punktach z dokładnością $\pm 0,01$ mm), rozcięcie próbek wzdłuż tworzącej piłką ręczną, pomiar średnicy wewnętrznej próbek po rozcięciu D_{ZR} mikrometrem (w 3 punktach z dokładnością $\pm 0,01$ mm). Przykłady próbek pierścieniowych przedstawiono na rysunku 6. Na podstawie pomiarów obliczono zmianę średnicy pierścienia ΔD_p , jako różnicę średniej średnicy zewnętrznej pierścienia po rozcięciu $D_{ZR\acute{S}R}$ i średniej średnicy zewnętrznej pierścienia przed rozcięciem $D_{Z\acute{S}R}$ ($\Delta D_p = D_{ZR\acute{S}R} - D_{Z\acute{S}R}$).



Rys. 6. Zdjęcia przykładowych próbek pierścieniowych (a), z powierzchniami o różnej grubości zdjętej warstwy poprzez szlifowanie (b)

Fig. 6. Photos of exemplary ring samples (a), with the surface of varying layer thickness removed by grinding (b)

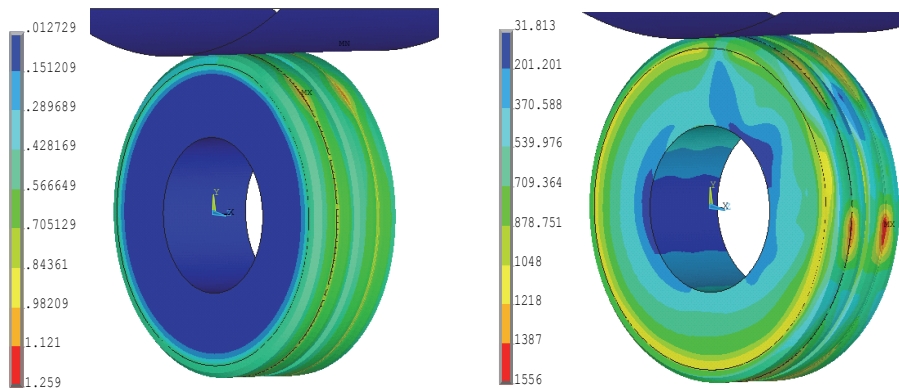
W obliczeniach przyjęto moduł Younga $E = 2,1 \cdot 10^5$ MPa i współczynnik Poissona $\nu = 0,3$. Średnice pierścieni mierzone były mikromierzem, w trzech kierunkach, a wyniki uśredniano. Wobec uproszczenia pomiarów obliczeniu podlegają tu tylko naprężenia σ_{t_2} i σ_{t_3} . Bazując na pomierzonych zmianach średnicy zewnętrznej pierścieni wartości σ_{t_2} i σ_{t_3} ustalono również w oparciu o wzory. Wartości $\frac{dD}{da}$ określono z wykresów. Z każdej z przygotowanych próbek usuwano warstwę poprzez

szlifowanie wykończeniowe o grubości 0,04–0,05 mm. Po zdjęciu warstwy ściernicę przesuwano o wartość 20 mm i ponownie szlifowano itd. W efekcie na każdej próbce otrzymano po 8 pierścieni o różnej grubości zdjętej warstwy (rys. 6). Następnie każdy pierścień odcinano na tokarce NEF400 i przecinano wzdłuż tworzącej. Wyniki obliczeń przedstawiono w postaci wykresu porównując je z wynikami z symulacji komputerowych (rys. 8).

4. Analiza i symulacja numeryczna

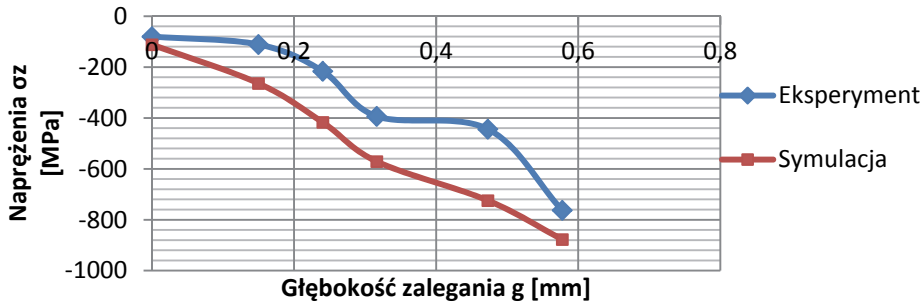
W literaturze dotyczącej obróbki nagniatania często pomija się badania symulacyjne, koncentrując się na metodach eksperymentalnych. Badania symulacyjne w znacznym stopniu ułatwiają rozwiązanie postawionego problemu przez, m.in.: ograniczenie konieczności wykonywania badań eksperymentalnych, obniżenie kosztów i zmniejszenie czasochłonności i energochłonności. W pracy przeprowadzono badanie procesu nagniatania naporowego tocznego powierzchni chropowatych. Opracowano model fizyczny procesu stanowiący zbiór zjawisk, założeń i uproszczeń, model matematyczny, zawierający równania algebraiczne i różniczkowe oraz nierówności i funkcje warunkowe, na podstawie, których można przewidzieć przebieg zjawisk fizycznych w modelowanym procesie. Przeprowadzono symulacje nagniatania regularnych, trójkątnych nierówności powierzchni twardym i gładkim narzędziem. W tym celu opracowano model geometryczny, a następnie aplikację 3D w programie ANSYS/LS-Dyna. Do analizy, jako materiał obrabiany zastosowano model sprężysto/lepko-plastyczny z umocnieniem liniowym o parametrach odpowiadających stali C45. Narzędzie nagniatające (rolkę) zamodelowano, jako idealnie sztywne i nieodkształcalne ($E \rightarrow \infty$). Wałek nagniatany z naniesionymi nierównościami powierzchni o kącie wierzchołkowym $\theta=90^\circ$ obraca się z prędkością początkową równą $v = 5$ m/s, następnie następuje dojazd elementu nagniatającego (rolki) do powierzchni obrabianej. Kontakt rolki z powierzchnią powoduje również obrót rolki. Obiekty podzielono na elementy skończone, które zagęszczono w strefie kontaktu. Istotne jest, aby siatka była dostatecznie gęsta, gdyż wpływa to na dokładność obliczeń numerycznych. W rozpatrywanym przypadku obiekt podzielono na 258828 elementów skończonych, posiadał on 273565 węzłów.

Przykładowe analizy wykonano dla przypadku przestrzennego stanu odkształcenia i naprężenia. Mapy odkształceń i naprężeń zredukowanych po procesie nagniatania modelu 3D przedstawiono na rysunku 7. Zależność naprężeń od głębokości ich zalegania dla wyników uzyskanych w drodze eksperymentu i symulacji komputerowej przedstawiono na rysunku 8. Uzyskane wyniki na drodze eksperymentalnej i numerycznej nie różnią się od siebie istotnie na poziomie ufności $\alpha=0,05$. Uzyskane krzywe zmian naprężeń σ_z w funkcji zalegania g nie są pełnym przebiegiem ich zmian w WW wyrobu. Wykazano natomiast, że zastosowanie do nagniatania powierzchni z specjalnie przygotowanymi regularnymi trójkątnymi nierównościami powierzchni powoduje znaczne zwiększenie grubości WW tzn. znaczne zwiększenie głębokości zalegania naprężeń ściskających.



Rys. 7. Mapy odkształceń i naprężeń zredukowanych

Fig. 7. Maps of reduced strains and stresses



Rys. 8. Wykres zmian naprężeń własnych od głębokości ich zalegania
Fig. 8. Graph of residual stress changes depending on the depth of the deposition

5. Wnioski

Metody eksperymentalne umożliwiają pomiar dwóch składowych naprężeń obwodowych i osiowych. Jest to poważne ograniczenie, gdyż w rzeczywistości wymagana jest znajomość wszystkich składowych tensora naprężeń, z których można obliczyć, np. intensywność naprężeń. Obecnie obliczenie wszystkich składowych naprężeń jest możliwe na drodze numerycznej. Dlatego też, celem pomiarów eksperymentalnych naprężeń było porównanie ich wartości i rozkładu eksperymentalnego z numerycznym. Przy czym, w przypadku obliczeń numerycznych, możliwe jest określenie stanu naprężeń w dowolnym przekroju na długości próbki. W przypadku, badań eksperymentalnych, wyniki są uśredniane dla całej wysokości próbki. Dlatego też, rozkłady naprężeń określanych metodą numeryczną były uśredniane z pięciu przekrojów na długości pomiarowej odpowiadającej wysokości próbki pierścieniowej równej 10 mm. Wynika z nich duża zgodność uzyskanych wyników obliczeń numerycznych z wynikami pomiarów eksperymentalnych. Świadczy to również o poprawności opracowanych modeli matematycznych, algorytmów i aplikacji w systemie ANSY/LS-Dyna. To spostrzeżenie może być podstawą przyszłych zastosowań obliczeń numerycznych do prognozowania właściwości warstwy wierzchniej wyrobu. Pomiarów eksperymentalne będą jedynie ich uzupełnieniem w celu wybiórczego potwierdzenia poprawności obliczeń. Pozwoli to na podniesienie jakości używanych wyrobów i zmniejszenie odpadów materiałowych. Spowoduje

to bezpośrednio zmniejszenie zużycia energii i przyczyni się do ograniczenia negatywnego wpływu tego procesu na otaczające środowisko.

Literatura

1. **Bohdal Ł.:** *Finite element simulation of 3D sheet metal guillotining using elastic/visco-plastic damage model*. Steel Research International. Special Edition: 14th International Conference on Metal Forming, 1419–1422 (2012).
2. **Bohdal Ł., Walczak P.:** *Eco-modeling of metal sheet cutting with disc shears*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 15, 863–872 (2013).
3. **Kukielka L., Kułakowska A., Patyk R.:** *Numerical modeling and simulation of the movable contact tool-workpiece and application in technological processes*, Journal of Systemics, Cybernetics and Informatics. Vol. 8/3, 36–41 (2010).
4. **Kułakowska A., Kukielka L.:** *Numerical analysis and experimental researches of burnishing rolling process with taking into account deviations in the surface asperities outline after previous treatment*. Steel Research International, vol. 2, 42–48 (2008).
5. **Kułakowska A.:** *Problems of surface preparation under burnishing rolling in aspect of product quality*. Steel Research International, vol. 81/9, 218–221 (2010).
6. **Kułakowska A.:** *Experimental researches of burnishing rolling process of regular surface asperities prepared in turning process*. Steel Research International. Special Edition: 14th International Conference on Metal Forming, 127–131 (2012).
7. **Legutko S., Nosal S.:** *Kształtowanie technologicznej i eksploatacyjnej warstwy wierzchniej części maszyn*, Ośrodek Wydawnictw Naukowych, Poznań 2004.
8. **Patyk R.:** *Theoretical and experimental basis of regular asperities about triangular outline embossing technology*. Steel Research International, vol. 81/9, 190–193 (2010).
9. **Patyk R., Kukielka L.:** *Optimization of geometrical parameters of regular triangular asperities of surface put to smooth burnishing*. Steel Research International, vol. 2, 642–647 (2008).
10. **Patyk R.:** *New method of technological surface layer shaping of machine parts during duplex burnishing rolling process*. Steel Research International, Special Edition: 14th International Conference on Metal Forming, 115–117 (2012).

11. **Przybylski W.:** *Technologia obróbki nagniataniem*, WNT, Warsaw 1987.
12. **Shrivastava P.:** *Environmental technologies and competitive advantage*, Strategic Management Journal, vol. 16, 183–200 (1995).
13. **Wrzesiewski & Miler s.c.:** *Rynek polskich technologii środowiskowych*, raport 2010, MŚ, "GreenEvo - Akcelerator Zielonych Technologii".

Application of Burnishing Process in Creating Environmental Product

Abstract

The aim of this article is to demonstrate the applicability of innovative burnishing rolling process in the creation of eco-product. Applying the principle of eco-design one should take into account the construction and manufacturing process. Burnishing rolling process is effective: technologically, economically and environmentally way of treatment of the machine's outer layers. According to the literature promising results can be achieved by using a surface plastic treatment. It allows to receive product with advantageous shaped surface layer adapted to the conditions of exploitation (it is possible to control the surface roughness parameters and residual stress state). Study of the proposed technology may to confirm the possibility of steering of surface layer properties in aspect of receiving optimal utility properties. This approach will make possible the production of parts with minimal loss in material and energy. In order to prove the ability to create eco-product one conducted experimental and numerical researches of burnishing rolling process showing the ability to control the state of the surface layer of the product (surface condition and the state of stress).

Słowa kluczowe: proces nagniatania, warstwa wierzchnia wyrobu, produkt ekologiczny

Key words: burnishing process, surface layer of the product, eco-product



Wpływ wybranych koagulantów glinowych wstępnie zhydrolizowanych na poprawę jakości uzdatnianej wody

*Anna Nowacka, Maria Włodarczyk-Makula
Politechnika Częstochowska*

1. Wstęp

Koagulacja jest procesem powszechnie stosowanym do usuwania z wód powierzchniowych zanieczyszczeń koloidalnych, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych oraz zawiesin trudno opadających [2,10,27,29]. Zapewnienie wysokiej efektywności koagulacji jest niezwykle ważne z punktu widzenia kolejnych procesów uzdatniania. Wynika to z możliwości zmniejszenia zapotrzebowania na środki utleniające i dezynfekujące, a w efekcie mniejsze ilości powstających ubocznych produktów utleniania (UPU) lub dezynfekcji (UPD) [1,16]. W ostatnich latach główne działania mające na celu optymalizację procesu koagulacji polegają na zmianie chemizmu tego procesu jednostkowego m.in. przez wprowadzenie nowego rodzaju koagulantów wstępnie zhydrolizowanych [14,26,28,30]. Inne badania natomiast dotyczą rozwiązań w zakresie: stosowania obciążników powstających kłaczków, parametrów mieszania, czy też recyrkulacji osadu pokoagulacyjnego [5,6,8,12,13]. Najczęściej stosowanym koagulantem w polskich stacjach uzdatniania wody jest nie-zhydrolizowany siarczan(VI)glinu $Al_2(SO_4)_3$. Coraz częściej jest on jednak zastępowany przez koagulanty wstępnie zhydrolizowane [3,9,21,25]. Doniesienia literaturowe wykazują większą efektywność tych reagentów w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych, destabilizacji koloidów o ujemnym ładunku elektrycznym oraz zanieczyszczeń wywołujących mętność wody. Ponadto są bardziej odporne na wahania temperatury

i wartości pH [7]. Do koagulantów wstępnie zhydrolizowanych zaliczane są chlorki oraz siarczany poliglinu [4,17]. Podwyższona zasadowość tego rodzaju preparatów wynika z obecności grup hydroksylowych. Miarą stopnia polimeryzacji jest współczynnik alkaliczności (r) [11].

Celem badań było porównanie skuteczności procesu koagulacji prowadzonego przy użyciu klasycznego koagulantu siarczanu(VI)glinu oraz koagulantów glinowych wstępnie zhydrolizowanych o nazwach handlowych Flokor 105V i Flokor 1ASW/B.

2. Metodyka badań

2.1. Materiał do badań

Woda do badań technologicznych (procesu koagulacji) została pobrana po procesie ozonowania wstępnego w wybranym zakładzie uzdatniania wody. Próbkę chwilową pobrano w sezonie zimowym w zakładzie uzdatniania wody, w którym działają równolegle dwa niezależne ciągi technologiczne. W obu ciągach prowadzone są te same procesy technologiczne, lecz przy różnych parametrach procesowych oraz odmiennych sposobach koagulacji, a mianowicie: koagulacja objętościowa lub kontaktowa [18,19,20]. Wybrane wskaźniki jakości wody pobranej z zakładu przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości wybranych wskaźników jakości wody

Table 1. Values of selected indicators of water quality

Wskaźnik [jednostka]	Wartość
pH [-]	6,61
Temperatura [°C]	8,9
Kwasowość ogólna [mval/dm ³]	0,20
Zasadowość ogólna [mval/dm ³]	1,60
Mętność [NTU]	7,29
Barwa rzeczywista [mg Pt/dm ³]	7
Glin pozostały [mg Al]	0,044
Absorbancja UV ₂₅₄ [m ⁻¹]*	5,2
Absorbancja UV ₂₇₂ [m ⁻¹]	7,6
Specyficzna absorbancja w nadfiolecie SUVA [m ³ /gC·m]	2,02

* po sączeniu przez filtr membranowy o średnicy porów 0,45 μm

Koagulanty

W badaniach wykorzystano trzy różne koagulanty glinowe: klasyczny niezhydrolizowany siarczan(VI) glinu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ w postaci stałej (ALK) (KEMIPOL Police). Pozostałe to koagulanty wstępnie zhydrolizowane o nazwach handlowych: Flokor 1ASW/B oraz Flokor 105V wyprodukowanymi przez DEMPOL-ECO w Opolu. Te ostatnie preparaty są wodnymi roztworami polichlorosiarczanu glinu różniącymi się właściwościami fizycznymi i chemicznymi – tabela 2.

Tabela 2. Charakterystyka badanych koagulantów

Table 2. Characteristics of tested coagulants

Parametr [jednostka]	Koagulant		
	ALK	Flokor 1 ASW/B	Flokor 105V
pH [-]	3,4	3,9	3,5
Zasadowość [%]	0,0	70,0	70,0
Al [% wag.]	9,1	8,0	6,5
Al_2O_3 [% wag.]	17,20	15,12	12,28
Cl [% wag.]	0,0	5,2	4,5
Moduł masowy [Al]/[Cl]	-	1,54	1,44
Gęstość w 20°C [g/cm^3]	1,580	1,200	1,100

2.2. Badania technologiczne

Badania prowadzono z wykorzystaniem sześciostanowiskowego koagulatora wyposażonego w zlewki szklane o pojemności 2 dm³. Do próbek wody o objętości 1 dm³, pobranej z zakładu, wprowadzono koagulanty w postaci roztworów o stężeniu 1% w przyjętych dawkach (tabela 3). Szybkie mieszanie odbywało się przez 3 minuty (200 obrotów/min.), a wolne – przez 30 minut (30 obrotów/min.). Następnie próbki wody odstawiono na 60 minut do sedymentacji, po czym zdekantowano (0,6 dm³) i poddano analizie. Oznaczono takie wskaźniki jakości wody, jak: pH, zasadowość ogólna, barwa rzeczywista, mętność, glin pozostały, absorbancja UV₂₅₄, absorbancja UV₂₇₂, specyficzna absorbancja w nadfiolecie (SUVA). W badaniach koagulacji siarczanem (VI) glinu stosowano dawki z zakresu od 1,6 do 2,6 mg Al. Koagulanty wstępnie zhydrolizowane dozowano w mniejszych dawkach: od 0,4 do 1,4 mg Al.

Tabela 3. Dawki stosowanych koagulantów**Table 3.** Doses of tested coagulants

Koagulant	Dawka [mg Al]					
	I	II	III	IV	V	VI
ALK	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6
Flokor 1ASW/B	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
Flokor 105V						

2.3. Metodyka analityczna

Wybrane wskaźniki jakości wody oznaczono następującymi metodami: pH – metodą potencjometryczną, zasadowość ogólną – metodą miareczkową, mętność – nefelometryczną przy użyciu mętnościomierza. Barwę rzeczywistą wyznaczono zgodnie z obowiązującą normą PN-EN ISO 7887 - Metoda C [23]. Do pomiaru absorbancji wykorzystano spektrofotometr M501 firmy Camspec LTD. Zastosowano kuwety kwarcowe o długości drogi optycznej 50 mm. Oznaczenia absorbancji UV_{254} wykonano zgodnie z metodą podaną przez US EPA [22]. W tym przypadku zastosowano kuwety kwarcowe o długości drogi optycznej 10 mm. Próbkę wody przed oznaczeniem rozpuszczonego węgla organicznego (RWO), podobnie jak absorbancji UV_{254} zostały przesączone przez filtr membranowy o średnicy porów 0,45 μm . Oznaczenie stężenia RWO wykonano korzystając z analizatora węgla TN/TC model multi N-C firmy Analytik Jena. Wartość SUVA [$\text{m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$] wyznaczono jako iloraz UV_{254} (254nm) [m^{-1}] i RWO [gC/m^3] [22]. Stężenie glinu pozostałego oznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 11885 [24] metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie. Wykorzystano spektrometr emisji atomowej Optima 8000 firmy Perkin Elmer. Pomiaru wykonywano przy długości fali 396 nm. Wszystkie oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach.

2.4. Analiza statystyczna

Oceny skuteczności badanych koagulantów dokonano na podstawie wybranych wskaźników jakości wody, takich jak: mętność oraz absorbancja UV_{254} , mierzonych po procesie koagulacji (porównanie dla dawek optymalnych). W celu sprawdzenia, czy uzyskane różnice były istotne statystycznie zastosowano test *t-Studenta* dla różnicy dwóch nie-

zależnych próbek [31]. Wartość krytyczna dla czterech stopni swobody ($n = 3$) i poziomu ufności 95% została odczytana z tabel rozkładu *t-Studenta* i wynosiła $t_t=2,776$.

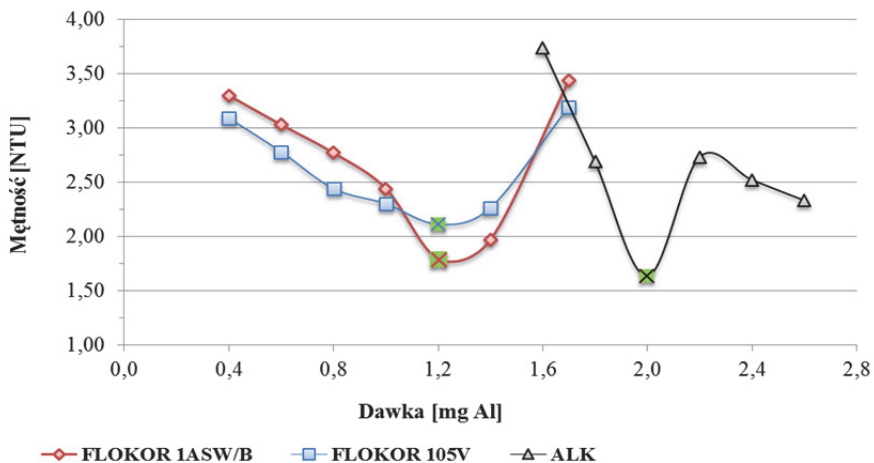
3. Wyniki badań i dyskusja wyników

3.1. Wyznaczanie optymalnej dawki stosowanych koagulantów

Optymalne dawki koagulantów wykorzystanych do badań zostały wyznaczone na podstawie wybranych wskaźników jakości wody, takich jak: mętność, barwa rzeczywista oraz absorbancja UV_{254} . Zmiany wartości mętności w zależności od zastosowanej dawki poszczególnego koagulantu zostały przedstawione na rys. 1. Zmiany barwy oraz wartości absorbancji UV_{254} zostały przedstawione odpowiednio na rys. 2 oraz Rys. 3. Dla obu koagulantów wstępnie zhydrolizowanych najbardziej korzystna była dawka wynosząca 1,2 mg Al, którą wyznaczono na podstawie zmian mętności. Dla ALK największą efektywność usunięcia mętności wody otrzymano dla dawki 2,0 mg Al.

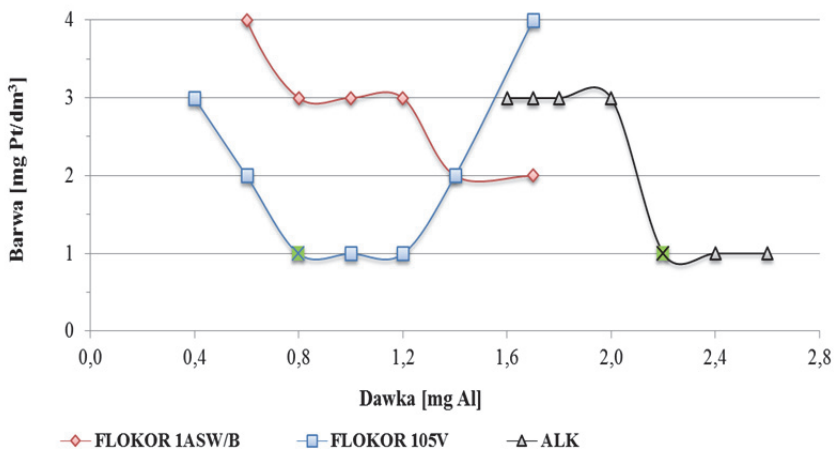
Najmniejszą wartość barwy w skali platynowej uzyskano dla Flokoru 105V dla dawek 0,8; 1,0; 1,2 mg Al. Dlatego najmniejszą wartość można uznać za najbardziej korzystną. Dla Flokoru 1ASW/B natomiast najmniejszą barwę odnotowano dla dawki 1,4 mg Al. Najbardziej korzystne efekty w usuwaniu związków barwnych, w przypadku ALK, otrzymano dla dawki 2,2 mg Al (rys. 2).

Dawka optymalna wyznaczona na podstawie pomiarów absorbancji UV_{254} dla obu koagulantów wstępnie zhydrolizowanych była na poziomie 1,4 mg Al. Dla koagulantu podstawowego, jakim był siarczan(VI)glinu, dawka optymalna była wyższa i wynosiła 2,0 mg Al (rys. 3).



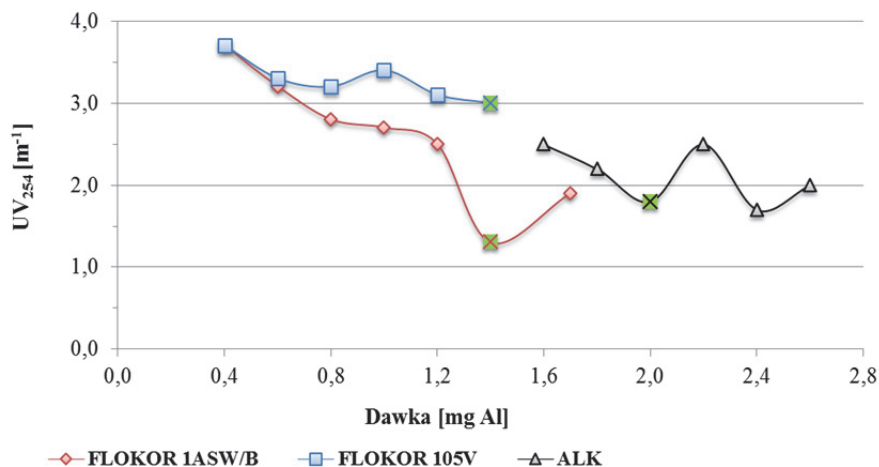
Rys. 1. Optymalne dawki stosowanych koagulantów wyznaczone na podstawie mętności (punkt x – dawka optymalna)

Fig. 1. Optimal doses of selected coagulants designated on the basis of turbidity (optimal dose - x point)*



Rys. 2. Optymalne dawki stosowanych koagulantów wyznaczone na podstawie barwy rzeczywistej (punkt x – dawka optymalna)

Fig. 2. Optimal doses of selected coagulants designated on the basis of true colour (optimal dose - x point)

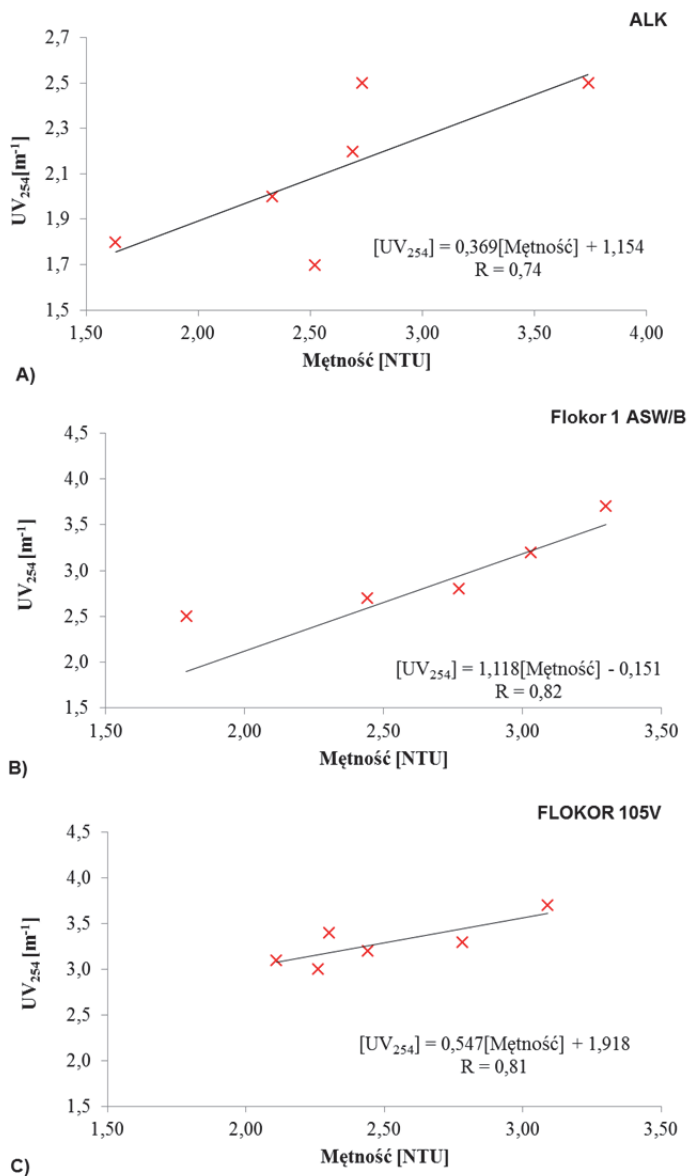


Rys. 3. Optymalne dawki stosowanych koagulantów wyznaczone na podstawie absorbancji UV_{254} (punkt x – dawka optymalna)

Fig. 3. Optimal doses of selected coagulants designated on the basis of UV_{254} absorbance (optimal dose – x point)

Na podstawie takich wskaźników jak: mętność, barwa i absorbancja UV_{254} wyznaczone dawki optymalne wynosiły: ALK – 2,2 mg Al, a dla obu preparatów z grupy Flokor (1ASW/B, 105V) – 1,4 mg Al. Do wyznaczenia dawki optymalnej przyjęto najwyższą dawkę spośród trzech dawek optymalnych uzyskaną dla każdego koagulantu.

W przypadku obu koagulantów glinowych wstępnie zhydrolizowanych można zaobserwować widoczną zależność liniową między dwoma analizowanymi wskaźnikami (mętność oraz absorbancja UV_{254}). Współczynnik determinacji wynosił odpowiednio 0,82 i 0,81 dla Flokoru 1ASW/B i Flokoru 105V. W przypadku ALK odnotowano umiarkowaną zależność liniową (współczynnik determinacji = 0,74). Zależność między mętnością a absorbancją UV_{254} została przedstawiona na Rys. 4 A-C.



Rys. 4. Zależność między mętnością a absorbancją UV₂₅₄: A) ALK; B) Flokor 1ASW/B; C) Flokor 105V

Fig. 4. Dependency between water turbidity and UV₂₅₄ absorbance: A) ALK; B) Flokor1ASW/B; C) Flokor 105V

3.2. Porównanie skuteczności wykorzystywanych koagulantów

W tabeli 4 zestawiono wartości wskaźników jakości wody oznaczonych po procesie koagulacji z wykorzystaniem optymalnych dawek stosowanych koagulantów.

Najniższą wartość pH uzyskano dla koagulantu niezhydrolizowanego – ALK. Dla wodnych roztworów polichlorosiarczanu glinu wartości te były wyższe i zmieniały się w zakresie 7,25–7,57. Dla koagulantów glinowych wstępnie zhydrolizowanych uzyskano mniejsze zużycie zasadowości niż w przypadku siarczanu(VI)glinu.

Tabela 4. Średnie wartości wybranych wskaźników jakości wody oznaczonych po procesie koagulacji

Table 4. The average values of analyzed indicators after coagulation process

Parametr	Koagulant		
	ALK	Flokor 1ASW/B	Flokor 105V
Dawka optymalna [mg Al]	2,2	1,4	
pH [-]	6,49	7,57	7,25
Zasadowość ogólna [mval/dm ³]	1,30	1,60	1,50
Barwa rzeczywista [mg Pt/dm ³]	1	2	2
Mętność [NTU]	2,73	1,97	2,26
Glin pozostały [mg Al]	0,868	0,590	0,362

Najwyższą efektywność usunięcia barwy uzyskano po zastosowaniu dawki optymalnej ALK (obniżenie o 85,7%). W przypadku aplikacji Flokoru 1ASW/B i Flokoru 105V po procesie koagulacji odnotowano wartość o 71,4% niższą niż w wodzie przed procesem. Wyższa skuteczność koagulantu klasycznego może być związana z zastosowaniem znacznie większej dawki niż w przypadku pozostałych dwóch preparatów handlowych. Stosowanie zwiększonej dawki może nie być konieczne. Zwłaszcza że dla pozostałych wskaźników uzyskano znacznie lepsze efekty przy mniejszych dawkach koagulantów wstępnie zhydrolizowanych. Zgodnie z wynikami zamieszczonymi w tabeli 4 największą skuteczność usunięcia mętności wody uzyskano dla Flokoru 1ASW/B (73,0%), podczas gdy dla pozostałych koagulantów była na poziomie 62,6% i 69,0% odpowiednio dla ALK i Flokoru 105V. Większa efektyw-

ność koagulantów wstępnie zhydrolizowanych w usuwaniu mętności została potwierdzona również w badaniach prowadzonych przez Zimoch i in. [32]. Wg autorów największą skuteczność w usuwaniu mętności i substancji organicznych z wody uzyskano po zastosowaniu preparatów: PAX XL19F oraz Flokor 1A. Zastosowanie Flokoru 1ASW (o właściwościach zbliżonych do badanego Flokoru 1ASW/B) przyniosło gorsze rezultaty niż w przypadku dwóch wyżej wymienionych koagulantów. Najmniejsze stężenie glinu pozostałego, które było o 58,3% mniejsze niż w przypadku siarczanu(VI)glinu, uzyskano po zastosowaniu Flokoru 105V.

Największy stopień usunięcia związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem UV_{254} uzyskano dla Flokoru 1ASW/B (75,0%). W przypadku drugiego Flokoru (105V) skuteczność usuwania była zdecydowanie mniejsza (42,3%). Pośrednią wartość efektywności (51,9%) otrzymano przy zastosowaniu koagulantu niezhydrolizowanego. Stopień usunięcia RWO w przypadku ALK i Flokoru 105V był niewielki i zmienił się od 0,8 do 2,9%. Znaczne obniżenie stężenia RWO zaobserwowano po koagulacji Flokorem 1ASW/B (46,3%). Wyniki otrzymane dla ALK i Flokoru 105V znajdują potwierdzenie w literaturze. Mołczan i in. wykazali, że stopień usunięcia RWO w procesie koagulacji nie przekracza 25%, jeżeli wartość SUVA jest mniejsza lub równa $2,0 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ [15]. Odstępstwo od tej zależności odnotowano w przypadku Flokoru 1ASW/B. Najniższą wartość SUVA odnotowano dla dawki optymalnej Flokoru 1ASW/B, a najwyższą dla Flokoru 105V (tabela 5). Na podstawie analizy otrzymanych wyników można stwierdzić, że najwyższą skuteczność w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych wykazywał Flokor 1ASW/B jako związek o większej zawartości glinu i chlorków.

Zmiany stężenia mętności i absorbancji UV_{254} zostały porównane na podstawie analizy tych wskaźników po procesie koagulacji z wykorzystaniem optymalnych dawek różnych koagulantów. Istotność stosowanych koagulantów oceniono na podstawie testu *t-Studenta* dla różnicy dwóch niezależnych prób.

Tabela 5. Średnie wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń organicznych

Table 5. The average values of selected indicators of organic pollutants

Parametr	Koagulant		
	ALK	Flokor 1ASW/B	Flokor 105V
Dawka optymalna [mg Al]	2,2	1,4	
UV ₂₅₄ [m ⁻¹]	2,5	1,3	3,0
UV ₂₇₂ [m ⁻¹]	3,1	3,7	3,4
SUVA [m ³ /gC·m]	1,06	1,00	1,25

Tabela 6. Wartości rozkładu *t-Studenta* (t_d) przy $t_t=2,776$

Table 6. Values of Student-t distribution (t_d) with $t_t=2.776$

Koagulanty	Wartość rozkładu <i>t-Studenta</i> (t_d)	
	Mętność	UV ₂₅₄
ALK vs. Flokor 1ASW/B	13,68	16,100
ALK vs. Flokor 105V	10,08	16,000
Flokor 1ASWB vs. Flokor 105V	4,06	26,000

Analiza statystyczna wykazała, że we wszystkich badanych przypadkach różnice w stosowaniu koagulantów były statystycznie istotne dla przebiegu procesu koagulacji, zarówno w przypadku mętności, jak i absorbancji UV₂₅₄ (tabela 6). Wyliczona wartość rozkładu *t-Studenta*, dla przyjętych warunków eksperymentalnych, była wyższa od wartości teoretycznej odczytanej z tablic rozkładu ($t_d > t_t$).

4. Wnioski

Zastosowanie wstępnie zhydrolizowanych roztworów wodnych polichlorosiarczanu glinu (Flokor 1ASW/B, Flokor 105V) w procesie koagulacji pozwoliło na poprawę jakości wody w porównaniu z reagentem niezhydrolizowanym (siarczan(VI)glinu). Jednocześnie dawka tych koagulantów była mniejsza (o 36,4%). Na podstawie analizy uzyskanych wyników sformułowano następujące wnioski:

- najlepszą efektywność procesu koagulacji odnotowano po zastosowaniu Flokoru 1ASW/B (najmniejsze zużycie zasadowości wody, obniżenie wartości mętności o 73,0%),
- największą skuteczność (odpowiednio o 46,3% i 75,0%) w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych wyrażonych wskaźnikiem RWO oraz absorbancji UV₂₅₄ uzyskano w procesie koagulacji Flokorem 1ASW/B,
- najniższe stężenie glinu pozostającego w wodzie po procesie koagulacji objętościowej odnotowano po zastosowaniu Flokoru 105V.

Kolejna seria badań planowana jest w sezonie letnim w celu uwzględnienia sezonowej zmienności jakości wód powierzchniowych. Pozwoli to na porównanie wybranych wskaźników jakości wody w dwóch porach roku oraz weryfikację wyznaczonych dawek koagulantów i efektywności procesu koagulacji. Do pełnej oceny testowanych koagulantów konieczne jest także oszacowanie kosztów zamiany klasycznego siarczynu(VI)glinu na koagulant glinowy wstępnie zhydrolizowany. Pozwoli to sprawdzić, czy zmniejszenie dawki optymalnej nowego koagulantu i jego większa skuteczność wpływają korzystnie na koszty eksploatacyjne procesu koagulacji.

Pracę zrealizowano w ramach BS/MN-402-304/12 i BS-PB-402-301/11

Literatura

1. **Anielak A.M.:** *Uboczne produkty procesu utleniania i dezynfekcji.* Technologia Wody, 6, 24–27 (2012).
2. **Dąbrowska L., Rosińska A.:** *Usuwanie PCB i jonów metali ciężkich z wody powierzchniowej w procesie koagulacji.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 1228–1242 (2013).
3. **Duan J., Gregory J.:** *Coagulation by hydrolysing metal salts.* Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 100 – 102, 475–502 (2003).
4. **Gheraout D., Gheraout B., Kellil A.:** *Natural organic matter removal and enhanced coagulation.* Desalination and Water Treatment, Vol. 2, 203–222 (2009).
5. **Gumińska J., Kłos M.:** *Ocena możliwości optymalizacji procesu koagulacji – doświadczenia z eksploatacji układów technologicznych z sedymentacją i flotacją ciśnieniową.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 5, 194–197 (2011).

6. **Gumińska J., Klos M.:** *Doświadczenia z eksploatacji układu dwustopniowej koagulacji podczas oczyszczania wody zanieczyszczonej naturalną materią organiczną.* Technologia Wody, 3, 52–55 (2011).
7. **Gumińska J., Klos M.:** *Analysis of post-coagulation properties of flocs in terms of coagulant choice.* Environment Protection Engineering, Vol. 38, 103–113 (2012).
8. **Juraszka B., Sumara A.:** *Odwadnianie osadów pokoagulacyjnych w procesie sedymentacji odśrodkowej z zastosowaniem flokulantu Optifloc A-120HMW.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 1098–1110 (2013).
9. **Juraszka B., Sumara A.:** *Badania efektu oczyszczania ścieków produkcyjnych zawierających kleje organiczne w procesie koagulacji z zastosowaniem koagulantu PAX XL 19F i PIX 113.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 12, 663–688 (2010).
10. **Kowal A.L., Świdarska - Bróż M.:** *Oczyszczanie wody.* PWN, Warszawa 2009.
11. **Krupińska I.:** *Koagulanty wstępnie zhydrolizowane.* Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego 141, Seria: Inżynieria Środowiska, 21, 126–137 (2011).
12. **Krupińska I.:** *Przydatność koagulacji w oczyszczaniu wody podziemnej,* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 14, 491–501 (2012).
13. **Klos M.:** *Algorytmy sterowania procesem koagulacji z wykorzystaniem pomiaru prądu strumieniowego i liczby cząstek [w] Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód, Tom I, red. Z. Dymaczewski, J. Jeż-Walkowiak, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Poznań (2012).*
14. **Loua I., Gong S., Huang X., Liu Y.:** *Coagulation optimization for low temperature and low turbidity source water using combined coagulants: a case study.* Desalination and Water Treatment, Vol. 46, 107–114 (2012).
15. **Molczan M., Szlachta M., Karpińska A., Bilyk A.:** *Zastosowanie absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody.* Ochrona Środowiska, 4, 11–16 (2006).
16. **Nawrocki J.:** *Uboczne produkty utleniania i dezynfekcji wody-doświadczenia ostatnich 30 lat.* Ochrona Środowiska, 27(4), 3–12 (2005).
17. **Nawrocki J., Biłozor S.:** *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne.* PWN, Warszawa-Poznań 2010.
18. **Nowacka A., Włodarczyk-Makula M., Sparczyńska E., Turek A.:** *Zmiany stężenia ogólnego węgla organicznego w wodzie podczas procesów uzdatniania.* Technologia Wody, 1, 14–17+23 (2013).

19. **Nowacka A., Panasiuk D.:** *System zaopatrzenia w wodę oraz technologie uzdatniania wody ze zbiornika Goczalkowice. Raport Zintegrowany System Wspomagający Zarządzaniem i Ochroną Zbiornika Zaporowego*, Katowice 2011.
20. **Nowacka A., Włodarczyk-Makula M., Macherzyński B.:** *Zmiany stężenia azotu amonowego i azotanowego podczas uzdatniania wody w Zakładzie Uzdatniania Wody Goczalkowice. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego 145, Seria: Inżynieria Środowiska, 25, 47–56 (2012).*
21. **Pernitsky D., Edzwald J.:** *Selection of alum and polyaluminum coagulants: Principles and applications. Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA, Vol. 55, 121–141 (2006).*
22. **Poter B.B.:** *Determination of total organic carbon and specific UV absorbance at 254 nm in source water and drinking water*, USEPA (2005).
23. **Polska Norma PN-EN ISO 7887. Jakość Wody. Badanie i oznaczanie barwy.** Styczeń (2012).
24. **Polska Norma PN-EN ISO 1188. Jakość Wody. Oznaczenie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie.** Listopad (2001).
25. **Rak, M. Świderska-Bróż, M.:** *On the advantages of using prehydrolysed aluminum coagulants. Environment Protection Engineering, Vol. 27(3–4), 5–17 (2001).*
26. **Sinh S., Yoon Y., Amy G., Yoon J.:** *Determining the effectiveness of conventional and alternative coagulants through effective characterization schemes. Chemosphere, Vol. 57, 1115–1122 (2004).*
27. **Świderska R., Anielak A.M.:** *Koagulacja wód powierzchniowych z udziałem substancji wspomagających. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 6, 139–158 (2004).*
28. **Świderska R., Anielak A.M.:** *The significance of electrokinetic potential in the adsorption process of humic substances, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 6, 31–49 (2004).*
29. **Świderska-Bróż M., Wolska M.:** *Usuwanie frakcji ogólnego węgla organicznego z wody powierzchniowej w procesie koagulacji. Ochrona Środowiska, 33, 1, 9–12 (2011).*
30. **Tzoupanos N.D., Zouboulis A.I.:** *Preparation, characterisation and application of novel composite coagulants for surface water treatment, Water Res., 45, 3614–3626 (2011).*
31. **Zgirski A., Gondko R.:** *Obliczenia biochemiczne.* PWN, Warszawa 2010.
32. **Zimoch I., Kotlarczyk B., Sołtysik A.:** *Zastosowanie koagulantów wstępnie zhydrolizowanych do intensyfikacji oczyszczania wody w wodociągu Czaniec. Ochrona Środowiska, 29, 3, 45–49 (2007).*

Impact of Selected Pre-Hydrolyzed Aluminum Coagulants on Improving of Treated Water Quality

Abstract

The purpose of the present study was to compare the effectiveness of coagulation process conducted using classical non-hydrolyzed coagulant - aluminum(VI)sulfate and pre-hydrolyzed coagulants: Flokor 1ASW/B and Flokor 105 V. Water samples subjected to coagulation were collected from selected water treatment plant after pre-ozonation process. Instantaneous samples were taken in winter season. True colour of water amounted 7.0 mg Pt/L and turbidity was 7.29 NTU. The study in laboratory scale was carried out with the usage of a six beaker flocculator. Volumetric coagulation was performed in water samples of the volume of 1 L. In six beakers, rapid-mixing (3 min at the rotational speed of 200 rpm) was followed by 30 min slow mixing (at 30 rpm). After coagulation the samples were subject to 60 min sedimentation. The coagulant dose was optimized for minimum colour, turbidity and UV_{254} absorbance values using conventional jar testing procedures. The coagulation performance was examined with a range of dosages 0.4-1.4 mg Al/L for pre-hydrolyzed coagulants. In case of aluminum(VI)sulfate ranged from 1.6-2.6 mg Al/L. The optimum dose for aluminum(VI)sulfate amounted 2.2 mg Al/L. For prehydrolyzed coagulants, the doses were much lower, i.e. 1.4 mg Al/L. Also less wear of water alkalinity was obtained than in case of aluminum(VI)sulfate. The effectiveness of removal of turbidity for ALK, Flokor 1ASW/B and Flokor 105V was 62.6%, 73.0% and 69.0% respectively. Effectiveness of coagulants was compared on the basis of concentration of selected water quality indicators (turbidity, absorbance at 254 nm) after coagulation process (for optimal doses). For the assessment if the differences were statistically significant Student's t test for difference of two independent trials was used. In all examined cases it was found that the use of different types of coagulants is statistically significant for the achieved effects of coagulation. Calculated values were higher than theoretical. ($t_d > t_i$). The use of pre-hydrolyzed aluminum coagulants improves the efficiency of the coagulation process, and reduce the wear of coagulants in comparison with previously used aluminum(VI)sulfate. After application of Flokor 1ASW/B the best results (among the investigated coagulants) for the chosen contaminant removal were obtained, more than 46,3% decrease of DOC and 75,0% decrease of UV_{254} absorbance.

Slowa kluczowe: koagulanty glinowe, jakość wody, absorbancja

Key words: aluminum coagulants, water quality, absorbance



Ekologiczne, ekonomiczne i eksploatacyjne aspekty stosowania obróbki nagniataniem

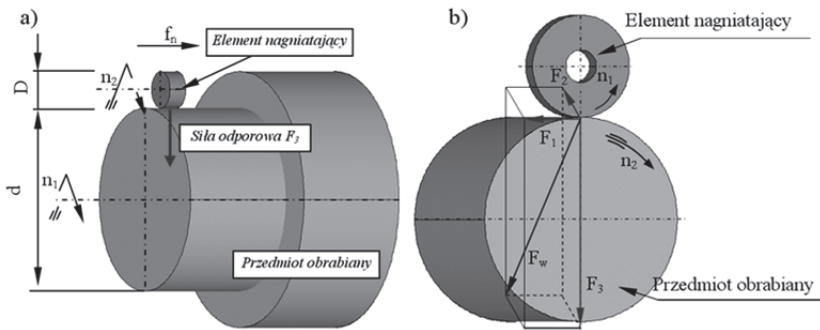
Radosław Patyk, Agnieszka Kulakowska, Łukasz Bohdal
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Współczesne firmy produkcyjne aby sprostać wymogom rynku i obowiązującemu prawu muszą spełnić wiele kryteriów. Aktualnie najistotniejszym kryterium (zgodnie z intencją Unii Europejskiej) jest wytwarzanie wyrobów przede wszystkim ekologicznych [12]. W planie działania na rzecz zasobooszczędnej Europy wyznaczono cel, aby na rok 2020 zapewnić obywatelom i organom publicznym odpowiednie bodźce skłaniające do wyboru najbardziej zasobooszczędnych produktów, dzięki odpowiednim sygnałom ekonomicznym i zrozumiałym informacjom środowiskowym. W planie działania uznano również, że rynek wewnętrzny odgrywa ważną rolę pod względem nagradzania produktów charakteryzujących się oszczędnym zużyciem zasobów. Udział w rynku produktów charakteryzujących się oszczędnym zużyciem zasobów jest aktualnie na niskim poziomie, pomimo możliwości dostarczania takich produktów przez przemysł i rolnictwo i rosnącego popytu wśród konsumentów.

Podstawowym problemem współczesnych technik wytwarzania jest kształtowanie zasobooszczędnego wyrobu o z góry określonych właściwościach eksploatacyjnych. Na jakość części maszyn największy wpływ ma warstwa wierzchnia (skrót: WW) i jej właściwości. Podczas obróbki wykończeniowej zostają ostatecznie ukształtowane podstawowe właściwości warstwy wierzchniej, które w określonych warunkach eksploatacyjnych decydują o trwałości i niezawodności części maszyn.

Jedną z metod obróbki wykańczeniowej części maszyn, pozwalającej uzyskać warstwę wierzchnią o korzystnych właściwościach jest obróbka nagniataniem. Polega ona na wykorzystaniu miejscowego odkształcenia plastycznego, zachodzącego w warstwie wierzchniej przedmiotu wskutek określonego termodynamicznego działania twardego i gładkiego elementu nagniatającego w kształcie rolki, krążka, kulki lub koła zębatego, na nierówności powierzchni obrabianej [11]. Schemat elastycznego nagniatania powierzchni walcowych przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Proces elastycznego nagniatania toczonego powierzchni walcowych: a) schemat procesu, b) rozkład sił działających w strefie nagniatania toczonego, F_w – siła wypadkowa oraz F_1, F_2, F_3 jej składowe: $F_w = \sqrt{F_1^2 + F_2^2 + F_3^2}$, gdzie, F_1 – siła styczna, F_2 – siła osiowa (wzdłużna), F_3 – siła normalna (odporowa, główna)

Fig. 1. The elastic burnishing rolling process of cylindrical surface: a) schema of process, b) distribution of burnishing force in contact zone F_w – resultant force, and F_1, F_2, F_3 her components $F_w = \sqrt{F_1^2 + F_2^2 + F_3^2}$, for F_1 – tangential force, F_2 – axial force, F_3 – normal force (general)

Odształcenia plastyczne wywołane tą metodą obróbki powstają w wyniku działania układu sił wywołujących naprężenia w przedmiocie obrabianym przekraczające wartość naprężenia uplastyczniającego. Daje to możliwość otrzymania przedmiotu o dużej gładkości powierzchni połączonej z umocnieniem mechanicznym warstwy wierzchniej oraz konstituowania w niej naprężeń ściskających, powodując zwiększenie odporności na zużycie w warunkach eksploatacyjnych [1–3, 8–11].

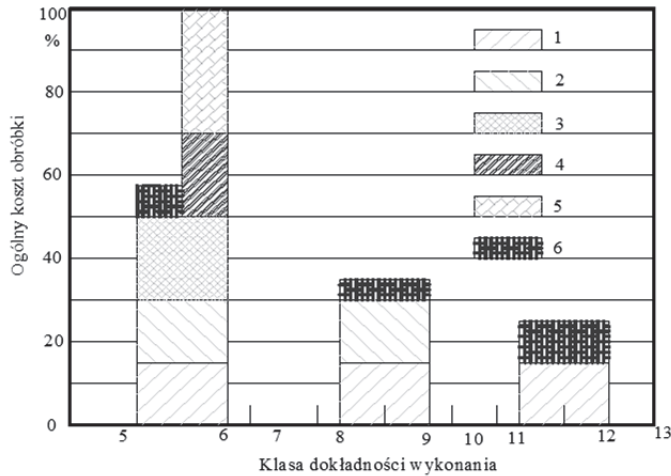
Różnorodność przeznaczenia części oraz różnorodność warunków ich eksploatacji powodują, że wymagania odnośnie do stanu warstwy wierzchniej i dokładności wymiarowo-kształtowej są zróżnicowane. Wia-

domo, że istotny wpływ na jakość produktu ma jakość półfabrykatu. Dotychczas tradycyjne nagniatanie rzadko stosowano na skalę przemysłową. Głównym powodem takiego stanu jest brak wytycznych dotyczących doboru parametrów technologicznych procesu nagniatania oraz niejednoznaczne dane dotyczące umiejscowienia tej operacji w procesie wytwarzania, co uniemożliwia tym samym sterowanie jakością WW wyrobu. Istotny wpływ na jakość technologiczną wyrobu nagniatanego mają parametry technologiczne obróbki, współczynnik tarcia oraz zarys nierówności (trójkątny, trapezowy itd.) powierzchni nagniatanej powstały w obróbce poprzedzającej [3, 8–10]. Podstawowym problemem w projektowaniu procesu nagniatania jest dobór parametrów technologicznych, z których najważniejszym jest główna siła nagniatania F_3 , która jest składową normalną wypadkowej siły nagniatania F . Nieprawidłowy dobór tego parametru powoduje niezamierzone zmiany wymiarowe i kształtowanie warstwy wierzchniej o właściwościach niezgodnych z wymaganymi. W skrajnych przypadkach może nastąpić zniszczenie WW przedmiotu.

Dlatego też pomimo mnogości technologii wytwarzania ciągle istnieje potrzeba opracowywania nowych oraz ulepszania istniejących technologii szczególnie tych zasobooszczędnych w celu uzyskiwania wyrobów względnie tanich o dużej odporności na różne rodzaje zużycia eksploatacyjnego.

2. Ekonomiczne aspekty stosowania obróbki nagniataniem

Przemysł maszynowy śledzi dokonania naukowców w zakresie powierzchniowej obróbki plastycznej ze względu na czynniki takie jak: możliwość łatwego kształtowania na obrabianej powierzchni regularnych nierówności, możliwość sterowania właściwościami WW, możliwość wygniatania na powierzchni obrabianej mikrorowków smarnych o dowolnym układzie, które zapobiegają zacieraniu i zmniejszają zużycie ściernie, szczególnie w obecności zanieczyszczeń, możliwość zastosowania w pewnych przypadkach do regeneracji wymiarowej części maszyn; możliwość stosowania nagniatania oscylacyjnego, jako obróbki poprzedzającej klejenie części metalowych, obróbka w celach dekoracyjnych, zastępująca pracochłonne polerowanie (np. miękkich stopów aluminium), oraz wytwarzanie ozdobnych reliefów [11].



Rys. 2. Udział kosztu nagniatania i innych metod obróbki w ogólnym koszcie obróbki w zależności od wymaganej dokładności przedmiotu: 1 – toczenie kształtujące zgrubne, 2 – toczenie wykańczające, 3 – szlifowanie, 4 – szlifowanie wykańczające, 5 – docieranie, dogładzanie, gładzenie (honowanie), 6 – nagniatanie [11]

Fig. 2. Participation of the burnishing cost and other treatments in the overall cost of treatment, depending on the required accuracy of the object: 1 – shaping turning, 2 – finishing turning, 3 – grinding, 4 – finish grinding, 5 – lapping, superfinish, calendering (honing), 6 – burnishing [11]

Z wieloletnich wyników badań wynika, nagniatanie w stosunku do tradycyjnych metod obróbki wykańczającej (obróbki ścierne) jest znacznie tańsze, przy uzyskiwaniu tych samych klas dokładności. Cechą charakterystyczną dla procesu nagniatania jest praktycznie stały koszt operacji, który nie zależy od wymaganej dokładności [11]. Udział kosztów w zależności od wymaganej dokładności przedmiotów przedstawia rysunek 2. Najlepsze jednak rezultaty ekonomiczne można uzyskać, łącząc operację skrawania z nagniataniem.

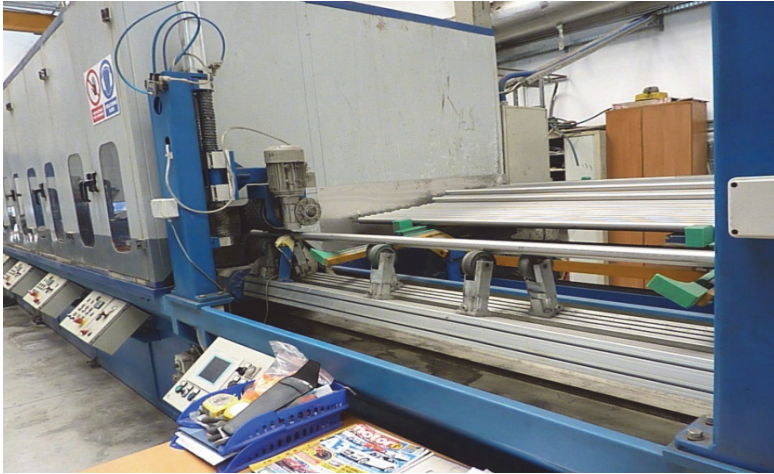
2.1. Porównanie wyników badań szlifowania bezkłowego i nagniatania rur ze stali nierdzewnej

Stale nierdzewne według normy PN-EN 10088-1 dzieli się na stale ferrytyczne, półferrytyczne, stale martenzytyczne, stale umacniane wydzieleniowo, stale austenityczne, stale ferrytyczno-austenityczne

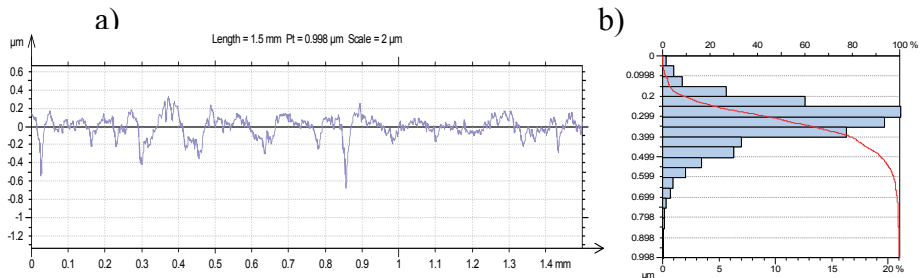
(dwufazowe). Podstawowymi zaletami stali nierdzewnych są: wysoka odporność korozyjna na działanie czynników zewnętrznych, wysoka wytrzymałość i sztywność materiału, niska rozszerzalność termiczna, wysoka temperatura topnienia. Ze względu na te cechy stale nierdzewne znajdują zastosowanie w przemyśle spożywczym, gdzie normą jest zatwierdzony materiał konstrukcyjny, przemyśle chemicznym, przemyśle celulozowo-papierniczym, przemyśle transportowym i motoryzacyjnym oraz przemyśle sanitarnym. Najpopularniejsze (tradycyjne) metody obróbek wykończeniowych półfabrykatów wykonanych ze stali to: obróbki ściernie (szlifowanie, polerowanie, szczotkowanie) oraz obróbki chemiczne (wytrawianie, pasywacja i elektropolerowanie). Ze względu na swoje korzystne właściwości eksploatacyjne niestety stale nierdzewne należą do materiałów trudnoobrabialnych. Największymi problemami podczas obróbki ubytkowej stali nierdzewnej są: skłonność do mechanicznego umacniania i utwardzania się podczas obróbki, co powoduje powstawanie twardych powierzchni i długich, twardych wiórów, które mają tendencje do tworzenia narostów oraz niska przewodność cieplna powodująca duże trudności w utrzymaniu stałej niskiej temperatury obróbki. W artykule przedstawiono wyniki badań uzyskiwanej jakości powierzchni po dwóch rodzajach obróbek rur ze stali nierdzewnej. Obróbki klasycznej (szlifowanie bezkłowe) oraz rozwiązanie alternatywne – nagniatanie. W obydwu przypadkach obróbce wykończeniowej poddawano rury ze stali 1.4301 o średnicy $d = 18$ mm o chropowatości powierzchni w stanie dostawy $R_a = 2,5$ μm . Tego rodzaju rury po obróbce powierzchniowej obróbce wygładzającej do $R_a < 0,1$ μm znajdują szerokie zastosowanie w wyrobach armatury, poręczach, ozdobnych regałach, karniszach i inne.

Obróbka szlifowaniem

W celu uzyskania wymaganej chropowatość końcowej $R_a < 0,1$ μm należy przeprowadzić kilku etapowe (5–7 a nawet do 12) szlifowanie bezkłowe na szlifierkach taśmowych, gdzie jedno wrzeciono posiada moc ok. 5–10 kW. Dla takich linii szlifierskich uzyskuje się wydajność do 3 mb/min. Badania eksperymentalne przeprowadzono na linii szlifierskiej składającej się z pięciu szlifierek taśmowych o mocy nominalnej każda $P = 10$ kW. Widok stanowiska badawczego przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Widok linii szlifierskiej do obróbki rur
Fig. 3. View of the grinding line for pipe processing



Rys. 4. Profil chropowatości powierzchni (a) oraz udział nośny liniowy (b) po szlifowaniu

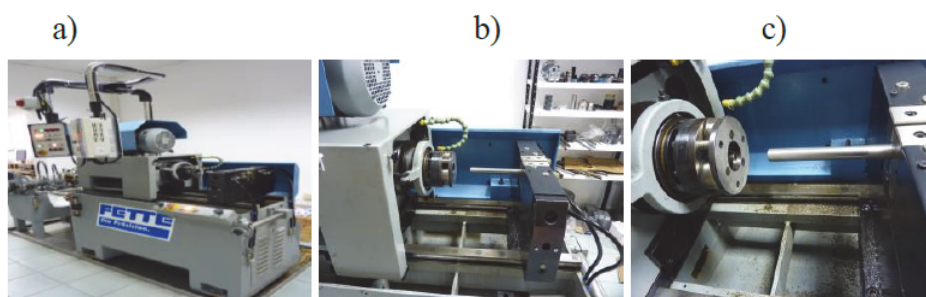
Fig. 4. Surface roughness profile (a) and linear bearing part (b) after grinding

Po prawidłowo wykonanym procesie szlifowania uzyskano powierzchnię gładką o parametrze chropowatości $R_a = 0,09 \mu\text{m}$ oraz wydajność $W = 2,5 \text{ mb/min}$. Przykładowy profilogram powierzchni oraz udział nośny liniowy wraz z krzywą Abbotta po szlifowaniu przedstawiono na rysunku 4.

Obróbka nagniataniem

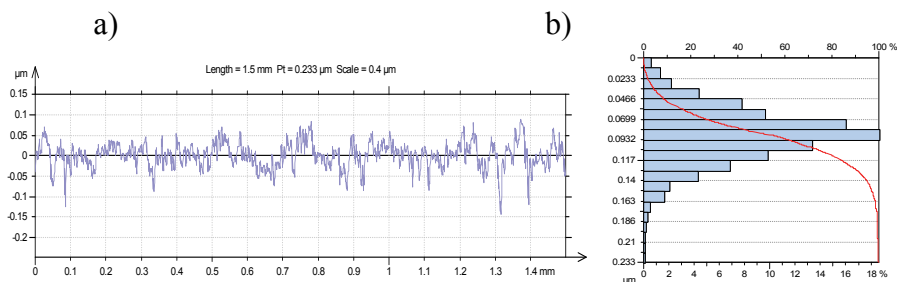
W celu uzyskania wymaganej chropowatości końcowej $Ra < 0,1 \mu\text{m}$ możliwe jest zastosowanie bezużytkowej metody kształtowania powierzchni – powierzchniowej obróbki plastycznej. Wówczas możliwe jest uzyskiwanie porównywalnych lub mniejszych chropowatości powierzchni bez nadmiernego (bezużytecznego) tracenia energii. Na rysunku 5 przedstawiono stanowisko badawcze do nagniatania gładkościowego powierzchni walcowych.

Prezentowane stanowisko posiada tylko jedno wrzeciono o mocy $P = 3 \text{ kW}$. Przeprowadzono badania procesu nagniatania rur wykonanych ze stali nierdzewnej 1.4301 o średnicy $d = 18 \text{ mm}$.



Rys. 5. Stanowisko do nagniatania gładkościowego: a) widok ogólny, b) widok układu OUPN, c) widok ogólny głowicy typ FU3 firmy FETTE

Fig. 5. Position for smooth burnishing: a) general view, b) detail view, c) general view of the head type FU3 FETTE



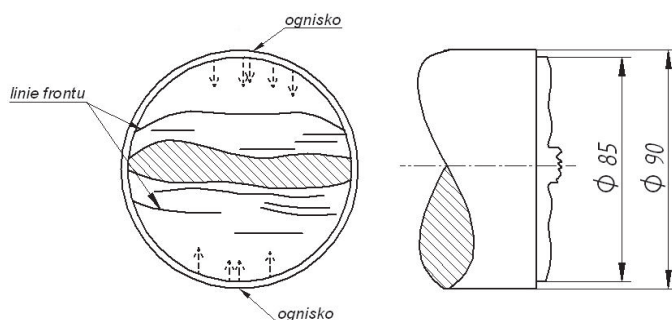
Rys. 6. Profil chropowatości powierzchni (a) oraz udział nośny liniowy (b) po nagniataniu

Fig. 6. Surface roughness profile (a) and linear bearing part (b), after burnishing

Uzyskano powierzchnię gładką o parametrze chropowatości $R_a = 0,018 \mu\text{m}$ oraz wydajność $W = 9 \text{ mb/min}$. Przykładowy profilogram powierzchni oraz udział nośny liniowy wraz z krzywą Abbotta po nagniataniu przedstawiono na rysunku 6.

3. Eksploatacyjne aspekty stosowania obróbki nagniataniem

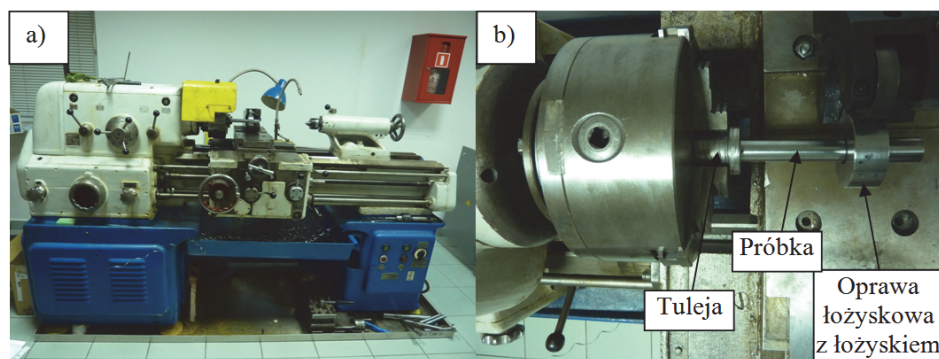
Obróbki wykończeniowe stosuje się w celu ostatecznego ukształtowania właściwości eksploatacyjnych wyrobów. Najczęściej wygładza się powierzchnię uzyskując większą odporność korozyjną, większą odporność na zużycie ściernie oraz zmęczeniowe. Zwiększenie odporności na zużycie zmęczeniowe można również uzyskać stosując umocnienie powierzchniowe części. Jedną z metod powierzchniowego umocnienia mechanicznego części jest powierzchniowa obróbka plastyczna. Zjawisko zmęczenia materiału (rys. 7) jest to utrata spójności i związane z nią ubytki materiału spowodowane cyklicznym oddziaływaniem obciążeń nieprzekraczających statycznych obciążeń krytycznych. Odporność części na zużycie zmęczeniowe można zwiększać na dwa sposoby: unikać wad powierzchniowych i wpływu karbów i mikrokarbów (w obróbkach wykończeniowych uzyskiwać wysokie gładkości powierzchni) oraz wprowadzając korzystny rozkład naprężeń własnych. W pracy przeprowadzono badania procesu odporności na zużycie zmęczeniowe wałków przygotowanych przy pomocy nagniatania tocznego. W tym celu przygotowane wałki poddano wielokrotnemu zginaniu obrotowemu. Badania eksperymentalne przeprowadzono na tokarce konwencjonalne TUB 32. W samocentrującym uchwycie trójszczekowym zamocowano zaprojektowaną i wykonaną specjalną tuleję. Na próbkę walcową montowano podporę obrotową składającą się z oprawy łożyskowej oraz zamontowanego w niej tocznego jednorzędowego łożyska kulowego poprzecznego o oznaczeniu 6204.



Rys. 7. Zjawisko zmęczenia postaciowego: a) przełom, b) schemat procesu pękania

Fig. 7. Fatigue amorphous phenomenon: a) breakthrough, b) diagram of the cracking process

Odgięcie obrotowej podpory realizowane było poprzez zamontowanie na suporcie poprzecznym tokarki płyty z układem krążków obrotowych mających na celu zniwelowanie naprężeń zginających występujących w podporze podczas jej prostopadłego odchylenia od osi obrotu próbki. Widok stanowiska badawczego do badań odporności na zużycie zmęczeniowe wałków przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Stanowisko badawcze do badania odporności na zużycie zmęczeniowe wałków po obróbce: a) widok ogólny, b) widok szczegółowy

Fig. 8. Test stand to examine roller fatigue resistance after working: a) general view, b) detailed view

Badania odporności na zużycie zmęczeniowe przeprowadzono na wałkach o średnicy $d = 20$ mm wykonanych ze stali C45. Porównywano trwałość wałków po toczeniu z wałkami po nagniataniu. Przykładowe złomy zmęczeniowe wałka po toczeniu przedstawiono na rysunku 9 a, natomiast po nagniataniu na rysunku 9 b.



Rys. 9. Widok złomu zmęczeniowego próbek: a) po toczeniu, b) po nagniataniu
Fig. 9. View of the fatigue scrap metal of the samples: a) after turning, b) after burnishing

Uzyskano średni czas odporności na zużycie zmęczeniowe na stanowisku badawczym dla próbek po toczeniu równy $t_t = 15$ s, natomiast po nagniataniu $t_n = 189$ s, co odpowiada odpowiednio średniej liczbie cykli $n_t = 8$ oraz $n_n = 352,8$.

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań i analiz opracowano następujące wnioski:

- 1) Niechęć przedsiębiorstw przemysłowych do wdrażania nowych technologii obróbczych powoduje duże marnotrawstwo czasu i energii. Zatem stworzenie odpowiednich mechanizmów rynkowych wymuszających poszukiwanie i wdrażanie technologii ekologicznych i zasobooszczędnych jest problemem priorytetowym.
- 2) Na podstawie przeprowadzonych badań eksperymentalnych stwierdzono, że możliwe jest stosowanie metod ekologicznych i zasobooszczędnych w produkcji części maszyn przy jednoczesnym obniżeniu kosztów ich produkcji i polepszeniu właściwości eksploatacyjnych.

Literatura

1. **Bohdal L.:** *Finite element simulation of 3D sheet metal guillotining using elastic/visco-plastic damage model*. Steel Research International. Special Edition: 14th International Conference on Metal Forming, 1419–1422 (2012).
2. **Bohdal L., Walczak P.:** *Eco-modeling of metal sheet cutting with disc shears*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection), 15, 863–872 (2013).
3. **Kukielka L., Kulakowska A., Patyk R.:** *Numerical analysis of embossing process of regular inequalities with triangular outline on cylindrical semi product*, Journal of Systemics, Cybernetics and Informatics. Vol. 8/3, 36–41 (2010).
4. **Kulakowska A., Kukielka L.:** *Numerical analysis and experimental researches of burnishing rolling process with taking into account deviations in the surface asperities outline after previous treatment*. Steel Research International, 2, 42–48 (2008).
5. **Kulakowska A.:** *Problems of surface preparation under burnishing rolling in aspect of product quality*. Steel Research International, vol. 81/9, 218–221 (2010).
6. **Kulakowska A.:** *Experimental researches of burnishing rolling process of regular surface asperities prepared in turning process*. Steel Research International. Special Edition: 14th International Conference on Metal Forming, 127–131 (2012).
7. **Legutko S., Nosal S.:** *Kształtowanie technologicznej i eksploatacyjnej warstwy wierzchniej części maszyn*, Ośrodek Wydawnictw Naukowych, Poznań 2004.
8. **Patyk R.:** *Theoretical and experimental basis of regular asperities about triangular outline embossing technology*. Steel Research International, vol. 81/9, 190–193 (2010).
9. **Patyk R., Kukielka L.:** *Optimization of geometrical parameters of regular triangular asperities of surface put to smooth burnishing*. Steel Research International, 2, 642–647 (2008).
10. **Patyk R.:** *New method of technological surface layer shaping of machine parts during duplex burnishing rolling process*. Steel Research International, Special Edition: 14th International Conference on Metal Forming, 115–117 (2012).
11. **Przybylski W.:** *Technologia obróbki nagniataniem*, WNT, Warsaw 1987.

12. Komunikat komisji do parlamentu europejskiego i rady : Tworzenie jednolitego rynku dla produktów ekologicznych. Poprawa sposobu informowania o efektywności środowiskowej produktów i organizacji. Bruksela, dnia 9.4.2013, COM(2013) 196 final.

Environmental, Economic and Exploitation Aspects of the Use of Burnishing Rolling Treatments

Abstract

The paper presents the environmental, economic and exploitation aspects of the use of burnishing rolling treatments. The validity of the application of the plastic surface treatment in modern technological processes by replacing expensive, energy-intensive defects processing (grinding, turning) was shown. One confirmed the possibility of obtaining resource saving products using burnishing with not worsen their utility quality as well as a lower unit price compared to products prepared using conventional technology.

Słowa kluczowe: proces nagniatania, ekologia, aspekt ekonomiczny, eksploatacja
Key words: burnishing process, ecology, economic aspect, exploitation



Zmienność zawartości rtęci w poszczególnych frakcjach gruntów z otoczenia odcinka obwodnicy Krakowa

*Beata Kłojzy-Karczmarczyk
Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią
Polskiej Akademii Nauk*

1. Wstęp

Obecność rtęci w środowisku gruntowo-wodnym wynika zarówno z naturalnych czynników geologicznych, jak też z działalności antropogenicznej. Zanieczyszczenie rtęcią środowiska gruntowego związane jest głównie z możliwością emisji do powietrza, ze zrzutami ścieków przemysłowych oraz wprowadzaniem odpadów do środowiska z różnych sektorów gospodarki [m.in. 8, 12, 15, 18]. Istnieje ponadto przypuszczenie możliwości zanieczyszczania rtęcią gruntów w bezpośrednim otoczeniu tras samochodowych, co wynika ze stwierdzonej obecności rtęci w ropie naftowej oraz z obserwowanego zjawiska współwystępowania rtęci i substancji ropopochodnych w środowisku gruntowym. Obecność niskich zawartości rtęci w benzynie (na poziomie 1 ng/g i poniżej) wykazana została w literaturze zagranicznej [7, 13]. Opisywany jest ponadto możliwy negatywny wpływ ruchu samochodowego na środowisko wynikający z różnych przyczyn, w tym emisji substancji szkodliwych zawartych w spalinach [m.in. 5].

Badania całkowitej zawartości rtęci w gruntach z bezpośredniego otoczenia południowej obwodnicy Krakowa oraz innych odcinków dróg na obszarze Polski były przedmiotem wcześniejszych prac [4, 9, 10, 11]. Pobór prób gruntu w otoczeniu szlaków komunikacyjnych, prowadzony w latach 2003–2012, a następnie badanie w warunkach laboratoryjnych wykazało zróżnicowany rozkład zawartości rtęci. Przeprowadzone bada-

nia nie pozwalają jednoznacznie stwierdzić, że intensywne 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, co sugeruje również literatura zagraniczna, wiążąc ten fakt z różnorodnymi przyczynami [m.in. 16, 17, 19].

Dzięki wzrastającej świadomości ekologicznej następuje powolne wycofywanie technologii przemysłowych opartych na procesach wykorzystujących rtęć [12]. Jednak wprowadzone już zanieczyszczenie do środowiska będzie jeszcze długo krążyć w poszczególnych jego elementach. Rozmieszczenie związków rtęci w środowisku uzależnione jest od szeregu czynników, w znacznym stopniu od warunków oksydacyjno-redukcyjnych, odczynu środowiska oraz składu granulometrycznego. Rtęć w środowisku łatwo ulega sorpcji przez substancję organiczną oraz minerały ilaste, co wpływa na jej akumulację w glebie lub gruncie, zwłaszcza w przypowierzchniowych warstwach [m.in. 1, 2, 8].

Celem prezentowanej pracy jest ocena zawartości rtęci w gruntach w bezpośrednim otoczeniu południowej obwodnicy Krakowa wraz z odniesieniem do składu granulometrycznego próbek. Analizie poddano zmienność zawartości tego pierwiastka w zależności od frakcji gruntu oraz nakreślono związek pomiędzy udziałem poszczególnych frakcji granulometrycznych w próbkach gruntu a zawartością rtęci całkowitej.

2. Lokalizacja badań i przyjęta metodyka

Do badań całkowitej zawartości rtęci wytypowano kilkanaście punktów wokół istniejącej i intensywnie eksploatowanej południowej obwodnicy Krakowa, będącej częścią autostrady A-4. Dla wybranych punktów badawczych przeprowadzono analizę zawartości rtęci w poszczególnych frakcjach granulometrycznych. W roku 2006 analizą objęto punkty A1, A2, A3, A5, A7, natomiast w roku 2012 punkty O1, A6, A8 (tabela 1, 2). Tabela 2 obejmuje wyniki jedynie dla próbek pobranych z miejsc będących w zasięgu potencjalnego oddziaływania ruchu samochodowego, czyli z wyłączeniem punktów O1 oraz A1.

Próbki pobierano w bezpośrednim sąsiedztwie jezdni, za rowem odwadniającym. Odległość poboru próbek od granic jezdni nie przekraczała 10 metrów. Jedynie próbki gruntu w punkcie O1 pobrano w odległości około 200 metrów od ciągu komunikacyjnego, gdzie jak wynika

z doniesień literaturowych, potencjalne oddziaływanie ruchu samochodowego jest ograniczone. Wszystkie próbki gruntów pobierano po uprzednim zdjęciu pokrywy roślinnej z różnych głębokości. Generalnie głębokość poboru prób kształtowała się na poziomie 0,4–0,6 m ppt. Dodatkowo w roku 2006 pobierano próbki bezpośrednio z powierzchni (głębokość opróbowania 0,0–0,2 m ppt), natomiast w roku 2012 z głębokości 0,8–1,0 m ppt. Probki 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 zawartości rtęci całkowitej [mg/kg s.m.].

Określenie ilościowego podziału poszczególnych frakcji (ziaren) w badanych próbkach wykonano metodą bezpośrednią, opartą na pomiarze rzeczywistych wymiarów cząstek gruntowych. Zastosowano metodę sitową, dającą dobre rezultaty dla gruntów piaszczystych o wielkości ziaren powyżej 0,063 mm. Zestawienie wydzielanych frakcji podano w tabeli 2. Do badań granulometrycznych przeznaczono próbki gruntowe o masie około 1 kg. W zależności od procentowego udziału poszczególnych frakcji wprowadzony został podział gruntów ze względu na ich uziarnienie, zgodnie z normą PN-86/B-02480.

Do oznaczania całkowitej zawartości rtęci w próbkach gruntu oraz w poszczególnych frakcjach wykorzystano metodę będącą modyfikacją klasycznej metody AAS. Umożliwia ona pomiar niskich zawartości rtęci w próbkach stałych i ciekłych a ponadto gwarantuje minimalne straty rtęci w procesie analizy. Do przeprowadzonych badań wykorzystano dedykowany spektrometr absorpcji atomowej AMA 254 firmy Altec.

3. Omówienie wyników badań

Wyniki analiz zawartości rtęci w poszczególnych frakcjach próbek gruntów pobranych z przypowierzchniowej warstwy zestawiono w tabelach 1 i 2 oraz na rysunkach poniżej. Celem przeprowadzonej analizy jest porównanie zawartości rtęci w poszczególnych frakcjach gruntu, bez względu na miejsce opróbowania oraz głębokość poboru prób. Całkowita zawartość rtęci w analizowanych próbkach z roku 2006, objętych potencjalnym oddziaływaniem ruchu samochodowego, kształtowała się na uśrednionym poziomie 0,042 mg/kg dla próbek pobranych bezpośrednio z powierzchni oraz 0,045 mg/kg dla próbek pobranych na głębokości 0,4–0,6 m ppt. W roku 2012 całkowita zawartość rtęci w analizowanych

próbkach kształtowała się na uśrednionym poziomie 0,045 mg/kg dla próbek pobranych na głębokości 0,4–0,6 m ppt, natomiast dla próbek pobranych z głębokości 0,8–1,0 m ppt wynosiła 0,036 mg/kg. Obliczone uśrednione wartości dotyczą jedynie próbek będących przedmiotem niniejszej pracy, które poddane zostały analizie zawartości rtęci w poszczególnych frakcjach. Należy tu podkreślić, że dopuszczalne stężenie rtęci w gruntach grupy A, zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska, z dnia 9 września 2002 roku [Dz.U. z 2002, nr 165, poz. 1359] wynosi 0,5 mg/kg i jest zdecydowanie wyższe od uzyskanych w trakcie badań. Analiza całkowitej zawartości rtęci w gruntach na przestrzeni kilku lat (2003–2012) wraz z podaniem lokalizacji poboru próbek była przedmiotem wcześniejszej pracy [10].

Skład granulometryczny pobranych gruntów z analizowanego obszaru charakteryzuje znaczne zróżnicowanie uziarnienia. Generalnie próbki pobrane i analizowane w roku 2012 można zaliczyć do piasków drobnych i średnich, jedynie próbkę A8 pobraną na głębokości 0,8–1,0 m należy zaklasyfikować do piasków grubych. Próbki pobrane w roku 2006 wykazują natomiast uziarnienie charakterystyczne dla piasków grubych oraz pospółki gliniastej.

W badaniach składu granulometrycznego obserwuje się duży zakres zmienności zawartości frakcji o średnicach ziaren mniejszych niż 0,063 mm (tabela 1). W gruntach pobieranych w punktach A6 oraz A8 zawartość oznaczanej frakcji najdrobniejszej kształtuje się w szerokich granicach od ok. 9% do 38% i jest znacznie wyższa niż w gruntach pobieranych w punktach A2, A3, A5 oraz A7. W punktach tych udział frakcji najdrobniejszej mieści się w granicach zaledwie od ok. 3% do 7%. Zawartość frakcji o średnicach ziaren większych niż 1 mm jest natomiast wysoka i kształtuje się w granicach od ok. 14% do 40% (tabela 1).

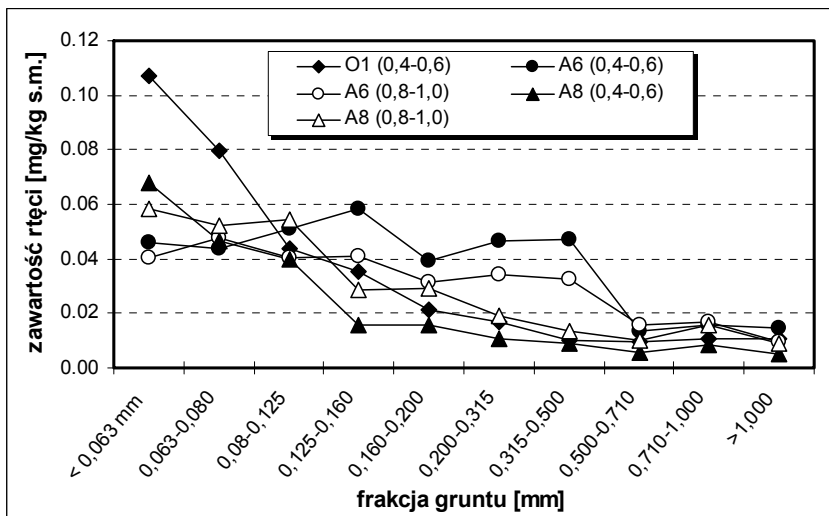
Generalnie im większe średnice ziaren tym niższa zawartość rtęci (rys. 1 oraz 2). Najwyższą zawartością rtęci charakteryzuje się wydzielona frakcja najdrobniejsza, w przewodzie pylasto-ilasta. Zawartość rtęci w wydzielonej frakcji o średnicy cząstek $d < 0,063$ mm kształtuje się na poziomie od 0,0274 do 0,1071 mg/kg. Najniższą zawartość rtęci w tej frakcji gruntu stwierdzono w próbce A1, a najwyższą w próbce O1. Obydwie lokalizacje są wyłączone z oddziaływania ruchu samochodowego a zawartość rtęci jest wynikiem nakładania się innych czynników. W gruntach pobranych w miejscach przewidywanego oddziaływania intensywnego

ruchu samochodowego zawartość rtęci we frakcji o średnicy cząstek $d < 0,063$ mm mieści się w granicach od 0,0405 do 0,0924 mg/kg. Zawartość rtęci w wydzielonej frakcji najgrubszej o średnicy ziaren $d > 1$ mm mieści się w zdecydowanie niższych granicach od 0,0051 do 0,0397 mg/kg.

Tabela 1. Zawartość rtęci oraz udział wydzielonych frakcji najdrobniejszych i najgrubszych w poszczególnych próbkach

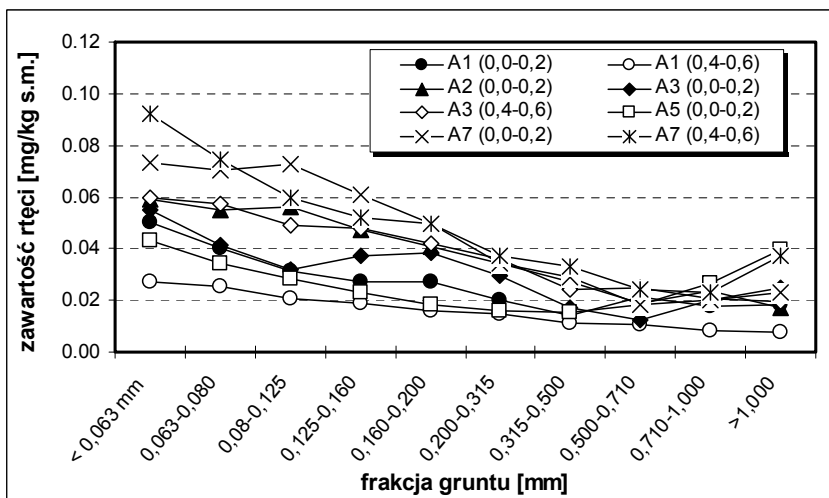
Table 1. Mercury content and share of separate finest and coarsest fractions in each sample

Punkty wraz z głębokością poboru [m ppt]	Hg frakcji < 0,063mm [mg/kg s.m.]	udział frakcji < 0,063mm [%]	Hg frakcji > 1,000mm [mg/kg s.m.]	udział frakcji > 1,000mm [%]	Hg w próbce oznaczona [mg/kg s.m.]
A6 (0,4-0,6)	0,0457	31,50	0,0146	1,57	0,0511
A6 (0,8-1,0)	0,0405	37,61	0,0097	3,67	0,0345
A8 (0,4-0,6)	0,0677	14,49	0,0051	2,90	0,0394
A8 (0,8-1,0)	0,0582	8,70	0,0089	37,68	0,0377
O1 (0,4-0,6)	0,1071	11,48	0,0104	1,64	0,0294
A1 (0,0-0,2)	0,0500	2,12	0,0184	5,45	0,0244
A1 (0,4-0,6)	0,0274	1,94	0,0076	20,65	0,0167
A2 (0,0-0,2)	0,0591	4,71	0,0172	40,00	0,0435
A3 (0,0-0,2)	0,0552	6,42	0,0247	35,78	0,0370
A3 (0,4-0,6)	0,0599	2,92	0,0198	26,32	0,0427
A5 (0,0-0,2)	0,0432	4,92	0,0397	14,21	0,0283
A7 (0,0-0,2)	0,0732	6,62	0,0232	30,46	0,0579
A7 (0,4-0,6)	0,0924	6,23	0,0375	17,45	0,0604



Rys. 1. Zawartość rtęci w poszczególnych frakcjach próbek gruntów pobranych w roku 2012 w otoczeniu południowej obwodnicy Krakowa

Fig. 2. Mercury content in different fractions of soil samples collected in 2012 in the vicinity of southern Krakow ring road



Rys. 2. Zawartość rtęci w poszczególnych frakcjach próbek gruntów pobranych w roku 2006 w otoczeniu południowej obwodnicy Krakowa

Fig. 3. Mercury content in different fractions of soil samples collected in 2006 in the vicinity of southern Krakow ring road

Tabela 2. Uśredniona zawartość rtęci w poszczególnych frakcjach gruntów pobieranych w miejscach oddziaływania ruchu samochodowego w latach 2012 oraz 2006

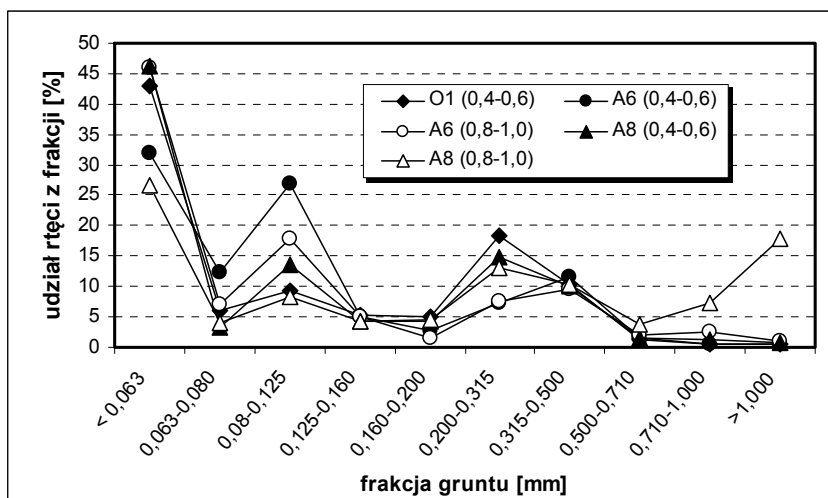
Table 2. Averaged mercury content in different soil fractions collected in traffic impact zones in 2012 and in 2006

Rodzaj gruntu	piasek gruby, średni, drobny (próbki A6, A8) rok 2012		piasek gruby, pospółka gliniasta (próbki A2, A3, A5, A7) rok 2006	
	0,4–0,6 [m ppt]	0,8–1,0 [m ppt]	0,0–0,2 [m ppt]	0,4–0,6 [m ppt]
Średnica ziaren <i>d</i> [mm]:	uśredniona zawartość rtęci w poszczególnych frakcjach Hg [mg/kg s.m.]			
< 0,063	0,0567	0,0493	0,0727	0,0762
0,063-0,080	0,0451	0,0500	0,0645	0,0659
0,080-0,125	0,0456	0,0475	0,0596	0,0545
0,125-0,160	0,0370	0,0348	0,0540	0,0499
0,160-0,200	0,0275	0,0302	0,0472	0,0459
0,200-0,315	0,0286	0,0267	0,0376	0,0367
0,315-0,500	0,0280	0,0231	0,0282	0,0287
0,500-0,710	0,0095	0,0129	0,0232	0,0244
0,710-1,000	0,0122	0,0164	0,0278	0,0217
>1,000	0,0098	0,0093	0,0311	0,0286
	Uśredniona całkowita zawartość rtęci oznaczona Hg [mg/kg s.m.] [na podstawie 10]			
	0,0452	0,0361	0,0417	0,0453
Średnica ziaren <i>d</i> [mm]:	Zawartość wybranych frakcji w próbkach gruntów [%]			
< 0,063 mm	31 - 14	37 - 9	7 - 5	6 - 3
> 1,000 mm	2 - 3	4 - 38	14 - 40	17 - 26

W oparciu o pomiary zawartości rtęci w poszczególnych wydzielonych frakcjach wyliczono zawartość sumaryczną rtęci całkowitej i porównano z zawartością rtęci całkowitej oznaczoną w próbce pierwotnej. Przeprowadzone obliczenia wykazały niższe zawartości rtęci obliczonej z poszczególnych frakcji w odniesieniu do pomierzonej w próbce nierozdzielonej na frakcje. Uzyskane wyniki są najprawdopodobniej efektem uwarunkowań metodyki oznaczania składu granulometrycznego próbek. Przeprowadzenie analizy sitowej wymagało wcześniejszego procesu suszenia, w temperaturze około 40°C [6], co może być przyczyną strat czę-

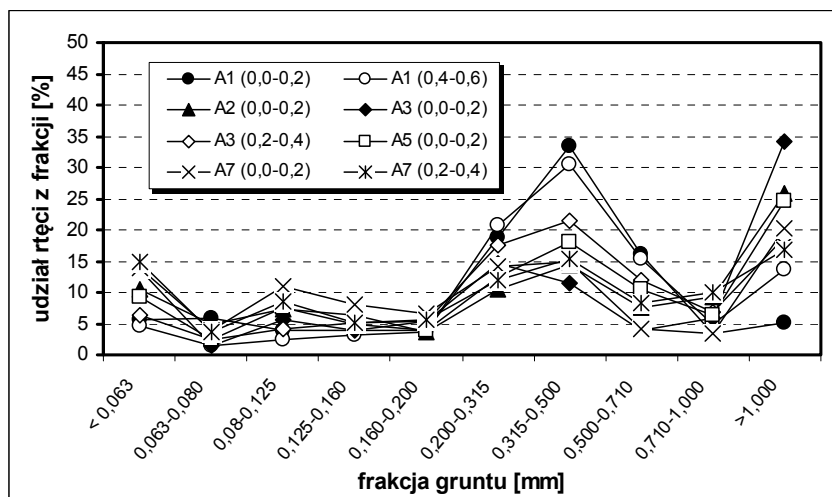
ści rtęci w próbkach. Obliczone straty rtęci w stosunku do oznaczonej wartości w próbce pierwotnej wynoszą od kilku do kilkunastu %, jedynie w pojedynczych przypadkach są wyższe.

W próbkach gruntów pobranych w roku 2012, należących do drobnoziarnistych zdecydowana część rtęci związana jest z frakcją o średnicach cząstek $d < 0,063$ mm i charakteryzującą się wysoką zawartością rtęci. Udział rtęci zasorbowanej w tej frakcji sięga 25–45% całkowitej zawartości rtęci w próbce. Natomiast w próbkach gruntów pobranych w roku 2006, a w dużej mierze należących do gruboziarnistych, udział rtęci związanej z wydzieloną frakcją najdrobniejszą sięga 5–15%, co przy tak nikłej masie tej frakcji, daje i tak znaczące wartości. W próbkach tych, najwięcej rtęci powiązanej jest jednak z frakcjami grubszymi, głównie o uziarnieniu 0,315–0,500 mm oraz powyżej 1 mm. Zawartość rtęci w tych frakcjach jest niska, jednak znaczący udział tej frakcji w całkowitej masie próbki daje tak wysokie wartości, sięgające nawet 35% udziału w całkowitej zawartości rtęci w próbce (rys. 3 i 4).



Rys. 3. Udział rtęci z poszczególnych frakcji w całkowitej zawartości rtęci w masie próbek analizowanych w roku 2012

Fig. 3. Share of mercury from individual fractions in total mercury mass in the samples analysed in 2012



Rys. 4. Udział rtęci z poszczególnych frakcji w całkowitej zawartości rtęci w masie próbek analizowanych w roku 2006

Fig. 4. Share of mercury from individual fractions in total mercury mass in the samples analysed in 2006

Obecność minerałów ilastych oraz substancji organicznej jest czynnikiem podstawowym, wpływającym na możliwość akumulacji metali w gruntach [m.in. 3]. Zależności wykazane w prezentowanej pracy pomiędzy zawartością całkowitą rtęci a udziałem frakcji pylasto-ilastej jest potwierdzeniem poglądów spotykanych w literaturze. Korelacja pomiędzy całkowitą zawartością rtęci w glebach, a zawartością frakcji spławialnej i iłu koloidalnego jest przedmiotem pracy P. Malczyka i J. Długosza [14]. Badania prowadzone przez cytowanych autorów wykazały, że przy całkowitej zawartości rtęci w zakresie 0,0211–0,0767 mg/kg w analizowanym materiale glebowym, pochodzącym z poziomu orno-próchniczego, wyliczone współczynniki korelacji Pearsona wskazują na istotne zależności pomiędzy całkowitą zawartością rtęci w glebach, a zawartością frakcji spławialnej i iłu koloidalnego. Mobilność rtęci uzależniona jest natomiast od warunków środowiskowych oraz parametrów gruntu, w tym rozkładu uziarnienia, co szeroko analizują w swojej pracy R. Fernandez-Martinez i inni [6].

4. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania laboratoryjne próbek gruntów pobranych w bezpośrednim otoczeniu południowej obwodnicy Krakowa wykazały zdecydowane zróżnicowanie zawartości rtęci w poszczególnych frakcjach gruntów, bez względu na czas, miejsce oraz głębokość opróbowania.

Można wysunąć wniosek, potwierdzający doniesienia literaturowe, że im większe średnice ziaren tym niższa w nich zawartość rtęci. Najwyższą zawartością rtęci charakteryzuje się wydzielona frakcja najdrobniejsza o średnicach cząstek $d < 0,063$ mm, w przewodzie pylasto-ilasta. Zawartość rtęci w tej frakcji kształtuje się na poziomie od 0,0274 do 0,1071 mg/kg. Zawartość rtęci w wydzielonej frakcji najgrubszej o średnicy ziaren $d > 1$ mm mieści się w zdecydowanie niższych granicach od 0,0051 do 0,0397 mg/kg.

Zdecydowana część rtęci związana jest niewątpliwie z frakcją o najdrobniejszych średnicach cząstek i ziaren. W gruntach gruboziarnistych nie można jednak pomijać faktu obecności rtęci związanej z frakcjami grubszymi. W związku z dużym udziałem frakcji piaszczystej w takich próbkach, przeważająca część rtęci związana jest właśnie z takim przedziałem ziarnowym, pomimo niskiej jej zawartości we frakcjach grubszych.

Literatura

1. **Boszke L., Kowalski A., Głosińska G., Szarek R., Siepak J.:** *Environmental factors affecting speciation of mercury in the bottom sediments; an overview.* Polish Journal of Environmental Studies. Volume 12, 5–13 (2003).
2. **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).
3. **Choma-Moryl K., Rinke M.:** *Ocena możliwości sorpcyjnych Cd i Pb przez wybrane grunty spoiste z terenu Dolnego Śląska (Polska) w spekcie ich wykorzystania do uszczelniania składowisk odpadów.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi. Tom 21, z. 2, 69–82 (2005).

4. **Czajka K., Kłojzy-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).
5. **Deluga W.:** *Współczesne trendy w motoryzacji ograniczające zagrożenie środowiska*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 1, 205–213 (1999).
6. **Fernandez-Martinez R., Loredo J., Ordonez A., Rucandio M.I.:** *Physicochemical characterization and mercury speciation of particle-size soil fractions from an abandoned mining area in Mieres, Asturias (Spain)*. Environmental Pollution. Volume 142, Issue 2, 217–226 (2006).
7. **Hoyer M., Baudauf R.V., Scarbo C., Barres J., Keeler G.J.:** *Merkury Emission from Motor Vehicles*. 13th International Emission Inventory Conference „Working for Clean Air i Clearwater”. June 8-10. Available at: www.epa.gov (2004).
8. **Kabata-Pendias A., Pendias H.:** *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN Warszawa (1999).
9. **Kłojzy-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).
10. **Kłojzy-Karczmarczyk B.:** *Analiza wieloletnich badań zawartości rtęci w gruntach z bezpośredniego otoczenia południowej obwodnicy Krakowa*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 901–919 (2013).
11. **Kłojzy-Karczmarczyk B.:** *Ocena zagrożenia zanieczyszczeniem rtęcią wód podziemnych w wyniku oddziaływania wybranych odcinków dróg na obszarze centralnej Polski*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 13, 1766–1782 (2011).
12. **Leśniewska E., Szykowska M. I., Paryjczak T.:** *Główne źródła rtęci w organizmach ludzi nie narażonych zawodowo*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 11, 403–419 (2009).
13. **Liang L., Horvat M., Danilchik P.:** *A Novel Analytical Method for Determination of Picogram Levels of Total Mercury in Gasoline and other Petroleum Based Products*. The Science of the Total Environment 187, 57–64 (1996).

14. **Malczyk P., Długosz J.:** *Zmienność przestrzenna całkowitej zawartości rtęci w poziomie powierzchniowym gleb wybranego obszaru Równiny Sępopolskiej*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych (Environmental Protection and Natural Resources) nr 40, Wyd. IOŚ, 39–48 (2009).
15. **Pasieczna A.:** *Rtęć w glebach obszarów zurbanizowanych Polski*. Przegląd Geologiczny, vol. 60, nr 1 (2012).
16. **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).
17. **Stevovic S., Surcinski Miklovlavic 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).
18. **Wilhelm S.M.:** *Estimate of Mercury Emissions to the Atmosphere from Petroleum*. Environmental Science & Technology. 35 (24), 4704–4710 (2001).
19. **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).

Variability of Mercury Content in Various Fractions of Soils from the Vicinity of Krakow Ring Road Section

Abstract

The aim of the work was to evaluate the content of mercury in soils in the immediate vicinity of the southern Krakow ring road with reference to the grain size composition of the samples. Variability of this element was shown depending on the soil fraction, subsequently an analysis was conducted concerning the relationship between the content of the silty clay fraction and mercury content in the soil samples.

The study was conducted on samples collected in 2006 and 2012. Soil samples were collected after removing the plant cover, directly from the surface and from two depths of subsurface horizons: 0.4–0.6 m and 0.8–1.0 m below ground level. The observed total mercury content was comparable in all the samples regardless of the grain size composition. The averaged mercury content in the collected samples was around 0.04 mg/kg dry mass.

Laboratory studies of soil samples collected in the immediate vicinity of the southern Krakow ring road indicated a great diversity in the mercury content of the individual soil fractions. No matter the time, place and the depth of sampling. The highest mercury content was found in a separate fraction of the finest particles of a diameter of $d < 0.063$ mm. The mercury content in this fraction of soils range from 0.0274 to 0.1071 mg/kg of dry sample mass. Mercury content in the fraction with the coarsest grain diameter of $d > 1.000$ mm was much lower. The mercury content of this fraction range from 0.0051 to 0.0397 mg/kg of dry sample mass. It may be assumed, and it is confirmed in literature on the subject, that the larger the particle diameter, the lower the mercury content. The presence of clay minerals and organic matter is the primary factor affecting the potential of mercury accumulation in soils.

The majority of mercury is undoubtedly associated with the fraction of separate medium- and finest-grained particles with high mercury content. However, in coarse-grained soils the presence of mercury associated with the coarser fractions can not be ignored. Due to a high proportion of sandy fraction in these samples, most mercury is associated with just such a grain size range despite low content in the coarser fractions.

Key words: soil environment, soil fraction, mercury content

Słowa kluczowe: środowisko gruntowe, frakcje gruntu, zawartość rtęci



Badania spalania emulsji paliwowych

Anatoliy Pavlenko^{}, Aleksander Szkarowski^{*,**}*

*Sylwia Janta-Lipińska^{**}*

^{}St. Petersburg State Polytechnical University*

*^{**}Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

Obecnie prawie wszystkie rafinerie doskonala technologię przeróbki ropy. Bardziej głębsza przeróbka surowca powoduje zmiany szeregu fizyko-chemicznych właściwości mazutu, będącego końcowym produktem. Wskutek tych zmian, a także procesów zachodzących podczas następnego przechowywania i transportowania mazutu, użytkownik otrzymuje paliwo o podwyższonej zawartości wilgoci. Nawodniony mazut ma zwiększoną temperaturę zapłonu oraz inne odchylenia od norm. Podczas jego spalania występuje naruszenie wskaźników przewidywanych w karcie pracy kotła, zwiększa się niezupełność spalania, powierzchni wymiany ciepła występują osady cząstek koksu, obniżona zostaje stabilność spalania aż do zerwania płomienia.

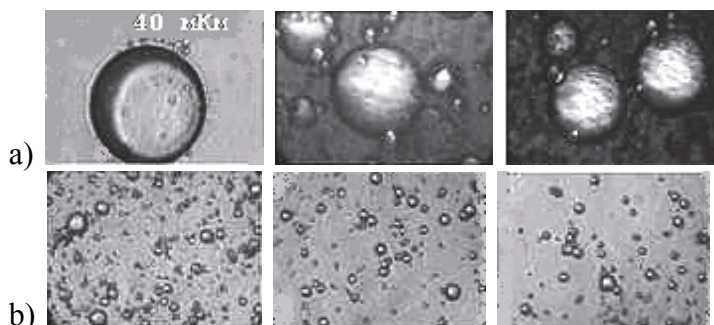
Cechy charakterystyczne spalania mazutu polegają na tym, że w celu zwiększenia szybkości i zupełności spalania, sterowalności płomienia, wypełnienia paleniska i efektywnego wykorzystania powierzchni ekranowych, stopień dyspergowania paliwa powinien być możliwie jak najwyższy. W przypadku rozpylenia 1 cm^3 płynu sumaryczna powierzchnia powstałego aerozolu, zawierająca frakcje od $0,5 \mu\text{m}$ do $500 \mu\text{m}$, wynosi około 1200 cm^2 , czyli zwiększa się 250 razy. Drobne rozpryskiwanie paliwa skraca czas potrzebny do przebiegu procesów wymiany ciepła i masy, zmniejsza przed-płomieniową strefę. Jednocześnie przyspieszane są termochemiczne procesy odgazowywania stałych koksowych pozosta-

łości kropli. Jednak istniejące wtryskiwacze palników nie są zdolne zapewnić rozpylania mazutu na poziomie poniżej 100 μm .

Za kompleksowe rozwiązanie tych problemów uznaje się spalanie paliwa w postaci emulsji wodno-mazutowej (WME). W strefie wysokiej temperatury paleniska kropla emulsji wybuchu, co powoduje powtórne dyspergowanie paliwa. Im więcej drobnych kropli wody w emulsji tym bardziej zauważalny jest ten efekt. W kropli emulsji o „zwykłym” wymiarze zawiera się kilka tysięcy mikrokropli wody. Gdy rozpylanie paliwa staje się bardziej drobne to ilość tych cząsteczek wody w kropli emulsji staje się mniejsza. To znaczy powstaje sprzeczność: rozpylanie mazutu powinno być bardziej drobne, ale to zmniejsza efekt wtórnego dyspergowania kropli emulsji w płomieniu.

Rozwiązaniem jest wstępne przygotowywanie mazutu do spalania, poprzez stworzenie jednorodnie rozproszonej, drobno dyspergowanej frakcji wody występującej w paliwie oraz na zniszczeniu kwazikryształicznych struktur w nim zawartych [1]. Ten proces może być usprawniony poprzez homogenizację mieszaniny wodno-mazutowej za pomocą opracowanego przez autorów specjalnego urządzenia wirowego. Nawet przy bardzo drobnym dyspergowaniu paliwa to zapewnia wymaganą ilość centrów mikrowybuchów w każdej kropli powstałej emulsji (rys. 1). Temu sprzyja kontrolowane zwiększenie zawartości wody w emulsji.

Efekty intensyfikacji procesu poprzez homogenizację WME przy pomocy urządzenia własnej konstrukcji były badane dla różnych kotłów co przedstawia rys. 2, na którym przedstawiono obraz spalania mazutu M100 w palenisku kotła parowego DKVR-2,5. Rys. 2-a obrazuje spalanie przy standardowej wilgotności (ok. 3%) i zwykłej technologii emulgowania zawartej wody. Rys. 2-b przedstawia wizerunek paleniska przy spalaniu homogenizowanej WME o wilgotności 7%, natomiast rys. 2-c WME o wilgotności 15%. Można wizualnie zauważyć zwiększenie świetlności płomienia, jego poszerzenie i lepsze wypełnienie paleniska, co świadczy o bardziej intensywnym i zupełnym spalaniu paliwa przy większej średniej temperaturze.



Rys. 1. Struktura WME przy zwiększeniu dyspergowania zawartej wody: a – przy tradycyjnych sposobach emulgowania; b – przy homogenizacji z wykorzystaniem urządzenia wirowego

Fig. 1. Structure of a DOE fuel at increase in dispersing of containing water: a – at traditional ways of emulsification; b – at homogenization with use of the vortex device

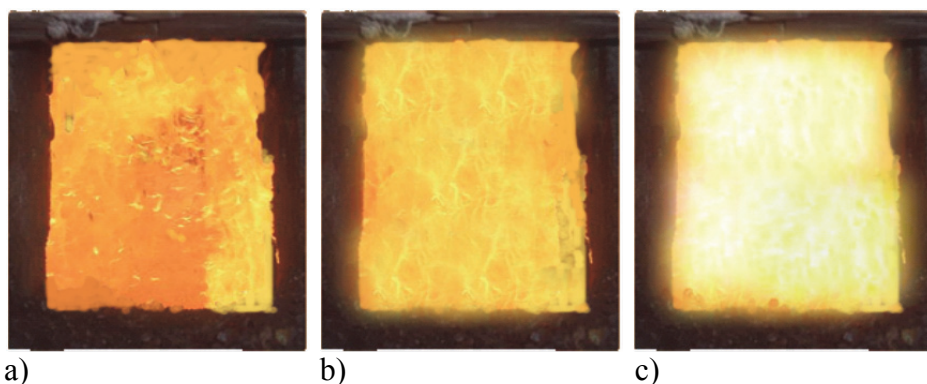
Wskutek wspomnianych mikrowybuchów, powstających w palenisku turbulentnych pulsacji i zwiększenia kropli paliwa, płomień bardziej równomiernie wypełnia komorę paleniska. Pole temperaturowe paleniska wyrównuje się: lokalne maksima temperatury są mniejsze, lecz średnia temperatura w palenisku wzrasta. Zwiększa się świetlność płomienia, rośnie powierzchnia promieniowania, istotnie zmniejsza się chemiczna niezupełność spalania. To z kolei pozwala zmniejszyć nadmiar powietrza na spalanie tym samym obniżając straty ciepła spalinowe.

Płomień palącej się w palenisku WME staje się bardziej przezroczystym, podobnym do płomienia paliwa gazowego. Temperatura gazów spalinowych w porównaniu ze zwykłym mazutem obniża się o 30...35°C. Zmiany parametrów procesu spalania i składu spalin również świadczą o ogólnym zwiększeniu efektywności zużycia paliwa.

2. Cele badań

Mazut składa się z wielu substancji palnych o różnej wartości opałowej, którym brakuje wiarygodnych danych. Dlatego też wartość opałowa mazutu prawie niemożliwa jest do określenia w sposób analityczny w oparciu o znany skład, zatem najczęściej określa się ją metodami laboratoryjnymi.

Spaliny mazutu odprowadzane do atmosfery zawierają substancje szkodliwe dla człowieka i środowiska naturalnego. Ich emisja w znacznym stopniu może zostać obniżona poprzez optymalne sterowanie procesem spalania.



Rys. 2. Obraz paleniska kotła DKVR-2,5 przy spalaniu mazutu:

a – mazut M100; b – WME 7%; c – WME 15%

Fig. 2. Photo of furnace space of a DKVR-2,5 boiler when burning black oil:

a – M100 black oil; b – 7% DOE fuel; c – 15% DOE fuel

Jednymi z najbardziej niebezpiecznych substancji są tlenki azotu. Spalanie mazutu ze współczynnikiem nadmiaru powietrza $\alpha = 1,1 \dots 1,2$ powoduje, że w jądrze płomienia rozwija się wysoka temperatura ze znacznym spadkiem od środka ku peryferii. Procesom krakingu w jądrze płomienia towarzyszy powstawanie prostych łatwopalnych substancji z małym wydzieleniem sadzy. Jednak zmniejszenie czasu spalania może zapewnić istotne obniżenie emisji NO_x tylko w przypadku intensywnego odprowadzania ciepła ze strefy aktywnego spalania oraz od spalin po zakończeniu spalania. Takie kompleksowe oddziaływanie na proces powstawania tlenków azotu może zapewnić właśnie spalanie paliwa w postaci WME.

Główna część NO_x (do 80%) przy spalaniu powstaje w strefie maksymalnego wydzielenia się ciepła. Zatem zwiększenie wydzielenia się ciepła w palenisku kotła skutkuje zwiększeniem emisji tlenków azotu. Dlatego potrzebna jest optymalizacja wskaźników procesu spalania w celu zapewnienia warunków maksymalnego wydzielenia się ciepła przy minimum emisji NO_x .

3. Wyniki badań

Wyniki w zakresie emisji NO_x ze spalinami emulsji wodno-mazutowej uzyskano z wykorzystaniem metod planowania eksperymentów [2–6]. Wstępnie przyjęto, że zawartość NO_x w spalinach wyznaczana jest poprzez: stosunek mazutu i wody w emulsji (x_1), udział substancji powierzchniowo czynnej (x_2), czas spoczynku przed wykorzystaniem emulsji (x_3) oraz współczynnik nadmiaru powietrza (x_4). Wymienione czynniki zmieniane były w zakresie: $x_1 = 0,6 \dots 1,0$; $x_2 = 0 \dots 30\%$; $x_3 = 0 \dots 12 \text{ h}$; $x_4 = 1,0 \dots 1,5$.

Za niezależną zmienną y_1 przyjęto zawartość NO_x w spalinach. W celu wykluczenia błędu systematycznego ustalono przypadkowy porządek wykonania doświadczeń w czasie. Żeby opisać badaną wieloczynnikową zależność wybrano ortogonalny wielo-kompozycyjny plan 2^4 oraz model kwadratowy.

Po statystycznej obróbce wyników eksperymentów, wykonanej według ogólnie przyjętych metod, otrzymano równanie regresji dla obliczania parametru optymalizacji z dokładnością $\pm 0,7\%$ (obszerne ilościowe wyniki pomiarów w pracy zostały pominięte z uwagi na jej objętość):

$$\begin{aligned} y_1 = & 1,387 - 3,6 \cdot 10^{-2} x_1 + 4,08 \cdot 10^{-2} x_4 + 8,54 \cdot 10^{-3} x_3^2 - \\ & - 2,187 \cdot 10^{-2} x_1 \cdot x_2 - 1,94 \cdot 10^{-2} x_1 \cdot x_3 - 2,187 \cdot 10^{-2} x_1 \cdot x_4 + \\ & + 1,18 \cdot 10^{-2} x_2 \cdot x_4. \end{aligned} \quad (1)$$

Analiza wyników pokazuje, że największy wpływ na emisję NO_x ma stosunek mazutu i wody w emulsji, czyli wraz ze wzrostem zawartości wody w WME stężenie NO_x w spalinach zmniejsza się. Porównanie procesu spalania mazutu i WME świadczy o tym, że drobno dyspergowana woda wywiera zarówno fizyczny, jak i chemiczny wpływ na procesy paleniskowe.

Oddziaływanie fizyczne polega na wspomnianym zjawisku mikrowybuchów kropelek wody zawartych w kropli emulsji paliwowej. Przy tym zachodzi dodatkowe mieszanie paliwa z powietrzem. Dysocjacja pary wodnej wyswobodzonej w wyniku mikrowybuchów, skutkuje wzrostem zawartości aktywnych rodników w strefie spalania. Przede wszystkim rosnące stężenie rodnika wodorotlenowego znacznie przyspiesza spalanie

trudnopalnego tlenku węgla. Ponad to spalanie WME jest bardziej doskonałe w wyniku reakcji między parą wodną a rozżarzonym węglem. To wszystko pozwala na zmniejszenie nadmiaru powietrza praktycznie do krytycznych wartości, a przez to zwiększenie sprawności kotła.

Wzrost ilości aktywnych centrów reakcji intensyfikuje spalanie i odpowiednio zmniejsza zawartość pierwiastkowego tlenu w strefie powstawania tlenków azotu. Jest to drugi mechanizm obniżenia emisji NO_x przy spalaniu WME. Wynika to wprost z „termicznej” teorii utleniania azotu. Szybkie i zupełne spalanie paliwa sprzyja również zmniejszeniu emisji sadzy.

Zależność emisji NO_x od współczynnika nadmiaru powietrza ma naturalny ekstremalny charakter. Na początku wraz ze wzrostem α zawartości NO_x w spalinach zwiększa się do wartości maksymalnej, co wyjaśnia się poprzez wzrost stężenia wolnego tlenu w strefie reakcji. Przy dalszym wzroście α emisja NO_x w większym stopniu zależy od zmniejszającej się temperatury płomienia i dlatego się zmniejsza.

Analogicznie zbadano wpływ tychże czynników na wartość opałową emulsji (niezależna zmienna y_2). Po obróbce wyników eksperymentów uzyskano równanie regresji do obliczania parametru optymalizacji z dokładnością $\pm 1\%$:

$$\begin{aligned}
 y_2 = & 6976,946 + 483,42x_1 - 339,77x_2 + 248,28x_3 + 217,07x_4 - \\
 & -246,9966x_1^2 - 222,0042x_2^2 + 552,7617x_3^2 - 421,9439x_4^2 - \\
 & -176,25x_1 \cdot x_2 - 126,25x_1 \cdot x_3 - 103,75x_1 \cdot x_4 - 662,5x_2 \cdot x_3 \\
 & -125x_2 \cdot x_4 - 187,5x_3 \cdot x_4.
 \end{aligned} \tag{2}$$

Analiza wyników wykazuje, że największy wpływ na wartość opałową paliwa wywiera ten sam czynnik – zawartość wody w emulsji. Oczywistym jest wniosek, że wraz ze zwiększeniem zawartości dyspergowanej wody kaloryczność WME obniża się. Jednak obserwuje się wzrost temperatury w palenisku potwierdzony w eksperymencie jakościowo i ilościowo. Wyjaśnia to pozytywny wpływ drobno dyspergowanej wody na proces dalszego rozdrabniania kropli mazutu w płomieniu.

W palenisku powstaje strumień o znacznie większej dyspersyjności, a kropelki paliwa o mniejszych wymiarach szybciej wyparowują. Spalanie przebiega szybciej, z mniejszą niezupełnością fizyczną i che-

miczną, płomień staje się krótszy, ale lepiej wypełnia palenisko na całej szerokości. Z kolei proces wymiany ciepła na drodze promieniowania przebiega bardziej intensywnie. Dlatego, mimo, że wartość opałowa WME obniża się w porównaniu z mazutem, analiza bilansowa pracy kotła wykazuje niewątpliwy pozytywny efekt.

Jednak zwiększenie zawartości wody w emulsji jest ograniczone. Doświadczalnie zostało potwierdzone, że maksymalny udział wody stanowi 21%. Dalszy wzrost wilgotności paliwa powoduje nieuzasadnione zmniejszenie wartości opałowej, co skutkuje obniżeniem sprawności kotła i praktycznie nie wpływa na emisję NO_x.

Ponieważ uzyskane zależności regresyjne dla badanych wskaźników okazały się adekwatne, pozwoliło to zastosować je do sterowania spalaniem WME w celu optymalizacji pracy kotła. Za funkcję celu wybrano wartość opałową. Opracowano model optymalizacyjny spalania emulsji wodno-paliwowej z maksymalnym wydzielaniem ciepła.

4. Wykorzystanie wyników

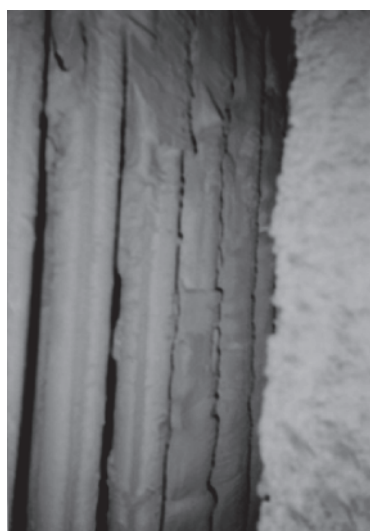
Uzyskane wyniki badań wykorzystano w celu poprawy sprawności cieplnej rekonstruowanego kotła KSV-2,9G. Objętość komory paleniskowej kotła wynosi 48 m³; powierzchnie grzewcze – 110 m²; zład części rurowej 1,6 m³; wydajność wodna 56 t/h. Ściany paleniska są ekranowane gładkimi rurami z rozstawem 60 mm.

Kocioł wyposażony jest w dwa palniki z mechanicznymi wirowymi wtryskiwaczami. Całość powietrza potrzebnego do spalania podaje się do korzenia płomienia przy pomocy sterujących registrów łopatkowych. Strumienie ciepłe mierzono termicznymi czujnikami w 12 punktach. Temperaturę spalin określano pirometrem optycznym. W pierwszej serii eksperymentów spalano mazut M100, natomiast w drugiej – WME o zawartości wody 10...30%.

Wykonane testy bilansowe kotła pozwoliły skonfrontować ilość ciepła przekazaną w palenisku. Różnica na korzyść emulsji wodno-mazutowej wzrastała wraz z czasem pracy kotła i osiągała wartość 30%. Wyjaśnia się to zwiększającym się zabrudzeniem powierzchni kotła osadami popiołu i koksu w przypadku pracy na czystym mazucie. Poza tym stwierdzono istotną różnicę danych obliczeniowych i wyników eksperymentów, zwłaszcza dla spalania WME. Efekty spalania emulsji nie są

uwzględniane w żadnej z rozpowszechnionych metod obliczeń procesów paleniskowych.

Osady na powierzchniach ekranowych i ich wpływ na wymianę ciepła szybko zwiększają się wraz z czasem pracy kotła na mazucie. W wykonanych badaniach ustalono, że już po pierwszych trzech godzinach spalania mazutu M100 na powierzchniach rur ekranowych obserwowano osady, obniżające efektywność przekazywania ciepła do 60...70% w porównaniu z czystą powierzchnią (rys. 3, a). A po 30 godzinach sprawność cieplna ekranów wynosiła tylko 30%. Natomiast spalanie emulsji nie powodowało osadów popiołowych na rurach (rys. 3, b). Maksymalną średnią temperaturę w palenisku uzyskano przy wilgotności emulsji 15...20% (w zależności od obciążenia kotła).



a)



b)

Rys. 3. Stan powierzchni ekranowych kotła: a – przy spalaniu mazutu M100; b – przy spalaniu WME o wilgotności 17%

Fig. 3. Condition of screen surfaces of a boiler: a – when burning M100 black oil; b – when burning 17% DOE fuel

5. Wnioski

Optymalna organizacja procesu spalania emulsji wodno-mazutowej pozwala zmniejszyć emisję tlenków azotu do 60% poprzez zmniejszenie nadmiaru powietrza, do 50% poprzez intensyfikację odprowadzania ciepła oraz do 40% stosując wprowadzenie pary wodnej lub wtryskiwanie wody do płomienia. Efekt zmniejszenia emisji NO_x przy jednoczesnym stosowaniu metod nie jest sumowany.

Powyższe efekty ekologiczne towarzyszą ogólnemu usprawnieniu pracy kotła, zwiększeniu efektywności wykorzystania paliwa. Wydłuża się czas sprawnej i bardziej wydajnej eksploatacji sprzętu, przestaje stanowić problem zawarta w mazucie woda, łatwo dokonuje się utylizacji wód powstających w technologii zużycia mazutu, które nie mogą być odprowadzane do kanalizacji.

Literatura

1. Долинский А.А., Павленко А.М., Басок Б.И.: *Теплофизические процессы в эмульсиях*. Наукова думка. Киев 2005.
2. Хартман К., Лецкий Э., Шефер В.: *Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов*. Мир. Москва 1977.
3. Konkol J.: *Wprowadzenie do praktycznego planowania eksperymentu*. Materiały StatSoft Polska, 43–58 (2008).
4. Strzałkowski A., Śliżyński A.: *Matematyczne metody opracowania wyników pomiarów*. PWN, Warszawa 1973.
5. Polański Z.: *Planowanie doświadczeń w technice*. PWN, Warszawa 1984.
6. Polański Z.: *Badania empiryczne – metodyka i wymagania komputerowe* (rozdz. IV monografii Współczesna metrologia- zagadnienia wybrane; praca zbiorowa pod red. J. Borzykowskiego). WNT, Warszawa 2004.

Research on Burning of Water Black Oil Emulsions

Abstract

Now the majority of oil refineries seek to improve technologies of oil refining. Deeper processing of raw materials leads to change of physical and chemical indicators of the black oil being the final product. As a result when burning black oil indicators of work of a boiler are broken, incompleteness of combustion, adjournment of particles of coke on heating surfaces, and also decrease in stability of burning increases up to torch failure.

The complex solution of this problem is fuel burning in the form of a water black oil emulsion (DOE fuel). In a zone of high temperature of a fire chamber the drop of an emulsion blows up that leads to secondary dispersion of fuel. Than more small drops of water contain in an emulsion, especially this effect is noticeable. Therefore is necessary preliminary preparation of fuel oil by preparation of uniformly distributed and small dispersed fraction of water which contains in fuel and by destruction of the quasicrystal structures which were in it.

Researches of formation of NO_x when burning DOE fuel showed that the black oil and water ratio in an emulsion has the greatest impact on concentration of oxides of nitrogen. Influence of the same factors on combustion value of an emulsion was researched also. The analysis of data showed that the same factor the content of water in an emulsion has the greatest impact on the combustion value of fuel. Though the increase of the dispersed water content reduces combustion value of fuel, temperature growth in a fire chamber was observed. It is explained by positive influence of small dispersed water on process of further dispersion of fuel oil in a flame.

The received results of researches were used in practice for increase in efficiency of the reconstructed boiler KSV-2,9G. The gained ecological effect accompanied the general improvement of work of a boiler and increase of efficiency of use of fuel.

Słowa kluczowe: spalanie, emulsje wodno-mazutowe, tlenki azotu NO_x

Key words: combustion, water black oil emulsions, nitrogen oxides NO_x



Kierunki rekultywacji terenów pogórnicznych obszaru chęcińsko-kieleckiego w kontekście ich wykorzystania w aktywnej edukacji geologicznej

Michał Poros^{}, Wiktoria Sobczyk^{**}*

^{}Geopark Kielce*

*^{**}AGH Akademia Górniczo-Hutnicza*

1. Wstęp

Rekultywacja terenów przekształconych działalnością górnictwem polega na nadaniu lub przywróceniu im wartości użytkowych poprzez odpowiednie ukształtowanie rzeźby terenu, poprawienie fizycznych i chemicznych właściwości gleb, uregulowanie stosunków wodnych, odbudowanie i zbudowanie niezbędnych dróg dojazdowych.

Proces rekultywacji jest złożony. Dzieli się go zwyczajowo na dwa etapy: techniczny i biologiczny. Etap techniczny jest spotykany częściej na terenach przemysłowych, na których wystąpiły deniwelacje terenu na skutek uformowania wyrobisk, zwałowisk, hałd. Wstępny etap prac rekultywacyjnych zwykle obejmuje czynności techniczne, przygotowujące podłoże do wykonania kolejnych działań. Czynności te polegają na uporządkowaniu rzeźby terenu, wygładzeniu skarp, budowie systemów drenażu, nawiezieniu gleby. W kolejnym etapie prowadzone są prace agrotechniczne i agrochemiczne, których celem jest nadanie podłożu stabilnych właściwości chemicznych (np. neutralizacja kwaśnego odczynu podłoża, nawożenie mineralne lub organiczne) [20–23].

Etap biologiczny, czyli renaturyzacja, to proces prowadzący do odtworzenia w danym fragmencie krajobrazu warunków ekologicznych pierwotnego siedliska oraz naturalnych zbiorowisk roślinnych. Proces ten może zachodzić na drodze samoczynnej kolonizacji przekształconych

siedlisk lub poprzez aktywne odtwarzanie ekosystemów zniszczonych przez człowieka (rewitalizacja). Działania natury komunikacyjno-inżynierskiej polegają na budowie sieci połączeń drogowych w obrębie obiektu, parkingów, skwerów i zadrzewień [26].

Eksploatacja odkrywkowa surowców skalnych prowadzona na przestrzeni kilkuset lat na obszarze chęcińsko-kieleckim dostarczyła licznych i zróżnicowanych pozostałości, głównie w postaci wyrobisk i hałd poeksploatacyjnych. W zależności od skali i formy eksploatacji zmienia się powierzchnia i specyfika terenów poeksploatacyjnych. W ciągu ostatnich 50 lat problem rekultywacji i zagospodarowania terenów pogórnich na opisywanym obszarze ma szczególne znaczenie w kontekście wzmoczonego wydobycia surowców skalnych na potrzeby przemysłu cementowo-wapienniczego i drogowego. Łączna powierzchnia terenów przekształconych przez górnictwo odkrywkowe na obszarze chęcińsko-kieleckim wynosi obecnie około 2000 ha.

Omawiając problem kierunków rekultywacji i wykorzystania terenów pogórnich związanych z górnictwem odkrywkowych na omawianym obszarze, należy zaznaczyć, że skala tego problemu jest wprost proporcjonalna do rozwoju i stopnia oddziaływania przemysłu wydobywczego-przetwórczego. W XIX i XX wieku wydobycie i przetwórstwo surowców skalnych w rejonie Kielc i Chęcin zmieniło swoją skalę z lokalnej na ponadregionalną, a w ostatnim czasie nawet na międzynarodową. Postępująca w ślad za tym zmiana sposobu i zakresu wydobycia spowodowała znaczące zwiększenie powierzchni terenów przekształconych przez działalnością górnictwem i ich impaktu w lokalnym krajobrazie. Tak duże nagromadzenie pozostałości eksploatacji odkrywkowej surowców skalnych, jak również czynnych zakładów górniczych, które wygenerują takie obszary w perspektywie kolejnych lat na niewielkiej powierzchni, powoduje, że problem właściwego ukierunkowania ich rekultywacji i zagospodarowania jest jednym z kluczowych elementów strategii zrównoważonego rozwoju danego terenu [8, 9, 13, 24, 25, 31].

Koncepcję rozwoju zrównoważonego, czyli program ochrony środowiska przyrodniczego wraz z perspektywą koniecznych działań, sformułowano w latach 80. XX wieku. W programie uwzględniono racje przyrodników, ekonomistów, przedstawicieli nauk filozoficznych i technicznych. Definicja rozwoju zrównoważonego, przedstawiona po raz pierwszy w 1987 r. w raporcie Brundtland, oznacza rozwój, gwarantują-

cy zaspokojenie potrzeb obecnych pokoleń, nie zagrażający jednocześnie zdolności przyszłych pokoleń do zaspokajania ich własnych potrzeb. Rozwój taki zakłada równowagę między wzrostem gospodarczym a stanem ekosystemów w celu zapewnienia społeczeństwu wysokiej jakości życia. Aby to osiągnąć, należy respektować ograniczenia środowiskowe w działalności produkcyjnej i wielkości konsumpcji [14, 19]. Ekorozwój nie pomija sfery zrównoważonego gospodarowania kopalinami.

W niniejszym artykule rozpatrzono problem rekultywacji w odniesieniu do zlikwidowanych zakładów górniczych, które funkcjonowały na obszarze chęcińsko-kieleckim do lat 70. XX w. i prowadziły eksploatację na niewielką skalę, generując małe i średnie wyrobiska. Przyjęto znaczenie rekultywacji wyrobisk odkrywkowych i zwałowisk zgodne z Polską Normą PN-G-01203:1964, która określa ten proces jako: wszelkie poczynania i prace doprowadzające tereny poeksploatacyjne i zwałowiska do stanu umożliwiającego racjonalne ich wykorzystanie do celów gospodarczych, przemysłowych lub innych [7, 16]. Rozpatrując rekultywację jako proces wyjściowy dla dalszych działań związanych z rewitalizacją terenów pogórnich, przyjęto znaczenie tego ostatniego terminu jako kolejnego po rekultywacji etapu, połączonego z działaniami inwestycyjnymi lokalnego samorządu terytorialnego, mającymi na celu zaadaptowanie terenu pogórniczego do pełnienia nowych funkcji użytkowych [2, 3, 4, 25].

2. Cel, zakres i metodyka

Celem artykułu jest analiza kierunków rekultywacji terenów pogórnich na obszarze chęcińsko-kieleckim z uwzględnieniem realizowanych bądź możliwych do realizacji działań rewitalizacyjnych, umożliwiających ich wykorzystanie kierunku dydaktycznym, a ściślej z aktywną edukacją geologiczną. Na podstawie przeprowadzonych badań terenowych oraz analizy dostępnych źródeł i baz danych, dotyczących eksploatacji surowców skalnych na obszarze chęcińsko-kieleckim, dokonano analizy kierunków rekultywacji i zagospodarowania wybranych terenów pogórnich.

Badania terenowe obejmowały inwentaryzację i waloryzację wraz z dokumentacją fotograficzną wybranych terenów pogórnich pod kątem ich zagospodarowania do celów dydaktycznych. Uzupełnieniem da-

nych uzyskanych z badań terenowych była analiza dokumentacji instytucji i jednostek samorządu terytorialnego, funkcjonujących na obszarze chęcińsko-kieleckim, m.in. Geoparku Kielce, Oddziału Świętokrzyskiego PIG-PIB, gmin: Sitkówka-Nowiny, Chęciny i Piekoszków. Dokumentacja dotyczyła koncepcji programowo-przestrzennych i projektowych konkretnych form zagospodarowania terenów pogórnicznych.

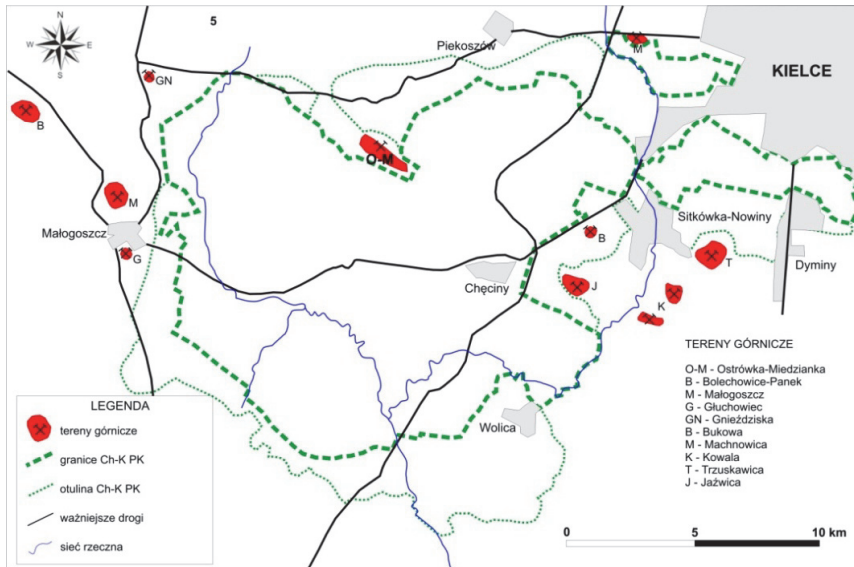
W trakcie analizy danych korzystano również z baz danych, opracowanych przez Państwowy Instytut Geologiczny - Państwowy Instytut Badawczy: INFOGEO SKARB, Surowce Mineralne Polski oraz Kamienie Budowlane w Polsce.

Dla wybranych lokalizacji zaproponowano konkretne rozwiązania dotyczące przygotowanie pod działania rewitalizacyjne związane z adaptacją terenu pogórniczego do funkcji dydaktycznych.

3. Specyfika obszaru badań w kontekście dziedzictwa górniczego związanego z odkrywkową eksploatacją surowców skalnych

Obszar chęcińsko-kielecki analizowany w niniejszym artykule obejmuje Chęcińsko-Kielecki Park Krajobrazowy wraz z otuliną oraz obszarami chronionego krajobrazu: chęcińsko-kieleckim i podkieleckim.

Fragment obszaru badań objęty granicami Chęcińsko-Kieleckiego Parku Krajobrazowego (rys. 1) odznacza się występowaniem pozostałości górnictwa odkrywkowego surowców węglanowych, które były wykorzystywane jako tzw. marmury techniczne. Złóża dekoracyjnych surowców blocznych i powiązane z nimi dziedzictwo przemysłowe stanowiły jeden z wiodących motywów ochrony środowiska abiotycznego obszaru chęcińsko-kieleckiego i powołania pierwszego nieformalnego geoparku w Polsce – Chęcińsko-Kieleckiego Parku Krajobrazowego [27, 28]. Istotnym elementem dziedzictwa górniczego omawianego obszaru są pozostałości eksploatacji surowców węglanowych wydobywanych na potrzeby lokalnego przemysłu wapienniczego. Reprezentowane są one przez średnie i duże kilkupoziomowe wyrobiska, m.in. Kadzielnia, Wietrznia, Ślichowice (fot. 1).



Rys. 1. Obszar chęcinińsko-kielecki z zaznaczonymi aktywnymi terenami górnictwymi (opracowanie własne, na podstawie [21])

Fig. 1. Chęciny-Kielce area with active mining area



Fot. 1. Fałd ślichowicki (fot. W. Sobczyk)

Photo 1. Slichowice tectonic folds

Duże nasilenie i postęp technologii eksploatacji odkrywkowej i przetwórstwa surowców skalnych na przestrzeni ostatnich 50 lat spowodowały powstanie nowego typu rejonów eksploatacyjnych, złożonych z wielu sąsiadujących ze sobą wyrobisk i hałd poeksploatacyjnych, oraz zabudowy technicznej związanej z procesem eksploatacji i przetwórstwa surowców skalnych. Taką specyfiką odznacza się wschodnia część omawianego obszaru, z dużymi rejonami eksploatacyjnymi w sąsiedztwie miejscowości Sitkówka-Nowiny, Zgórsko, Kowala i Posłowice. Obszar chęcińsko-kielecki z dużym nagromadzeniem przemysłu wydobywczego i przetwórczego surowców wapiennych zyskał nieformalną nazwę Białego Zagłębia. Termin ten, utożsamiany początkowo z silnym rozwojem przemysłu wydobywczo-przetwórczego dziedziczącego tradycje Staropolskiego Okręgu Przemysłowego na obszarze chęcińsko-kieleckim, z czasem stał się synonimem obszaru ekologicznego zagrożenia. Obecnie wschodnia część obszaru z racji dużego zagęszczenia kopalni odkrywkowych i zakładów przetwórczych stanowi teren interdyscyplinarnych badań mających na celu m.in. monitoring oddziaływania na środowisko zanieczyszczeń pyłowych pochodzących z cementowni.

W ramach niniejszego artykułu omówiono problem rekultywacji i zagospodarowania terenów pogórnich związanych z historyczną eksploatacją surowców węglanowych, w tym „marmurów” chęcińskich.

4. Kierunki rekultywacji i zagospodarowania w celach dydaktycznych wybranych terenów pogórnich

4.1. Tereny pogórnice związane z eksploatacją marmurów chęcińskich

Na terenach pogórnich obszaru chęcińsko-kieleckiego znajdują się niewielkie powierzchniowo wyrobiska szparowe i jednopoziomowe wyrobiska stokowe, w których eksploatowano dekoracyjne odmiany wapieni, brekcji kalcytowo-wapiennych i zlepieńców. Tereny pogórnice tej kategorii z uwagi na niewielką skalę eksploatacji, prowadzonej prostymi metodami ręcznymi i mechanicznymi, po jej zakończeniu nie były rekultywowane i podlegały naturalnej sukcesji zbiorowisk roślinnych charakterystycznych dla terenów o podłożu węglanowym.

Ze względu na unikatowe dziedzictwo górnicze, dokumentujące rozwój technik eksploatacji dekoracyjnych surowców skalnych na prze-

strzeni kilkuset lat, podstawowymi kierunkami zagospodarowania terenów pogórnich tej kategorii powinien być kierunek przyrodniczy (ochrona elementów abiotycznych i biotycznych stanowiących nowe wartości środowiska przekształconego przez człowieka) i dydaktyczny (stanowiska i ścieżki edukacyjne, eksponujące dziedzictwo geologiczne i górnicze). Strategia ochrony i zagospodarowania tego typu obiektów stanowiła przedmiot prac badawczych i opracowań związanych z obszarem chęcińsko-kieleckim jako potencjalnym parkiem geologicznym [28, 29, 30].

Możliwości wykorzystania obiektów górniczych w aktywnej edukacji geologicznej uwarunkowane są odpowiednim przygotowaniem i udostępnieniem terenu. Realizacja procesu edukacyjnego mogłaby przebiegać w stanowiskach częściowo chronionych lub pozbawionych ochrony. Analiza aktualnego stanu zagospodarowania terenów pogórnich na obszarze chęcińsko-kieleckim z uwzględnieniem kategorii ochrony prawnej wykonana przez autorów na potrzeby niniejszego artykułu wskazuje na potrzebę realizacji działań przygotowawczych i rewitalizacyjnych, związanych z przystosowaniem niektórych obiektów do pełnienia funkcji edukacyjnych.

Tereny pogórnice związane z historyczną eksploatacją dekoracyjnych surowców blocznych, obejmujące m.in. wyrobiska typu szparowego, z których eksploatowano tzw. różankę zelejowską, wykorzystane są przede wszystkim w kierunku rekreacyjnym jako elementy szlaków turystycznych i ścieżek tematycznych (tab. 1). Przykłady marmurołomów: Zelejowa i Stokówka wskazują na zróżnicowany stopień zagospodarowania. Wyrobiska na Zelejowej, objęte częściowo ochroną jako rezerwat przyrody nieożywionej Zelejowa, zostały włączone w szlaki turystyczne i ścieżki tematyczne o zasięgu regionalnym oraz udostępnione do celów geoturystycznych. Realizacje te częściowo umożliwiają wykorzystanie tego stanowiska w edukacji geologicznej. Drugie z najważniejszych wyrobisk po wydobyciu różanki – Stokówka, pomimo włączenia w ścieżkę geologiczną jest zagospodarowane jedynie w kierunku rekreacyjnym i funkcjonuje jako teren wspinaczkowy. W sposobie zagospodarowania terenów reprezentujących ww. kategorię brak jest elementów przystosowujących je do aktywnej edukacji geologicznej, obejmującej m.in. przygotowanie i zabezpieczenie skarp i zboczy pod stanowiska

edukacyjne, wytypowane na podstawie wcześniejszej waloryzacji wyrobisk pod kątem geoturystycznym i dydaktycznym.

Tabela 1. Kierunki rekultywacji i zagospodarowania wybranych terenów pogórnich po eksploatacji marmurów chęcińskich na obszarze chęcińsko-kieleckim – stan aktualny i perspektywy zagospodarowania [opr. własne]

Table 1. The directions of reclamation and development of post-mining area after exploitation of chęciny „marbles” on the Chęciny-Kielce area – present state and perspectives of development

Lp.	Nazwa złoża (lub terenu pogórniczego)	Kierunek rekultywacji i zagospodarowania – stan aktualny	Proponowane działania przygotowawcze i kierunek zagospodarowania
1	Stokówka	Rekreacyjny – ścieżki wspinaczkowe, szlak turystyczny	Wydzielenie części wyrobiska pod stanowisko aktywnej edukacji geologicznej - zabezpieczenie ścian wyrobiska i przygotowanie osypiska do pobierania próbek; przygotowanie stanowiska edukacyjnego z tablicą w formie GEOTROPU
2	Sosnówka	Brak działań rekultywacyjnych – obiekt niezagospodarowany	Działania przygotowawcze pod zagospodarowania wyrobiska do celów edukacyjnych – oczyszczenie i wyeksponowanie ścian skalnych; wtórna eksploatacja fragmentu ściany wyrobiska w celu przygotowania osypiska do pobierania próbek skalnych
3	Szewce (Góra Okrąglica)	Kulturowy – dydaktyczny i rekreacyjny; teren pełniący funkcję obiektu geoturystycznego na szlaku tematycznym i lokalnej ścieżce edukacyjnej; włączony w obszarowy produkt turystyczny Geopark Białego Zagłębia	Wydzielenie spod planowanej ochrony prawnej części obiektu w celu przygotowania do aktywnej edukacji geologicznej.

Tabela 1. cd.

Table 1. cont.

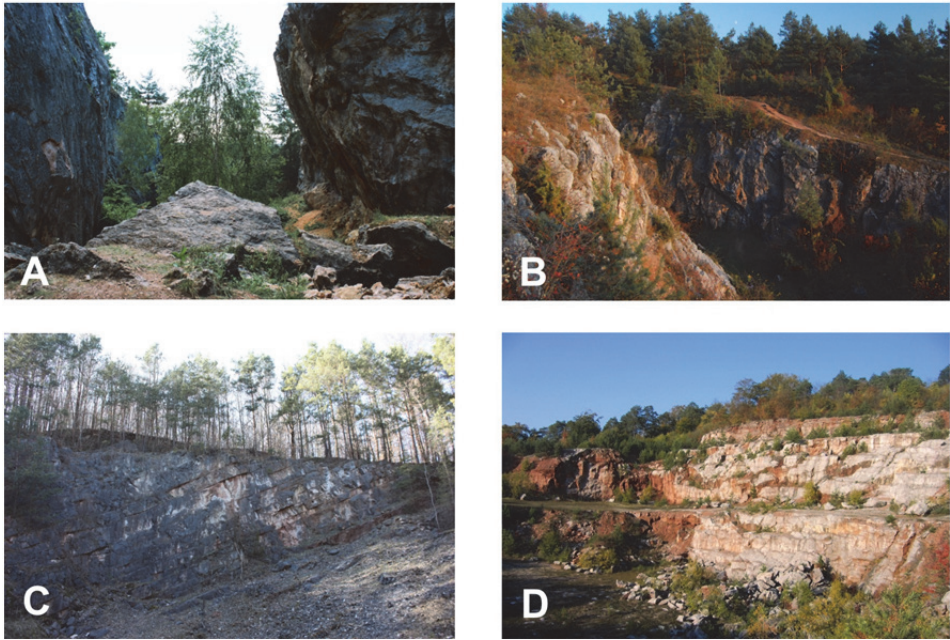
Lp.	Nazwa złoża (lub terenu pogórniczego)	Kierunek rekultywacji i zagospodarowania – stan aktualny	Proponowane działania przygotowawcze i kierunek zagospodarowania
4	Zelejowa	Przyrodniczy – rezerwat przyrody nieożywionej; rekreacyjny – obiekt na szlaku turystycznym oraz element liniowego produktu turystycznego	Udostępnienie najcenniejszych fragmentów eksploatowanego złoża ścieżką tematyczną z tablicami edukacyjnymi
5	Zygmuntówka	Częściowa rekultywacja w kierunku leśnym; obiekt niezagospodarowany o nieuregulowanym stanie własności	Rekreacyjny (sportowy) i kulturowy (dydaktyczny) kierunek zagospodarowania, proponowany przez Koziola, Kawalca, Chudzika (2003)
6	Ołowianka	Teren pogórniczny znajdujący się w obrębie czynnego zakładu górniczego – częściowa rekultywacja podstawowa – ukształtowanie wyrobiska końcowego wraz z systemem odprowadzania wód opadowych i podziemnych	W perspektywie likwidacji zakładu górniczego proponowana rekultywacja i zagospodarowania w kierunku wodnym-rekreacyjnym i kulturowym-dydaktycznym. Przygotowanie i udostępnienie dla celów edukacyjnych fragmentów złoża z wystąpieniami charakterystycznych odmian marmuru typu „łowianka” oraz kalcytu typu „różanka zelejowska”.

Zróznicowany stopień i kierunek rekultywacji i zagospodarowania terenów pogórnich dotyczy również wyrobisk stanowiących pozostałość po eksploatacji ozdobnych odmian wapieni dewońskich, również zaliczanych do grupy tzw. marmurów chęcińskich. Wzorcowy przykład przebiegu działań rekultywacyjnych i rewitalizacyjnych, związanych z adaptacją terenu pogórniczego do pełnienia funkcji rekreacyjnych i dydaktycznych stanowi kamieniołom (marmurołom) Szewce zlokalizowany na terenie gminy Sitkówka-Nowiny. Teren pogórnicy w formie jednopoziomowego wyrobiska stokowo-wgłębne zostało poddany zabiegom przygotowawczym (rekultywacyjnym) polegającym na oczysz-

czeniu i ukształtowaniu części skarp i zboczy, oraz rewitalizacyjnym, związanym z wprowadzeniem infrastruktury udostępniającej wyrobisko do celów rekreacyjnych (turystycznych) i dydaktycznych. Dodatkowym elementem działań rewitalizacyjnych jest w opisywanym przypadku włączenie obiektu w ścieżkę edukacyjną i szlak tematyczny.

Specyfikacja terenów pogórnich związanych z eksploatacją marmurów chęcińskich na obszarze chęcińsko-kieleckim warunkuje zastosowanie odpowiednich zabiegów przygotowawczych, niezbędnych dla dalszego ich zagospodarowania i nadania nowej funkcji związanej z wykorzystaniem w edukacji geologicznej. Zakres prac fazy przygotowawczej powinien obejmować przede wszystkim oczyszczenie i wyeksponowanie ścian wyrobisk oraz usunięcie mas ziemnych i ziemno-skalnych, utrudniających dostęp i przygotowanie stanowisk edukacyjnych. Realizacja działań rewitalizacyjnych wiąże się z przygotowaniem stanowisk pod aktywną edukację geologiczną oraz z budową obiektów małej infrastruktury turystycznej wraz z tablicami edukacyjnymi udostępniającymi te obiekty. Forma i zakres działań rekultywacyjnych przygotowujących tereny pogórnice do funkcji dydaktycznych zostały dość szczegółowo wypracowane w brytyjskim modelu konserwacji geostanowisk [17]. W modelu tym znajduje się szereg wzorców w zakresie przygotowania i zagospodarowania terenów pogórnich, charakteryzujących się odrębną specyfiką. Jednym z istotniejszych elementów jest nadrzędna pozycja elementów abiotycznych, które stanowią cel prac rekultywacyjnych, ukierunkowanych na ich odpowiednie wyeksponowanie. Tak wypracowany wzorzec zakłada również właściwe przygotowanie stanowisk w obrębie terenów pogórnich, umożliwiające ich wykorzystanie w aktywnej edukacji geologicznej. W przypadku terenów pogórnich waloryzacja elementów abiotycznych poprzedza działania rekultywacyjne. Analiza wybranych rozwiązań proponowanych we wspomnianym modelu wskazuje na możliwość ich wykorzystania do rekultywacji i zagospodarowania terenów pogórnich opisanych w artykule [por. 26].

W przypadku małych wyrobisk typu szparowego, związanych z eksploatacją brekcji tzw. różanki zelejowskiej, jak Stokówka lub Zelejowa (fot. 2A i 2B), kierunek działań przygotowawczych i zagospodarowania uwarunkowany jest ograniczeniami, wynikającymi z ewentualnej ochrony prawnej i zadaniami ochronnymi lub planami ochrony.



Fot. 2. Tereny pogórnice związane z historyczną eksploatacją marmurów chęcińskich na obszarze chęcińsko-kieleckim: A – Stokówka, B – Zelejowa, C – Szewce, D – Zygmuntówka (fot. M. Poros)

Photo 2. The post-mining area connected with historical exploitation of „chęciny marbles” on the Chęciny-Kielce area: A- Stokówka, B – Zelejowa, C – Szewce, D – Zygmuntówka

W przypadku marmurołomu na Stokówce oraz terenów pogórnich obejmujących eksploatację wapieni dewońskich (Szewce – fot. 2C) i zlepieńców permskich (Zygmuntówka – fot. 2D) istnieją większe możliwości rekultywacji i zagospodarowania w kierunku aktywnej edukacji geologicznej. Obejmują one m.in. przygotowanie stanowisk do aktywnej edukacji polegającej na pobieraniu próbek skał i minerałów. W przypadku wyrobisk o większej powierzchni istnieje dodatkowo możliwość wdrożenia projektów z zakresu architektury krajobrazu i tworzenia przestrzeni kreatywnych, powiązanych z edukacją geologiczną i geoturystyką. Przykładem takich projektów są m.in. średnie i duże obiekty kubaturowe mające w swoim zakresie funkcje edukacyjne (np. Centrum Geoedukacji w Kielcach i projekt Europejskiego Centrum Edukacji Geo-

logicznej w dawnym kamieniołomie Korzecko, częściowo objętym ochroną jako rezerwat przyrody nieożywionej Góra Rzepka). Tereny pogórnice o znacznej powierzchni mogą być wykorzystane jako przestrzenie kreatywne [12, 18, 30], umożliwiające realizację innowacyjnych projektów z zakresu architektury krajobrazu nawiązujących do krajobrazu pogórniczego i pełniących funkcję edukacyjną [19]. Wzorcowy przykład takiego kierunku stanowi koncepcja plenerowego muzeum geologiczno-górniczego, zaproponowana jako kierunek rewitalizacji kamieniołomów na Wietrzni po likwidacji zakładu górniczego w 1974 roku [18].

Tereny pogórnice poddane odpowiednim zabiegom rekultywacyjnym i konserwacyjnym oraz przygotowane do pełnienia nowych funkcji edukacyjnych i turystycznych mogą tworzyć sieć geostanowisk powiązanych tematycznie. W odniesieniu do obszaru chęcińsko-kieleckiego wielu autorów proponowało utworzenie ścieżek tematycznych wiodących śladami eksploatacji marmurów lub łączących geostanowiska związane generalnie z historycznym górnictwem skalnym i kruszcowym [10, 28]. Obszarową formę udostępnienia ochrony i promocji dziedzictwa geologicznego i górniczego stanowią Chęcińsko-Kielecki Park Krajobrazowy i projektowany na jego bazie Geopark Chęcińsko-Kielecki [1, 27, por. 5].

Formuła geoparku jako obszaru o wyjątkowym dziedzictwie geologicznym, z wypracowaną strategią ochrony i konserwacji geostanowisk oraz strategią wykorzystania ich dla zrównoważonego rozwoju gospodarczego, jest korzystnym rozwiązaniem również dla aktywnych obszarów górniczych. Opracowywanie koncepcji programowo-przestrzennych zagospodarowania terenu po zakończeniu eksploatacji górniczej, nawiązujących do strategii rozwoju geoparku, stanowi przykład dobrej praktyki w zakresie planowania działań rekultywacyjnych i rewitalizacyjnych. Waloryzacja pod kątem potencjału dydaktycznego i naukowego, przeprowadzona na etapie tworzenia koncepcji programowo-przestrzennej, pozwala na wytypowanie fragmentów terenów górniczych mających potencjał do zagospodarowania w kierunku dydaktycznym (edukacja geologiczna). Przykłady realizacji projektów z zakresu rekultywacji i zagospodarowania terenów pogórnich z geoparków europejskich wskazują na dominację kierunku rekreacyjnego i dydaktycznego. Wzorcami dobrych praktyk w zakresie planowania i realizacji wspomnianych działań są projekty małych centrów interpretacyjnych w wydzielonych od eks-

ploatacji strefach czynnych zakładów górniczych na terenie portugalskich geoparków: Arouca i Naturtejo. Wdrażanie planów rekultywacji i rewitalizacji na etapie funkcjonowania zakładów górniczych stanowi korzystne rozwiązanie dla obszaru chęcińsko-kieleckiego objętego projektem geoparku.

5. Podsumowanie i wnioski

Analiza aktualnego stanu rekultywacji i zagospodarowania terenów pogórnich związanych z eksploatacją marmurów chęcińskich na obszarze chęcińsko-kieleckim wskazuje na niepełne wykorzystanie potencjału dydaktycznego obiektów dawnego górnictwa surowców skalnych. Przykłady rekultywacji i rewitalizacji terenów pogórnich zrealizowanych na omawianym obszarze pod funkcje edukacyjne i turystyczne, jak zagospodarowanie i udostępnienie dawnych kamieniołomów wapieni dewońskich na terenie Kielc [16, 18, 30], pozwalają na stwierdzenie, że ten kierunek rekultywacji i zagospodarowania ma największe uzasadnienie w aspekcie lokalnego zrównoważonego rozwoju społeczno-gospodarczego. Zastosowanie na obszarze chęcińsko-kieleckim rozwiązań rekultywacji i konserwacji geostanowisk na terenach pogórnich, przetestowanych w modelu brytyjskim, oraz wykorzystanie własnych doświadczeń w ww. zakresie pozwolą na wypracowanie do celów edukacyjnych modelu rekultywacji i zagospodarowania terenów pogórnich, zróżnicowanych pod względem specyfiki i skali przestrzennej.

Z przeprowadzonych analiz i badań terenowych wypływają następujące wnioski:

- pozostałości historycznego górnictwa na obszarze chęcińsko-kieleckim odznaczają się w wielu przypadkach niewystarczającym przygotowaniem do pełnienia funkcji dydaktycznej i wymagają niezbędnych zabiegów rekultywacyjnych, dostosowanych do skali i aktualnej kategorii ochronnej wyrobisk;
- ze względu na niewielką skalę terenów pogórnich związanych z eksploatacją marmurów chęcińskich zabiegi rekultywacyjne powinny obejmować ograniczoną przestrzeń, niezbędną do przygotowania stanowisk do aktywnej edukacji geologicznej;

- w zależności od skali terenu pogórnich proponuje się zróżnicowane rozwiązania w zakresie kierunku rekultywacji i zagospodarowania: w przypadku wyrobisk typu szparowego ograniczone jedynie do przygotowania stanowiska edukacyjnego z obiektami małej infrastruktury; w przypadku większych, kilkupoziomowych wyrobisk, istnieje możliwość wykorzystania kreatywnej przestrzeni pod małe centra interpretacyjne i złożone formy przestrzenne;
- rozwiązania w zakresie rekultywacji, zagospodarowania i konserwacji geostanowisk, wypracowane w modelu brytyjskim, stanowią jeden z kierunków adaptacji w obrębie małych i średnich terenów pogórnich, stanowiących pozostałości historycznego górnictwa odkrywkowego na obszarze chęcińsko-kieleckim;
- dydaktyczny kierunek rekultywacji i zagospodarowania terenów pogórnich jest optymalnym rozwiązaniem w kontekście zrównoważonego rozwoju obszaru chęcińsko-kieleckiego jako terenu projektowanego Geoparku Chęcińsko-Kieleckiego [por. 6, 11, 14, 15].

Publikacja zrealizowana w ramach pracy statutowej nr 11.11.100.482

Literatura

1. **Alexandrowicz Z.:** *Geoparki – nowe wyzwanie dla ochrony dziedzictwa geologicznego*. Przegląd Geologiczny 54, 36–41 (2006).
2. **Badera J.:** *Opinions and attitudes of local community towards mining project – an example from Zawiercie (Poland)*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Mineral Resources Management 4/4, 23–40 (2008).
3. **Badera J.:** *Social conflicts on the environmental background related to development of mineral deposits in Poland*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Mineral Resources Management 1, 105–125 (2010).
4. **Badera J., Kocoń P.:** *Local community opinions regarding the socio-environmental aspects of lignite surface mining: Experiences from central Poland*. Energy Policy (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2013.11.048> (2013).
5. **Berleć K., Traczykowski A., Budzińska K., Szejniuk B., Michalska M., Jurek A., Tarczykowska M., Klimczak I.:** *Skuteczność rekultywacji jeziora Jelonek na podstawie wybranych fizycznych i chemicznych parametrów wody*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection) 15, 1336–1351 (2013).

6. **Duczowska-Kądział A., Duda J., Wasilewski M.:** *Metodyka poszukiwania optymalnego miejsca składowania biomasy za pomocą minimalnego drzewa rozpinającego*. Polityka Energetyczna. Tom 16, zeszyt 3/4 (2013).
7. **Kasztelewicz Z.:** *Rekultywacja terenów pogórnich w polskich kopalniach odkrywkowych*. Fundacja Nauka i Tradycje Górnicze AGH, Kraków (2010).
8. **Kłojzy-Karczmarczyk B.:** *Analiza wieloletnich badań zawartości rtęci w gruntach z bezpośredniego otoczenia południowej obwodnicy Krakowa*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection) 15, 1053–1069 (2013).
9. **Kowalska A., Sobczyk W.:** *Metody oceny wpływu obiektów odkrywkowej eksploatacji górniczej na środowisko*. Inżynieria procesowa w ochronie środowiska. ISBN 978-83-7342-266-7, 20–28, Opole (2010).
10. **Koziół W., Kawalec P., Chudzik W.:** *Koncepcja zagospodarowania wyrobiska kopalni zlepieńca „Zygmuntówka”*. Międzynarodowa Konferencja Naukowa: Kształtowanie krajobrazu terenów poeksploatacyjnych w górnictwie, 318–330. Kraków (2003).
11. **Meller E., Bilenda E.:** *Wpływ nawożenia popiołami z biomasy na plon i pobranie składników przez kukurydzę zwyczajną*. Polityka Energetyczna. Tom 16, zeszyt 3/4 (2013).
12. **Nita J., Myga-Piątek U.:** *O potrzebie ochrony wyrobisk górniczych dla podniesienia walorów krajobrazowych i celów dydaktycznych obszarów eksploatacji surowców skalnych na przykładzie regionu kielecko-chęcińskiego*. Technika Poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój 1, 47–55 (2006).
13. **Olkuski T., Stala-Szlugaj K.:** *Pierwiastki promieniotwórcze w węglu oraz w produktach odpadowych powstających podczas jego spalania*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection) 11, 913–922 (2009).
14. **Pawul M., Sobczyk W.:** *Edukacja ekologiczna w zakresie gospodarki odpadami jako narzędzie realizacji zrównoważonego rozwoju*, Problems of sustainable development, vol. 6, no 1, 147–156 (2011).
15. **Piecuch I., Piecuch T.:** *Environmental Education and Its Social Effects*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection) 15, 192–212 (2013).
16. **Poros M., Sobczyk W.:** *Rewitalizacja terenu pogórnich po kopalni surowców skalnych na przykładzie kamieniołomu Wietrznia w Kielcach*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection) 15, 2369–2380 (2013).

17. **Prosser C., Murphy M., Larwood J.:** *Geological conservation – a guide to good practice*. English Nature, External Relations Team, Peterborough (2006).
18. **Rubinowski Z.:** *Koncepcja plenerowego muzeum geologiczno-górniczego w Kielcach z uwzględnieniem programu zagospodarowania kamieniołomów Wietrznia-Międzygórze Wschodnie*. Materiały Konferencji Towarzystwa Urbanistów Polskich: Problemy kształtowania krajobrazu i rekultywacji terenów eksploatacyjnych złóż kopalin mineralnych, Kielce (1977).
19. **Sikorska D., Wielewska I.:** *The tourist use of the national park „Tuchola Woods” in terms of its natural and economic valorization*. (w) *Rozwój lokalny, tworzenie warunków sprzyjających racjonalnemu wykorzystaniu potencjału zasobu Skarbu Państwa i jednostek samorządowych*, P. Miekiewicz (red.), Akademia Rolnicza w Szczecinie, t. II, 103–108, ISBN 83-920132-3-9 (2006).
20. **Sobczyk E.J.:** *Ocena gospodarki zasobami złóż węgla kamiennego metodami taksonomii numerycznej*. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Mineral Resources Management*, T. 16, vol. 3, 5–27 (2000).
21. **Sobczyk E.J.:** *Uciążliwość warunków geologiczno-górnich w kopalniach węgla kamiennego*. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Mineral Resources Management*, T. 22, vol. sp. 2, 91–101 (2006).
22. **Sobczyk E.J.:** *Gospodarka zasobami złóż węgla kamiennego jako funkcja uciążliwości warunków geologiczno-górnich*. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Mineral Resources Management*, T. 24, vol. 4/4, 395–417 (2008).
23. **Sobczyk E.J., Badera J.:** *The problem of developing prospective hard coal deposits from the point of view of social and environmental conflicts with the use of AHP method*. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Mineral Resources Management*, T. 24, vol. 4, 5–24 (2013).
24. **Sobczyk W., Biedrawa A., Kowalska A., Pawul M.:** *Edukacja – ekologia – ekorozwój, czyli o wdrażaniu zasad zrównoważonego rozwoju*. *Rocznik Naukowy Edukacja - Technika - Informatyka* nr 1, cz.1, ISSN 2080-9069, 265–270 (2010).
25. **Sobczyk W., Pawul M.:** *Społeczne aspekty rewitalizacji terenów zdegradowanych w wyniku odkrywkowej eksploatacji siarki w Tarnobrzegu*. *Innowacyjne rozwiązania rewitalizacji terenów zdegradowanych*, 147–157, IETU. Katowice (2011).
26. **Sobczyk W., Pawul M.:** *Rewitalizacja terenów zdegradowanych wskutek działalności górniczej w świetle badań*. *Przegląd Górniczy* 68, nr 3, 66–71 (2012).

27. **Urban J., Wróblewski T.:** *Chęciny-Kielce Landscape Park - an example of officially not proclaimed geopark*. Polish Geological Institute, Special Papers, 13, 131–136 (2004).
28. **Wróblewski T.:** *Projekt Chęcińsko-Kieleckiego Parku Krajobrazowego jako wyraz idei ekorozwoju i narzędzie ochrony złóż kopalin blocznych subregionu chęcińskiego Gór Świętokrzyskich*. Materiały konferencji „Surowce kamienne regionu świętokrzyskiego”. Kielce (1994).
29. **Wróblewski T.:** *Chęcińsko-Kielecki Park Krajobrazowy w Górach Świętokrzyskich*. Dokumentacja projektowa. Oprac. arch., Wojewódzki Konserwator Przyrody w Kielcach (1995).
30. **Wróblewski T.:** *Ogólna koncepcja organizacji i programu funkcjonowania Centrum Geoedukacji w Kielcach*. Oddział Świętokrzyski PiG, Kielce (2000).
31. **Zydroń A., Bober Ł.:** *Opracowanie koncepcji zalesień dla gminy Tarnowo Podgórne*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection). 15, 2942–2961 (2013).

Reclamation Modes of the Post-Mining Terrains in the Chęciny-Kielce Area in the Context of Its Use in an Active Geological Education

Abstract

The paper presents the selected example of reclamation and revitalization in historical surface mining on the Chęciny-Kielce area. The several examples of currently state of reclamation and revitalization of quarry connected with marble exploitation is being described. The current observations and research of post-mining areas of the Chęciny-Kielce area are showing that those area are not use in fully range in geological education and geotourism. A few resolutions of reclamation and revitalization of described area for didactic and recreation point was proposed.

Reclamation of the terrains transformed by mining activity is understood as creating or restoring their utilitarian value through appropriate landscaping, improving the physical and chemical properties of soils, regulating waterways, restoration and construction of the necessary access roads.

Open-pit mining of rock materials which continued over several hundred years in the Chęciny-Kielce area has provided numerous and varied remnants, mainly in the form of pits and post-mining dumps.

Large accumulation of remnants of open-pit mining of rock materials, as well as active mines that will create such areas in the coming years, raises the

question of the appropriate mode of their reclamation and development which are the key element of the strategy for sustainable development of the area.

In this article the problem of reclamation was examined in relation to the liquidated mines that existed in the Chęciny-Kielce area before the 70s of the twentieth century and conducted their operations on a small scale.

On the basis of field research and analysis of the available sources and databases, the reclamation modes and post-mining terrains management were analysed. Field studies included inventory and valorisation with photographic documentation of the selected mining areas in terms of their development for teaching purposes.

Because of the unique mining heritage, documenting the development of the mining techniques used for extraction of decorative rock materials over several hundred years, the basic directions of the post-mining land use categories should include the natural mode (protection of the abiotic and biotic environment which constitute for new values in the environment transformed by man) and the teaching mode (educational stands and tracks, exposing the geological and mining heritage).

Examples of educational and tourist reclamation and revitalization of the post-mining terrains carried out in the discussed area, such as development and provision of the old Devonian limestone quarries in Kielce, lead to the conclusion that this mode of reclamation and development has the greatest justification in terms of local sustainable socio-economic development.

słowa kluczowe: rekultywacja, tereny pogórnice, geoturystyka, edukacja geologiczna

keywords: reclamation, post-mining areas, geotourism, geological education



Uwalnianie metali ciężkich na wybranym składowisku odpadów komunalnych w trakcie roku kalendarzowego

Izabela Anna Tałałaj
Politechnika Białostocka

1. Wstęp

Według danych statystycznych z 2011 roku w Polsce wytworzono 12 129 000 Mg odpadów komunalnych, z czego około 80% zdeponowano na 578 składowiskach [21]. Oznacza to, że mimo promowania innych technologii unieszkodliwiania odpadów, składowanie pozostaje nadal dominującą metodą ich zagospodarowania.

Odpady trafiające na składowisko są mieszaniną różnych składników, takich jak tworzywa sztuczne, szkło, metale, substancja organiczna, itp. Nieunikniona jest również obecność w nich metali ciężkich i innych składników szkodliwych, które znajdują się w składowanych odpadach. Nierzadko odpady bywają zmieszane z materiałem gruntowym różnego pochodzenia. Mamy wówczas do czynienia z materiałem heterogenicznym i wielofazowym. W ośrodku tym szczególną rolę pełnią metale ciężkie, które mogą tworzyć bliżej nieokreślone połączenia mineralne oraz metaloorganiczne. Ocena zjawisk zachodzących w tak zróżnicowanym materiale stanowi poważny naukowy problem [23,25]. Pod wpływem czynników atmosferycznych (opady, temperatura) i mikroorganizmów w składowisku mają miejsce liczne procesy rozkładu, zarówno fizyczne, chemiczne jak i biologiczne. Niejednorodność materiału, który jest składowany powoduje, iż procesy te nie podlegają kontroli i sterowaniu. Wzajemne wspomaganie się mikroorganizmów i mikrofauny sprawia, że procesowi mineralizacji mogą podlegać nawet substancje

trudnorozkładalne, jak np. lignina, celuloza czy parafina [10]. W sekwencji przemian biochemicznych zachodzących w bryle odpadów wyodrębnia się krótko trwającą fazę tlenową, następnie fazę kwaśną, w której mikroorganizmy beztlenowe rozkładają substancję organiczną do kwasów organicznych, dwutlenku węgla i wodoru oraz fazę metanową – początkowo niestabilną, a w dalszym etapie ustabilizowaną [29].

Wskutek infiltracji przez bryłę odpadów opadów atmosferycznych następuje wymywanie z niej produktów biochemicznego rozkładu substancji organicznej oraz rozpuszczalnych związków mineralnych, powodując tworzenie się silnie zanieczyszczonych odcieków. Szczególnie uciążliwym i niebezpiecznym zanieczyszczeniem w odciekach mogą być metale ciężkie. Ich toksyczny charakter zakłóca naturalną równowagę biologiczną i może hamować procesy samooczyszczania. O mobilności metali ciężkich w składowisku decydują warunki środowiska, zawartość wody i chemiczne wiązania, z których największe znaczenie przypisuje się adsorpcji na materiałach droбноziarnistych, wytracaniu w formie pojedynczych soli, współstrącaniu z minerałami żelazowymi, fosforanowymi, węglanowymi oraz wiązaniu w organicznej fazie ciał stałych [12]. Uwalnianie metali z substancji stałych może zachodzić przy obniżeniu wartości odczynu, przy zmianie warunków utleniająco-redukujących, ze wzrostem rozpuszczalności kompleksów metaloorganicznych ze zmianą odczynu oraz w wyniku utleniania połączeń siarczkowych [5,9,12,13]. Krytyczną fazą dla uruchomienia metali jest faza kwaśna. Wzrost potencjału redoks i spadek wartości odczynu, który występuje w kwaśnej fazie składowania odpadów prowadzi między innymi do większej mobilności takich metali, jak: kadm, miedź, cynk, ołów i rtęć. Nieco inaczej zachowuje się chrom, który jest bardziej mobilny przy wzroście odczynu i potencjału redoks [12]. Wraz ze wzrastającą produkcją metanu i związanym z tym zużywaniem kwasów karboksylowych dochodzi do redukcji związków siarczanowych do siarkowodoru. Siarkowodor reaguje ze związkami metali i tworzy trudnorozpuszczalne siarczki metali. Wytrącanie się siarczków uznawane jest za dominujący mechanizm obniżenia stężenia metali w odciekach. Ponadto stężenie metali uzależnione jest także od możliwości tworzenia ze składnikami organicznymi związków kompleksowych oraz chelatynowych, które powodują wzrost rozpuszczalności metali [12]. W tabeli 1 przedstawiono procesy związane z unieruchamianiem wybranych metali ciężkich [5].

Tabela 1. Procesy związane z unieruchamianiem wybranych metali ciężkich
Table 1. Processes involved in immobilization of selected heavy metals

Proces	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn
Rozpuszczanie	+	+	+	+	+	+
Procesy redoks	-	- Cr(III)	-	-	-	-
Sorpcja	+	+	+	+	+	+
Wytrącanie jako:						
- siarczki	+	-	+	+	+	+
- węglany	+/-	-	-	+	-	+/-
- inne	+	+	+	+	-	-

+: istotne znaczenie, +/-: przeciętne znaczenie, -: nieistotne znaczenie

Ze względu na możliwość uwalniania metali ciężkich ich obecność w odpadach, w przypadku braku właściwego uszczelnienia podłoża składowiska, stanowi potencjalne zagrożenie dla środowiska naturalnego, szczególnie dla wód podziemnych. Obowiązujące w Polsce akty prawne, dotyczące ochrony środowiska, wykluczają budowę i eksploatację obiektów nie odpowiadających współczesnym zasadom gospodarki odpadami. Tym niemniej, wpływ niektórych starych składowisk na środowisko przyrodnicze, ze względu na wcześniej deponowane tam odpady, może być znaczący [25].

Przykładowe stężenia wybranych metali ciężkich w odciekach ze składowisk odpadów komunalnych prezentuje Tabela 2.

Tabela 2. Zawartość wybranych metali ciężkich w odciekach ze składowisk odpadów komunalnych

Table 2. Heavy metal concentration in leachate from municipal landfills

Metal	Zakres występowania		
	wg Szymańskiego [24]	wg Kjeldsen'a [9]	wg Lipniackiej [12]
Pb	0,22-4,15	0,001-5	0,008-1,02
Cu	0,18-5,09	0,005-10	0,004-1,4
Zn	1,3-26,84	0,03-1000	0,03-120
Cr	0,21-0,32	0,02-1,5	0,002-1,6
Hg	0,0005-0,0015	0,00005-0,16	0,00002-0,01
Cd	0,003-0,14	0,0001-0,4	0,0005-0,525

Oprócz wpływu na jakość odcieków czasu składowania odpadów obserwowane są również sezonowe zmiany jakości odcieków, w zależności od pór roku. Przykładowo Åkesson and Nilsson [1] odnotowali zmniejszenie stężeń zanieczyszczeń odcieków w miesiącach obfitujących w opady atmosferyczne, między innymi w wyniku rozcieńczenia silnie zanieczyszczonych odcieków wodami opadowymi. Z kolei Szymański i Nowak [27] podają, że wysokie temperatury, szczególnie w okresie wiosenno-letnim sprzyjają procesom parowania i zagęszczania odcieków. Zmieniający się w czasie skład chemiczny odcieków jest głównym powodem trudności związanych z opracowaniem sprawnych metod ich oczyszczania [10]. Wybrane metody oczyszczania odcieków składowiskowych oraz ich skuteczność w odniesieniu do usuwania metali ciężkich podano w Tabeli 3.

Tabela 3. Wybrane metody oczyszczania odcieków składowiskowych oraz ich skuteczność w przypadku metali ciężkich

Table 3. Selected methods of landfill leachate treatment and their efficiency for heavy metals

Metoda oczyszczania	Skuteczność usuwania [%]					
	Cd(II)	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn
Koagulacja/filtracja	97	87	74	98	82	95
Strącanie	b.d.	b.d.	72	46	51	b.d.
Nanofiltracja	94	100	99	97	b.d.	88
Odwrócona osmoza	100	83	99	99	90	97

Wybierając technologię oczyszczania odcieku należy uwzględnić m.in. zmieniający się skład chemiczny odcieku oraz jego ilość. W przypadku kierowania odcieków do oczyszczania niezbędna jest znajomość ładunku zanieczyszczeń w odciekach, w tym ilości uwalnianych ze składowiska metali ciężkich. Do oszacowania tej wielkości potrzebna jest znajomość nie tylko ich stężenia ale również ilości medium, w którym metale są rozpuszczone, czyli ilości odcieków. Na ilość odcieków, w przypadku składowiska ustabilizowanego (w fazie metanogennej) wpływa przede wszystkim wysokość opadów atmosferycznych, która w warunkach Polski uzależniona jest głównie od pory roku.

W pracy oszacowano stopień uwalniania 6 metali ciężkich (Pb, Cu, Zn, Cr, Hg, Cd) z odpadów do odcieków na funkcjonującym składowisku odpadów komunalnych. Bilansu masy metali dokonano dla roku 2011, w oparciu o zmierzone stężenie metali ciężkich w odciekach, ilość powstających odcieków oraz literaturowe dane dotyczące zawartości metali ciężkich w odpadach komunalnych. W oparciu o uzyskane wyniki obliczono stopień uwalniania analizowanych metali w poszczególnych porach roku 2011.

2. Obszar i metodyka badań

Badania nad uwalnianiem metali ciężkich z odpadów do odcieków prowadzono na jednym ze składowisk w północno-wschodniej Polsce. W rejonie analizowanego składowiska panuje klimat kontynentalny, ze średnią temperaturą roczną wynoszącą około 7°C. Roczna suma opadów w roku 2011 nie odbiegała od średniej wieloletniej i wyniosła 588 mm. Ponad 70% opadów przypadło na okres wiosenno-letni (marzec-sierpień), najniższe sumy opadów (9%) odnotowano jesienią, od września do listopada [21].

Przyjęte do badań składowisko funkcjonuje od 1981 r. i przyjmuje odpady komunalne z wyłączeniem odpadów płynnych, niebezpiecznych, radioaktywnych i toksycznych. Całkowitą ilość zdeponowanych odpadów na składowisku na koniec roku 2011 oszacowano na 261 800 Mg. Na składowisku znajduje się 5 kwater (pól składowych). Podłoże pod najstarszą z kwater, na której w 1995 r. zakończono składowanie odpadów, uszczelnione zostało warstwą gliny o miąższości 0,5 m. Pole te nie posiada instalacji ujmowania odcieków. W celu ograniczenia ich migracji na tereny przyległe, wokół podnóża kwatery wykonano drenaż opaskowy uszczelniony folią, którego zadaniem jest zbieranie i odprowadzanie odcieków. Podłoże pod pozostałymi kwaterami zostało uszczelnione 2 mm folią z wysokozaęszczanego polietylenu, na której ułożono sieć drenarską ujmującą odcieki składowiskowe. Zbierane w ten sposób odcieki (z drenażu oraz rowów opaskowych) trafiają na przepompownię i kierowane są do dwóch zbiorników retencyjnych, skąd transportowane są do oczyszczalni odcieków.

Analizy jakości odcieków wykonane zostały cztery razy w roku przez akredytowane laboratorium Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska. Badania wykonano w każdej porze roku 2011, tj. w lutym (przyjmując próby za reprezentujące sezon zimowy), maju (sezon wiosenny), sierpniu (sezon letni) oraz we wrześniu (sezon jesienny). W pobranych próbach oznaczano wartość pH oraz stężenie Pb, Cu, Zn, Cr, Hg i Cd. Oznaczenia pH dokonywano w dniu poboru, metodą potencjometryczną, zgodnie z PN90/C-04540-01. Metale ciężkie – za wyjątkiem rtęci – oznaczane były za pomocą atomowej spektrometrii emisyjnej (ICP-OES) zgodnie z PN-EN ISO 11885:2009. Rtęć oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej zgodnie z PB-IN-14.04.11.2010. Próby do badań metali ciężkich utrwalano HNO_3

Masę metali w deponowanych odpadach oszacowano wykorzystując literaturowe dane dotyczące składu odpadów komunalnych w Polsce. Masę metali w powstałych na składowisku odciekach obliczono na podstawie ilości wytworzonych odcieków w roku 2011 oraz stężenia w nich poszczególnych metali ciężkich. Na podstawie uzyskanych wartości porównano zawartość 6 metali ciężkich w odciekach oraz w deponowanych odpadach w poszczególnych porach roku 2011 r.

3. Wyniki badań i dyskusja

Metale ciężkie w odpadach ze względu na znaczne koszty analiz, badane są sporadycznie, dlatego niewiele danych dotyczących ich zawartości w składowanych odpadach spotyka się w literaturze. Średnią zawartość metali ciężkich w odpadach na podstawie prowadzonych w kraju badań przedstawiono w tabeli 4 [2,19,20,22]. W tabeli umieszczono również oszacowaną masę metali ciężkich zdeponowanych na analizowanym składowisku od początku jego eksploatacji oraz obliczoną masę zdeponowanych metali w przyjętym do analizy roku 2011. Należy zaznaczyć, że podana w tabeli ilość zdeponowanych odpadów od początku funkcjonowania składowiska jest przybliżona, ponieważ w pierwszych latach eksploatacji składowiska nie prowadzono szczegółowej ewidencji ilościowej odpadów. Podana wielkość jest oszacowana na podstawie istniejących materiałów i danych archiwalnych.

Tabela 4. Całkowita masa metali ciężkich zdeponowanych w składowanych odpadach od początku jego eksploatacji oraz w 2011 roku

Table 4. Estimated total mass of deposited metals at the landfill since start-up and in 2011 year

	Średnia zawartość metali ciężkich w odpadach komunalnych [g/Mg]	Oszacowana całkowita masa metali zdeponowanych na składowisku od początku jego eksploatacji [kg]	Całkowita masa metali zdeponowanych na składowisku w 2011 r. [kg]
Pb	108,5	28 405	5 075
Cu	90	23 562	4 210
Zn	560	147 000	26 193
Cr	101,5	26 573	4 748
Hg	0,715	187	33,4
Cd	2,235	585	105
Masa odpadów zdeponowanych na składowisku od początku jego eksploatacji: 261 800 Mg Masa odpadów zdeponowanych na składowisku w 2011 r.: 46 773,53 Mg			

W zdeponowanych odpadach największy udział ma cynk, a jego masę w 2011 roku oszacowano na 26 193 kg. Poziom ołowiu, chromu i miedzi jest zbliżony i kształtował się w roku 2011 w granicach 4 000 – 5 000 kg. W najmniejszych ilościach zdeponowany był w tym czasie kadm – 105 kg oraz rtęć – 33,4 kg.

Wyniki analizy odcieków z poszczególnych pór roku 2011 roku przedstawia tabela 5. Prezentowane w niej stężenie metali ciężkich w odciekach nie odbiega od danych prezentowanych w literaturze [3,5,8, 9,13].

Średnia zawartość ołowiu w badanych odciekach wynosiła 0,047 mg/dm³. Największe jego stężenie przypada na okres wiosenny i wynosi 0,16 mg/dm³. Najniższą wartość zaobserwowano latem – 0,003 mg/dm³. Źródłem tego metalu mogą być odpady baterii ołowiowych, chemikalia z procesów fotograficznych, barwniki i farby drukarskie [16,17]. Stężenie miedzi w badanych odciekach wynosiło od 0,003 mg/dm³ w okresie letnim do 0,130 mg/dm³ zimą i osiągnęło na przestrzeni roku średnią wartość 0,063 mg/dm³.

Tabela 5. Stężenie metali ciężkich [mg/dm^3] w odciekach z analizowanego składowiska odpadów w poszczególnych porach 2011 roku

Table 5. Concentration of heavy metals [mg/dm^3] in leachate from analyzed landfill in each season of year 2011

	wiosna	lato	jesień	zima	średnia
Pb	0,160	0,003	0,011	0,013	0,047
Cu	0,130	0,003	0,049	0,072	0,063
Zn	0,380	0,013	0,140	0,200	0,183
Cr	0,022	0,013	0,011	0,090	0,034
Hg	0,0003	0,0003	0,0003	0,005	0,0014
Cd	0,032	0,001	0,001	0,001	0,009
pH	7,9	8,5	8,7	9,0	8,52

wszystkie wartości w mg/l za wyjątkiem pH

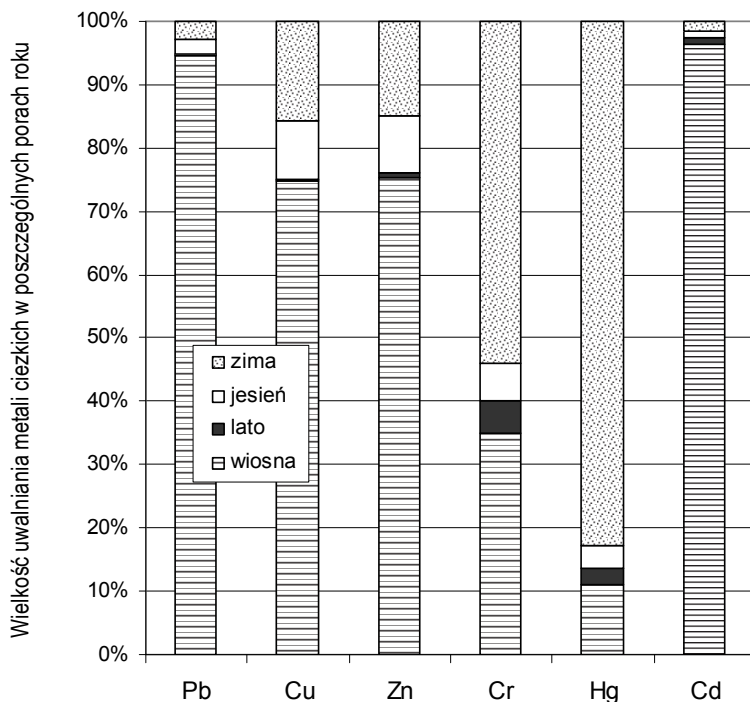
Obecność miedzi w odciekach wskazuje, że na składowisko trafiają odpady produktów miedzianych (blacha, rury, przewody). Miedź wykorzystywana jest również do produkcji naczyń kuchennych oraz biżuterii i ozdób, które – jako produkty zużyte lub niepełnowartościowe – mogą znajdować się w składowanych odpadach. Średnie stężenie cynku w badanych odciekach wynosiło $0,183 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Jego maksymalne wartości przypadają na okres wiosenny – $0,38 \text{ mg}/\text{dm}^3$, zaś najniższe na letni – $0,013 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Obecność cynku w odciekach wskazuje, że na składowisko mogą trafiać odpady m.in. z baterii i lamp fluorescencyjnych [16,17]. Stężenie chromu wahało się w odciekach od $0,011 \text{ mg}/\text{dm}^3$ do $0,090 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Najniższe jego wartości przypadają na okres zimowy. Średnie stężenie chromu w 2011 r. wynosiło $0,034 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Źródłem chromu w odpadach mogą być odpady z garbarni, farbowania i galwanizacji [16,17]. Najniższe stężenie w odciekach zaobserwowano w przypadku rtęci i kadmu. Średnia zawartość tych metali w odciekach wynosiła odpowiednio $0,0014 \text{ mg}/\text{dm}^3$ i $0,009 \text{ mg}/\text{dm}^3$, chociaż w przypadku kadmu jego stężenie wiosną 2011 r. było kilkudziesięciokrotnie wyższe niż w pozostałych kwartałach. Wszystkie analizowane metale ciężkie występują w odciekach w ilości nie przekraczającej $0,2 \text{ mg}/\text{dm}^3$, jedynie cynk jednokrotnie (wiosną) osiąga wartość $0,38 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Średni odczyn badanych odcieków w 2011 roku wyniósł 8,52 i wahał się od 7,9 w okresie wiosennym do 9,0 w czasie zimy.

Ładunek wybranych metali ciężkich niesiony w 2011 r. w odciekach ze składowiska obliczono przez pomnożenie stężenia metalu w odciekach w danej porze roku przez wytworzoną w tym okresie ilość odcieków. Stopień uwolnienia poszczególnych metali obliczono jako wyrażony w procentach stosunek masy danego metalu w odcieku do jego masy w odpadach. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 6. Z kolei na Rysunku 1 zobrazowano wielkość uwalniania badanych metali ciężkich w poszczególnych porach roku.

Tabela 6. Masa metali ciężkich w odciekach oraz stopień ich uwalniania w 2011 r.

Table 6. Mass of metals in leachate and degree of release in 2011 year

	Objętość wytworzonych odcieków w 2011 r [m ³]				Suma w 2011 r.
	wiosna	lato	jesień	zima	
	11 054,8	2 760,4	3 610,2	4 171,6	21 597,0
Masa metali ciężkich [kg] w odcieku w 2011 r.					
Pb	1,769	0,007	0,040	0,054	1,870
Cu	1,437	0,007	0,177	0,300	1,921
Zn	4,201	0,035	0,505	0,834	5,575
Cr	0,243	0,036	0,040	0,375	0,694
Hg	0,003	0,001	0,001	0,021	0,025
Cd	0,354	0,003	0,005	0,005	0,367
Stopień uwalniania metali z odpadów do odcieku [%]					
Pb	0,035	0,0001	0,001	0,001	0,037
Cu	0,034	0,0002	0,004	0,007	0,046
Zn	0,016	0,0001	0,002	0,003	0,021
Cr	0,005	0,001	0,001	0,008	0,015
Hg	0,008	0,002	0,003	0,062	0,075
Cd	0,338	0,003	0,004	0,005	0,351



Rys. 1. Wielkość uwalniania metali ciężkich w poszczególnych porach 2011 roku

Fig. 1. Percentage of heavy metal release in each season of the year 2011

Na wielkość uwalnianego ładunku metali ciężkich wpływa zarówno jakość odcieków jak i masa składowanych odpadów oraz ilość generowanych odcieków składowiskowych. Na mobilność metali wpływają warunki środowiskowe determinujące formę występowania danego metalu. Według Boruszko [4] najbardziej mobilne są metale występujące w połączeniach rozpuszczalnych w wodzie i związane z węglanami, natomiast niedostępne są związane z glinokrzemianami. W immobilizacji metali ciężkich dużą rolę odgrywają procesy sorpcji i strącania, zaś za dominujący mechanizm obniżenia stężenia metali w odciekach uznawane jest ich wytrącanie w postaci siarczków. Wyjątkiem od tej reguły jest chrom, który nie tworzy siarczków. W przeciwieństwie do innych metali jego mobilność wzrasta przy wzroście odczynu [12]. Wyrazem tego jest wyższe stężenie chromu w okresie zimowym, kiedy to odnotowano najwyższą wartość $\text{pH} = 9$. Pozostałe metale ciężkie najwyższe stężenie osiągnęły wiosną, czemu sprzyjał najniższy w tym okresie odczyn $\text{pH} = 7,9$.

Metalem uwalnianym w najwyższym stopniu był kadm. Stopień jego transferu z odpadów do odcieku wyniósł 0,35%. Na wynik ten wpływa wyjątkowo wysokie stężenie kadmu wiosną 2011 r, które było wielokrotnie wyższe niż w pozostałych porach roku. Przyczyna jego jest nieznana, może wynikać z przyjęcia w tym okresie na składowisko specyficznych odpadów zawierających związki kadmu czy też z zanieczyszczenia próby. Szymański i inni [26] badając osady ściekowe zauważa, że kadm jest słabiej sorbowany przez składniki organiczne i mineralne osadów i tym samym może przenikać wraz z wodami odciekowymi do zbiorników wodnych. Analogiczne zjawisko może więc zachodzić w odpadach i odciekach składowiskowych, co miało wyraz w wysokim stopniu uwalniania Cd na analizowanym składowisku. Ze względu na wysoką mobilność kadmu powodującą łatwe przenikanie do wód gruntowych, łatwą przyswajalność przez rośliny oraz wysoki stopień toksyczności dla zwierząt i ludzi jest on jednym z niebezpieczniejszych metali ciężkich [28]. Podobnie jak kadm, również ołów jest słabo sorbowany przez składniki mineralne i organiczne, co może sprzyjać jego uwalnianiu [26]. Jednak w przeciwieństwie do kadmu i innych metali duże znaczenie w immobilizacji Pb przypisuje się wytrącaniu tego metalu w postaci węglanów. Stąd też stopień uwolnienia Pb do odcieków był niższy niż Cd i wynosił w skali roku 0,037%. Stopień uwolnienia rtęci z odpadów do odcieków wyniósł 0,046%. Zgodnie z Gworek i Rateńską [7] w warunkach alkalicznych (pH na analizowanym składowisku wahało się od 7,9 do 9,0) rtęć zostaje silnie związana z wielkocząsteczkowymi substancjami humusowymi oraz niskocząsteczkowymi łatwo rozpuszczalnymi substancjami humusowymi. W tym drugim przypadku może łatwo przechodzić do wód odciekowych. Uwalnianiu Hg sprzyja też wzrost potencjału redox. Ze względu na znaczną toksyczność, niezwykłą mobilność i zdolność do bioakumulacji pierwiastek ten jest włączony do zakresu wielu badań monitoringowych, w tym też składowisk odpadów [14]. Czynniki wpływającymi na mobilność miedzi są pH, substancja organiczna, wodorotlenki, minerały ilaste i interakcje z innymi metalami [28]. Stopień uwalniania Cu na analizowanym składowisku wyniósł 0,046%. Na niewielki stopień uwalniania Cu może wpływać zdolność do tworzenia przez nią kompleksów z substancją organiczną (np. z kwasem fulwonowym) oraz tworzenie trudnorozpuszczalnych wodorotlenków. Za jeden z bardziej mobilnych metali uważany jest cynk. Na analizowanym składowisku stopień jego uwalniania do odcieku był jednak niski i wynosił

0,021%. Wynika to prawdopodobnie z faktu, iż substancja organiczna tworzy niejednokrotnie trwałe wiązania z cynkiem, co jest głównym powodem jego immobilizacji oraz miało odzwierciedlenie w niskim stopniu jego uwolnienia z odpadów do odcieków. Tym bardziej, że w odciekach, podobnie jak w osadach ściekowych występuje głównie wielkocząsteczkowa materia organiczna, która tworzy stabilne połączenia z większością metali ciężkich [7,18]. Metalem wymywanym na analizowanym składowisku w najmniejszym stopniu (0,015%) był chrom. Jego wymywalność podlegała też najmniejszym wahaniom w czasie w porównaniu z innymi metalami. Mimo, że chrom, w przeciwieństwie do innych metali nie podlega strącaniu w postaci siarczków (tworząc tym samym formy niemobilne), to jest jednak silnie wiązany z materią organiczną poprzez tworzenie połączeń helatowych, kompleksowych a także heterocyklicznych. Chrom związany z wielkocząsteczkową materią organiczną w niewielkim stopniu mógł podlegać uwolnieniu. Jego immobilizacji mogło sprzyjać także tworzenie trudnorozpuszczalnych wodorotlenków.

Warunki panujące na składowisku nie sprzyjały wymywaniu analizowanych metali. Ograniczenie mobilności metali wynikało przede wszystkim z dużego udziału materii organicznej w odpadach oraz odczynu pH powyżej 7. Niskie stężenie metali ciężkich w odciekach, a co za tym idzie – niski stopień ich uwalniania, wynika z tworzenia przez metale stabilnych organicznych kompleksów. Duże znaczenie przypisuje się także wytrącaniu metali w postaci siarczków, a w przypadku miedzi i chromu – w postaci wodorotlenków.

Największe ładunki zanieczyszczeń uwalniane były na analizowanym składowisku w okresie wiosennym. W tym czasie uwolnione zostało 94% rocznego ładunku ołowiu, 75% – miedzi, 75% – cynku i 96% – kadmu. Może to wynikać z niższego w tym czasie odczynu odcieków. Stopień wymywania metali z odpadów może również zwiększyć czasowe utlenienie siarczków metali do rozpuszczalnych siarczanów oraz wyższe w tym czasie opady atmosferyczne zwiększające infiltrację i wypłukiwanie z bryły odpadów składników mineralnych i organicznych. Opady atmosferyczne przyczyniły się również do wygenerowania w tym czasie większych ilości odcieków, co przedłożyło się na wyższy ładunek niesionych w nim metali ciężkich. Z kolei okres zimowy sprzyjał wymywaniu rtęci i chromu – w tym czasie uwolnione zostało 82% rocznego ładunku rtęci i 54% ładunku chromu. Prawdopodobnie wpływ na to mia-

ły warunki redukcyjne panujące w okresie zimy oraz wysoka wartość pH wpływająca na wzrost mobilności chromu.

Generalnie wartości uwalnianych metali nie były jednak wysokie. Zarówno procesy sorpcji jak i wytrącanie odgrywają znaczącą rolę w immobilizacji metali ciężkich. pH analizowanych odcieków sprzyjało wytrącaniu siarczków, które zachodzi najintensywniej przy wartościach pH w granicach od 7 do 9 [6]. Poza tym odpady zawierają substancję organiczną, która przy neutralnym i wyższym pH posiada wysoką pojemność sorpcyjną sprzyjającą immobilizacji metali.

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, iż tylko niewielka część zdeponowanych na składowisku metali ciężkich zostaje uwolniona i przedostaje się do wód odciekowych. Metalem uwalnianym do odcieku w największej ilości jest cynk (5,57 kg/rok), ale w stosunku do masy zdeponowanego cynku w odpadach – 26 193 kg – stopień jego uwolnienia do odcieku jest w efekcie niewielki i wynosi 0,021%. W najwyższym stopniu do odcieku uwalniana jest rtęć oraz kadm. Stopień uwolnienia tych metali wynosi odpowiednio 0,0351% i 0,075%. Wysoki stopień uwolnienia wynika między innymi z niewielkiej masy tych metali w składowanych odpadach w stosunku do stężenia danego metalu w odcieku. Wielkość uwalnianych zanieczyszczeń w poszczególnych porach roku była zróżnicowana. W okresie wiosennym pierwiastkami wymywanymi w najwyższym stopniu były ołów, miedź, cynk i kadm. Z kolei zimą zaobserwowano wyższe uwalnianie chromu i rtęci.

Stopień uwalniania metali ciężkich może być w rzeczywistości wyższy niż przedstawiony w pracy, ponieważ część odcieków może migrować w postaci niekontrolowanych przecieków. Niemniej jednak przeprowadzane badania wykazały, że stopień uwalniania metali ciężkich z odpadów do odcieków nie jest wysoki i jest ograniczony przez procesy sprzyjające immobilizacji metali, takie jak: sorpcja, strącanie oraz wyższy odczyn pH.

*Artykuł powstał w ramach realizacji pracy
S/WBiŚ/2/2011 finansowanej ze środków KBN*

Literatura

1. **Åkesson M., Nilsson P.:** *Seasonal changes of leachate production and quality from test cells.* Journal of Environmental Engineering 123, 892, 1997.
2. *Badanie ilości i struktury odpadów komunalnych miasta Krakowa.* Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowanych. Katowice 2008.
3. **Bijaksana S., Huliselan E.K.:** *Magnetic properties and heavy metal content of sanitary leachate sludge in two landfill sites near Bandung, Indonesia.* Environmental Earth Sciences, 60, 409–419 (2010).
4. **Boruszko D.:** *Frakcjonowanie wybranych metali ciężkich w osadach ściekowych przetwarzanych metodami niskonakładowymi.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 1787–1803 (2013).
5. **Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen B.J., Baun A., Albrechtsen H., Heron, G.:** *Biogeochemistry of landfill leachate plumes.* Applied Geochemistry, 16: 659–718 (2001).
6. **Durmusoglu E., Yilmaz C.:** *Evaluation and temporal variation of raw and pre-treated leachate quality from an active solid waste landfill.* Water, Air, and Soil Pollution, 171, 359–382 (2006).
7. **Gworek B., Rateńska J.:** *Migracja rtęci w układzie powietrze-gleba-roslina.* Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 41, 614–623 (2009).
8. **He P.-J., Xiao Z., Shao L.-M., Yu J.-Y., Lee D.-J.:** *In situ distribution and characteristics of heavy metals in full-scale landfill layers.* Journal of Hazardous materials B137, 1385–1394 (2006).
9. **Kjeldsen P., Barlaz M.A, Rooker A.P., Baun A., Ledin A., Christensen T.:** *Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review.* Critical Reviews In Environmental Science and Technology, 32(4), 297–336 (2002).
10. **Kulikowska D.:** *Oczyszczanie odcieków ze składowisk odpadów komunalnych z wykorzystaniem metody osadu czynnego oraz adsorpcji na węglu aktywnym.* Czasopismo Techniczne. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 2, 145–155 (2007).
11. **Lemanowicz J., Bartkowiak A.:** *Diagnosis of the Content of Selected Heavy Metals in the Soils of the Paluki Region Against their Enzymatic Activity* Archives of Environmental Protection. Volume 39, Issue 3, Pages 23–32 (2013).
12. **Lipniacka-Piaskowska A.:** *Funkcjonowanie składowisk z recykulacją odcieków.* Rozprawa doktorska. Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie. Szczecin 2010.

13. **Liu H.-H., Sang S.-X.:** *Study on the law of heavy metal leaching in municipal solid waste landfill.* Environmental Monitoring and Assessment, 165, 349–363 (2010).
14. **Majewski G., Czechowski P.O., Badyda A., Kleniewska M., Brandyk A.:** *Ocena stężenia całkowitej rtęci gazowej (TGM) na terenie stacji tła regionalnego Granica-KPN (woj. mazowieckie, Polska) w latach 2010-2011.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 1302–1317 (2013).
15. **Martin E.J., Johnson Jr J.H.:** *Hazardous Waste Management Engineering.* Van Nostrand Reinhold Company. New York 1986.
16. **Mor S., Ravindra K., Dahiya R.P., Chandra, A.:** *Leachate characterization and assessment of groundwater pollution near municipal solid waste landfill site.* Environmental Monitoring and Assessment, 118, 435–456 (2006).
17. **Moturi M.C.Z., Rawat M., Subramanian V.:** *Distribution and fractionation of heavy metals in solid waste from selected sites in the industrial belt of Delhi, India.* Environmental Monitoring and Assessment, 95, 183–199 (2004).
18. **Ociepa E., Ociepa-Kubicka A., Okoniewska E., Lach J.:** *Immobilizacja cynku i kadmu w glebach w wyniku stosowania substratów odpadowych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 1772–1786 (2013).
19. *Poradnik gospodarowania odpadami.* Verlag Dashöfer Publishing. Warszawa 2010.
20. *Przeprowadzenie badań morfologii struktury odpadów komunalnych w m. Bydgoszczy wraz z ich kalorycznością.* R.O. Recykling Odpady Technologie. Gliwice 2009.
21. *Rocznik Statystyczny. Ochrona Środowiska 2012.* Główny Urząd Statystyczny. Warszawa 2012.
22. **Rosik-Dulewska C.:** *Podstawy gospodarki odpadami.* Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2010.
23. **Rosik-Dulewska Cz., Glowala K., Karwaczyńska U., Robak J.:** *Elution of heavy metals from granulates produced from municipal sewage deposits and fly-ash of hard and Brown coal in the aspect of recycling for fertilization purposes.* Archives of Environmental Protection vol. 34, (2), 63–71 (2008).
24. **Szymański K.:** *Zawartość metali ciężkich w zmiotkach ulicznych Koszalina.* Gospodarka odpadami komunalnymi. Koszalin 1997.

25. **Szymański K.:** *Związki ołowiu i chromu w środowisku naturalnym i odpadach.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 11, 173–181 (2009).
26. **Szymański K., Janowska B., Jastrzębski P.:** *Heavy Metal Compounds in Wastewater and Sewage Sludge.* Annual Set The Environment Protection (Rocznik Ochrona Środowiska), 13, 83–100 (2011).
27. **Szymański K., Nowak R.:** *Transformacja odcieków jako rezultat technicznych zabiegów na składowiskach odpadów komunalnych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 14, 337–350 (2012).
28. **Szyszlak-Bargłowicz J., Słowik T., Zając G., Piekarski W.:** *Metale ciężkie w rowach odwadniających ciągów komunikacyjnych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 2309–2323 (2013).
29. **Żygadło M.:** *Strategia gospodarki odpadami komunalnymi.* PZITS. Poznań 2001.

Release of Heavy Metals on Selected Municipal Landfill During the Calendar Year

Abstract

The aim of this paper was to determine the release of selected heavy metal from waste to leachate on active municipal landfill in north-eastern Poland. The metal mass-balance was made on the basis of measured metal levels in leachate and literature values for metal contents in municipal waste. Leachate samples were collected four times a year (quarterly). The samples were analyzed for: pH, Pb, Cu, Zn, Cr, Hg, and Cd. Additionally the waste quantity and leachate volume were recorded on analyzed landfill.

The waste deposited in the analyzed landfill had the largest share of zinc, the weight of which in 2011 was estimated at 26 193 kg. Level of lead, chromium and copper were similar and ranged between 4000–5000 kg. Cadmium and mercury were deposited in the smallest amount. Concentration of heavy metals in leachate from the landfill does not exceed 0.2 mg/dm³, except for zinc, for which the value of 0.38 mg/dm³ was recorded in spring 2011. Metals concentrations in leachate can be ranged as follows: Hg < Cd < Cr < Pb < Cu < Zn.

Release of analyzed heavy metals was calculated as the ratio of the metal-mass in the leachate to the metal-mass in the waste. The cadmium was the metal with the highest degree of release (0.35%), which was result of the very high cadmium concentration in spring 2011. Landfill conditions also pro-

mote the release of mercury. The release rate of the other metals was at a similar level (0.015–0.075%). Low concentrations of heavy metals in the leachate, and thus – low rate of release may be due to the formation of stable organic metal complexes. Precipitation of metals in the form of sulfides, and in the case of chromium – in the form of hydroxides, is also very important.

The higher pollutant loads are released in the spring. At this time 94% of the annual loads of lead is released, 75% – of the annual loads of copper, 75% – zinc, and 96% – cadmium. This is due to the lower pH of leachate in spring. The degree of metal release can be also increased due to temporary oxidation of metal sulfides to soluble sulfates. The winter season promotes the release of mercury and chromium – at this time the 82% of the annual load of mercury is released and 54% of chromium load. Probably it is the result of reducing conditions prevailing in the winter time and the high value of pH, which affecting the growth of the chromium mobility.

Conducted investigations have shown that the release of heavy metals from waste to leachate is not high and is limited by the processes favoring metal immobilization such as sorption, precipitation, and a higher value of pH. In addition, the waste contains organic matter, which at neutral to higher pH have high sorption capacity favoring metal immobilization.

Słowa kluczowe: składowisko odpadów komunalnych, metale ciężkie

Key words: municipal landfill, heavy metals



Zmienność chemizmu wód małych zbiorników wodnych o zróżnicowanej strukturze użytkowania terenów przyległych

Dawid Bedla, Andrzej Misztal
Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja, Kraków

1. Wstęp

Jedną z głównych przyczyn złej jakości wód jest zmiana pokrycia i użytkowania terenu jaka zaszła na przestrzeni ostatnich 300 lat. W tym czasie powierzchnia gruntów ornych wzrosła prawie sześciokrotnie. Rozwój cywilizacyjny przyczynił się także do zwiększenia powierzchni terenów utwardzanych i nieprzepuszczalnych [24]. W skali globalnej doprowadziło to do zmniejszenia wielkości ewapotranspiracji przy jednoczesnym zwiększeniu spływu powierzchniowego [5] co w konsekwencji przyczyniło się do nadmiernego zanieczyszczenia wód [23]. Zmiana struktury użytkowania gruntów w strefie przybrzeżnej cieków czy zbiorników wodnych jest szczególnie ważna w przypadku małych zlewni, często bowiem cały ich obszar przyczynia się do nadmiernego obciążenia wód substancjami biogennymi [4]. Stąd celowość badań jakości, czy chemizmu wód niewielkich zlewni (mikrozlewni) o zróżnicowanej strukturze użytkowania [25].

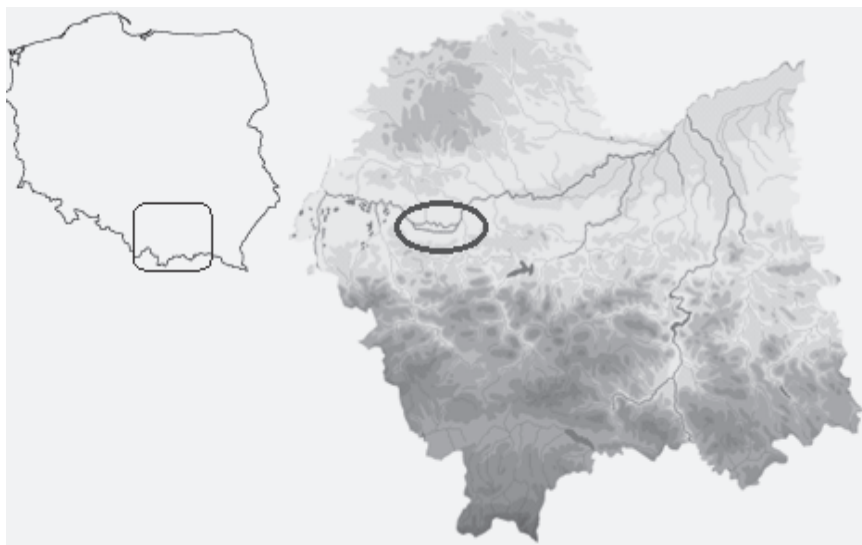
Większość prac badawczych dotyczących jakości wód lenitycznych odnosi się przede wszystkim do zbiorników pochodzenia glacialnego [20, 3], jezior wysokogórskich, bądź też zbiorników zaporowych [12, 22, 28, 30] zlokalizowanych w różnych częściach świata. Obiektami zainteresowań badawczych w prezentowanej pracy były niewielkie polimiktyczne zbiorniki wodne o dużych wahaniami stanów wód [11]. Skład fizykochemiczny wód takich zbiorników ulega dynamicznym zmianom,

a działalność człowieka, w tym użytkowanie terenu zlewni wpływa na zaburzenia naturalnej zmienności [6].

Celem pracy jest ocena jakości i sezonowych wahań wybranych wskaźników jakości wód małych zbiorników wodnych, o zróżnicowanym sposobie użytkowaniu ich zlewni. Założono, że sposób użytkowania terenu w otoczeniu badanych akwenów ma istotny wpływ na skład fizykochemiczny wód badanych akwenów.

2. Metodyka

Badania prowadzono w oparciu o cztery niewielkie akwenty bezodpływowe o zróżnicowanej formie użytkowania ich zlewni. Obiekty badań zlokalizowano w zlewniach o charakterze: osadniczo-rolniczym (Jeziorzany), rolniczym (Wołowice), leśnym (Bonar), rolniczo-leśnym (Kopalnia). Administracyjnie teren badań położony jest na obszarze gmin: Czernichów oraz Liszki w powiecie krakowskim, w zachodniej części Województwa Małopolskiego. Według regionalizacji fizyczno-geograficznej Polski [10] obszar badań należy do Bramy Krakowskiej, mezoregionu Rowu Skawińskiego (rys. 1, 2).



Rys. 1. Lokalizacja obszaru badań

Fig. 1. Location of the researched area



Rys. 2. Zbiorniki badawcze (1–4) na tle jednostek fizyczno-geograficznych

Fig. 2. Test reservoirs (1–4) against the background of physico-geographic units

Badania terenowe prowadzono od listopada 2008 do października roku 2011. Próby wody do analiz pobierano zawsze z tych samych punktów pomiarowo-kontrolnych. W terenie oznaczano w wodzie: pH, przewodność elektrolityczną właściwą (EC) oraz tlen rozpuszczony. W badaniach laboratoryjnych oznaczono stężenia w wodach: azotanów (V), azotanów (III) jonów amonowych, fosforanów, siarczanów, chlorków, jonów wapnia, magnezu, sodu i potasu. Do przeprowadzanych analiz statystycznych (testów istotności różnic oraz analiz wariancji) wykorzystano programy komputerowy Statistica 9.0. Istotność wahań sezonowych między półroczem zimowym i letnim wskaźników jakości wód oceniono z wykorzystaniem testu *t*-Studenta. Przy nie spełnianiu jego założeń stosowano nieparametryczny odpowiednik – test U Manna-Whitneya. Test ten nie wymaga homogeniczność wariancji ani też rozkładu normalnego, co jest jego zaletą. Dla oceny różnic sezonowych między zbiornikami przeprowadzono z kolei analizę wariancji ANOVA. Gdy nie zostały spełnione jej założenia wykonywano ANOVA RANG z testem Kruskala-Wallisa. Strukturę użytkowania terenu w otoczeniu zbiorników wykonano w oparciu o wektoryzację cyfrowych podkładów mapowych (ortofotomap).

2.1. Opis obiektów

Zbiornik wodny Jeziorzany zlokalizowany jest w dolinie Wisły w miejscowości Jeziorzany. Bezodpływowe zagłębienie obecnego akwenu powstało w wyniku zmian przebiegu koryta Wisły, na który wpływ miały prace regulacyjne rzeki, w tym budowa stopnia wodnego Kościuszeko w Krakowie. Powierzchnia akwenu wynosi 5,1 ha, a głębokość jest mało zróżnicowana i szacowana w przybliżeniu na 1–3 m. Największy udział w strukturze użytkowania gruntów w otoczeniu zbiornika stanowią grunty orne (34,4%), następnie użytki zielone (21%) oraz obszary zabudowane (16,5%), co decyduje o osadniczo-rolniczym charakterze struktury użytkowania terenu zlewni.

Zbiornik wodny Wołowice położony jest w dolinie Wisły, tworząc zakole jej dawnego koryta (starorzecze). Zagłębienie obecnego zbiornika powstało w następstwie zmian przebiegu koryta rzeki i eksploatacji żwiru. Powierzchnia akwenu wynosi 5,2 ha, a głębokość jest zróżnicowana i waha się między 1 a 5 m. W strukturze użytkowania zlewni zbiornika dominują grunty orne (60,9%), co przesądza o typowo rolniczym charakterze jej użytkowania.

Zbiornik wodny Bonar położony w dolinie lokalnego potoku Rudno (lewobrzeżny dopływ Wisły) w pobliżu kompleksu leśnego. Bezodpływowe zagłębienie zbiornika powstało w sposób sztuczny i jest przykładem zbiornika wyrobiskowego. Jego powierzchnia wynosi 1,4 ha, a średnia głębokość jest mało zróżnicowana i szacowana w przybliżeniu na 1,5 m. Dominującą formą użytkowania zlewni są lasy (56,1%) i trwałe użytki zielone (24,9%). Z tego względu zlewnię zbiornika uznano za typowo leśną.

Zbiornik wodny Kopalnia zlokalizowane jest również w zlewni potoku Rudno w niedalekiej odległości od miejscowości Przegonia Duchowna. Misa obecnego zbiornika powstała w miejscu dawnej eksploatacji surowców skalnych (piasku). Powierzchnia akwenu wynosi 1,1 ha, a głębokość jest zróżnicowana i szacowana w przybliżeniu na 1–4 m. Największy udział w strukturze użytkowania zlewni zbiornika stanowią lasy i tereny zadrzewione (47,8%) oraz grunty orne (25%), co decyduje o rolniczo-leśnym sposobie jej użytkowania.

3. Wyniki

W oparciu o uzyskane wyniki badań przeprowadzono dla każdego zbiornika ocenę stopnia zróżnicowania koncentracji badanych wskaźników jakości wody w półroczu zimowym i letnim. W przypadku zbiornika wodnego o osadniczo-rolniczym użytkowaniu zlewni stwierdzono, że odczyn pH, koncentracje rozpuszczonego tlenu, fosforanów, azotanów (V), chlorków, jonów potasu oraz przewodności elektrolitycznej właściwej (EC) różnicują wody zbiornika w sezonach letnim i zimowym. Szczególnie duże wahania stwierdzono dla anionów chlorkowych, których średnie koncentracje w wodzie w okresie letnim były o 50% wyższe w stosunku do półrocza zimowego. Poza wymienionymi pozostała grupa wskaźników nie różni w sposób istotny okresu letniego i zimowego.

Istotne sezonowe wahania stwierdzono dla koncentracji: azotanów (V), rozpuszczonego tlenu oraz pH w wodach rolniczego zbiornika wodnego usytuowanego w typowo rolniczej zlewni. Znaczące różnice dotyczyły pierwszego wskaźnika biogenego, bowiem w sezonie zimowym zanotowano niemal trzykrotnie wyższe zawartości NO_3^- w stosunku do półrocza letniego. Pewne wahania dotyczyły także koncentracji chlorków, co obrazuje duży rozstęp, tj. różnica między ich stężeniem maksymalnym i minimalnym anionów Cl^- , choć nie były to różnice statystycznie istotne.

W przypadku oceny różnic sezonowych w obrębie wód zbiornika o leśnym charakterze zlewni istotne różnice stwierdzono dla: pH, jonów amonowych, azotanów (V) i azotanów (III). Największa różnica dotyczyła koncentracji azotanów (V). Koncentracje pozostałych badanych substancji nie wykazały istotnych wahań między sezonami zimowym i letnim.

Dla wód zbiornika o zlewni rolniczo-leśnej średnie koncentracje rozpuszczanego tlenu, azotanów (III), azotanów (V), siarczanów oraz kationów potasu różnicują istotnie półrocze zimowe i letnie. W pozostałych przypadkach różnice nawet jeśli występowały nie były istotne.

Tabela 1. Wyniki testów *t*-Studenta i U Manna-Whitneya istotności różnic średnich koncentracji ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) wskaźników jakości wody w sezonach zimowych i letnich w zbiorniku Jeziorzany

Table 1. Results of *t*-Student and U Mann-Whitney tests of significance of mean concentrations ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) differences of water quality indices in winter and summer seasons in Jeziorzany reservoir

Wskaźnik Index	Śr zima mean winter	Śr lato mean summer	Max	Min	Test	
					<i>t</i> -Studenta	U Manna-Whitneya
pH	7,25	7,56	8,17	6,51	0,007*	-
O ₂	9,696	8,512	12,36	5,83	0,027*	-
PO ₄ ⁻³	0,035	0,042	0,264	0,010	<i>ns</i>	0,006*
NH ₄ ⁺	0,218	0,097	1,04	0,010	0,085	-
NO ₂ ⁻	0,065	0,060	0,231	0,005	0,777	-
NO ₃ ⁻	2,932	1,199	8,79	0,010	0,010*	-
Cl ⁻	65,083	92,651	235,5	39,21	<i>ns</i>	0,001*
SO ₄ ²⁻	50,721	53,210	77,2	26,80	0,518	-
EC	0,462	0,552	0,763	0,300	0,011*	-
Na ⁺	47,995	57,691	97,00	18,63	0,057	-
Ca ²⁺	71,684	73,122	91,60	30,80	0,739	-
Mg ²⁺	7,212	7,659	12,40	4,95	0,310	-
K ⁺	5,260	6,205	8,800	3,100	0,015*	-

Objaśnienie:

* różnice istotne dla $\alpha = 0,05$;

ns – nie spełnia założeń testu *t*-Studenta

Explanation: *differences significant for $\alpha = 0.05$;

ns – does not meet the assumptions of test *t*-Student

Tabela 2. Wyniki testów *t*-Studenta i U Manna-Whitneya istotności różnic średnich koncentracji ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) wskaźników jakości wody w sezonach zimowych i letnich w zbiorniku Wołowice

Table 2. Results of *t*-Student and U Mann-Whitney tests of significance of mean concentrations ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) differences of water quality indices in winter and summer seasons in Wołowice reservoir

Wskaźnik Index	Śr zima mean winter	Śr lato mean summer	Max	Min	Test	
					<i>t</i> -Studenta	U Manna-Whitneya
pH	7,28	7,84	9,13	6,65	0,000*	-
O ₂	10,25	8,70	12,58	6,12	0,003*	-
PO ₄ ³⁻	0,044	0,027	0,137	0,010	<i>ns</i>	0,074
NH ₄ ⁺	0,078	0,045	0,239	0,010	0,175	-
NO ₂ ⁻	0,051	0,052	0,228	0,005	<i>ns</i>	0,179
NO ₃ ⁻	2,241	0,859	7,710	0,010	<i>ns</i>	0,005*
Cl ⁻	47,232	53,723	181,4	22,6	0,445	-
SO ₄ ²⁻	58,176	54,929	76,30	19,20	0,527	-
EC	0,350	0,374	0,484	0,185	0,306	-
Na ⁺	27,183	25,645	36,20	7,70	0,548	-
Ca ²⁺	52,386	50,650	71,09	20,20	0,659	-
Mg ²⁺	5,568	5,778	8,70	2,50	0,532	-
K ⁺	4,672	4,794	6,354	2,700	0,661	-

Objaśnienia: jak w tabeli 1

Explanation: like in table 1

Tabela 3. Wyniki testów *t*-Studenta i U Manna-Whitneya istotności różnic średnich koncentracji ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) wskaźników jakości wody w sezonach zimowych i letnich w zbiorniku Bonar

Table 3. Results of *t*-Student and U Mann-Whitney tests of significance of mean concentrations ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) differences of water quality indices in winter and summer seasons in Bonar reservoir

Wskaźnik Index	Śr zima mean winter	Śr lato mean summer	Max	Min	Test	
					<i>t</i> -Studenta	U Manna-Whitneya
pH	7,32	7,77	8,24	6,4	0,000*	-
O ₂	9,56	8,99	12,17	6,33	0,240	-
PO ₄ ³⁻	0,038	0,018	0,219	0,010	<i>ns</i>	0,052
NH ₄ ⁺	0,201	0,012	0,690	0,010	<i>ns</i>	0,002*
NO ₂ ⁻	0,038	0,010	0,145	0,005	<i>ns</i>	0,012*
NO ₃ ⁻	0,829	0,028	3,458	0,010	<i>ns</i>	0,000*
Cl ⁻	8,477	9,352	32,20	3,21	0,580	-
SO ₄ ²⁻	18,261	14,044	34,02	7,60	0,057	-
EC	0,151	0,136	0,213	0,083	0,153	-
Na ⁺	4,131	4,076	8,05	1,80	0,923	-
Ca ²⁺	23,663	19,630	42,34	9,10	0,100	-
Mg ²⁺	2,051	1,921	2,87	1,40	0,268	-
K ⁺	2,798	2,458	4,700	1,800	0,097	-

Objaśnienia: jak w tabeli 1

Explanation: like in table 1

Tabela 4. Wyniki testów *t*-Studenta i U Manna-Whitneya istotności różnic średnich koncentracji ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) wskaźników jakości wody w sezonach zimowych i letnich w zbiorniku Kopalnia

Table 4. Results of *t*-Student and U Mann-Whitney tests of significance of mean concentrations ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) differences of water quality indices in winter and summer seasons in Kopalnia reservoir

Wskaźnik Index	Śr. zima mean winter	Śr. lato mean summer	Max	Min	Test	
					<i>t</i> -Studenta	U Manna-Whitneya
pH	7,26	7,34	7,96	6,52	0,361	-
O ₂	10,35	8,43	12,64	6,15	0,000*	-
PO ₄ ⁻³	0,035	0,048	0,405	0,010	0,586	0,800
NH ₄ ⁺	0,030	0,023	0,250	0,010	0,732	0,296
NO ₂ ⁻	0,015	0,008	0,066	0,005	<i>ns</i>	0,015*
NO ₃ ⁻	0,370	0,025	1,654	0,010	<i>ns</i>	0,001*
Cl ⁻	5,042	5,246	22,2	0,91	0,869	-
SO ₄ ²⁻	13,218	9,223	21,01	1,60	0,009*	-
EC	0,094	0,094	0,128	0,074	0,923	-
Na ⁺	2,239	2,626	6,50	0,80	0,354	-
Ca ²⁺	12,316	11,475	29,60	4,90	0,564	-
Mg ²⁺	2,716	2,930	4,20	2,23	0,144	-
K ⁺	3,810	4,550	6,200	1,230	0,020*	-

Objaśnienia: jak w tabeli 1

Explanation: like in table 1

Poza oceną chemizmu wód akwenów w sezonach zimowym i letnim przeprowadzono także analizę (w parach) zróżnicowania składu chemicznego wód między poszczególnymi zbiornikami (tabele 5, 6).

Tabela 5. Nieparametryczna ocena różnic stężeń badanych substancji w wodach akwenów w sezonie letnim

Table 5. Nonparametric assessment of differences of analyzed substances concentrations in the reservoir waters in summer season

Wskaźnik Index	ANOVA RANG K-W	Zbiorniki Reservoirs					
		test Kruskala-Wallisa Kruskal-Wallis test					
	K	1-2	1-3	1-4	2-3	2-4	3-4
NO ₃ ⁻	0,00	0,77	0,00*	0,00*	0,043*	0,02*	1,00
NO ₂ ⁻	0,00	0,51	0,00*	0,00*	0,69	0,34	1,00
NH ₄ ⁺	0,00	1,00	0,04*	0,03*	0,56	0,46	1,00
PO ₄ ³⁻	0,06	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
SO ₄ ²⁻	0,00	1,00	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	1,00
Cl ⁻	0,00	0,09	0,00*	0,00*	0,02*	0,00*	1,00
Ca ²⁺	0,00	0,77	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,52
Mg ²⁺	0,00	0,39	0,00*	0,00*	0,00*	0,08	0,47
Na ⁺	0,00	0,02*	0,00*	0,00*	0,03*	0,00*	1,00
K ⁺	0,00	0,23	0,00*	0,06	0,00*	1,00	0,02*
EC	0,00	0,15	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,52
pH	0,00	1,00	0,97	0,33	1,00	0,00*	0,00*

Objaśnienia:

* różnice istotne dla $\alpha = 0,05$;

Zbiorniki: 1 – Jeziorzany, 2 – Wołowice, 3 – Bonar, 4 – Kopalnia,

K – prawdopodobieństwo p testu Kruskala-Wallisa

Explanation: * differences significant for $\alpha = 0.05$,

Reservoirs: 1 – Jeziorzany, 2 – Wołowice, 3 – Bonar, 4 – Kopalnia,

K – probability p of Kruskal-Wallis tests

Z przeprowadzonej analizy wynika, iż najmniejsze różnice w składzie chemicznym wód odnotowano między akwenami o leśnym użytkowaniu terenów przylegających oraz rolniczo-leśnym użytkowaniu zlewni zbiornika. Jedynie koncentracja jonów potasu oraz wartość odczynu pH w sposób istotny różnicowała skład wód zbiorników i to tylko w sezonie letnim. Niewielki różnice pod względem składu chemicznego wód stwierdzono także pomiędzy akwenami o osadniczo-rolniczym i typowo rolniczym użytkowaniu terenów przyległych, gdzie statystycznie istotne różnice dotyczyły jedynie koncentracji kationów sodu w półroczu letnim.

Tabela 6. Nieparametryczna ocena różnic stężeń wybranych wskaźników wodach badanych akwenów w sezonie zimowym

Table 6. Nonparametric assessment of differences of analyzed substances concentrations in the reservoir waters in winter season

Wskaźnik Index	ANOVA RANG K-W	Zbiorniki/ Reservoirs					
		test Kruskala-Wallis Kruskala-Wallis test					
	K	1-2	1-3	1-4	2-3	2-4	3-4
NO ₃ ⁻	0,00	1,00	0,01*	0,00*	0,04	0,00	1,00
NO ₂ ⁻	0,00	1,00	0,06	0,00*	0,95	0,00*	0,94
NH ₄ ⁺	0,00	1,00	1,00	0,00*	1,00	1,00	0,06
PO ₄ ³⁻	0,01	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
SO ₄ ²⁻	0,00	1,00	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	1,00
Cl ⁻	0,00	0,61	0,00*	0,00*	0,11*	0,00*	0,95
Ca ²⁺	0,00	0,18	0,00*	0,00*	0,01*	0,00*	0,69
Mg ²⁺	0,00	0,44	0,00*	0,00*	0,00*	0,23	0,89
Na ⁺	0,00	0,12	0,00*	0,00*	0,09	0,00	1,00
K ⁺	0,00	1,00	0,00*	0,06	0,01*	0,97	0,65
EC	0,00	0,42	0,00*	0,00*	0,04*	0,00*	0,74
pH	0,02	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Objaśnienia: jak w tabeli 5

Explanation: like in table 5

Największe statystycznie istotne wahania w składzie jonowym odnotowano między wodami zbiorników o osadniczo-rolniczej zlewni i akwenu śródleśnego. W półroczu letnim aż dziesięć spośród 12 badanych wskaźników różnicowało skład chemiczny wód obu zbiorników. W sezonie zimowym istotne wahania dotyczyły jednak tylko ośmiu z nich (tabela 6). Dla wód akwenów o osadniczo-rolniczej i rolniczo-leśnej zlewni różnic w sezonie letnim i zimowym nie stwierdzono dla koncentracji PO_4^{3-} , K^+ jak i odczynu pH, a pozostałe wskaźniki różniły statystycznie wody akwenów, zarówno w sezonie zimowym jak i letnim.

Skład chemiczny wód śródpolnego zbiornika również odbiegał od wód akwenów zbiornika śródleśnego i akwenu o rolniczo-leśnej zlewni. Różnice te niezależnie od półrocza dotyczyły koncentracji: SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Na^+ , a także ogólnego zasolenia (EC). W półroczu letnim wystąpiły dodatkowo różnice dla stężenia NO_3^- między wodami zbiorników Wołowice i Bonar. Dla pozostałych biogenów nie stwierdzono takich różnic.

4. Dyskusja

Analiza statystyczna uzyskanych wyników wskazuje jednoznacznie na zróżnicowanie koncentracji badanych wskaźników w wodach rozpatrywanych zbiorników wodnych, wyraźnie związane ze sposobem użytkowania terenu zlewni.

Negatywny wpływ terenów osadniczo-rolniczych na pogorszenie jakości wód szczególnie widoczny jest przy porównaniu chemizmu wód zbiornika zlokalizowanego w zlewni osadniczo-rolniczej z akwensem śródleśnym. Tereny zlewni osadniczo-rolniczej od pozostałych różnią największe przekształcenia antropogeniczne zlewni, w tym znaczny udział obszarów zabudowanych (tereny osadnicze, drogi) i rolniczych. Duży udział w strukturze użytkowania gruntów ornych i zabudowy jednoznacznie przekłada się na zmianę chemizmu wód, powodując głównie wzrost koncentracji SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} i Na^+ a także ogólnego zasolenia (EC) zarówno w sezonie letnim jak i zimowym. Przyczyn takiej tendencji upatrywać należy w fakcie iż obecność terenów zurbanizowanych niesie poważne niebezpieczeństwo nie tyle obszarowego, co punktowego zanieczyszczenia wód powierzchniowych, na co w swoich badaniach zwracał również uwagę Ahearn i inn. [2]. Jak podają Wayland i in. [29] obecność obszarów zurbanizowanych przekłada się na podwyższone

koncentracje Na^+ , K^+ i Cl^- . Natomiast aktywność rolnicza w zlewni wiąże się z podwyższonymi stężeniami w wodach powierzchniowych Ca^{2+} Mg^{2+} a często także SO_4^{2-} i K^+ . Podobne tendencje stwierdzono w trakcie prowadzonych badań, gdzie przykładowo maksymalne stężenie Cl^- w zbiorniku usytuowanym na obszarze zlewni o charakterze osadniczo-rolniczym wyniosło $235,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, zaś dla wód akwenu zlokalizowanego w terenie rolniczo-leśnym było ponad dziesięć razy niższe ($22,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). W przypadku wód zbiornika o zlewni osadniczo-rolniczej odnotowano także większe koncentracje fosforanów. Czego przyczyną jest nieuregulowana gospodarka wodno-ściekowa na terenie zlewni. Znacznie wyższe od uzyskanych dla wód omawianego zbiornika średnie koncentracje PO_4^{3-} na poziomie $1,23 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (przy maksymalnej wartości wynoszącej $2,73 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) stwierdzili Misztal i Kuczera [17] w badaniach wód odpływających z terenów osadniczo-rolniczych. Z kolei niewielkie wahania stężeń fosforanów odnotowano dla wód akwenu z dużym udziałem seminaturalnych obszarów leśnych i użytków zielonych. Wyniki te są zgodne z doniesieniami Koca i Sidoruka [9] badający wody jezior o dużej lesistości zlewni: Bukwałd (30%) i Ardung (90%).

W wodzie zbiornika zlokalizowanego w zlewni o dominującym udziale gruntów ornych stwierdzono istotnie wyższe koncentracje: azotanów (V), rozpuszczonego tlenu w półroczu zimowym, natomiast w półroczu letnim pH. Na podkreślenie zasługują odnotowane niemal trzykrotnie wyższe stężenia jonów NO_3^- w półroczu zimowym w stosunku do letniego. Przyczyn takiego zróżnicowania upatrywać należy w podwyższonych ilościach pobieranego przez rośliny uprawne azotu w okresie ich rozwoju w półroczu letnim i nadmiernym wypłukiwaniem z nie pokrytej roślinnością gleby pól uprawnych w okresie poza wegetacyjnym. Na zróżnicowane pobieranie jonów NO_3^- przez rośliny w okresie wegetacji i zwiększone wymywanie poza nim zwracali także uwagę w swoich badaniach Koc i in. [8] oraz Stasik i in. [25] a także Twardy i in. [27].

Uważa się, iż procesami wpływającymi na wahania sezonowe związków azotu jest ich biologiczne wychwytywanie w strefie nadbrzeżnej, sedymentacja i denitryfikacja [18,19]. Szczykowska i Siemieniuk [26] zwracają uwagę, iż w czystych wodach powierzchniowych azotany (III) występują na ogół w nieznacznych stężeniach, a ich obecność może wskazywać na zachodzące procesy nitryfikacji i denitryfikacji. Nitryfikacja zachodząca w wodach nie powoduje istotnych zmian w koncentracji

rozpuszczonego azotu (zmienia się jedynie jego forma), natomiast zwiększenie może mieć miejsce podczas mineralizacji azotowych związków organicznych, zwłaszcza w ciepłym półroczu letnim [19]. Zależność taką potwierdziły między innymi badania wód płytkiego zbiornika wodnego w klimacie śródziemnomorskim [6], gdzie obok aktywności biologicznej dodatkowo wpływ na przemiany związków azotu miała wysoka temperatura w okresie letnim. Molenat i in. [18] oraz Liberacki [14] dodają, iż latem dochodzić może do większego zasilania w związki azotowe z płytkich wód gruntowych. Zwracają oni także uwagę na przebieg procesów biochemicznych w strefie brzegowej, zwłaszcza w okresie niskich stanów wód. Potwierdzeniem tego faktu są maksymalne ($0,231 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), jak i średnioroczne ($0,063 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) koncentracje azotanów (III) odnotowano dla wód zbiornika o znacznym zurbanizowaniu zlewni.

O zależności koncentracji wybranych wskaźników jakości wód małych zbiorników wodnych od sposobu użytkowania ich zlewni świadczą także pośrednio odnotowane zbliżone zależności koncentracji substancji biogennych w wodach akwenu zlokalizowanego w zlewni o przewodzie w strukturze jej użytkowania lasów i użytków zielonych i zlewni o przewodzie terenów leśnych i użytków rolnych. Zbliżony rozkład stężeń związków biogennych jest wynikiem podobnych parametrów morfometrycznych oraz użytkowanie zlewni obu zbiorników.

Analizując sezonowe wahania koncentracji wybranych wskaźników jakości wody można wyróżnić trzy grupy charakterystyczne dla półrocz zimowego, letniego oraz nie wykazujące istotnych różnic między półroczami. Pierwszą z nich tworzą substancje notujące wyższe koncentracje w półroczu zimowym, są to związki biogenne: azotany (V), azotany (III), amoniak, a także tlen rozpuszczony oraz jony wapnia z wyłączeniem wartości średnich odnotowanych w półroczu zimowym w wodach zbiornika o osadniczo-rolniczym użytkowaniu terenu zlewni. Niższe stężenia rozpuszczalnych form azotu w wodach akwenów wystąpiły generalnie w okresie wegetacyjnym. Statystycznie wyższe koncentracje NO_3^- , NO_2^- oraz NH_4^+ w półroczu zimowym w stosunku do letniego odnotowano w wodach zbiornika śródpolnego. NO_3^- i NO_2^- w akwenu o zlewni rolniczo-leśnej, zaś dla wód zbiorników w otoczeniu terenów osadniczo-rolniczych oraz pól uprawnych istotne różnice dotyczyły wyłącznie NO_3^- .

Sezonowe wahania wskaźników fizycznych takich jak koncentracja rozpuszczonego tlenu, czy pH są z kolei silnie skorelowane ze zmianą

temperatury powietrza i wód. Zdaniem Lamperta [13] rzeczywista ilość tlenu rozpuszczonego w wodzie jest pochodną temperatury, żyzności wód, a także wielu procesów biologicznych. Mimo, że dla wód wszystkich badanych zbiorników koncentracja O_2 była wyższa w półroczu zimowym, to istotne statystycznie różnice między rozpuszczonym tlenem zanotowano w trzech spośród badanych akwenów: o zlewni osadniczo-rolniczej, w otoczeniu pól uprawnych i o rolniczo-leśnym charakterze użytkowania zlewni. Podobne wyniki uzyskali Miler i in. [15], którzy dla niewielkich zlewni w Wielkopolsce wykazali znacząco niższe nasycenie wód rozpuszczonym tlenem w miesiącach letnich i jesiennych (poziom około $5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) w porównaniu do okresu przełomu zimy i wiosny, gdzie jego koncentracje przekraczały $8 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Krytyczne minimum rozpuszczonego tlenu (poziom niezbędny dla podtrzymania życia w środowisku wód stojących) wynosi $5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ [16].

Drugą grupę tworzą wskaźniki przyjmujące wyższe wartości latem niż zimą. W wodach badanych akwenów uzyskano podwyższoną koncentrację w półroczu letnim: Na^+ , K^+ i Cl^- SO_4^{2-} oraz ogólnego zasolenia EC. Podobnie wyraźne wahania w wodach niektórych oczek wodnych dla stężeń kationów wapnia (Ca^{2+}), sodu (Na^+) oraz anionów chlorowych (Cl^-), czy zasolenia (EC) wykazali w swoich badaniach Koc i in. [8]. Zdaniem Khazheeva i in. [7] wyższe wartości EC oraz koncentracje Cl^- i SO_4^{2-} w półroczu letnim substancji będących miarą zasolenia są pochodzenia antropogenicznego. W wodach niemal wszystkich badanych akwenów zanotowano wyższe wartości pH w półroczu letnim w stosunku do sezonu zimowego (w przypadku wód zbiornika o rolniczo-leśnym sposobie użytkowania zlewni różnice te nie były istotne). Podobne wyniki badań przedstawił Rak [22] badając wody zbiornika zaporowego Turawa. Wykazał on wyraźny wzrost odczynu pH w półroczu letnim, gdzie pH wód przyjmowały wartości w przedziale 8,2–9,6.

Ostatnią grupę stanowią koncentracje: fosforanów, siarczanów, kationów magnezu i sodu oraz poziom konduktancji (EC), których wyższe wartości obserwowano dla jednych akwenów w półroczu letnim, dla innych w zimowym. Nie przedstawiały więc one jednoznacznych prawidłowości sezonowych wahań w czasie półrocza letniego i zimowego.

Reasumując można najogólniej przyjąć, iż sposób użytkowania terenu zlewni niewielkich zbiorników wodnych ma zasadniczy wpływ na kształtowanie jakości ich wód.

5. Wnioski

1. Część badanych wskaźników jakości wód (O_2 , NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-}), podobnie jak odczyn wykazała istotne sezonowe wahania pomiędzy półroczami letnimi i zimowymi. Prawdopodobnie wynika to ze zmiennych warunków atmosferycznych w poszczególnych półroczach.
2. Wyższe koncentracje w półroczu zimowym związków azotowych może wskazywać na wzmożone ich zapotrzebowania w półroczu letnim. W okresie zimy, kiedy wegetacja jest zahamowana, następuje wyraźna odbudowanie zapasów rozpuszczonych w wodach soli azotowych.
3. Skład chemiczny wód akwenów obok naturalnych wahań sezonowych spowodowanych czynnikami klimatycznymi i oddziaływaniem środowiska biologicznego jest modyfikowany przez czynnik antropogeniczny, zwłaszcza w sezonie letnim o zwiększonej aktywności działań człowieka w obrębie zlewni.
4. Uzyskane wyniki wskazują na użytkowanie terenu zlewni jako czynnik modyfikujący stężenia badanych jonów, zwłaszcza odpowiedzialnych za zasolenie wód, a szczególnie w przypadku zbiorników usytuowanych w zlewniach osadniczo-rolniczych.
5. Złożoność środowiskowych procesów przestrzennych sprawia, że jednoznaczne wskazanie przyczyn wahań sezonowych rozpuszczonych w wodzie substancji jest utrudnione, a czasem wręcz niemożliwe.

Literatura

1. **Acosta J.A., Faz A., Martinez S., Zornoza R., Carmona D.M. Kabas S.:** *Multivariate statistical and GIS –based approach to evaluate heavy metals behavior in mine sites for future reclamation.* Journal of Geochemical Exploration 109, 8–17 (2011).
2. **Ahearn D., Sheibley R., Dahlgren R., Anderson M., Johnson J., Tate K.:** *Land use and land cover influence on water quality in the last free-flowing river draining the western Sierra Nevada, California.* Journal of Hydrology 313, 234–247 (2005).
3. **Arle J.:** *Physical and chemical dynamics of temporary ponds on a calcareous plateau in Thuringia, Germany.* Limnologica 32, 83–101 (2002).

4. **Buck O, Niyogi D.K., Townsend C.R.:** *Scale-dependence of land use effects on water quality of streams in agricultural catchments.* Environmental Pollution 130, 287–99 (2004).
5. **Favreau G., Cappelaere B., Massuel S., Leblanc M., Boucher M., Bou-lain N., Leduc C.:** *Land clearing, climate variability and water resources increase in semiarid southwest Niger: A revive.* Water Resources Research. 45, issue 7, 1–18 (2009).
6. **Kagaloua, E. Papastergiadoub, I. Leonardosa.:** *Long term changes in the eutrophication process in a shallow Mediterranean lake ecosystem of W. Greece: Response after the reduction of external load.* Journal of Environmental Management 87, 497–506 (2008).
7. **Khazheeva Z. I., Tulokhonov A. K., Dashibalova L.T.:** *Seasonal and spatial dynamics of TDS and major ions in the Selenga River Water Resource.,* 34 (4), 444–449 (2007).
8. **Koc J., Procyk Z., Szymczyk S.:** *Czynniki kształtujące jakość wód powierzchniowych obszarów wiejskich.* Konferencja Naukowo-Techniczna IMUZ, 222–229. Falenty 1997.
9. **Koc J., Sidoruk M.:** *Wpływ użytkowania zlewni na ładunek fosforu dopływający do jezior z wodami powierzchniowymi.* Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych., 505, 159–167, PAN Warszawa 2005.
10. **Kondracki J.:** *Geografia regionalna Polski.* PWN Warszawa 2002.
11. **Korytowski D.:** *Charakterystyka śródlęśnych oczek wodnych na terenie leśnego zakładu doświadczalnego Siemianice.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 1847–1864, Koszalin 2011.
12. **Kostecki M., Suschka J.:** *The Successful Results of Pławniowice Reservoir (Upper Silesia Region – South of Poland) Restoration by Hypolimnetic Withdrawal* Archives of Environmental Protection. Volume 39, Issue 1, 17–25 (2013).
13. **Lampert S.:** *Ekologia wód śródlądowych.* PWN, 416. Warszawa 2001.
14. **Liberacki D.:** *Dynamika zmian stanów wód gruntowych i uwilgotnienia gleb siedlisk leśnych w zlewni ciekę Hutka.* Rocznik Ochrona Środowiska 13, 1927–1942, Koszalin 2011.
15. **Miler A., Liberacki D., Plewiński D.:** *Ocena jakości wód na wybranych obszarach nizinnych o zróżnicowanym zalesieniu.* Zeszyty Naukowe Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, nr 20, 683–691, Koszalin 2001.
16. **Mishra R., Rath B., Thatoi H.:** *Water. quality assessment of aquaculture ponds located in Bhitarkanika Mangrove ecosystem, Orissa, India.* Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 8, 71–77, Yomra, Turkey 2008.

17. **Misztal A., Kuczera M.:** *The impact of land use on the water quality of foothill micro-catchment areas.* Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW. Land Reclamation No. 40, 27–37, Warszawa 2008.
18. **Molenat J., Gascuel-Oudoux C., Ruiz L., Gruau G.:** *Role of water table dynamics on stream nitrate export and concentration in agricultural head-water catchment.* Journal of Hydrology 348, 363–378 (2008).
19. **Piedrahita R.:** *Reducing the potential environmental impact of tank aquaculture effluents through intensification and recirculation.* Aquaculture 226, 35–44 (2003).
20. **Pieńkowski P.:** *Analiza rozmieszczenia oczek wodnych oraz zmian w ich występowaniu na obszarze Polski północno-zachodniej.* Rozprawy habilitacyjne. Wyd. AR w Szczecinie, Szczecin 2003.
21. **Pratt B.:** *Effects of land cover, topography, and built structure on seasonal water quality at multiple spatial scales.* Journal of Hazardous Materials. 209–210, 48–58 (2012).
22. **Rak A.:** *Analiza zmian podstawowych wskaźników eutrofizacji wód w zbiorniku retencyjnym Turawa.* Gaz. Woda i Technika Sanitarna (10), 396–399, Warszawa 2011.
23. **Scanlon B.R., Reedy R.C., Stonestorm D.A., Prudic D.E., Dennehy K.F.:** *Impact of land use and land cover change on groundwater recharge and quality in the southwestern US.* Global Change Biology. Volume 11, issue 10, 1577–1593 (2005).
24. **Scanlon B.R., Jolly I., Sophocleous M., Zhang L.:** *Global impacts of conversions from natural to agricultural ecosystems on water resources: Quantity versus quality.* Water Resources Research, volume 43, issue 3, 1–18 (2007).
25. **Stasik R., Szafranski C., Korytowski M., Liberacki D.:** *Kształtowanie się zasobów wodnych w małych zlewniach leśnych na obszarze Wielkopolski.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 13, 1679–1696, Koszalin 2011.
26. **Szczykowska J., Siemieniuk A.:** *Ocena jakości wód wybranych zbiorników małej retencji województwa podlaskiego.* Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich. PAN oddz. w Krakowie, nr 5/2008. 5–12, Kraków 2008.
27. **Twardy S., Kopacz M., Jaguś A.:** *Charakterystyka przyrodnicza zlewni Grajcarka ze szczególnym uwzględnieniem środowiska wodnego i użytkowania terenu.* Wyd. IMUZ Falenty, Kraków, 88 (2002).
28. **Varola M., Gökotb B., Bekleyenb A., Şenc B.:** *Spatial and temporal variations in surface water quality of the dam reservoirs in the Tigris River basin, Turkey.* CATENA, Volume 92, 11–21 (2012).
29. **Wayland K., Long D., Hyndman D., Pijanowski B., Woodhams S., Haack K.:** *Identifying relationships between baseflow geochemistry and*

land use with synoptic sampling and R-Mode factor analysis. Journal of Environmental Quality, 32, 180–190, Madison 2003.

30. **Widziewicz K., Loska K.:** *Multivariate Statistical Analyses on Arsenic Occurrence in Rybnik Reservoir* Archives of Environmental Protection Volume 38, Issue 2, 11–23 (2012).

Changeability of Chemistry of Small Water Reservoirs with Diversified Use Structure of the Adjoining Areas

Abstract

Physicochemical composition of surface waters is a dynamic phenomenon, among others dependent on climatic and biological factors. Human utilization, including the use of catchment area definitely affects the disturbances of this natural changeability. Small water reservoirs are particularly sensitive to anthropopressure, susceptible to degradation and in extreme cases even to disappearance.

The object of research was an assessment of differences in concentrations of selected water quality indices in the reservoirs in catchments of various land use and their seasonal changes. In order to realize the assumed objective, four endorheic basins with various forms of land use in their vicinity, including settlement and agricultural, agricultural, agro-forestry and forestry catchments were selected. The research demonstrated that some of the substances tested in the waters of the discussed reservoirs (O_2 , NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ and SO_4^{2-}), like pH, revealed significant seasonal fluctuations between the summer and winter half years. A possible cause of this phenomenon may result from variable atmospheric conditions in respective half years. Lower concentration of nitrogen compounds in the summer half-year may be explained by their intensified uptake by vegetation. In the winter period, when vegetation is inhibited, a clear reconstruction of dissolved nitrogen salt resources ensues. The use, as the factor modifying fluctuations of the analyzed ions concentrations, was best noticeable for reservoirs located in settlement and agricultural or agricultural catchment. The changes referred especially to water salinity indices. It should be noted, that the complexity of the environmental spatial processes causes that explicit indicating the causes of seasonal fluctuations of the substances dissolved in water is complicated.

Słowa kluczowe: małe zbiorniki wodne, wskaźniki jakości wód

Key words: small water reservoirs, water quality indices



Wpływ rodzaju czynnika zgazowującego na parametry gazu ze zgazowania osadów ściekowych

Sebastian Werle
Politechnika Śląska, Gliwice

1. Wstęp

Według [12] osady ściekowe należą do grupy nr 19 jako odpady z instalacji i urządzeń służących zagospodarowaniu odpadów, z oczyszczalni ścieków oraz z uzdatniania wody pitnej i wody do celów przemysłowych. Osady ściekowe pochodzące z procesu oczyszczania ścieków są pozostałością po procesie mechanicznym, biologicznym bądź biologicznym zintegrowanym z usuwaniem tzw. biogenów. Tabela 1 przedstawia ilość wytwarzanych komunalnych osadów ściekowych w Polsce w latach 2005–2010 [11].

Tabela 1. Ilość produkowanych komunalnych osadów ściekowych w Polsce w latach 2005–2010, tyś ton suchej masy [11]

Table 1. The amount of municipal sewage sludge produced in Poland in the period 2005–2010, thousand tons dry basis [11]

2005	2006	2007	2008	2009	2010
486	501	535	567	573	600

Prognozy w zakresie wytwarzania osadów wskazują na dynamiczny ich [6]. W ciągu ostatnich dwudziestu lat nastąpiła zasadnicza zmiana w sposobie zagospodarowywania osadów ściekowych. Przed rokiem 2016 wprowadzony zostanie zakaz składowania osadów ściekowych, które charakteryzują się parametrami podanymi w tabeli 2 [13].

Tabela 2. Kryteria dopuszczenia składowania osadów ściekowych na składowisku [13]

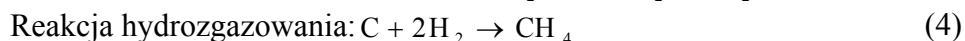
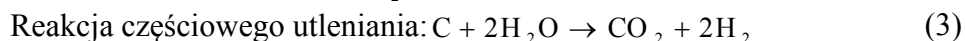
Table 2. Polish criteria for the storage of sewage sludge in a non-hazardous waste landfill [13]

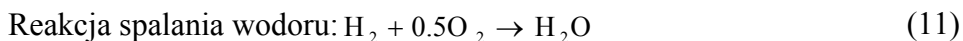
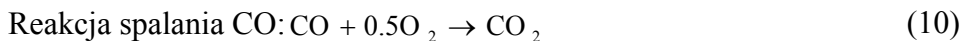
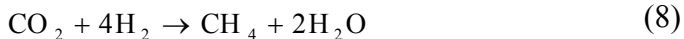
	Parametr	Wartość
1	Ogólny węgiel organiczny, % suchej masy	5,0
2	Strata przy prażeniu, % suchej masy	8,0
3	Ciepło spalania, MJ/kg suchej masy	6,0

Zgodnie z założeniami Krajowego Planu Gospodarki Odpadami 2014 [14] w najbliższym czasie termiczne metody wykorzystania osadów ściekowych będą dominującym sposobem ich wykorzystania. Zakłada się bowiem, iż ilość osadów przekształcanych termicznie w 2018 roku może wzrosnąć do 60% całkowitej masy odpadów [1].

Pod pojęciem termicznego przekształcania rozumie się: spalanie przez ich utlenienie oraz inne procesy termicznego przekształcania, w tym pirolizę, zgazowanie i proces plazmowy, o ile substancje powstające podczas tych procesów są następnie spalane [16]. Termiczne metody utylizacji odpadów [3, 10] w tym osadów ściekowych są ciągle procesem słabo rozpoznany i udokumentowany. W wielu przypadkach wciąż są na etapie badań wstępnych i opracowywania rozwiązań technologicznych [17]. Zgazowaniem paliwa nazywa się cykl przemian prowadzących do wytworzenia gazu [18]. Oprócz wytworzonego gazu palnego (CO, H₂, CH₄) [15] powstają substancje ciekłe i smoliste oraz stałe (koksik, żużel).

Reakcje występujące podczas zgazowania można podzielić na: reakcje pierwotne (fazy stałej z gazową), reakcje wtórne (pomiędzy fazą gazową) oraz reakcje spalania [19]:





Zgazowanie odbywa się przez dodanie czynnika zgazowującego. Od rodzaju zastosowanego czynnika zależy w dużym stopniu skład i wartość opałowa otrzymanego gazu. Rozwój technologii zgazowania związany jest z rozwojem reaktorów. W nielicznych dotąd próbach zgazowania osadów ściekowych stosuje się głównie reaktory ze złożem stałym i fluidalnym. Fluidalne reaktory nadają się zwłaszcza do osadów o znacznej części składników mineralnych. Powszechnie uznaje się, iż technologie fluidalne przeznaczone są dla układów o stosunkowo dużych mocach (>10MW) [9]. Z kolei wyniki badań pokazują [4, 8] iż zgazowanie osadów ściekowych w reaktorach ze złożem stałym dolnociągowym (współprądowym) charakteryzują się stosunkowo niewielką zawartością smoły w wytwarzanym gazie. Jest to spowodowane tym, iż substancje smoliste będące produktem procesu przechodząc przez wysokotemperaturowe strefy spalania i zgazowania ulegają w większości dekompozycji i utlenieniu.

Osady ściekowe stanowią paliwo, które musi być odpowiednio przygotowane by proces ich zgazowania mógł być traktowany jako obiecująca metoda produkcji energii finalnej. Pomimo tego, że osady ściekowe zawierają spore ilości fosforu, azotu i siarki zgazowanie pozwala na przekształcenie siarki do siarkowodoru [7], azotu do amoniaku [2] a fosforu do stałych związków fosforanowych. Widać zatem, iż ogranicza się ilość produkowanych tlenków. Z tego względu zgazowanie wymaga mniejszych i mniej kosztownych instalacji do oczyszczania gazu [20].

Celem pracy jest określenie wpływu czynnika zagazowującego (powietrze, tlen, para wodna, mieszanina pary wodnej i powietrza, dwutlenek węgla i wodór) na parametry gazu ze zgazowania granulatów osadów ściekowych pochodzących z dwóch polskich oczyszczalni ścieków. Wyniki obliczeń równowagowych porównano z wynikami eksperymentalnymi przeprowadzonymi wykorzystując instalację ze złożem stałym.

2. Metodyka badawcza

Teoretyczna analiza procesu zgazowania osadów ściekowych może pomóc w znalezieniu parametrów prowadzenia procesu, przy których uzyskiwany gaz ze zgazowania charakteryzować się będzie względnie dużą wartością opałową. Obliczenia składu gazu uzyskanego ze zgazowania osadów ściekowych przeprowadzono opierając się na równowadze termodynamicznej [21, 22]. Wykonano sześć serii obliczeń. Każda seria uwzględniała zastosowanie innego czynnika zgazowującego:

- seria 1: powietrze,
- seria 2: tlen,
- seria 3: para wodna,
- seria 4: mieszanina pary wodnej i powietrza
- seria 5: dwutlenek węgla,
- seria 6: wodór.

Takie podejście wymusiło odejście od standardowych obliczeń zapotrzebowania tlenu do procesu zgazowania stosowanych w termodynamice technicznej, które polegały na obliczeniu rzeczywistej ilości powietrza. W pracy uwzględniono bowiem równania reakcji chemicznych (12) do (24) dominujące podczas zgazowania. Reakcje te przedstawiono w tabeli 3 [22].

Założono iż osady ściekowe zgazowywane są w reaktorze ze złożem stałym. Ilość smół powstających w tego typu reaktorach jest niewielka [8]. Przyjęto zatem iż jedynymi substancjami, jakie powstają podczas zgazowania są: CO_2 , CO , H_2O , H_2 i CH_4 i N_2 . Właściwości osadów ściekowych przyjętych do analizy przedstawiono w tabeli 4.

Zakładając równowagę stężeń przy temperaturze zgazowania wynoszącej 700°C oraz ciśnieniu wynoszącym 1 bar oraz dysponując współczynnikami stechiometrycznymi reakcji (12) do (24) obliczono skład gazu dla wszystkich serii. Do tego celu wykorzystano program Gaseq [5].

Tabela 3. Reakcje dominujące podczas zgazowania przy użyciu różnych czynników zgazowujących

Table 3. Main gasification reactions using various gasification agents

Seria	Reakcja	
1	$C + 0,5 \cdot O_2 + 1,88 \cdot N_2 \rightarrow CO + 1,88 \cdot N_2$	(12)
	$0,03495 \cdot C + 0,017475 \cdot O_2 + 0,065706 \cdot N_2 \rightarrow 0,03495 \cdot CO + 0,065706 \cdot N_2$	(13)
2	$C + 0,5 \cdot O_2 \rightarrow CO$	(14)
	$0,03495 \cdot C + 0,017475 \cdot O_2 \rightarrow 0,03495 \cdot CO$	(15)
3	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	(16)
	$0,03495 \cdot C + 0,03495 \cdot H_2O \rightarrow 0,03495 \cdot CO + 0,03495 \cdot H_2$	(17)
4	$C + a \cdot (O_2 + 3,76 \cdot N_2) + b \cdot H_2O \rightarrow CO + a \cdot 3,76 \cdot N_2 + b \cdot H_2$	(18)
	$C + 0,25 \cdot (O_2 + 3,76 \cdot N_2) + 0,5 \cdot H_2O \rightarrow CO + 0,94 \cdot N_2 + 0,5 \cdot H_2$	(19)
	$0,03495 \cdot C + 0,008738 \cdot O_2 + 0,032853 \cdot N_2 + 0,017475 \cdot H_2O \rightarrow 0,03495 \cdot CO + 0,032853 \cdot N_2 + 0,017475 \cdot H_2$	(20)
5	$C + CO_2 \rightarrow 2 \cdot CO$	(21)
	$0,03495 \cdot C + 0,03495 \cdot CO_2 \rightarrow 0,0699 \cdot CO$	(22)
6	$C + 2 \cdot H_2 \rightarrow CH_4$	(23)
	$0,03495 \cdot C + 0,0699 \cdot H_2 \rightarrow 0,03495 \cdot CH_4$	(24)

Tabela 4. Właściwości analizowanych osadów**Table 4.** Properties of analyzed sludge

Parametr	Osad ściekowy 1	Osad ściekowy 2
C, %	27,72	31,79
H, %	3,81	4,36
N, %	3,59	4,88
O, %	13,53	15,27
S, %	1,81	1,67
F, %	0,003	0,013
Cl, %	00033	0,022
Wilgoć, %	5,30	5,30
Popiół, %	44,20	36,50
Wartość opałowa, kJ/kg	10747	12962
Części lotne	49,00	51,50

3. Rezultaty

Skład gazu ze zgazowania osadów ściekowych przedstawiono w tabeli 5. Analizując otrzymane wyniki można wyraźnie stwierdzić, iż wpływ rodzaju zgazowywanego osadu na skład powstałego gazu jest niewielki. Objawia się on jedynie tym, iż im mniejszy udział pierwiastka węgla, wodoru i tlenu w zgazowywanym osadzie tym niższa zawartość palnych składników w gazie.

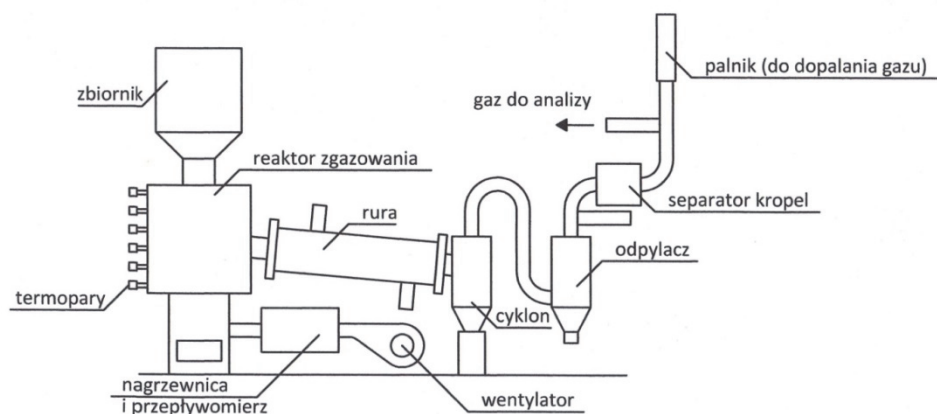
Zastosowany czynnik zgazowujący wpływa w istotny sposób na skład otrzymanego gazu. Z punktu widzenia wykorzystania energetycznego gazu ze zgazowania najważniejszymi składnikami w gazie są składniki palne – CO, H₂ oraz CH₄. Analizując wyniki przedstawione w tabeli 5 widać, iż wodór, para wodna a także – w mniejszym stopniu – tlen oraz mieszanina pary wodnej i powietrza gwarantują uzyskanie gazu charakteryzującego się najwyższym udziałem objętościowym pożądanych składników. Nie mniej jednak należy mieć na względzie fakt, iż niska dostępność tych czynników oraz ich cena często uniemożliwia ich stosowanie. W tym kontekście należy uznać powietrze atmosferyczne za czynnik posiadający najwięcej zalet. Jest to czynnik powszechnie występujący i łatwo dostępny. Z tego względu wyniki badań modelowych porównano z wynikami eksperymentu przeprowadzonymi z wykorzysta-

niem instalacji zgazowania osadów ściekowych ze złożem stałym, która pozostaje w dyspozycji Instytutu Techniki Ciepłej. Schemat stanowiska przedstawiono na rysunku 1.

Tabela 5. Wyniki obliczeń składu gazu dla poszczególnych wariantów i analizowanych osadów

Table 5. Results of the gas composition for the analyzed cases and sewage sludge feedstock

Seria	Składnik, udział molowy					
	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	H ₂ O
1						
Osad 1	0,000004	0,15862	0,08887	0,16176	0,47603	0,11472
Osad 2	0,000007	0,21389	0,06554	0,13389	0,53475	0,05193
2						
Osad 1	0,00003	0,29661	0,16622	0,30247	0,02010	0,21456
Osad 2	0,00007	0,45059	0,13808	0,28201	0,01987	0,10939
3						
Osad1	0,00010	0,24244	0,07392	0,48328	0,01374	0,18651
Osad 2	0,00029	0,31897	0,05150	0,51209	0,01251	0,10465
4						
Osad1	0,00003	0,19902	0,07870	0,29930	0,27315	0,14981
Osad 2	0,00006	0,26295	0,05562	0,29272	0,31027	0,07838
5						
Osad 1	0,00005	0,47628	0,15653	0,24958	0,01374	0,10382
Osad 2	0,00008	0,63014	0,11097	0,20140	0,01251	0,04490
6						
Osad 1	0,04822	0,21503	0,00028	0,72383	0,01145	0,00119
Osad 2	0,22844	0,16543	0,00002	0,59271	0,01329	0,00011



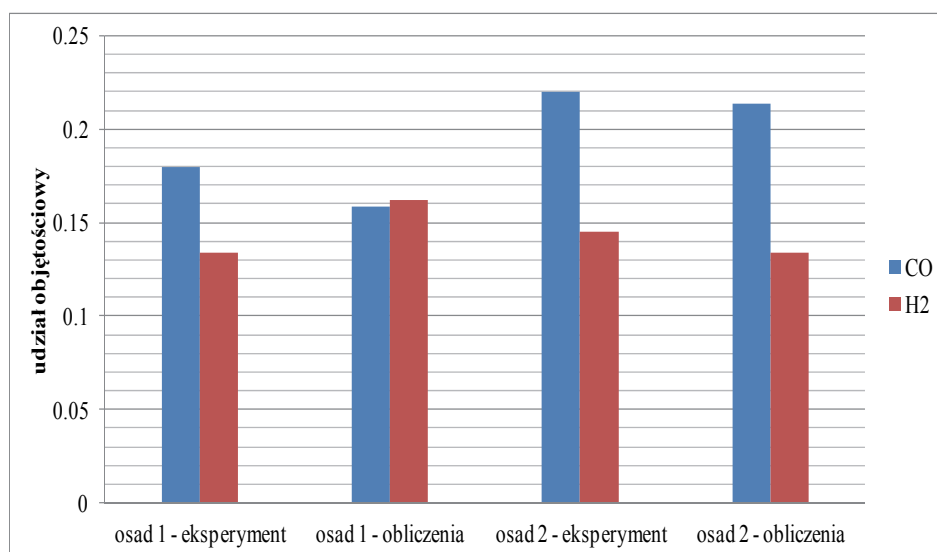
Rys. 1. Schemat instalacji do zgazowania osadów ściekowych

Fig. 1. Scheme installation of sewage sludge gasification

Głównym elementem instalacji jest reaktor o średnicy wewnętrznej 150 mm i całkowitej wysokości wynoszącej 250 mm. Maksymalna waga wsadu złożonego z granulowanych osadów ściekowych wynosi 5 kg. Osad ściekowy dostarczany jest do reaktora z góry, podczas gdy czynnik zgazowujący (powietrze atmosferyczne) od dołu. Paliwo przemieszcza się w reaktorze „po prąd” przechodząc kolejno przez strefę suszenia, pirolizy, redukcji oraz spalania. Wilgoć jest odparowywana w strefie suszenia. W strefie pirolizy osad ściekowy poddawany jest termicznemu przekształceniu do części lotnych oraz postaci stałej. W strefie redukcji, następuje przekształcenie węgla oraz produkcja CO oraz wodoru, będące głównymi składnikami palnymi powstałego gazu ze zgazowania. W strefie spalania pozostała część stała zostaje spalona prowadząc do produkcji ciepła zużywanego następnie na endotermiczne reakcje w wyższych strefach. Temperatura w reaktorze jest mierzona dzięki umieszczonym sześciu termoparom typu N ulokowanym wzdłuż wysokości reaktora. Strumień masowy powietrza doprowadzanego do reaktora jest mierzony za pomocą przepływomierza. Gaz ze zgazowania jest transportowany rurą gazową poprzez cyklon, odpylacz oraz separator

kropel. Udział molowy poszczególnych składników w gazie jest mierzony w systemie „on-line” za pomocą analizatorów.

Badania przeprowadzono w funkcji zmiennej ilości powietrza dostarczanego do reaktora. Założono, iż podczas eksperymentu stan równowagi zostaje osiągnięty, kiedy udział objętościowy wodoru w gazie osiąga wartość maksymalną. Prezentowane wyniki badań eksperymentalnych odpowiadają właśnie takiemu stanowi. Wyniki analizy porównawczej badań teoretycznych (seria 1) oraz wyników badań eksperymentalnych przedstawiono na rysunku 2. Analizując wykres należy podkreślić dużą zgodność wyników otrzymanych na drodze obliczeń równowagowych z wynikami uzyskanymi podczas badań eksperymentalnych.



Rys. 2. Porównanie wyników obliczeń równowagowych (seria 1) oraz badań eksperymentalnych

Fig. 2. Comparison of the equilibrium calculation results (series 1) and experimental studies

4. Podsumowanie i wnioski

Zgazowanie jest procesem umożliwiającym właściwe zagospodarowanie osadów ściekowych. Jest to zgodne z aktualnymi trendami dotyczącymi ich zagospodarowania, które zmierzają do zwiększenia ilości

osadów poddanych termicznej utylizacji. Uznając za nadrzędną potrzebę rozwoju termicznych metod unieszkodliwiania osadów ściekowych, a szczególnie niepoznanego dotąd w dostatecznie dobrym stopniu zgazowania, należy dokonywać teoretycznych analiz tego procesu. Wnioski z tych analiz są podstawą do znalezienia parametrów prowadzenia procesu, przy których uzyskiwany gaz ze zgazowania charakteryzuje się dużą kalorycznością. W pracy przedstawiono wyniki badań teoretycznych i eksperymentalnych procesu zgazowania granulowanych osadów ściekowych. Analiza teoretyczna obejmowała obliczenia równowagowe procesu zgazowania i weryfikację który z czynników zgazowujących daje możliwość na uzyskanie gazu o zadawalającej zawartości składników palnych. Do badań eksperymentalnych wykorzystano autorskie stanowisko badawcze z reaktorem ze złożem stałym.

Wyniki badań teoretycznych pokazały, iż wpływ rodzaju zgazowywanego osadu na skład powstałego gazu jest niewielki. Objawia się głównie tym, iż mniejszy udział pierwiastka węgla, wodoru i tlenu w zgazowywanym osadzie wpływa na niższą zawartość palnych składników w gazie i wzrostem udziału gazów inertnych, np. azotu. Zastosowany czynnik zgazowujący wpływa w istotny sposób na skład otrzymanego gazu. Wodór, para wodna a także – w mniejszym stopniu – tlen oraz mieszanina pary wodnej i powietrza gwarantuje uzyskanie gazu charakteryzującego się najwyższym udziałem objętościowym składników palnych. Nie mniej jednak z uwagi na niską dostępność tych czynników ich użycie jest często niemożliwe. Powietrze atmosferyczne w tym kontekście należy uznać za czynnik zgazowujący posiadający wiele zalet. Idea zgazowania osadów wiąże się ze stosowaniem reaktora bezpośrednio na miejscu wytworzenia osadów ściekowych wydaje się więc optymalne stosowanie jako czynnika zgazowującego powietrza atmosferycznego. Wyniki badań eksperymentalnych wykazują dużą zgodność z wynikami badań równowagowych.

Literatura

1. **Białowiec A., Janczukowicz W., Krzemieniewski M.,** *Możliwości zagospodarowania popiołów po termicznym unieszkodliwianiu osadów ściekowych w aspekcie regulacji prawnych.* Rocznik Ochrony Środowiska (Annual Set of Environmental Protection), 11, 959–971 (2009).

2. **Buckley J.C., Schwarz P.M.:** *Renewable energy from gasification of manure: An innovative technology in search of fertile policy.* Environmental Modeling Assessment, 84, 111–127 (2003).
3. **Dąbrowski J., Piecuch T.:** *Mathematical description of combustion process of selected groups of waste.* Rocznik Ochrony Środowiska (Annual Set of Environmental Protection), 13, 253–268 (2011).
4. **Dogru M., Midilli A., Howarth C.R.:** *Gasification of sewage sludge using a throated downdraft gasifier and uncertainty analysis.* Fuel Processing Technology, 75, 55–82 (2002).
5. <http://www.c.morley.dsl.pipex.com/>
6. **Kitczak T., Czyż H., Kiepas-Kokot A.:** *Wpływ sposobu i terminu stosowania osadów komunalnych na skład chemiczny gleby i runi trawników.* Rocznik Ochrony Środowiska (Annual Set of Environmental Protection), 12, 207–218 (2010).
7. **Meng X., de Jong W., Pal R., Verkooijen A.H.M.:** *In bed and downstream hot gas desulphurization during solid fuel gasification: A review.* Fuel Processing and Technology, 91, 964–981 (2010).
8. **Midilli A., Dogru M., Howarth C.R., Ling M.J., Ayhan T.:** *Combustible gas production from sewage sludge with a downdraft gasifier.* Energy Conversion and management, 42, 155–172 (2001).
9. **Nadziakiewicz J., Waclawiak K., Stelmach S.:** *Procesy termiczne utylizacji odpadów.* Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2007.
10. **Piecuch T., Dąbrowski J., Dąbrowski T.:** *A laboratory investigations on possibility of thermal utilization of post-production Waste polyester.* Rocznik Ochrony Środowiska (Annual Set of Environmental Protection), 11, 87–101 (2009).
11. **Rocznik statystyczny GUS,** Warszawa 2010.
12. **Rozporządzenie Ministra Środowiska** z dnia 27 września 2001 w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. nr 112 poz. 1206).
13. **Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy** z dnia 8 stycznia 2013r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczenia odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu (Dz. U. 2013 nr 0 poz. 38).
14. **Uchwała Rady Ministrów** nr 217 z dnia 24 grudnia 2010 w sprawie "Krajowego planu gospodarki odpadami 2014" (M.P. nr 101/2010 poz. 11183)
15. **Werle S., Wilk R.K.:** *Ignition of methane and propane in high-temperature oxidizers with various oxygen concentrations,* Fuel, 89, 1833–1839 (2010).
16. **Werle S., Wilk R.K.:** *Experimental investigation of the sewage sludge gasification process in the fixed bed gasifier,* Chemical Engineering Transactions, 29, 715–720 (2012).

17. **Werle S.:** *Possibility of NO_x emission reduction from combustion process using sewage sludge gasification gas as an additional fuel.* Archives of Environmental Protection, 3, 81–89 (2012).
18. **Werle S., Wilk R.K.:** *Analiza przydatności gazu ze zgazowania osadów ściekowych w gazownictwie,* Rynek energii, 5, 23–27 (2011).
19. **Werle S.:** *A reburning process using sewage sludge-derived syngas,* Chemical Papers, 2, 99–107 (2012).
20. **Werle S.:** *Modeling of the reburning process using sewage sludge-derived syngas.* Waste Management, 32, 753–758 (2012).
21. **Werle S.:** *Estimation of reburning potential of syngas from sewage sludge gasification process.* Chemical and Process Engineering, 4, 411–421 (2011).
22. **Zainal Z.A., Ali R., Lean C.H., Seetharamu K.N.:** *Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials.* Energy Conversion and Management, 42, 1499–1515 (2001).

Acknowledgement

The paper has been prepared within the framework of the Ministry of Science and Higher Education Iuventus Plus Programme Project no. 0593/IP2/2011/71

Influence of the Gasification Agent Type on Syngas Parameters

Abstract

Today, there is a rising interest in many countries in biomass utilization (e.g. combustion, co-combustion, gasification and pyrolysis). This is a result of the limited reserves of fossil fuels (and because of security of energy supplies in a world) and environmental and climate regulations on CO₂ emissions. Sewage sludge is a solid, semisolid, or liquid residue that results after the treatment process of waste water. During the last twenty years, there has been a major change in the way that sludge is disposed. As a result, there is a large and pressing need for the development of thermal methods for the disposal of sewage sludge.

Gasification has several advantages over a traditional combustion process. It is the process of converting a solid fuel into a gaseous fuel using gasification agent (e.g. O₂, atmospheric air, H₂O (g) and others). This gaseous fuel can be used for the generation of useful form of final energy. It can be also used in such processes as the drying of sewage sludge directly on waste treatment plant. Volume of produced gas is lower in comparison of volume of flue gas

from combustion process. This is due to the fact that gasification is the process characterizing by low level gasification agent environment. Gasification agent strong influence on the gasification gas composition.

In order check the influence of the gasification agent on the gasification gas composition equilibrium calculation of sewage sludge gasification process have been done. It was assumed that the gasification process was carried out in a downdraft fixed bed gasifier. In that way, the amount of tar at the end of the process is very low because the most of it is combusted in the oxidation zone. For that reason tars are ignored in the model, and the only species created during the process are CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄, N₂ and O₂. Two assumptions made during the calculations are important. Firstly, it was assumed that the residence time of the reactants in the reactor is long enough to achieve an equilibrium, which has also been confirmed by the authors and secondly, it was assumed that all of the carbon in the sewage sludge is gasified, so the formation of charcoal can be neglected. The calculation of the composition of the gasification gas was done for two types of sewage sludge analyzed. Gaseq software was used to calculation. Results shows that using hydrogen and water vapor as a gasification agent gives chance to produce gas with the highest lower calorific value. Nevertheless taking into consideration that those agents are expensive and not open for general use, atmospheric air seems to be better. It was the main reason that calculation results with the atmospheric air as a gasification agent was compared with experimental results. For the purpose of experimental investigations, a laboratory system was designed and built. Calculation and experimental results shows strong agreement.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, zgazowanie, obliczenia równowagowe, badania eksperymentalne, reaktor ze złożem stałym

Key words: sewage sludge, gasification, equilibrium calculation, experimental study, fixed bed gasifier



Usuwanie związków organicznych i wybranych węglowodorów aromatycznych ze ścieków koksowniczych

*Agnieszka Turek, Maria Włodarczyk-Makula, Anna Nowacka
Politechnika Częstochowska*

1. Wstęp

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) stanowią grupę związków chemicznych zawierającą dwa lub więcej skondensowanych pierścieni aromatycznych. Mają odmienne struktury, w których pierścienie benzenu przyjmują różne wzajemne położenie oraz aktywność chemiczną. Wszystkie atomy węgla w pierścieniu benzenu i innych związków aromatycznych mają hybrydyzację orbitali atomowych sp^2 . Spośród trzech hybryd każdego atomu węgla cząsteczki benzenu, dwie tworzą wiązania z sąsiednimi atomami węgla, a trzecia – z orbitalem s atomu wodoru. Są to wiązania σ . Dodatkowo każdy atom węgla o hybrydyzacji sp^2 zawiera jeden niezhybrydowany orbital p_z z jednym elektronem. Boczne nakładanie się tych orbitali powoduje powstanie wiązań π . W pierścieniu benzenu, który składa się z sześciu atomów węgla, znajduje się więc sześć elektronów tworzących wiązania π , nazywanych elektronami π [1].

WWA obecne są w powietrzu, glebie, ściekach, wodach powierzchniowych, odpadach [m.in. 2,7,12,23,29]. Ze względu na właściwości rakotwórcze i mutagenne powinny być eliminowane ze środowiska. Coraz częściej poszukuje się nowych innowacyjnych metod usuwania tych związków. Skuteczność procesu usuwania węglowodorów aromatycznych zależy od wielu czynników. Przykładowo w literaturze prace prof. Piecucha i zespołu opisują metodę selektywnej redukcji katalitycz-

nej. Decydującym parametrami prowadzenia procesu była temperatura. Przy wzroście temperatury w zakresie 433–573 K następowało zwiększenie skuteczności redukcji NO_x około 14% do maksymalnej wartości około 88% [2–5].

Ścieki koksownicze nawet w wysokim stopniu oczyszczone nadal zawierają WWA [6–8]. Proponuje się zaawansowane metody utleniania zanieczyszczeń organicznych - AOP (Advanced Oxidation Process). Metody te polegają na wytworzeniu rodnika hydroksylowego, który pozwala na rozkład związków organicznych do CO₂ i H₂O. Najczęściej stosowanymi czynnikami wywołującymi generowanie rodników hydroksylowych są ditlenek diwodoru, manganian(VII)potasu, ozon, promieniowanie UV, ultradźwięki lub metody skojarzone polegające na łącznym działaniu reagenta chemicznego z naświetlaniem lub nadźwiękawianiem. Procesy te często prowadzi się w obecności katalizatorów, np. tytanowego TiO₂ [9–14].

W dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. podano środowiskowe normy jakości dla substancji priorytetowych oraz dla niektórych innych substancji wśród których znajdują się wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne [15]. Te związki wymienia się również w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r., które dotyczy klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych [16].

Celem badań było określenie skuteczności usuwania związków organicznych wyrażanych wskaźnikami ogólnymi ChZT oraz OWO oraz wybranych WWA (acenaftylenu – Acyl, acenaftenu – Ac, fluorenu – Flu, fenantrenu – Fen, pirenu – P, benzo(a)antracenu – B(a)A i chryzenu – Ch) ze ścieków koksowniczych z wykorzystaniem ditlenku diwodoru. Ponadto podczas procesu utleniania kontrolowano zmiany stężenia związków azotu.

2. Metodyka badań

Badania prowadzono z wykorzystaniem ścieków koksowniczych, które odprowadzane są z zakładowej biologicznej oczyszczalni. W skład oczyszczalni wchodzi następujące urządzenia: komora denitryfikacji, komora napowietrzania, oraz komora nitryfikacji. Próbkę ścieków pobrano

jako chwilowe i wstępnie scharakteryzowano oznaczając podstawowe wskaźniki takie jak:

- ChZT metodą amerykańską-skróconą,
- OWO i N_{ogólny} – analizator Multi N/C 2100,
- pH metodą potencjometryczną,
- N-NO₃⁻ metodą chromatografii jonowej, chromatograf firmy Dionex,
- N-NH₄⁺ metodą analizy przepływowej (CFA I FIA) z detekcją spektrofotometryczną.

W ściekach pobranych z oczyszczalni zakładowej oznaczono sumaryczne stężenie wybranych 7 WWA (Acyl, Ac, Flu, Fen, P, B(a)A, Ch) w ściekach uznając je jako początkowe. Do opisu wyników węglowodory podzielono na dwie grupy. Pierwsza zawierała związki, które zaliczane są do 3- pierścieniowych takie jak: acenaftylen, acenaften fluoru i fenantren. W strukturze tych węglowodorów występuje od 12 do 14 atomów węgla. Do drugiej grupy zaliczono węglowodory posiadające cztery pierścienie benzenowe, od 16 do 18 atomów węgla w cząsteczce – piren, benzo(a)antracen i chryzen. W tabeli 1 przedstawiono wybrane właściwości tych węglowodorów.

Tabela 1. Charakterystyka badanych WWA

Table 1. Characteristics of the study of PAHs

WWA	Symbol	Masa cząstecz- stecz- kowa	Liczba			Rozpuszczalność w wodzie [mg/dm ³]	
			pierścieni	pierścieni benzeno- wych	elektro- nów π		
I gr.	Acyl	C ₁₂ H ₈	152,21	3	2	12	3,93
	Ac	C ₁₂ H ₁₀	154,21	3	2	10	3,90
	Flu	C ₁₃ H ₁₀	166,21	3	2	12	1,98
	Fen	C ₁₄ H ₁₀	178,22	3	3	14	1,29
II gr.	P	C ₁₆ H ₁₀	202,60	4	4	16	0,135
	B(a)A	C ₁₈ H ₁₂	228,28	4	4	18	0,014
	Ch	C ₁₈ H ₁₂	228,28	4	4	18	0,002

Badania technologiczne polegały na wydzieleniu próbek reprezentatywnych oraz wprowadzeniu do nich ditlenku diwodoru w postaci 30% roztworu w wyznaczonych ilościach. Dawki reagenta wynosiły odpowiednio: 50 mg/dm³, 100 mg/dm³, 300 mg/dm³, 600 mg/dm³, 900 mg/dm³, 1000 mg/dm³, 2000 mg/dm³. Próbki wymieszano i pozostawiono w warunkach laboratoryjnych przez okres 60 minut. Po tym czasie oznaczono w/w WWA oraz powtórzono analizę wskaźników fizykochemicznych w ściekach.

2.1. Metodyka analityczna wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych – WWA

Analiza WWA obejmowała wstępne przygotowanie próbek oraz ilościowe oznaczenie chromatograficzne. Wstępnym etapem była ekstrakcja substancji organicznych ze ścieków. Do 500 cm³ ścieków dodawano rozpuszczalniki: cykloheksan, dichlorometan w stosunku objętościowym 5:1. Następnie poddano wytrząsaniu przez 60 minut utrzymując stałą amplitudę. Ekstrakty oddzielono od próbki ścieków poprzez odwirowanie. Ekstrakty oczyszczano w warunkach próżniowych (SPE) na kolumnkach wypełnionych żelalem krzemionkowym (kondycjonowanie wypełnienia prowadzono mieszaniną dichlorometanu i cykloheksanu v/v 1:5 trzykrotnie w ilości 3 cm³). Otrzymany ekstrakt zatężono do objętości 2 cm³ w strumieniu azotu. Końcowym etapem było oznaczenie ilościowe i jakościowe, które prowadzono z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas (GC-MS-QP2010 PLUS SHIMADZU). Analizę przeprowadzono na kolumnie ZB-5 ms o długości 30 m i średnicy 0,25 mm. Jako gazu nośnego używano helu, którego przepływ ustalono na 1,08 ml/min. Objętość nastrzyku wynosiła 1 µl, split 1:5. Początkowa temperatura kolumny ustalona na poziomie 140°C utrzymywana była przez 1 min. Następnie wzrastała do 240°C z szybkością 15°C/min., po czym z prędkością 4°C/min. do 275°C i ostatecznie z przyrostem 10°C/min. do 320°C. Końcowa temperatura utrzymywana była przez 5 min. Uzyskane chromatogramy były analizowane za pomocą SIM. Oznaczenie jakościowe i ilościowe wykonano w oparciu o wzorec zewnętrzny 16 WWA o stężeniu 2000 µg/cm³. Zmiany stężenia WWA określono na podstawie analizy ścieków przed i po procesie utlenienia. Oznaczenia prowadzono w dwóch powtórzeniach. Do określenia istotności zmian stężenia WWA wykorzystano test *t-Studenta*. Przyjęto

przedział ufności wynoszący 0,95, stopień swobody 2. Dla wyników wykonywanych w dwóch powtórzeniach teoretyczna wartość t_d wyniosła 4,303 [17].

3. Wyniki badań i dyskusja wyników

3.1. Zmiany wartości wskaźników fizyko-chemicznych podczas badań technologicznych

Wyniki analiz wskaźników fizyczno-chemicznych przed i po procesie utleniania przedstawiono w tabeli 2.

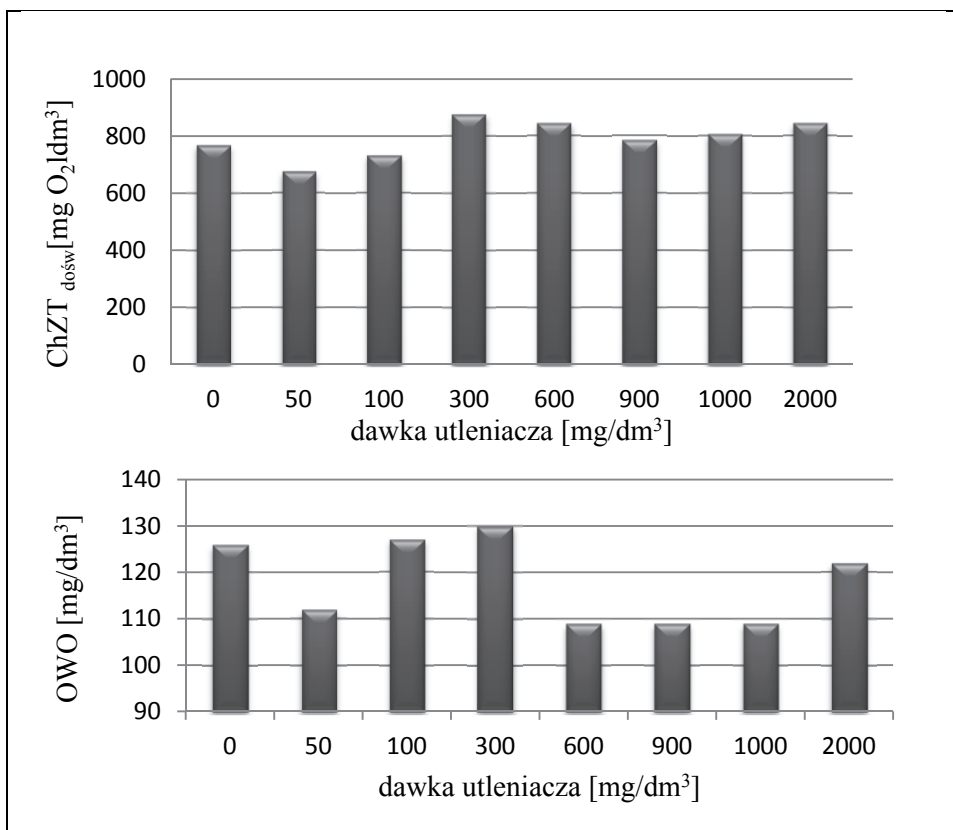
Tabela 2. Charakterystyka ścieków koksowniczych przed i po procesie utleniania

Table 2. Characteristics coking wastewater of before and after the oxidation process

Wskaźniki	Jednostka	Wartości wskaźników							
		przed utlenieniem	po utlenieniu						
			50	100	300	600	900	1000	2000
pH	-	8,3	8,4	8,5	8,7	8,8	8,8	8,7	8,8
Azot azotanowy	mg NO ₃ ⁻ /dm ³	0,25	0,35	0,15	1,7	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Azot amonowy	mg NH ₄ ⁺ /dm ³	616	541	598	691	610	500	521	596
Azot ogólny	mg N/dm ³	720	676	668	678	696	688	713	713
ChZT _{dośw}	mg O ₂ /dm ³	770	676	732	878	846	786	808	846
OWO	mg C/dm ³	126	112	127	130	109	109	109	122

Wyniki badań wskazują, że ścieki oczyszczone w oczyszczalni zakładowej nie spełniają odpowiednich warunków do wprowadzenia do odbiorników powierzchniowych ani warunków określonych dla kanalizacji. Dopuszczalne wartości zanieczyszczeń są przekroczone z wyjątkiem wartości pH [18,19]. W czasie utleniania wartość pH utrzymywała się w zakresie od 8,3 do 8,8. W odniesieniu do wskaźników zanieczyszczeń organicznych takich jak ChZT i OWO przed i po procesie utleniania należy uwzględnić wpływ resztkowego ditlenku diwodoru. Doniesienia literaturowe [20–22] wskazują, że przy zastosowaniu ditlenku diwodoru do usuwania związków organicznych ze ścieków, odnotowuje się wahania wartości ChZT w tym także wzrost wartości tego wskaźnika. Zatem do prawidłowej oceny efektywności usuwania zanieczyszczeń organicznych powinno się uwzględniać wskaźnik OWO. Wartość tego wskaźnika

nie zależy od dawki utleniacza, dlatego kontrola wartości ogólnego węgla organicznego jest lepszym wskaźnikiem i określa rzeczywistą zawartość substancji organicznych w ściekach. Rysunek 1 przedstawia wpływ ilości utleniacza na parametry $\text{ChZT}_{\text{dośw}}$ i OWO.



Rys. 1. Wpływ ditlenku diwodoru na wartość wskaźników $\text{ChZT}_{\text{dośw}}$ i OWO
Fig. 1. Influence of hydrogen peroxide on the value of $\text{COD}_{\text{dośw}}$ and TOC

Wstępna analiza wskaźników $\text{ChZT}_{\text{dośw}}$ i OWO pozwoliła na określenie optymalnej dawki utleniacza. Wyniosła ona 50 mg/dm³, powodując 12%-e zmniejszenie wartości $\text{ChZT}_{\text{dośw}}$ i 11% OWO. Zwiększenie ilości utleniacza wpłynęło gwałtownie na wzrost głównie wartości $\text{ChZT}_{\text{dośw}}$. Przy ilości utleniacza wynoszącej 900 lub 1000 mg/dm³ zaobserwowano spadek wartości $\text{ChZT}_{\text{dośw}}$ i OWO. Wartość ogólnego węgla organicznego przy dawkach ditlenku diwodoru 600, 900 i 1000 mg/dm³ osiągała naj-

mniejsze wartości tj. około 100 mg/dm³. W przypadku ChZT_{dośw} przy tych samych ilościach utleniacza wartości tego wskaźnika po utlenianiu były na poziomie początkowego. Podwyższona wartość parametru ChZT_{dośw} mogła być spowodowana obecnością nadmiaru ditlenku diwodoru. Dlatego w celu określenia wpływu resztkowego ditlenku diwodoru wyznaczono poprawkę uwzględniającą zmiany wartości OWO. Współczynnik obliczeniowy ChZT (f_i) wyznaczono według wzoru [20]:

$$f_i = \frac{(ChZT_0 - 0,011 \cdot R_i \cdot ChZT_0)}{OWO_i} \quad (1)$$

gdzie:

OWO_i – stężenie ogólnego węgla organicznego w próbce i ,

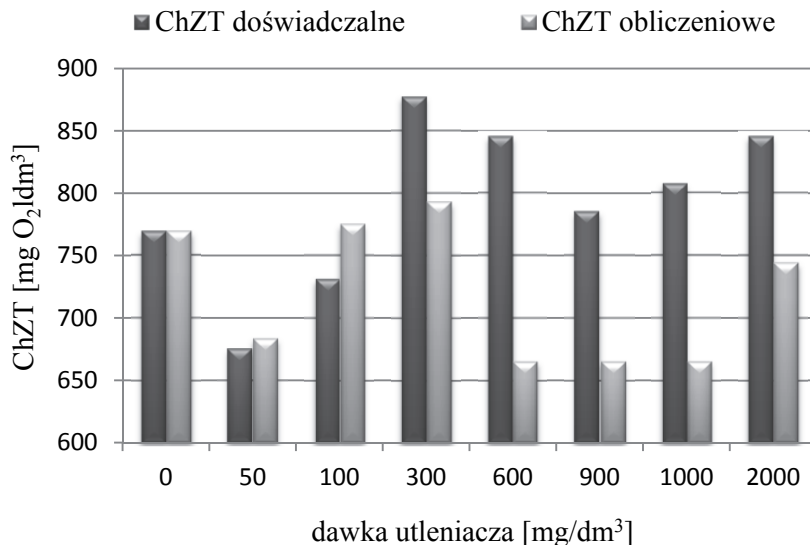
$ChZT_0$ – początkowa wartość wskaźnika ChZT

w próbce ścieków surowych,

R_i – zmniejszenie OWO w próbce i wyrażone w %.

Uwzględniając dane otrzymane w badaniach, współczynnik obliczeniowy ChZT_{dośw} (f_i) dla danych warunków analitycznych dla ścieków koksowniczych wyniósł 6,11. Korzystając z zależności, że ChZT_{obl} jest iloczynem tego współczynnika (f_i) i wartości OWO [mg O₂/dm³] wyznaczono ChZT_{obl}, a uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 2.

Wyznaczając ChZT z uwzględnieniem wyznaczonego współczynnika, wartości ChZT_{obl} były mniejsze od oznaczonych o 10–21%. Zatem najkorzystniejsze dawki ditlenku diwodoru dla uzyskania najmniejszej wartości ChZT wynosiły od 600 do 1000 mg/dm³, gdzie wartość obliczeniowa ChZT była mniejsza od oznaczonej w 14% a OWO w 13% (rysunek 2).



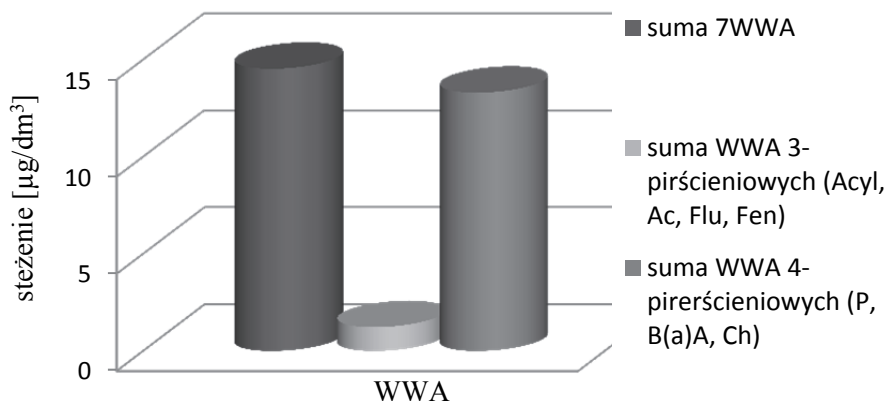
Rys. 2. Wpływ utleniacza na wartość wskaźnika ChZT

Fig. 2. Influence of hydrogen peroxide on the value of COD

3.2. Zmiany stężenia wybranych WWA

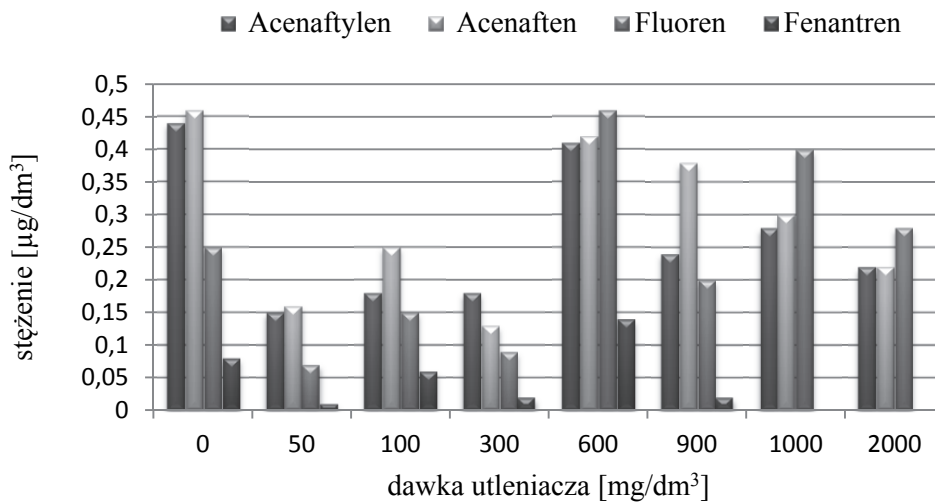
Początkowe stężenie 7 WWA w ściekach koksowniczych wynosiło $14,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ w tym zawartość węglowodorów zaliczonych do grupy I stanowiła 8,5% (rysunek 3).

Średnia zawartość sumaryczna acenaftyleny, acenaftenu, fluorenu oraz fenantrenu (4 WWA) w badanych próbach ścieków surowych wynosiła $1,23 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Po procesie utleniania zanotowano mniejsze stężenia tych związków. Największe ubytki odnotowano dla dawek wynoszących 50, 100 i $300 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$. Stężenie sumaryczne tych czterech węglowodorów było w zakresie od $0,39 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $0,42 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Dla dawek ditlenku diwodoru wynoszących: 900, 1000 i $2000 \text{ mg}/\text{dm}^3$ średni procent usunięcia tych związków był w granicach od 39 do 50%. Natomiast dodanie utleniacza do ścieków w ilości $600 \text{ mg}/\text{dm}^3$ nie wywołało zmian w sumarycznej ilości 4 WWA (acenaftyleny, acenaftenu, fluorenu oraz fenantreny) (tabela 3).



Rys. 3. Zawartość poszczególnych WWA w ściekach koksowniczych przed procesem utleniania

Fig. 3. The content of individual PAHs in the wastewater before the process of oxidation of coke



Rys. 4. Zmiany stężeń WWA (I grupa) w ściekach koksowniczych podczas procesu utleniania

Fig. 4. Changes in concentrations of PAHs (group I) in wastewater of coke during the oxidation process

Zawartość acenaftyleny w badanych próbach ścieków wynosiła $0,44 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Największy ubytek, sięgający 66%, uzyskano przy dawce utleniacza wynoszącej $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Również przy zastosowaniu ditlenku diwodoru w ilościach 100, 300 i $2000 \text{ mg}/\text{dm}^3$ spadek stężenia był rzędu 50%.

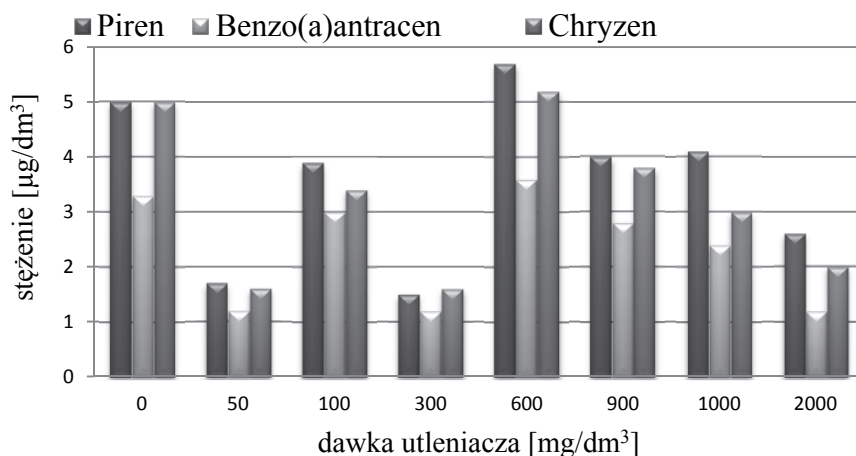
Acenaften był dominującym związkiem wśród pierwszej grupy analizowanych WWA. Początkowe stężenie w ściekach koksowniczych wynosiło $0,46 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ stanowiąc 37% sumy czterech analizowanych węglowodorów. Stopień usunięcia tego węglowodoru był zróżnicowany. Przy użyciu ditlenku diwodoru w ilości $600 \text{ mg}/\text{dm}^3$ stężenie pozostało na tym samym poziomie (8,7%). Przy dawce utleniacza wynoszącej $300 \text{ mg}/\text{dm}^3$ nastąpiło 72%-e usunięcie acenaftenu, a stężenie końcowe było na poziomie $0,13 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stężenie fluoreny w próbkach ścieków pobranych z zakładu (przed utlenieniem) wynosiło $0,25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (stanowiąc 20% sumy czterech rozpatrywanych węglowodorów). Zastosowanie utleniacza w dawkach 600, 1000 i $2000 \text{ mg}/\text{dm}^3$ nie wywołało znaczących zmian stężenia fluoreny. Ditlenek diwodoru dodany do ścieków w ilości $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$ oraz $300 \text{ mg}/\text{dm}^3$ spowodował spadek fluoreny odpowiednio o 72 i 64%, a stężenie końcowe nie przekroczyło $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stężenie fenantrenu w ściekach koksowniczych przed procesem utleniania wynosiło $0,08 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ co stanowiło jedynie 6,5% sumy czterech węglowodorów (grupa I). Całkowite usunięcie tego związku odnotowano dla ilości utleniacza wynoszącej 1000 i $2000 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Z analizy poszczególnych WWA z pierwszej grupy można stwierdzić, że największa ilość usuniętych WWA wyniosła przy dawce utleniacza $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Zaobserwowano, że ze wzrostem ilości ditlenku diwodoru powyżej $900 \text{ mg}/\text{dm}^3$ usunięcie węglowodorów rosło podobnie jak wartości ChZT.

Reaktywność chemiczna zależna jest od budowy strukturalnej danego węglowodoru. Największą reaktywność wykazał fenantren. W cząsteczce tego węglowodoru występują trzy pierścienie benzenowe mogące ulegać reakcji substytucji elektrofilowej. Wszystkie atomy węgla mają hybrydyzację sp^2 . Acenaftylen i acenaften to bardzo podobne związki pod względem budowy. Zawierają po dwa pierścienie benzenowe. Pierwszy z nich zawiera pierścień cyklopentenowy, a drugi cyklopentanowy. Różnica w nasyceniu wiązań w tych pierścieniach może wpływać na ich reaktywność chemiczną. Fluoren wykazał najmniejszą reaktywność chemiczną. Jego cząsteczka zbudowana jest z pierścienia cyklopen-

tanowego i dwóch pierścieni benzenowych. W swej strukturze osiadają 13 atomów węgla, gdzie 11 wykazuje hybrydyzację sp^2 . Z przeprowadzonego badania nasuwa się stwierdzenie, że reaktywność czterech węglowodorów grupy I maleje w szeregu: fenentren > acenaftylen > acenaften > fluoren.

Do drugiej grupy analizowanych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zaliczono: piren, benzo(a)antracen i chryzen. Na rysunku 5 przedstawiono zależność stężenia poszczególnych węglowodorów od ilości dodawanego utleniacza.



Rys. 5. Zmiany stężeń WWA (II grupa) w ściekach koksowniczych podczas procesu utleniania

Fig. 5. Changes in concentrations of PAHs (group II) in wastewater of coke during the oxidation process

W ściekach przed procesem utleniania sumaryczne stężenie tych węglowodorów wynosiło $13,3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Największy 66 i 68% ubytek WWA odnotowano dla dawek wynoszących 50 i 300 $\text{mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ a stężenie końcowe wynosiło odpowiednio $4,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $4,3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Wprowadzenie utleniacza do ścieków w ilości $600 \text{mg}/\text{dm}^3$ nie wywołało zmian w usuwaniu tych węglowodorów. Dla dawek ditlenku diwodoru na poziomie: 100, 900, 1000 i 2000 mg/dm^3 , stopień usunięcia tych związków był w granicach od 20 do 56%. Wśród 4-pierścieniowych węglowodorów piren i chryzen występowały w ściekach w podobnych stężeniach. Stężenie pirenu w ściekach przed utlenieniem wynosiło

5,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Po wprowadzeniu ditlenku diwodoru w ilościach 100, 600, 900 i 1000 mg/dm^3 odnotowano ubytek zawartości tego związku, nie większy jednak niż 22%. Zastosowanie utleniacza w dawkach 50 i 300 mg/dm^3 spowodowało usunięcie pirenu w 66–70%, a stężenie końcowe było na poziomie 1,5–1,7 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Wśród tej grupy analizowanych WWA, chryzen został usunięty w 68% przy użyciu ditlenku diwodoru w ilości 50 oraz 300 mg/dm^3 . Nieco mniejszy stopień usunięcia (60%) zaobserwowano po wprowadzeniu do ścieków utleniacza w ilości 2000 mg/dm^3 . Gdy natomiast ilość ditlenku diwodoru wynosiła 100 mg/dm^3 , 900 mg/dm^3 oraz 1000 mg/dm^3 odnotowano usunięcie chryzenu w granicach od 24% do 40%. Zawartość procentowa benzo(a)antracenu w drugiej grupie rozpatrywanych WWA w badanych próbach ścieków wynosiła 25% (3,3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$). Największy ubytek sięgający 64%, uzyskano przy dawce utleniacza wynoszącej 50, 300 i 2000 $\text{mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$, a końcowe stężenie nie przekroczyło 1,2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Z analizy poszczególnych WWA z drugiej grupy można stwierdzić, że optymalna dawka utleniacza dla danego procesu technologicznego wyniosła 300 mg/dm^3 . Zaobserwowano również, że ze wzrostem ilości ditlenku diwodoru powyżej 900 mg/dm^3 następował wzrost stopnia usunięcia węglowodorów. Była to tendencja zbieżna z wstępną analizą zmian wartości wskaźników zanieczyszczeń organicznych takich jak ChZT_{obl} i OWO.

Rozpatrując reaktywność chemiczną węglowodorów zaliczonych do II grupy można stwierdzić, że każdy z nich posiada po cztery pierścienie benzenowe, w których każdy atom węgla posiada hybrydyzację sp^2 . Reaktywność chemiczna tych węglowodorów maleje zgodnie z szeregiem: chryzen > piren > benzo(a)antracen.

W tabeli 3 przedstawiono procent usunięcia poszczególnych związków oraz zawartość procentową w sumarycznej zawartości WWA w zależności od dawki utleniacza.

Wyniki przedstawione w tabeli 3 wskazują, że zawartość procentowa poszczególnych węglowodorów w sumarycznej ilości WWA nie ulegała znaczącym zmianom podczas procesu technologicznego. Następował jednak ubytek stężeń wszystkich siedmiu analizowanych węglowodorów jednak w sposób nieregularny. Największy spadek sumarycznej ilości 7 WWA zaobserwowano przy dawce utleniacza wynoszącej 50 i 300 mg/dm^3 . Efektywność tego procesu była podobna: dla węglowodo-

rów zaliczonych do I grupy była w zakresie 68–73%, dla związków II grupy – 66–67%. W tabeli 4 przedstawiono wartości rozkładu *t-Studenta* dla analizowanych WWA.

Tabela 3. Zawartość procentowa oraz procent usunięcia WWA w zależności od dawki utleniacza

Table 3. The percentage and the percentage of removal of PAH in a dose-dependent oxidant

H ₂ O ₂ [mg/dm ³]		I grupa WWA				II grupa WWA			Średni % usunięcia	
		Acyl	Ac	Flu	Fen	P	B(a)A	Ch	I gr.	II gr.
0	R ¹	36	37	20	7	37,5	25	37,5		
50	R	38	41	18	3	38	28	35	73	66
	U	66	65	72	88	66	64	68		
100	R	28	39	23	10	38	29	33	43	25
	U	59	46	40	25	22	9,1	32		
300	R	43	31	21	5	35	28	37	68	67
	U	59	72	64	75	70	64	68		
600	R	29	29	32	10	39	25	36	3,9	0
	U	6,8	8,7	0	0	0	0	0		
900	R	28	45	24	3	38	26	36	39	20
	U	45	17	20	75	20	15	24		
1000	R	28	31	41	0	43	25	32	42	28
	U	36	35	0	100	18	27	40		
2000	R	30,5	30,5	39	0	45	21	34	50	56
	U	50	52	0	100	45	64	60		

¹⁾ R – zawartość procentowa (100% przyjęto dla I grupy Σ 4 WWA (Acyl, Ac, Flu, Fen); dla II grupy Σ 3 WWA (P, B(a)A, Ch)),

²⁾ U – procent usunięcia

Tabela 4 Wartości rozkładu *t-Studenta* ($t_d = 4,303$) dla grup WWA

Table 4. The values of *t-Student* ($t_d = 4.303$) for groups of PAH

WWA	Dawka utleniacza [mg/l]						
	50	100	300	600	900	1000	2000
I grupa	77	58	7,1	2,6	5,3	2,8	2,7
II grupa	7,1	5,4	23	4,0	2,5	5,1	15

Obliczenia statystyczne wykazały, że zmiany sumarycznego stężenia sześciu WWA były istotne przy dawkach utleniacza od 50 do 300

mg/dm³ (wyznaczona wartość t_d była większa od wartości krytycznej). Po wprowadzeniu ditlenku diwodoru do ścieków koksowniczych w ilości 1000 i 2000 mg/dm³ ubytki stężenia badanych WWA były istotne jedynie dla II grupy związków.

Należy podkreślić, iż badane ścieki charakteryzują się zróżnicowaną matrycą organiczną, co potwierdza literatura i badania własne [23–28]. Przy zastosowaniu zbyt małych dawek utleniacza lub zbyt krótkim czasie kontaktu, w ściekach mogą powstawać pośrednie produkty utleniania. Identyfikacja tych produktów pośrednich będzie prowadzona w dalszych badaniach. Również dalsze badania będą ukierunkowane na wspomaganie procesu utleniania poprzez wprowadzanie ozonu lub ekspozycji na promieniowanie UV.

6. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

- Ze względu na występowanie resztkowego ditlenku diwodoru w procesie utleniania konieczne jest wyznaczenie współczynnika przeliczeniowego OWO na ChZT, który dla analizowanych ścieków koksowniczych wynosił 6,11,
- Najmniejsze wartości ChZT oraz OWO w ściekach po procesie utleniania oznaczono w przypadku gdy dawka ditlenku diwodoru była w zakresie od 600 do 1000 mg/dm³,
- Na podstawie zmian stężenia węglowodorów, najkorzystniejsza dawka H₂O₂ do efektywnego usuwania WWA była na poziomie 300 mg/dm³,
- Usunięcie WWA ze ścieków po wprowadzeniu ditlenku diwodoru (w przyjętych dawkach) sięgało 73% dla związków 3-pierścieniowych i 67% dla węglowodorów 4-pierścieniowych,
- Reaktywność chemiczna węglowodorów 3-pierścieniowych malała w szeregu: fenentern > acenaftylen > acenaften > fluoren,
- Ze względu na reaktywność chemiczną węglowodorów 4-pierścieniowych można je uszeregować następująco: chryzen > piren > benzo(a)antracen.

Badania wykonano w ramach: BS/MN-402-303/12, BS-PB-402-301/11

Literatura

1. **Kupryszewski G.:** *Wstęp do chemii organicznej*, WN PWN, Warszawa 1994.
2. **Piecuch T.:** *Termiczna utylizacja odpadów*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 2, 11–37 (2000).
3. **Piecuch T., Dąbrowski T., Dąbrowski J., Lubierski M., Juraszka B.:** *Analiza pracy spalarni odpadów Szpitala Wojewódzkiego w Koszalinie – spaliny, ścieki, wtórny odpad*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 5, 163–189, (2003).
4. **Piecuch T., Dąbrowski T.:** *Mathematical Description of Combustion Process of Selected Groups of Waters*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 253–268 (2011).
5. **Dąbrowski J., Dąbrowski T., Piecuch T.:** *Laboratory Studies on the Effectiveness of NO_x Reduction by Selective Catalytic Reduction SCR Method*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 301–313 (2013).
6. **Zhao X., Wang Y., Ye Z., Borthwick A.G.L., Ni J.:** *Oil field wastewater treatment in Biological Aerated Filter by immobilized microorganisms*, Process Biochemistry, 41, 1475–1483 (2006).
7. **Bartulewicz E., Bartulewicz J., Gawłowski J.:** *Oznaczanie WWA w wodzie i ściekach*; Materiały Konferencyjne Problemy analityczne oznaczania substancji rakotwórczych w wodach, PZH, 95–109, Warszawa 1997.
8. **Mielczarek K., Bohdziewicz J., Kwarciak-Kozłowska A.:** *Porównanie efektywności oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych z zastosowaniem procesów koagulacji oraz pogłębionego utleniania*, Inżynieria Ekologiczna, 4, 184–194 (2011).
9. **Wąsowski J., Piotrowska A.:** *Rozkład organicznych zanieczyszczeń wody w procesach pogłębionego utleniania*, Ochrona Środowiska, Vol. 2, Nr 85, 27–32 (2002).
10. **Brown S., Barton L.L., Thomson B.M.:** *Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons*, Waste Management, 23, 737–740 (2003).
11. **Dugay A., Herrenknecht C., Czok M., Guon F., Pages N.:** *New procedure for selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants for gas chromatographic-mass spectrometric analysis*, Journal of Chromatography, 958, 1–7 (2002).
12. **Marttinnens K., Kettunen R. H., Rintala J. A.:** *Occurrence and removal of organic pollutants in sewage and landfill leachates*, The Science of the Total Environ, 301, 1–3 (2003).

13. **Liao X., Zhao D., Yan X.:** *Determination of potassium permanganate demand variation with depth for oxidation–remediation of soils from a PAHs-contaminated coking plant*, Journal of Hazardous Materials, 193, 164–170 (2011).
14. **Chan P. Y., El-Din M., Bolton J.:** *A solar-driven UV/Chlorine advanced oxidation process*, Water Research, 46, 5672–5682 (2012).
15. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE.
16. **DzU Nr 257, 1545, 2011,** *Rozporządzenie Ministra środowiska w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości substancji priorytetowych*.
17. **Zgirski A., Gondko R.:** *Obliczenia biochemiczne*, PWN, Warszawa 1998.
18. **Dz. U 137, 984, 2006,** *Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego*.
19. **Dz. U 136, 964, 2006,** *Rozporządzenie Ministra Budownictwa w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych*.
20. **Janiga M., Michniwiecz M.:** *Zastosowanie nadtlenu wodoru w procesie podczyszczania wód technologicznych i ścieków z produkcji papieru, IBWCh, sprawozdanie z I etapu pracy o symbolu P-22, Łódź 2007*.
21. **Gökhan E.Ü., Kutlu S., Akal Solmaz A., Birgül A.:** *Regeneration of industrial district wastewater Rusing a combination of Fenton process and ion exchange- A case study*, Resources, Conservation and Recycling Vol. 52, 425–440 (2007).
22. **Lopez A., Pagano M., Volpe A., Di Pinto A.P.:** *Short Communication Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate*, Chemosphere 54, 1005–1010 (2004).
23. **Smol M, Włodarczyk-Makula M.:** *Wstępne usuwanie WWA ze ścieków koksowniczych*, LAB Laboratorium Aparatura Badania, Vol. 17, 1, 28–31 (2012).
24. **Turek A., Włodarczyk-Makula M.:** *Utlanianie małowzrostekowych WWA w ściekach przemysłowych*. LAB Laboratorium Aparatura Badania. 3, 14–17 (2012).
25. **Włodarczyk-Makula M.:** *Zmiany ilościowe WWA podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Monografie 126, Częstochowa 2007.
26. **Włodarczyk-Makula M.:** *Zmiany ilościowe WWA w ściekach oczyszczonych podczas utleniaania*. Rocznik Ochrona Środowiska, (Annual Set The Environment Protection) 13, 1093–1104 (2011).

27. **Wei X., Zhang Z., Yuan X., Guo D.:** *The effect of treatment stages on the coking wastewater hazardous compounds and their toxicity*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 239–240, 135–141 (2012).
28. **Yuan X., Sun H., Guo D.:** *The removal of COD from coking wastewater using extraction replacement–biodegradation coupling*, Desalination, 289, 45–50 (2012).
29. **Rosik-Dulewska Cz., Ciesielczuk T., Ramus K.:** *Changes of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) content in urban waste composting process*. Management of Pollutant Emission from Landfill and Sludge. Taylor and Francis Group, 85-91. London 2008.

Removal of Organic Substances and Selected Aromatic Hydrocarbons from Coke Oven Wastewater

Abstract

The aim of this study was to determine the effectiveness of the removal of selected 7 PAHs (naphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, pyrene, benzo (a) anthracene, chrysene) from coke wastewater. Hydrogen dioxide is used as the oxidant at doses of 50, 100, 300, 600, 900, 1000, 2000 mg/L. PAH removal efficiency was based on the initial concentration in the wastewater coke. Examined changes in general indicators of organic pollutants such as COD, TOC in the process. TOC conversion ratio were determined at COD. amounted to 6.11. On the basis of the parameters COD_{obl} and TOC the optimal dose for the oxidation process was from 600 to 1000 mg/L. Quantitative and qualitative analysis of PAH was performed using a gas chromatograph mass spectrometer. The optimal dose for 7 PAHs was 300 mg/L. PAH removal from wastewater 73% for the 3-ring compounds and 67% for the 4-ring hydrocarbons.

Słowa kluczowe: ścieki koksownicze, węglowodory aromatyczne, proces utleniania

Key words: coke oven wastewater, aromatic hydrocarbons, oxidation process



Wpływ czasu trwania letniej stratyfikacji termicznej na stężenie substancji biogennych w wodach jezior

Paweł Biedka
Politechnika Białostocka

1. Wstęp

Tematyka szeroko rozumianych zmian składu chemicznego wód powierzchniowych wynikających z różnych czynników, zarówno naturalnych jak i antropogenicznych, jest ważna z punktu widzenia poprawy jakości i utrzymania dobrego stanu zasobów wodnych i dlatego jest przedmiotem wielu badań prowadzonych zarówno w Polsce, jak i na Świecie. Spośród krajowych ośrodków prowadzących od wielu lat badania w tym zakresie wymienić można m.in. Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu [7,8,14,16–19] oraz wiele innych instytucji naukowych [3,4,9,10,15]. Nawiązując do problemu ochrony wód przed zanieczyszczeniem, szczególną uwagę należy zwrócić na problem edukacji ekologicznej, opartej na rzetelnej wiedzy, i konieczności jej wprowadzania na wszystkich etapach edukacji młodych pokoleń, gdyż tylko wtedy istnieje możliwość osiągnięcia odpowiedniego poziomu kultury zachowań społeczeństwa wobec środowiska i umożliwi jego skuteczną ochronę [11–13,21].

Jednym z najważniejszych elementów środowiska są zasoby wodne [5]. Jeziora, z uwagi na swój charakter i specyfikę zachodzących w nich zjawisk, są czułymi ekosystemami, w których zmiany czynników zewnętrznych mogą skutkować wyraźnymi zmianami m.in. jakości ich wód.

Spośród szeregu czynników, których wypadkowa objawia się aktualnym stanem troficznym jezior, oprócz konkretnych ładunków bioge-

nów wyróżnić należy czynniki nie związane bezpośrednio z dostawą azotu i fosforu do zbiorników, ale pośrednio oddziałujących na jakość wód i obserwowane skutki wzrostu żyzności zbiorników wód stojących. Z uwagi na cechy charakterystyczne jezior, między innymi wytwarzającą się latem stratyfikację termiczną, w niektórych typach zbiorników cechy te mogą mieć duże znaczenie w kształtowaniu procesów zachodzących w wodach, co przekłada się na obserwowane wartości wskaźników charakteryzujących stan troficzny i ogólnie jakość tych wód.

W niniejszym opracowaniu podjęto próbę określenia w jakim stopniu na jakość wód jezior i mierzone wartości podstawowych wskaźników fizyczno-chemicznych może wpływać czas trwania stratyfikacji termicznej, który jak wiadomo może się zmieniać w kolejnych latach, w zależności od panujących warunków klimatycznych. Badaniem objęto cztery jeziora Pojezierza Suwalsko-Augustowskiego [6], tj. Necko, Rospudę Augustowską, Białe Augustowskie i Studzieniczne. Do realizacji tematu wykorzystano opracowany przez autora model eutrofizacji jezior [2], zdefiniowany w programie WASP (Water Analysis Simulation Program) opracowanym przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (US EPA).

2. Przedmiot badań

Jeziora Necko, Rospuda Augustowska, Białe Augustowskie, Studzieniczne położone są w województwie podlaskim, powiecie augustowskim, w bezpośrednim sąsiedztwie ponad 30 tysięcznego miasta Augustowa. Zlewnia całkowita systemu jezior obejmuje większą część powierzchni dorzecza rzeki Rospudy-Netty – największego ciek wodnego w zlewni [1]. Do pozostałych dopływów zaliczyć należy rzekę Kamienny Bród – dopływ do jeziora Necko, i Kanał Augustowski – dopływ do Jeziora Studzienicznego. Ze względu na obecność wymienionych cieków jeziora mają charakter przepływowy. Podstawowe wielkości morfometryczne zbiorników zamieszczono w tabeli 1.

Trzy jeziora o największej głębokości maksymalnej są jeziorami w pełni stratyfikowanymi, stratyfikacja jeziora Rospuda Augustowska zależy od warunków klimatycznych w danym roku, tj. temperatury powietrza i wynikającej z nich temperatury wody jeziora i dopływu – rzeki Rospudy. Częściowa stratyfikacja wykształca się w krótszym okresie

czasu niż w pozostałych jeziorach i w niektórych latach zanika jeszcze w miesiącach letnich. Przykładowy zasięg występowania warstw limnetycznych w wybranych latach przedstawiono w tabeli 2. Wartości wyznaczono na podstawie pomiarów temperatury prowadzonych na przełomie sierpnia i września.

Tabela 1. Wybrane wielkości morfometryczne jezior

Table 1. The selected morphometric parameters of analyzed lakes

Jezioro	Objętość [tys. m ³]	Powierzchnia [ha]	Głębokość maksymalna [m]
Necko	40564,4	400,0	25,0
Rospuda Augustowska	5383,1	104,0	10,5
Białe Augustowskie	41716,5	476,6	30,0
Studzieniczne	22073,6	250,1	30,5

źródło: materiały Instytutu Rybactwa Śródlądowego w Olsztynie

Tabela 2. Zasięg warstw limnetycznych jezior

Table 2. The extent of limnetic layers in analyzed lakes

Jezioro	Rok badań	Średni zasięg górnej granicy metalimnionu [m]	Średni zasięg dolnej granicy metalimnionu [m]
Necko	1998	10,1	12,6
	1999	5,5	8
	2000	6,8	10,6
Rospuda Augustowska	1998	n.s.	n.s.
	1999	5,2	-
	2000	5,9	-
Białe Augustowskie	1998	9,1	11,9
	1999	5,8	8,9
	2000	5,2	9,7
Studzieniczne	1998	7,9	11,1
	1999	6,2	10,1
	2000	5,6	10,2

źródło: opracowanie własne (n.s. – nie stratyfikowane)

Biorąc pod uwagę stężenie substancji biogennych, chlorofilu a oraz deficyty tlenowe w warstwach naddennych, jeziora można zaliczyć do eutroficznych. Ze względu na brak obciążenia jezior ładunkami zanieczyszczeń pochodzącymi ze ścieków, czynnikiem decydującym o trofii są dopływy, źródła obszarowe oraz zasilanie wewnętrzne.

3. Metodyka

Przeprowadzone prognozy zmian jakości wód jezior wykonane zostały w oparciu o model zdefiniowany w danych wejściowych do programu USEPA WASP 7.2. przy uwzględnieniu możliwie najbardziej przybliżonych do rzeczywistych ładunków biogenów dopływających do jezior oraz pozostałych czynników wpływających na jakość wód. W modelu uwzględniono następujące procesy zachodzące w wodach jezior:

– Cykl przemian związków fosforu, uwzględniający jego formę rozpuszczoną, organiczną i organiczną fitoplanktonową. W cyklu fosforowym uwzględniono następujące procesy: rozwój fitoplanktonu, śmiertelność fitoplanktonu, mineralizację substancji organicznej, sorpcję fosforu nieorganicznego na cząstkach stałych (zawiesiny), sedymentację.

– Cykl przemian związków azotu. Uwzględnione w modelu formy azotu to: azot organiczny, azot organiczny fitoplanktonowy, azot amonowy i azotanowy (V). W cyklu azotowym, podobnie jak w fosforowym, uwzględniono: rozwój fitoplanktonu, śmiertelność fitoplanktonu, mineralizację substancji organicznej, sedymentację, nityfikację i denityfikację.

– Bilans tlenu rozpuszczonego, w którym uwzględnia się przemiany fitoplanktonowego węgla organicznego, azotu amonowego i azotanowego (V), biochemicznego (węglowego) zapotrzebowania na tlen oraz proces reaeracji. Opisane matematycznie i wykorzystane w obliczeniach procesy to: reaeracja, biochemiczne utlenianie substancji organicznej w toni wodnej (BZT), nityfikacja, denityfikacja, sedymentacja, rozwój i śmiertelność fitoplanktonu.

– Interakcje segmentów podpowierzchniowych z osadami dennymi. Interakcje te zdefiniowano w postaci łamanych funkcji czasowych oszacowanych w procesie kalibracji modelu, uwzględniających zużycie tlenu do mineralizacji osadów dennych, uwalnianie azotu amonowego i fosforu fosforanowego (V) w wyniku mineralizacji osadów [20,22].

Model opracowano głównie na podstawie danych empirycznych będących wynikiem prowadzonych badań własnych, a także danych dostępnych w materiałach publikowanych przez IMiGW i WIOŚ i wniosków uzyskanych w wyniku kalibracji modelu. Kalibrację przeprowadzono dla okresu jednego roku: od 01 maja 2006 do 30 kwietnia 2007, na drugim stopniu złożoności procesu eutrofizacji w module EUTRO, tj. modelu złożonej eutrofizacji. Stopień ten umożliwia prognozowanie stężenia azotu amonowego, azotanowego (V) i organicznego, fosforu fosforanowego (V) i organicznego, tlenu rozpuszczonego i biochemicznego węglowego zapotrzebowania na tlen oraz chlorofilu a. W tym samym okresie wykonano badania wód jezior i wód dopływów w miesięcznych odstępach i porównano z danymi generowanymi przez model. W przypadku większości rozpatrywanych wskaźników między tymi wartościami stwierdzono statystycznie istotne zależności [2].

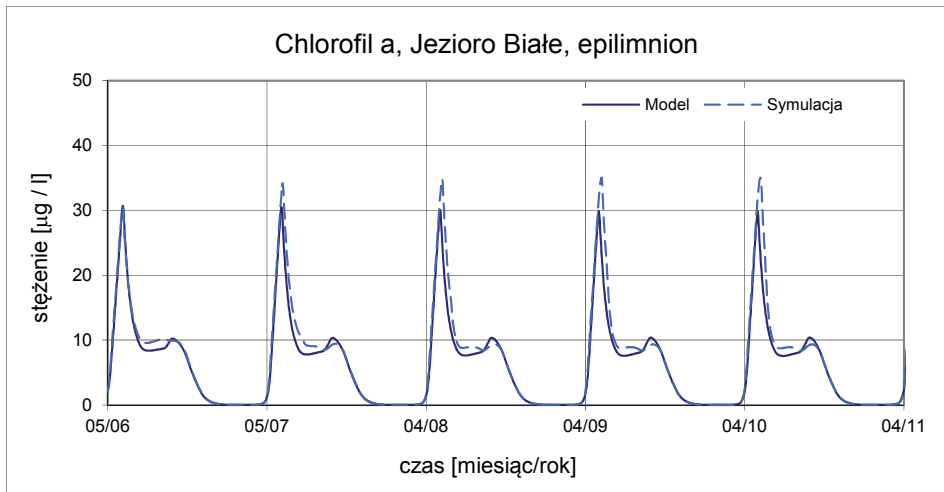
Opracowany model wykorzystano do przeprowadzenia szeregu symulacji uwzględniających zmiany czynników determinujących jakość wód i przebieg zjawisk związanych z eutrofizacją. W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki prognoz uwzględniających wydłużenie i skrócenie o jeden miesiąc czasu utrzymywania się stratyfikacji termicznej. Zmiany zasymulowano na początku sezonu, czyli w okresie wiosennym, przyjmując, że stratyfikacja pojawia się o jeden miesiąc wcześniej lub później w stosunku do warunków termicznych obserwowanych w roku 2006 i 2007. W symulacji nie uwzględniono potencjalnych zmian temperatury wody, z których w praktyce wynikałyby czas utrzymywania się stratyfikacji. Powodem są założenia przyjęte przy tworzeniu modelu, według których temperaturę wody oraz okres trwania stratyfikacji podawano w formie funkcji czasowych definiowanych na podstawie wykonanych pomiarów, a nie modelowano na podstawie zmian temperatury powietrza.

4. Omówienie wyników badań

Przeprowadzone symulacje pozwoliły na prognozę zmian stężenia między innymi fosforu całkowitego, fosforanów (V), azotu całkowitego, azotanów (V), azotu amonowego oraz chlorofilu a w wodach jezior, przy założonej zmianie czasu trwania uwarstwienia termicznego. Z uwagi na eutroficzny charakter zbiorników oraz deficyty tlenowe w warstwach naddennyh, długość okresu z utrzymującą się stratyfikacją może wywie-

rać potencjalny wpływ na stężenie biogenów oraz rozwój fitoplanktonu, szczególnie w tych akwenach, gdzie zasilanie wewnętrzne stanowi ważne źródło azotu i fosforu.

Zmiany stężenia chlorofilu a wywołane wydłużeniem czasu trwania stratyfikacji o miesiąc widoczne były najlepiej w jeziorze Białym Augustowskim. Na Rysunku 1. zaprezentowano wyniki symulacji w pięciu kolejnych latach, w porównaniu do wartości generowanych przez skalibrowany model. Zmianie uległo maksymalne stężenie, które na początku sezonu letniego osiągało w modelu wartość ok. 30 mg/m^3 , natomiast w symulacji wzrosło z 30 do ok. 35 mg/m^3 w piątym roku prognozy. Średnia uległa niewielkiej zmianie, z ok. $6,3$ w modelu do $6,7 \text{ mg/m}^3$ w pierwszym roku symulacji. Zmiany maksymalnego rocznego oraz średniego rocznego stężenia chlorofilu a w pozostałych jeziorach przedstawiono w tabeli 3 i 4.



Rys. 1. Zmiany stężenia chlorofilu a w epilimnionie jeziora Białego Augustowskiego wskutek wydłużenia o miesiąc czasu trwania stratyfikacji termicznej

Fig. 1. Changes of chlorophyll a concentration in epilimnion of Białe Augustowskie lake caused by elongation the stratification time by one month

(źródło: opracowanie własne)

Tabela 3. Zmiany maksymalnego rocznego stężenia chlorofilu a [mg/m^3] wskutek wydłużenia o miesiąc czasu trwania stratyfikacji termicznej
Table 3. Changes of annual maximum chlorophyll a concentration [mg/m^3] in lakes caused by elongation the stratification time by one month

Model				
Rok symulacji	Studzieniczne epilimnion	Białe epilimnion	Rospuda epilimnion	Necko epilimnion
2006	29,50	30,69	65,86	41,32
2007	27,01	30,52	66,08	43,67
2008	26,58	30,04	66,09	43,69
2009	26,52	29,88	66,10	43,68
2010	26,50	29,81	66,10	43,67
Symulacja				
Rok symulacji	Studzieniczne epilimnion	Białe epilimnion	Rospuda epilimnion	Necko epilimnion
2006	29,30	30,64	69,51	39,71
2007	27,63	34,15	70,00	43,96
2008	27,47	34,87	70,01	44,51
2009	27,40	35,07	70,01	44,66
2010	27,40	35,03	70,02	44,73

(źródło: opracowanie własne)

Maksymalne roczne stężenie substancji biogenych dostępnych dla roślin (obserwowane w okresie wymieszania wiosennego), limitujące wiosenny rozwój fitoplanktonu, uległo podwyższeniu, ale nie jednakowo w przypadku fosforu i azotu. Wzrost stężenia fosforanów (V) miał miejsce w jeziorze Białym i Rospudzie, natomiast niewielkie podwyższenie stężenia azotanów nastąpiło w jeziorze Białym i Studzienicznym. Różnice te mają związek ze zmianą czynnika limitującego produkcję biomasy fitoplanktonu, przy założeniach przyjętych w symulacji.

Tabela 4. Zmiany średniego rocznego stężenia chlorofilu a [mg/m^3] wskutek wydłużenia o miesiąc czasu trwania stratyfikacji termicznej

Table 4. Changes of annual average chlorophyll a concentration [mg/m^3] in lakes caused by elongation the stratification time by one month

Model				
Rok symulacji	Studzienne epilimnion	Białe epilimnion	Rospuda epilimnion	Necko epilimnion
2006	6,29	6,35	13,50	9,58
2007	6,42	6,06	13,59	10,08
2008	6,37	5,98	13,60	10,08
2009	6,37	5,96	13,60	10,08
2010	6,37	5,96	13,60	10,08
Symulacja				
Rok symulacji	Studzienne epilimnion	Białe epilimnion	Rospuda epilimnion	Necko epilimnion
2006	6,49	6,71	14,86	10,12
2007	6,83	6,80	15,01	10,82
2008	6,85	6,78	15,01	10,90
2009	6,86	6,78	15,02	10,92
2010	6,87	6,78	15,02	10,93

(źródło: opracowanie własne)

Wybrane zmiany stężenia związków biogennych w wodach jezior w omawianej symulacji zaprezentowano w tabelach 5, 6.

Różnice w stężeniu mineralnych form azotu i fosforu między modelem, a symulacją w hypolimnionach jezior dotyczą zarówno zwiększonego maksymalnego stężenia w czasie stratyfikacji, jak i wydłużonego czasu obserwacji tego stężenia. W sumie przekłada się to na większy ładunek N i P, którego źródłem jest zasilenie wewnętrzne. Przykładowe zmiany stężenia azotu amonowego i fosforu fosforanowego (V) w hypolimnionach jezior znajdują się na rysunkach 2, 3.

Tabela 5. Zmiany maksymalnego rocznego stężenia fosforu fosforanowego (V) [mg PO₄/dm³] wskutek wydłużenia o miesiąc czasu trwania stratyfikacji termicznej

Table 5. Changes of annual maximum orthophosphate concentration in epilimnion of lakes caused by elongation the stratification time by one month

Model				
Rok symulacji	Studzieniczne epilimnion	Białe epilimnion	Rospuda epilimnion	Necko epilimnion
2006	0,05	0,04	0,17	0,07
2007	0,05	0,04	0,17	0,08
2008	0,05	0,04	0,17	0,08
2009	0,05	0,04	0,17	0,08
2010	0,05	0,04	0,17	0,08
Symulacja				
Rok symulacji	Studzieniczne epilimnion	Białe epilimnion	Rospuda epilimnion	Necko epilimnion
2006	0,05	0,05	0,22	0,08
2007	0,05	0,05	0,22	0,08
2008	0,05	0,06	0,22	0,08
2009	0,05	0,06	0,22	0,08
2010	0,05	0,06	0,22	0,08

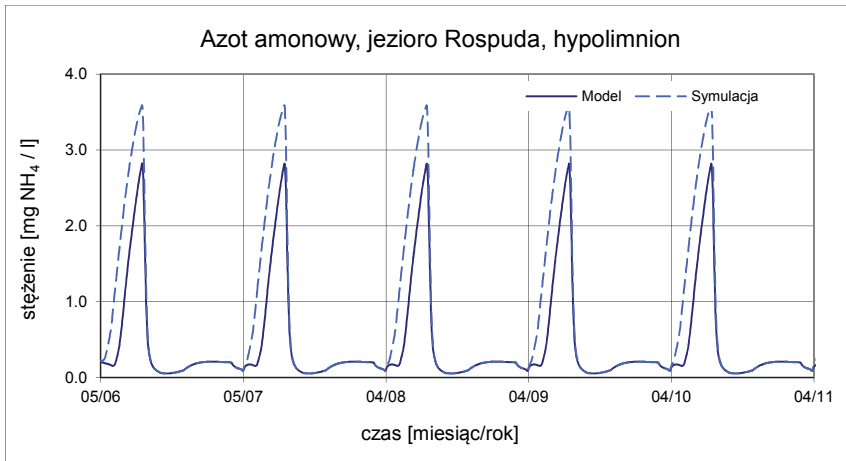
(źródło: opracowanie własne)

Tabela 6. Zmiany maksymalnego rocznego stężenia azotu azotanowego (V) [mg NO₃/dm³] wskutek wydłużenia o miesiąc czasu trwania stratyfikacji termicznej

Table 6. Changes of annual maximum nitrate concentration in epilimnion of lakes caused by elongation the stratification time by one month

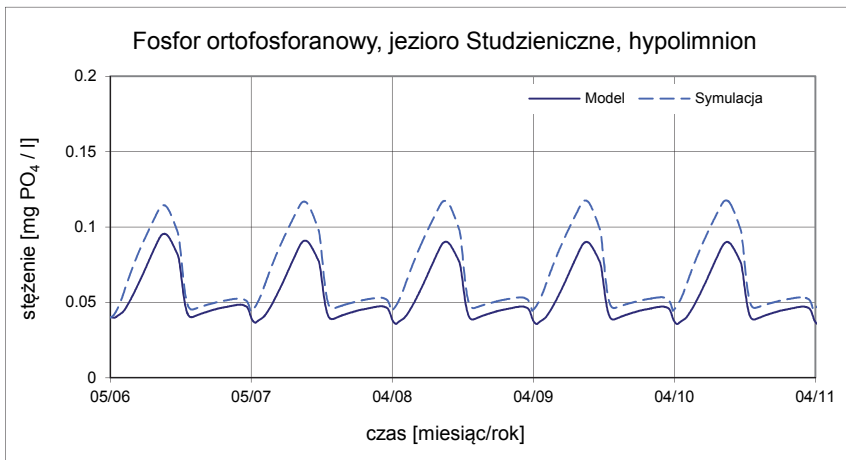
Model				
Rok symulacji	Studzienne epilimnion	Białe epilimnion	Rospuda epilimnion	Necko epilimnion
2006	0,21	0,24	1,82	1,49
2007	0,20	0,24	1,82	1,51
2008	0,20	0,23	1,82	1,52
2009	0,20	0,23	1,82	1,52
2010	0,20	0,23	1,82	1,52
Symulacja				
Rok symulacji	Studzienne epilimnion	Białe epilimnion	Rospuda epilimnion	Necko epilimnion
2006	0,22	0,27	1,82	1,53
2007	0,22	0,27	1,82	1,55
2008	0,22	0,26	1,82	1,55
2009	0,22	0,26	1,82	1,55
2010	0,22	0,26	1,82	1,55

(źródło: opracowanie własne)



Rys. 2. Zmiany stężenia azotu amonowego w hypolimnionie jeziora Rospuda Augustowska wskutek wydłużenia o miesiąc czasu trwania stratyfikacji termicznej (źródło: opracowanie własne)

Fig. 2. Changes of ammonium nitrogen concentration in hypolimnion of Rospuda Augustowska lake caused by elongation the stratification time by one month



Rys. 3. Zmiany stężenia fosforu fosforanowego (V) w hypolimnionie jeziora Studzieniczne wskutek wydłużenia o miesiąc czasu trwania stratyfikacji termicznej (źródło: opracowanie własne)

Fig. 3. Changes of orthophosphate concentration in hypolimnion of Studzieniczne lake caused by elongation the stratification time by one month

Druga symulacja przeprowadzona w ramach niniejszego opracowania dotyczyła skrócenia czasu trwania stratyfikacji termicznej. Zgodnie z oczekiwaniami, zmiana ta skutkowała obniżeniem wartości ładunków azotu i fosforu, których źródłem jest zasilanie wewnętrzne, jednak wynikające z tego obniżenie maksymalnych wartości stężenia chlorofilu a nie było tak widoczne, jak wzrost w poprzedniej symulacji (tabela 7). Powodem tego jest fakt, iż zasilanie wewnętrzne jest ważniejszym źródłem fosforu niż azotu w wodach omawianych jezior, a proporcjonalna zmiana ładunku tych substancji wywołuje zmianę czynnika limitującego rozwój fitoplanktonu (w skalibrowanym modelu jest nim fosfor).

Tabela 7. Zmiany maksymalnego rocznego stężenia chlorofilu a [mg/m^3] wskutek skrócenia o miesiąc czasu trwania stratyfikacji termicznej.

Table 7. Changes of annual maximum chlorophyll a concentration [mg/m^3] in lakes caused by shortening the stratification time by one month

Model				
Rok symulacji	Studzienne epilimnion	Białe epilimnion	Rospuda epilimnion	Necko epilimnion
2006	29,50	30,69	65,86	41,32
2007	27,01	30,52	66,08	43,67
2008	26,58	30,04	66,09	43,69
2009	26,52	29,88	66,10	43,68
2010	26,50	29,81	66,10	43,67
Symulacja				
Rok symulacji	Studzienne epilimnion	Białe epilimnion	Rospuda epilimnion	Necko epilimnion
2006	29,49	30,68	64,37	41,24
2007	25,70	27,93	64,62	42,75
2008	25,04	26,69	64,65	42,61
2009	24,96	26,34	64,65	42,57
2010	24,96	26,22	64,66	42,56

(źródło: opracowanie własne)

Większe zmiany dotyczyły średniego rocznego stężenia chlorofilu a, Obniżenie nie przekraczało 5% w jeziorach Studzienicznym, Necku i Rospudzie, w jeziorze Białym dochodziło do 17%.

Z uwagi na analogiczny w porównaniu do poprzedniej symulacji przebieg zmian stężenia związków azotu i fosforu, zrezygnowano z ich zamieszczenia w opracowaniu.

5. Podsumowanie i wnioski

Tworząca się w dostatecznie głębokich jeziorach klimatu umiarkowanego letnia stratyfikacja termiczna w znacznym stopniu przyczynia się do kształtowania zjawisk zachodzących w wodach jezior. Szczególnie w jeziorach eutroficznym, z deficytami tlenowymi w warstwach przydennych, ma wpływ na zwiększenie ładunków biogenów trafiających do wód, skutkujące negatywnymi objawami wzrostu ich trofii.

W zależności od średnich temperatur obserwowanych w różnych latach, stratyfikacja może pojawiać się wcześniej lub później, a w jeziorach o niewielkiej głębokości może się wykształcać lub nie.

Omówione w ramach niniejszej pracy symulacje wskazują na to, iż w niektórych przypadkach zmiany czasu trwania okresu, w którym wykształcają się warstwy limnetyczne w jeziorze, mogą skutkować zmianą wartości wskaźników jakości wody związanych z eutrofizacją, przy założeniu niezmienności pozostałych czynników.

Przedłużenie lub skrócenie okresu, w którym wody hypolimnionu pozbawione są źródeł tlenu wiąże się bezpośrednio z intensywnością zasilania wewnętrznego jezior w biogeny, a w jeziorach, w których to źródło ma istotny wpływ na eutrofizację, wydłużenie czasu o miesiąc, może powodować wzrost maksymalnego rocznego stężenia chlorofilu a (w jeziorze Białym Augustowskim o 17%) a także stężenia średniego rocznego. Podwyższeniu ulegają również wartości stężenia mineralnych form azotu i fosforu oraz fosforu i azotu całkowitego. W jeziorach, w których głównym źródłem biogenów są dopływy (np. omawiane w niniejszym opracowaniu jezioro Necko), długość okresu z wykształconymi warstwami limnetycznymi w mniejszym stopniu wpływała na wielkości wymienionych wskaźników.

Literatura

1. *Atlas podziału hydrograficznego Polski, Cz. 2: Zestawienia zlewni*. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Warszawa 2005.
2. **Biedka P.:** *Model of water eutrophization in lakes : Studzieniczne, Biale Augustowskie, Rospuda Augustowska and Necko*, w: Water protection systems in agricultural and industrial regions – selected problems, Polish Journal of Environmental Studies – Series of Monographs, vol. 3, HARD Publishing Company, 5–11 Olsztyn 2009.
3. **Budzińska K., Jurek A., Szejniuk B., Woroński G.:** *Skuteczność usuwania zanieczyszczeń bakteriologicznych w procesach oczyszczania ścieków z zastosowaniem stawów biologicznych*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 1519–1530 (2011).
4. **Czerniawski R., Domagała J., Pilecka-Rapacz M., Krepski T.:** *Wpływ małej zapory na zmiany składu ichtiofauny w cieku Sitna w ciągu 9 lat (otulina Drawieńskiego Parku Narodowego)*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 12, 235–247 (2010).
5. **Gromiec M., Winnicki T.:** *Projekt polityki wodnej państwa a diagnoza stanu gospodarki wodnej*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 13, 283–302 (2011).
6. **Kondracki J.:** *Geografia regionalna Polski*, PWN, Warszawa 2000.
7. **Korytowski M.:** *Charakterystyka śródleśnych oczek wodnych na terenie leśnego zakładu doświadczalnego Siemianice* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 13, 1847–1864 (2011).
8. **Korytowski M., Szafrąński Cz.:** *Zmiany zapasów wody w latach o różnych sumach opadów, w śródleśnych oczkach wodnych, na przykładzie Leśnictw Wielisławice i Laski*. Rocznik Ochrona Środowiska, (Annual Set The Environment Protection) 15, 1567–1579 (2013).
9. **Kuliński K., Maciejewska A., Dzierzbicka-Głowacka L., Pempkowiak J.:** *Parameterisation of a zero-dimensional Pelagic Detritus Model, Gdańsk Deep, Baltic Sea*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 13, 187–206 (2011).
10. **Lampart-Kaluźniacka M., Wojcieszonek A., Piłkuła K.:** *Ocena stanu ekologicznego wód rzeki Regi na odcinku w obszarze miasta Gryfice* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 14, 437–446 (2012).
11. **Piecuch I., Hewelt G.:** *Environmental Education – First Knowledge and Then the Habit of Environment Protection*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 15, 136–150 (2013).

12. **Piecuch I., Piecuch T.:** *Environmental Education and Its Social Effects*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 15, 192–212 (2013).
13. **Piecuch I., Piecuch T.:** *Nauczanie o środowisku – nigdy nie jest za wcześnie i nigdy nie jest za późno*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 13, 711–722 (2011).
14. **Przybyła Cz., Zbierska A, Dwornikowska Ż.:** *Ocena zmian jakości wody w wybranych jeziorach Pojezierza Poznańskiego w latach 2004÷2009*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 13, 723–746 (2011).
15. **Sługocki Ł., Czerniawski R., Domagała J., Krepski T., Pilecka-Rapacz M.:** *Zooplankton of Three Suburban Lakes in Relation to Selected Abiotic Conditions*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 14, 146–160 (2012).
16. **Sojka M.:** *Ocena możliwości zastosowania modelu AGNPS do szacowania ładunków azotu i fosforu wymywanych ze zlewni rolniczych*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 14, 856–865 (2012).
17. **Sojka M., Siepak M., Gnojska E.:** *Ocena zawartości metali ciężkich w osadach dennych wstępnej części zbiornika retencyjnego Stare Miasto na rzece Powie*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 15, 1916–1928 (2013).
18. **Stasik R.:** *Stany wód i ich amplitudy w ciekach w małych zlewniach leśnych w roku wilgotnym na przykładzie zlewni Rowu Rakowskiego*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 13, 1951–1964 (2011).
19. **Stasik R., Szafrąński Cz., Korytowski M., Liberacki D.:** *Kształtowanie się zasobów wodnych w małych zlewniach leśnych na obszarze Wielkopolski*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 13, 1679–1696 (2011).
20. Water Quality Analysis Simulation Program (WASP) Version 7.1., Release Notes: 2/7/2006, Watershed and Water Quality Modeling Technical Support Center US EPA, Office of Research Development National Exposure Research Laboratory Ecosystems Research Division, Athens, GA, 2006.
21. **Wiater J.:** *Ocena świadomości ekologicznej gminy Choroszcz*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 13, 653–680 (2011).
22. **Wool T. A., Ambrose R. B. Martin J. L.:** *The Water Analysis Simulation Program*. User Documentation for Version 6.0, USEPA Reg. 4, Atlanta, 2001.

The Effect of Changes in the Thermal Stratification Time on the Eutrophication Processes in Lakes

Abstract

In this study, the effect of changes in the thermal stratification time of lakes on the eutrophication processes was determined. The study included four lakes of Suwalsko-Augustowskie Lake District, i.e. Necko, Rospuda Augustowska, Białe Augustowskie i Studzieniczne, which are localized in north-eastern Poland. In investigation the model of lakes eutrophication, defined in the WASP (Water Analysis Simulation Program) and developed by the U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA) was used.

Model was developed for the one-year period from 1 May 2006 till 30 April 2007, on the second level of complexity of the eutrophication process in EUTRO module. This allows the prediction of the concentration of: ammonia nitrogen, nitrate (V) nitrogen, organic nitrogen as well as phosphate phosphorus (V), the organic phosphorus concentration, dissolved oxygen, carbon biochemical oxygen demand and chlorophyll a.

Then, the model was used to simulate taking into account the changes of factors, which determine the quality of water and processes progress associated with eutrophication. This paper presents the results of prognoses taking into account the extension and shortening the time of thermal stratification in analyzed lakes by one month. Simulations started up at the beginning of the spring season. It was assumed that stratification occurs one month earlier or later in comparison to thermal conditions observed in 2006 and 2007.

The simulation indicates that, in some cases, small changes in the time of stratification may result in a noticeable change in the value of water quality indicators connected with eutrophication.

In eutrophic lakes, extend or shortening period in which the hypolimnion water are deoxygenated is directly related to the intensity of the internal nutrients loads. In this case, the extend the period by one month caused the increase of maximal forecasted annual chlorophyll a concentration (in the Białe Augustowskie Lake by 17%). The increase of concentration nitrogen and phosphorus components was also noted. In the lakes, in which the main nutrient source are inflows (for example Rospuda Augustowska and Necko) the length of period with the limnetic layers has a less impact on mentioned indicators.

Słowa kluczowe: stratyfikacja termiczna, jakość wód jezior, WASP

Key words: thermal stratification, water quality of lakes, WASP



Wpływ nawożenia popiołem ze spalania komunalnych osadów ściekowych na właściwości chemiczne gleby lekkiej

*Anna Iżewska, Czesław Wołoszyk
Zachodniopomorski Uniwersytet
Technologiczny, Szczecin*

1. Wstęp

Po wstąpieniu Polski do Unii Europejskiej ustalono, że osad ściekowy powinien być ponownie wykorzystany w każdym przypadku, gdy jest to właściwe, a sposoby jego usuwania powinny do minimum ograniczać negatywne skutki oddziaływania na środowisko [4]. Spowodowało to zakaz składowania osadów ściekowych na składowiskach odpadów, gdyż zawierają one dużą ilość substancji organicznej przekraczającą 40% [3, 8, 9, 14, 15]. Przez to nastąpił wzrost problemów ekologicznych, technicznych i ekonomicznych w ich zagospodarowaniu.

Przeróbka osadów ściekowych stanowi około 70% kosztów pracy oczyszczalni. W celu poprawy opłacalności pracy oczyszczalni (gdzie $Q_{\text{śc}}$ wynosi około $500 \text{ m}^3/\text{d}$) osady ściekowe stabilizuje się w procesie fermentacji metanowej, a następnie poddaje dalszym procesom przerobu. Między innymi poddanie osadów ściekowych dezintegracji metodą termiczną, chemiczną oraz hybrydową, stanowiącą połączenie w/w metod samodzielnych wpływa na znaczną intensyfikację procesów metanowych [16]. Według Pająka [11] właściwa jest strategia termicznej utylizacji komunalnych osadów ściekowych.

Podczas termicznego przekształcania osadów ściekowych poprzez spalanie powstaje nowy rodzaj odpadu jakim jest popiół, który należy zagospodarować. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska

z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów [12], popioły ze spalania osadów ściekowych należą do grupy: 19 Odpady z instalacji i urządzeń służących zagospodarowaniu odpadów, z oczyszczalni ścieków oraz z uzdatniania wody pitnej i wody do celów przemysłowych, 19 01 Odpady z termicznego przekształcania odpadów 19 01 12 Żużle i popioły paleniskowe inne niż wymienione w 19 01 11, czyli Żużle i popioły rusztowe ze spalania komunalnych osadów ściekowych.

W zależności od składu chemicznego komunalnych osadów, jak i rozwiązań technologicznych w termicznej ich utylizacji, otrzymuje się popiół o różnej zawartości makro- i mikroskładników, w tym metali ciężkich.

W niniejszej pracy podjęto próbę oceny wpływu nawożenia popiołem ze spalania komunalnych osadów ściekowych na właściwości chemiczne gleby lekkiej. Popiół pochodził ze spalania w piecu rusztowym komunalnych osadów ściekowych w Oczyszczalni „Pomorzany” w Szczecinie. W badaniach popiół potraktowano, jako substytut fosforu z nawozów fosforowych.

2. Materiał i metoda

W latach 2011–2012 w Rolniczej Stacji doświadczalnej w Lipniku koło Stargardu Szczecińskiego przeprowadzono badania z wykorzystaniem do nawożenia roślin popiołu ze spalania komunalnego osadu ściekowego. Doświadczenie polowe zlokalizowano na glebie brunatno-rdzawej, niecałkowitej, wytworzonej z piasku gliniastego lekkiego pylastego, średnio głęboko podścielonego gliną lekką (klasa bonitacyjna IVb, kompleks żytni dobry - 5, kategoria agronomiczna – gleba lekka). Przed założeniem doświadczenia odczyn gleby był lekko kwaśny (5,8 pH w 1 mol KCl·dm⁻³), całkowita zawartość węgla wynosiła 8,59 g·kg⁻¹, azotu 0,84 g·kg⁻¹, form przyswajalnych fosforu była wysoka, a potasu i magnezu niska.

Zawartość całkowita pierwiastków śladowych w glebie wynosiła: Cd – 0,554; Cu – 6,439; Mn – 254,7; Ni – 8,320; Pb – 5,215; Zn – 62,31 mg·kg⁻¹s.m.

Schemat badań obejmował pięć wariantów nawożenia nawozami mineralnymi i popiołem ze spalania komunalnego osadu ściekowego: NK, NPK, NK+P1 (P1 – 1 dawka popiołu - 50 kg·ha⁻¹), NK+P2 (P2 – 2

dawka popiołu – $100 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$), NK+P3 (P3 – 3 dawka popiołu – $150 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) miskantusa olbrzymiego (*Miscanthus giganteus*). Nawożenie azotem stosowano w postaci saletry amonowej (34% N) w dawce $80 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$, fosforem w formie superfosfatu wzbogaconego (40% P_2O_5) w dawce $50 \text{ kg P}_2\text{O}_5\cdot\text{ha}^{-1}$, a potasem – solą potasową (60% K_2O) w dawce $120 \text{ kg K}_2\text{O}\cdot\text{ha}^{-1}$. Popiół ze spalania komunalnych osadów ściekowych, który stanowił substytut nawozu fosforowego, pochodził z Oczyszczalni Ścieków „Pomorzany” w Szczecinie. W obu latach badań zastosowano ten sam popiół, a jego skład chemiczny zamieszczono w tabeli 1.

Całkowitą zawartość metali ciężkich w glebie oznaczono metodą ASA, po uprzedniej mineralizacji próbek w mieszaninie (1:1) kwasu azotowego(V) i chlorowego(VII), natomiast formy rozpuszczalne po ekstrakcji w $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$.

Zawartość metali ciężkich w glebie poddano analizie wariancji zgodnie ze schematem doświadczenia (warianty nawożenia: NK, NPK, NK+P1, NK+P2, NK+P3 i lata badań 2011, 2012). Istotność różnic była oceniana na standardowym poziomie 5%, jako źródło błędu w ocenie zmienności przyjęto interakcję badanych czynników. Średnie różniące się istotnie porównano następnie przy pomocy testu Tukeya.

3. Wyniki i dyskusja

Nawożenie nawozami mineralnymi i popiołem ze spalania komunalnych osadów ściekowych, w porównaniu z wyłącznym nawożeniem nawozami mineralnymi, w większości przypadków nie różnicowało całkowitą zawartość analizowanych metali ciężkich (kadmu, miedzi, manganu, niklu, ołowiu i cynku) w warstwie ornej (0–20 cm) i podornej (21–40 cm) (tabela 2 i 3). Całkowita zawartość omawianych metali ciężkich nie przekraczała norm zawartych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi [13]. Glebę zaliczono do grupy B.

Tabela 1. Skład chemiczny popiołu ze spalania komunalnych osadów ściekowych
Table 1. The chemical composition of ash from the incineration of municipal sewage sludge

Zawartość form rozpuszczalnych P ₂ O ₅ [%]	Zawartość całkowita [%]			Zawartość całkowita [mg·kg ⁻¹]								
	mineralnych kwasach	w 2% kwasie cytrynowym	w wodzie	KK	CCa	MMg	CCd	CCu	MMn	NNi	PPb	ZZn
22,05	12,08	7,64		4,26	66,22	33,87	44,16	4476,2	4411,4	774,7	993,0	7745,1

Tabela 2. Całkowita zawartość metali ciężkich w glebie w warstwie 0–20 cm po dwóch latach stosowania popiołu ze spalania komunalnych osadów ściekowych

Table 2. The total content of heavy metals in the soil in a layer 0–20 cm after two years of ash from the incineration of municipal sewage sludge

Obiekty	Lata badań														Średnia					
	2011 r.							2012 r.												
	CCd	CCu	MMn	NNi	PPb	ZZn	CCd	CCu	MMn	NNi	PPb	ZZn	CCd	CCu	MMn	NNi	PPb	ZZn		
NK	00,56	66,45	2259,1	88,29	55,20	662,5	00,56	66,46	2259,9	88,33	55,19	662,0	00,56	66,45	2259,5	88,31	55,20	662,3		
NPK	00,56	66,50	2258,7	88,31	55,28	662,0	00,56	66,52	2259,2	88,37	55,34	662,8	00,56	66,51	2259,0	88,34	55,30	662,43		
NK-P1	00,56	66,55	2263,1	88,45	55,28	662,7	00,56	66,56	2264,8	88,52	55,29	662,8	00,56	66,56	2264,0	88,48	55,29	662,78		
NK-P2	0,56	66,51	2271,7	88,52	55,44	663,0	00,56	66,53	2284,7	88,60	55,48	663,2	00,56	66,52	2278,2	88,56	55,46	663,11		
NK-P3	00,56	66,60	2284,7	88,64	55,56	663,1	00,57	66,65	2289,8	88,75	55,78	663,8	00,57	66,62	2287,3	88,69	55,67	663,47		
Średnia	00,56	66,52	2267,5	88,44	55,35	662,7	00,56	66,54	2271,7	88,51	55,42	662,9	00,56	66,53	2269,6	88,48	55,38	662,81		
NIR _{0,05}													0r.n.	0r.n.	0r.n.	00,03	0r.n.	0r.n.		

Tabela 3. Całkowita zawartość metali ciężkich w glebie w warstwie 21–40 cm po dwóch latach stosowania popiołu ze spalania komunalnych osadów ściekowych

Table 3. The total content of heavy metals in the soil layer of 21–40 cm after two years of ash from the incineration of municipal sewage sludge

Obiekty	Lata badań														Średnia			
	2011 r.							2012 r.										
	CCd	CCu	MMn	NNi	PPb	ZZn	CCd	CCu	MMn	NNi	PPb	ZZn	CCd	CCu	MMn	NNi	PPb	ZZn
NK	00,54	33,40	2219,9	88,10	55,09	448,0	00,56	63,46	2223,4	88,22	55,22	449,5	00,55	33,36	2221,6	88,16	55,16	448,8
NPK	00,53	33,30	2211,2	88,25	55,34	550,8	00,56	63,52	2230,4	88,28	55,32	550,4	00,55	33,39	2220,8	88,26	55,33	550,6
NK-P1	00,53	33,30	2213,8	88,30	55,29	550,1	00,56	63,56	2224,5	88,40	55,37	550,5	00,55	33,75	2219,2	88,35	55,33	550,3
NK-P2								63,53	2244,8	88,62	55,74	551,7						
	00,54	33,30	2214,7	88,45	55,48	550,7	00,57						00,55	43,09	2229,8	88,54	55,61	551,2
NK-P3	00,57	33,35	2210,8	88,75	55,78	552,8	00,60	63,65	2240,2	88,82	55,95	554,7	00,59	33,75	2225,5	88,78	55,87	553,8
Średnia	00,54	33,33	2214,1	88,37	55,79	550,5	00,57	63,54	2232,6	88,47	55,52	551,4	00,56	33,67	2223,4	88,42	55,66	550,9
NIR _{0,05}													0r.n.	00,11	0r.n.	00,06	0r.n.	0r.n.

W omawianych badaniach w obu latach uzyskano zwiększenie całkowitej zawartości metali ciężkich w warstwie ornej na obiektach nawożonych nawozami mineralnymi i popiołami z komunalnych osadów ściekowych w porównaniu z zawartością przed założeniem doświadczenia. Największą istotną zawartość niklu zaobserwowano na obiektach nawożonych azotem i potasem w postaci nawozów mineralnych, a fosforem w formie popiołów w trzeciej dawce. Na pozostałych obiektach zawartość metali ciężkich była mniejsza (tabela 2). Zastosowane nawożenie nawozami mineralnymi i popiołem (P-3) ze spalania osadów również istotnie różnicowało średnią z dwóch lat całkowitą zawartość w warstwie 21–40 cm kadmu, miedzi i niklu w porównaniu z nawożeniem NK (tabela 3).

W tabeli 4 i tabeli 5 przedstawiono zawartość form rozpuszczalnych w 1 mol $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$ metali ciężkich w glebie pobranej z warstwy 0–20 cm i 21–40 cm z obiektów nawożonych nawozami mineralnymi i popiołem w dwóch latach badań uprawy miskanta olbrzymiego. W analizowanych tabelach średnia zawartość form rozpuszczalnych w 1 mol $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$ w glebie metali ciężkich w większości przypadków nie była istotnie różnicowana w porównaniu z wyłącznym nawożeniem nawozami mineralnymi w stosunku do obiektów z NK + popiół.

Natomiast średnia z dwóch lat zawartość form manganu rozpuszczalnych w 1 mol $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$ w warstwie 21–40 cm ($62,27 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{s.m.}$) w glebie z obiektów z NK + trzecia dawka popiołu ($150 \text{ kg P}_2\text{O}_5\cdot\text{ha}^{-1}$) była istotnie większa w porównaniu z obiektami nawożonymi NK + pierwsza dawka popiołu ($50 \text{ kg P}_2\text{O}_5\cdot\text{ha}^{-1}$) – $56,83 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{s.m.}$

Średnia zawartość form cynku rozpuszczalnych w 1 mol $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$ w warstwie 21–40 cm gleby z poszczególnych obiektów nawożenia wynosiła była (od 7,73 do $12,26 \text{ mg Ni}\cdot\text{kg}^{-1}\text{s.m.}$). Odnotowano istotny wzrost zawartości tego pierwiastka w glebie nawożonej NK i drugą dawką popiołu ($100 \text{ kg P}_2\text{O}_5\cdot\text{ha}^{-1}$) w porównaniu z nawożeniem NPK i NK-P3.

Literatura dotycząca możliwości wykorzystania popiołów rusztowych do nawożenia roślin jest bardzo uboga. Wielu autorów pisze natomiast o możliwości wykorzystania osadów ściekowych, kompostów z osadów ściekowych do celów nawozowych i ich korzystnym wpływie na właściwości fizyko-chemiczne gleby [1, 5, 10, 14].

Tabela 5. Zawartość form rozpuszczalnych w $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ metali ciężkich w glebie w warstwie 21–40 cm po dwóch latach stosowania popiołu ze spalania komunalnych osadów ściekowych
Table 5. The content of soluble forms $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ heavy metals in the soil in the layer 21–40 cm after two years of ash from the incineration of municipal sewage sludge

Obiekty	Lata badań												Średnia					
	2011 r.						2012 r.											
	CCd	CCu	MMn	NNi	PPb	ZZn	CCd	CCu	MMn	NNi	PPb	ZZn	r.n.	r.n.				
NK	00,20	00,94	66,31	00,8120	11,31	99,41	00,22	11,20	1107,7	00,50	00,55	66,92	00,21	11,07	557,02	00,65	00,93	88,17
NPK	00,17	11,03	66,27	00,40	11,37	99,56	00,23	11,25	1107,9	00,53	00,54	55,98	00,20	11,14	557,11	00,46	00,96	77,77
NK-P1	00,14	11,23	66,55	00,77	11,24	114,70	00,22	11,17	1107,1	00,58	00,56	55,96	00,18	11,20	556,83	00,67	00,90	110,33
NK-P2	00,24	11,13	66,24	00,99	11,27	116,87	00,25	11,22	1109,8	00,61	00,63	77,65	00,24	11,18	558,04	00,80	00,95	112,26
NK-P3	00,22	11,08	66,95	00,86	11,29	99,71	00,23	11,41	1117,6	00,56	00,66	55,76	00,22	11,24	662,27	00,71	00,98	77,73
Średnia	00,19	11,08	66,46	00,77	11,29	112,05	00,23	11,25	1110,0	00,56	00,59	66,46	00,21	11,17	558,25	00,654	00,94	99,25
NIR _{0,05}													r.n.	r.n.	5,12	r.n.	r.n.	33,90

Przydatność do rolniczego wykorzystania popiołów ze spalania komunalnych osadów ściekowych, w literaturze oceniana jest na podstawie ich właściwości fizykochemicznych i składu chemicznego. Z informacji tych wynika, że popioły fluidalne ze spalania komunalnych osadów ściekowych ubogie są w azot, zasobne w fosfor, wapń i magnez, mogą jednak zawierać podwyższoną zawartość metali ciężkich [2, 6]. Szczególne znaczenie nawozowe może mieć zawarty w popiołach fosfor, którego zużycie w postaci nawozów w ostatnich latach jest zbyt małe. Jak podaje Lisbeth i in. [7] zawartość fosforu w popiołach z osadów ściekowych może wynosić do 16% P.

4. Wnioski

W przeprowadzonym doświadczeniu badano wpływ nawożenia popiołem ze spalania komunalnych osadów ściekowych na właściwości chemiczne gleby lekkiej. Uzyskane wyniki badań wskazują, że:

1. Zastąpienie w dawce NPK fosforu z superfosfatu wzbogaconego fosforem z popiołu ze spalania komunalnych osadów ściekowych nie spowodowało istotnych różnic w całkowitej zawartości kadmu, miedzi, manganu, ołowiu i cynku w warstwie ornej gleby.
2. Nawożenie mineralne azotem i potasem w postaci nawozów mineralnych i trzecią dawką popiołu ze spalania komunalnych osadów ściekowych po dwóch latach nawożenia powodowało istotny wzrost całkowitej zawartości miedzi i niklu w warstwie podornej gleby w porównaniu z wyłącznym nawożeniem mineralnym.
3. Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości form rozpuszczalnych w $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl metali ciężkich w glebie w warstwie 0–20 cm nawożonej popiołem z komunalnych osadów ściekowych w porównaniu z wyłącznym nawożeniem mineralnym.
4. Średnia zawartość z dwóch lat wskazuje, że nastąpił istotny wzrost zawartości form rozpuszczalnych w $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl manganu w glebie na obiektach nawożonych największą dawką popiołu oraz cynku po zastosowaniu 100 kg popiołu na hektar w porównaniu z wyłącznym nawożeniem nawozami mineralnymi w warstwie 21–40 cm.

*Praca finansowana była z środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa
Wyższego w ramach projektu badawczego nr: NN 305 1723 40*

Literatura

1. **Baran S., Wójcikowska-Kapusta A., Żukowska G., Milczarek T.:** *Wpływ dodatku kompostu osadowego i osadowo-popiołowego na właściwości sorpcyjne utworu bezglebowego*. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, z. 533, 49–58 (2008).
2. **Białowiec A., Janczukowicz W., Krzemieniewski M.:** *Możliwości zagospodarowania popiołów po termicznym unieszkodliwieniu osadów ściekowych w aspekcie regulacji prawnych*. http://ros.edu.pl/text/pp_2009_069.pdf (dostęp 28.05.2013 r.) (2009).
3. **Czekała J.:** *Osady ściekowe źródłem materii organicznej i składników pokarmowych*. Fol. Univ. Agric. Stetin. 200 Agricultura (77), 33–39 (1999).
4. Dz. U. L. 135 z 30 maja 1991 r. (Polskie Wydanie Specjalne, Rozdział 15, Tom 02, P. 26–30).
5. **Iżewska A.:** *Wpływ nawożenia obornikiem, osadem ściekowym i kompostem z osadów ściekowych na właściwości gleby*. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, z. 518, 85–92 (2007).
6. **Kosior-Kazberuk M., Karwowska J.:** *Wybrane problemy zagospodarowania popiołów pochodzących ze spalania osadów ściekowych w technologii materiałów cementowych*. Inżynieria Ekologiczna 25, 110–123 (2011).
7. **Lisbeth M. Ottosen, Gunvor M. Kirkelund, Pernille E. Jensen:** *Extracting phosphorus from incinerated sewage sludge ash rich in iron or aluminum*. J. Chemosphere 91, 963–969 (2013).
8. **Maćkowiak Cz.:** *Skład chemiczny osadów ściekowych ich wartość nawozowa*, “Charakterystyka i zagospodarowanie osadów ściekowych” Bydgoskie Towarzystwo Naukowe. Prace Wydziału Nauk Technicznych seria A 2000, 30, 16–21 (2000).
9. **Ndaji F.E., Ellyatt W.A.T., Malik A.A., Thomas K.M.:** *Temperature programmed combustion studies of coal and waste materials*. Fuel 78, 301–307 (1999).
10. **Ociepa A., Pruszek K., Lach J., Ociepa E.:** *Wpływ długotrwałego nawożenia gleb obornikiem i osadem ściekowym na wzrost zawartości metali ciężkich w glebach*. Ecological Chemistry and Engineering S, vol.15, no 1, 103–109 (2008).
11. **Pająk T.:** *Projekty spalarni odpadów komunalnych i osadów ściekowych w strategii zagospodarowania odpadów*. Inżynieria i Ochrona Środowiska 13(1), 53–66 (2010).
12. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 w sprawie Katalogu odpadów (Dz.U. nr 112, poz. 1206).

13. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi, Dz.U. Nr 165 poz. 1358 i 1359.
14. **Stańczyk-Mazanek E., Piątek M., Kępa U.:** *Wpływ następczy osadów ściekowych stosowanych na glebach piaszczystych na właściwości kompleksu sorpcyjnego.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection) 15, 2437–2451 (2013).
15. **Stelmach S., Wasielewski R.:** *Co-combustion of dried sewage and coal in a pulverized coal boiler.* J. Mater Cycles Waste Manag. 10, 110–115 (2008).
16. **Zawieja I., Wolski P.:** *Wpływ chemiczno-termicznej modyfikacji osadów ściekowych nadmiernych na generowanie lotnych kwasów tłuszczowych w procesie fermentacji metanowej.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 2054–2070 (2013).

Effect of Fertilization with Ash from Incineration of Municipal Sewage Sludge on Chemical Properties of Light Soil

Abstract

Conducted two-years study indicate that phosphorus fertilization with mineral fertilizers can be replaced by ash from municipal sewage sludge. As a result of application of the ash from the incineration of municipal sewage sludge, there were no significant differences in the total content of cadmium, copper, manganese, lead and zinc in arable soil layer after two years of use. Mineral fertilization with nitrogen and potassium in the form of mineral fertilizers and third doses of ash from the incineration of municipal sewage sludge after two years of fertilization resulted in a significant increase in the total content of cadmium, copper and nickel in the subsoil layer of soil in comparison to the exclusive mineral fertilization. In most variants of fertilization with ashes of municipal sewage sludge the content of heavy metals forms soluble in 1 mol·dm⁻³ HCl in the soil layer 0–21 cm increased compared with exclusive mineral fertilization.

Słowa kluczowe: spalanie, osady ściekowe, popiół, nawożenie

Key words: incineration, sewage sludge, ash, fertilization



Wpływ wilgotności i zagęszczenia na wytrzymałość na ścinanie popioło-żuźli i stateczność budowlanych z nich nasypów

Tymoteusz Zydróż, Andrzej T. Gruchot
Uniwersytet Rolniczy, Kraków

1. Wstęp

Jednym z głównych producentów odpadów masowych w Polsce jest przemysł energetyczny i ciepłowniczy, gdzie wciąż głównym nośnikiem energii jest węgiel kamienny i brunatny. Spalanie węgla powoduje powstawanie pyłów dymnicowych, które powszechnie określane są jako popioły elektrowniane (paleniskowe) oraz popioło-żuźli będących mieszaniną popiołów i żużli, które uległy wymieszaniu na skutek hydrotransportu na składowisko. Materiały te pomimo wielu zastosowań wciąż są składowane stanowiąc zagrożenie dla środowiska przyrodniczego [23].

Dlatego w celu ograniczenia negatywnego wpływu odpadów na środowisko podejmowane są próby wykorzystania ich w różnych dziedzinach gospodarki, m.in. w budownictwie do wytwarzania materiałów budowlanych [7], produkcji spoiw hydraulicznych, dodatków do betonów [12] czy też w budownictwie ziemnym [2, 4–6, 24, 26]. Odpady elektrowniane charakteryzują się jednak znacznym zróżnicowaniem cech fizycznych i mechanicznych zależnie od rodzaju spalanego węgla i technologii jego spalania, sposobu transportu oraz składowania i dlatego wymagają indywidualnej oceny ich właściwości geotechnicznych [7]. Jednym z możliwych kierunków utylizacji odpadów paleniskowych jest budownictwo drogowe, gdzie dopuszcza się ich stosowanie do wznoszenia dolnych warstw nasypów poniżej strefy przemarzania w miejscach suchych lub gdy są izolowane od wody [21].

Zastosowanie tych materiałów do tego typu konstrukcji związane jest z wymogiem uzyskania odpowiedniej stateczności budowli, która w głównej mierze zależy od wytrzymałości na ścinanie materiału, z którego wykonana jest budowla.

2. Cel i metodyka badań

Celem badań było określenie wpływu wilgotności i zagęszczenia na wytrzymałość na ścinanie popioło-żużli ze składowiska Pleszów Elektrociepłowni „Kraków” w aspekcie oceny stateczności skarp nasypu z nich wykonanego.

Podstawowe właściwości fizyczne oraz parametry zagęszczalności oznaczono metodami standardowymi. Skład uziarnienia określono metodą sitową (dla $d \geq 0,063$ mm) oraz areometryczną (dla $d < 0,063$ mm), a gęstość właściwą szkieletu – metodą kolby miarowej w wodzie destylowanej. Wilgotność optymalną i maksymalną gęstość objętościową szkieletu oznaczono w aparacie Proctora w cylindrze o objętości $2,2 \text{ dm}^3$ przy energii zagęszczania $0,59 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$. Współczynnik filtracji oznaczono w edometrach wyposażonych w oprzyrządowanie do pomiarów wodoprzepuszczalności, na próbkach o wysokości 2,0 cm i średnicy 6,5 cm formowanych bezpośrednio w pierścieniu aparatu. Oznaczenie polegało na pomiarze przepływu wody z dołu do góry próbki w warunkach zmiennego spadku hydraulicznego. Przygotowane próbki umieszczono w edometrach, a następnie przykładano obciążenie o wartości 12,5 kPa. Pomiar filtracji rozpoczęto po całkowitym przepływie wody przez próbkę. Badania polegały na rejestracji zmian poziomu wody w rurce aparatu w jednostce czasu.

Badania wytrzymałości na ścinanie przeprowadzono w aparacie bezpośredniego ścinania w skrzynce o wymiarach 12×12 cm i wysokości próbki 9,7 cm z ramkami pośrednimi tworzącymi strefę ścinania o wysokości 1,0 cm. Próbki formowano bezpośrednio w skrzynce aparatu przy wilgotności odpowiadającej 0,6, 0,8, 1,0 oraz 1,2 wilgotności optymalnej do uzyskania zagęszczenia odpowiadającego wskaźnikowi zagęszczenia $I_s = 0,90, 0,94, 0,97$ i 1,00. Próbki poddano obciążeniu o wielkości 50, 100, 200, 300 i 400 kPa, a następnie ścinano przy prędkości $1,0 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ do uzyskania 10% odkształcenia poziomego próbki. Jako kryterium ścięcia przyjęto maksymalną wartość naprężeń ścinających.

Wytrzymałość na ścinanie określono zgodnie z [19], przyjmując, że wielkość siły stycznej odnieszona jest do powierzchni wyjściowej przekroju skrzynki. Badania wykonywano w co najmniej dwóch powtórzeniach (łącznie poddano ścinaniu 130 próbek), a ich wyniki uśredniano i poddano dalszej analizie. Wyniki tych badań były częściowo prezentowane w pracy Zawiszy i Zydrónia [28]. Przyjęto, że uzyskane wyniki badań odpowiadają wytrzymałości na ścinanie ośrodku nienasyconego, a do matematycznego opisu tej charakterystyki wykorzystano uproszczony model Montrasio i Valentino [2008].

W kolejnej części pracy, w oparciu o charakterystykę wytrzymałościową popioło-żużla obliczono stateczność skarp nasypu o nachyleniu skarp 1:1,5 wybudowanego z badanego materiału. W analizie uwzględniono efekt czasu trwania opadu i prędkość infiltracji wody w nasypie na stan uwilgotnienia popioło-żużla, a w dalszej konsekwencji na stateczność jego skarp .

3. Wyniki badań

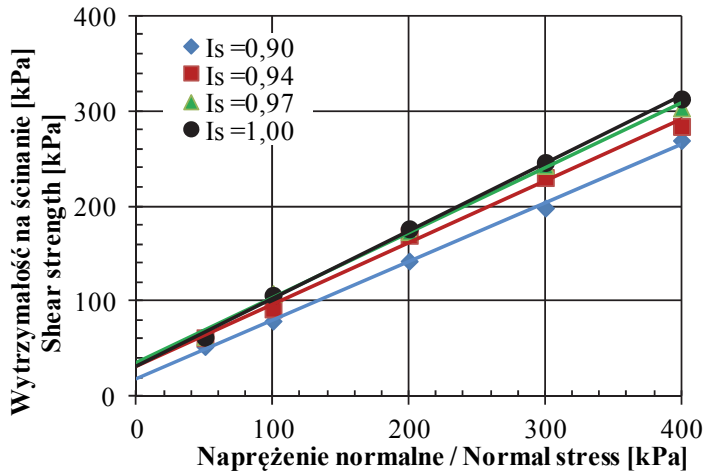
Pod względem geotechnicznym uziarnienie popioło-żużli odpowiadało wielofrakcyjnym piaskom pylastym (tabela 1) [20].

Wartości gęstości właściwej (średnio $2,2 \text{ g cm}^{-3}$) są znacznie mniejsze od odpowiednich wartości dla gruntów mineralnych o zbliżonym uziarnieniu. Z kolei wartość maksymalnej gęstości objętościowej szkieletu ($1,11 \text{ g cm}^{-3}$) spełnia wymagania normy [21], a więc jest wystarczająco wysoka z punktu widzenia potrzeb wykorzystania popioło-żużli do celów budownictwa ziemnego. Wilgotność optymalna (około 34%) jest stosunkowo duża, co wynika z dużej zawartości cząstek drobnych, odpowiadających przede wszystkim frakcji pyłowej.

Tabela 1. Podstawowe właściwości geotechniczne popioło-żuźla
Table 1. Geotechnical properties of ash-slag mixture

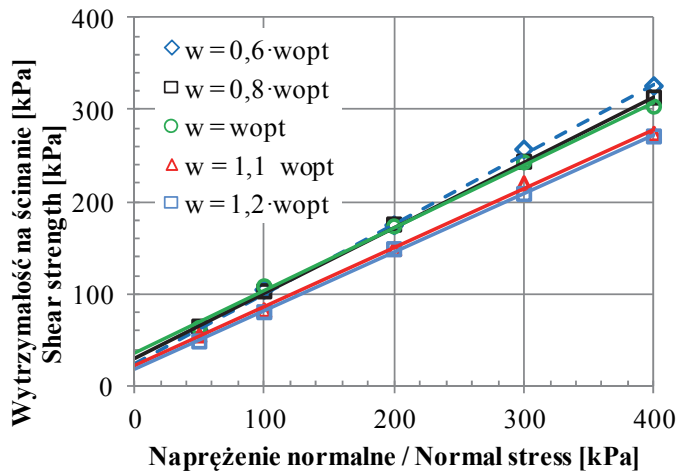
Lp	Parametr	Wartość parametru
1	Zawartość frakcji [%]: - żwirowej Gr: 2-63 mm - piaskowej Sa: 0,063-2 mm - pyłowej Si: 0,002-0,063 mm - ilowej: <0,002 mm	11,5 51,7 34,9 1,9
2	Nazwa wg [20]	Piasek pylasty (siSa)
3	Zawartość cząstek [%]: ≤ 0,075 mm ≤ 0,02 mm	41,3 19,6
4	Wskaźnik różnoziarnistości Cu [-]	16,7
5	Wskaźnik niejednorodności uziarnienia, Cc [-]	1,18
6	Gęstość właściwa	2,13÷2,28
7	Maksymalna gęstość objętościowa szkieletu	1,11
8	Wilgotność optymalna	33,8
9	Współczynnik filtracji, k [m s ⁻¹] przy wskaźniku zagęszczenia I _s = 0,90 I _s = 0,97 I _s = 0,97	3,1·10 ⁻⁷ 1,5·10 ⁻⁷ 1,2·10 ⁻⁷

Wyniki badań wytrzymałości na ścinanie popioło-żuźla wykazały jej zależność od wilgotności i zagęszczenia. Wpływ zagęszczenia na wartości wytrzymałości na ścinanie (rys. 1) zaznaczył się przede wszystkim przy wysokich wartościach naprężenia normalnego. Z kolei wpływ wilgotności był istotny w przypadku, gdy wilgotność popioło-żuźli była większa od wilgotności optymalnej (rys. 2).



Rys. 1. Zależność wytrzymałości na ścinanie popioło-żużli od naprężeń normalnych dla próbek o wilgotności zbliżonej do optymalnej.

Fig. 1. Shear strength vs. normal stress of ash-slag mixture tested at optimum moisture content.



Rys. 2. Zależność wytrzymałości na ścinanie popioło-żużli od naprężeń normalnych dla próbek o wskaźniku zagęszczenia $I_s=0,97$.

Fig. 2. Shear strength vs. normal stress of ash-slag mixture determined at compaction index $I_s = 0.97$.

Stwierdzono, że badany popioło-żużel charakteryzuje się wysokimi wartościami parametrów wytrzymałości na ścinanie (tabela 2). Za uważalne jest, że wraz ze wzrostem wilgotności popioło-żużla następuje zmniejszenie wartości kąta tarcia wewnętrznego (rys. 3a), przy czym wartości te w całym przedziale wilgotności badanego materiału wynoszą powyżej 30° . Zależność ta jest częściowo zbieżna z badaniami Kiereś [10], Kim i in. [11], Zydronia i in. [29] czy też Gruchota i Łojewskiej [8]. Wyniki badań Kiereś [10] wykazały, że w zakresie wilgotności popiołów lotnych od 0 do 45% wartości kąta tarcia wewnętrznego wynosiły ponad 30° i były praktycznie niezależne od wilgotności. Natomiast przy wyższych wartościach wilgotności popiołów stwierdzono znaczne zmniejszenie kąta tarcia wewnętrznego. Według Kiereś [10] wilgotność krytyczna popiołów wynosi od około 10 do 15% poniżej wilgotności całkowitej. W przypadku popioło-żużla będącego przedmiotem badań wilgotność całkowita wynosiła od 44,3 do 54,3% przy wskaźniku zagęszczenia odpowiednio $I_s = 1,00$ i 0,90. Zatem, próby charakteryzujące się wilgotnością większą od optymalnej zgodnie z Kiereś [10] posiadały uwilgotnienie odpowiadające krytycznemu. Otrzymane różnice wartości kąta tarcia wewnętrznego badanych popioło-żużli oraz popiołów badanych przez Kiereś mogą wynikać z faktu, że warunki badań autorów przeprowadzone w aparacie bezpośredniego ścinania umożliwiały drenaż próbki, podczas gdy badania Kiereś [10] przeprowadzone zostały w aparacie trójosiowego ściskania w warunkach bez odpływu. Natomiast wyniki badań Kim'a i in. [11], przeprowadzonych również w aparaturze trójosiowej, ale w warunkach z drenażem, nie potwierdziły wyników badań Kiereś.

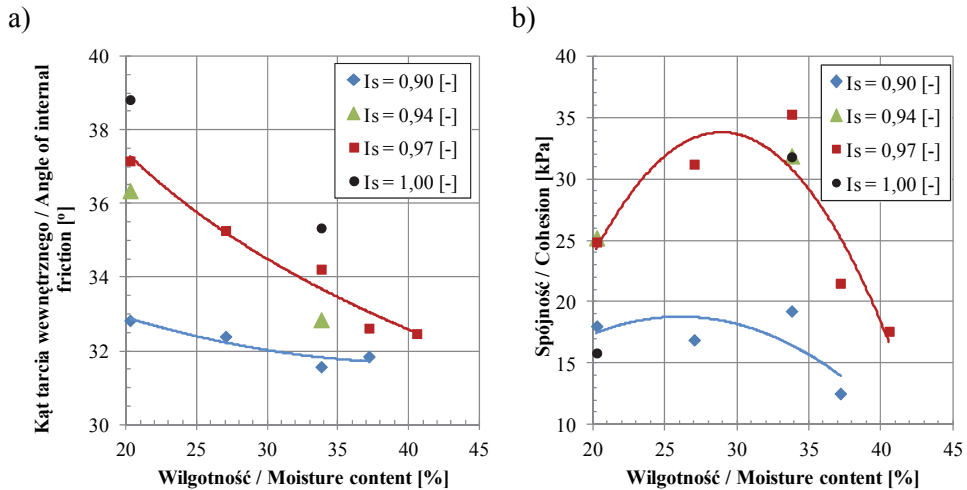
Z kolei interesujące są zależności spójności popioło-żużla od jego wilgotności (rys. 3b). Wzrost wilgotności spowodował zwiększenie wartości spójności, a po uzyskaniu wilgotności optymalnej nastąpiło jej znaczne zmniejszenie. Podobne zależności uzyskano dla części próbek popioło-żużli z Elektrociepłowni „Skawina” [29]. Natomiast wyniki prac Gruchota i Łojewskiej [8] oraz Gruchota i Zydronia [9] wskazują, że wartości spójności, jak i również kąta tarcia wewnętrznego, ulegały zmniejszeniu wraz ze wzrostem wilgotności materiału. Wyniki badań Kiereś [10] wykazały, że spójność popiołów nie zależy od ich wilgotności, ale stanowi indywidualną właściwość materiału związaną z jego zagęszczeniem. Wydaje się jednak, że spójność popiołów nie ma

tego samego charakteru jak w przypadku gruntów mineralnych. Z podobnego założenia wyszli Kim i in. [11], którzy przy interpretacji wyników badań własnych przyjęli, że popioły i mieszaniny popiołowo-żużlowe charakteryzują się zerową spójnością, a wartości kąta tarcia wewnętrznego wahają się od 27 do 47°, zależnie od udziału frakcji drobnych w mieszaninie popiołowo-żużlowej.

Autorzy niniejszej pracy przyjęli, że popioło-żużle, których uziarnienie odpowiadało piaskom pylastym, mogą wykazywać spójność wyłącznie jako efekt działania sił ssania matrycowego, czyli tzw. spójność pozorną, a nie jako efekt wzajemnego oddziaływania sił międzycząsteczkowych. Jedną z przyczyn uzyskiwania niezerowych wartości spójności dla gruntów niespoistych jest liniowy sposób opisu wytrzymałości gruntów na ścinanie. Stąd też w literaturze można spotkać propozycje opisu wartości kąta tarcia wewnętrznego gruntów jako zmiennej naprężeń normalnych [25, 13].

Tabela 2. Wyniki badań wytrzymałości na ścinanie popioło-żużli
Table 2. Results of shear strength tests for ash-slag mixture

Wskaźnik zagęszczenia, I_s	Wilgotność			Kąt tarcia wewnętrznego, ϕ	Spójność, c
	opis	masowa	objętościowa		
[-]	-	[%]	[-]	[°]	[kPa]
0,90	0,6 w_{opt}	20,3	0,204	32,8	18,0
0,94			0,213	36,3	25,2
0,97			0,219	37,2	24,9
1,00			0,226	38,8	15,8
0,90	0,8 w_{opt}	27,0	0,271	32,4	16,9
0,97			0,292	35,3	31,2
0,90	1,0 w_{opt}	33,8	0,339	31,6	19,2
0,94			0,354	32,8	31,9
0,97			0,366	34,2	35,3
1,00			0,377	35,3	31,8
0,90	1,1 w_{opt}	37,2	0,373	31,8	12,5
0,97			0,402	32,6	21,5
0,97	1,2 w_{opt}	40,6	0,439	32,5	17,6



Rys. 3. Wpływ wilgotności na wartości kąta tarcia wewnętrznego (a) i spójność (b) popioło-żużli

Fig. 3. Influence of moisture content on angle of internal friction (a) and cohesion (b) of tested ash-slag mixture

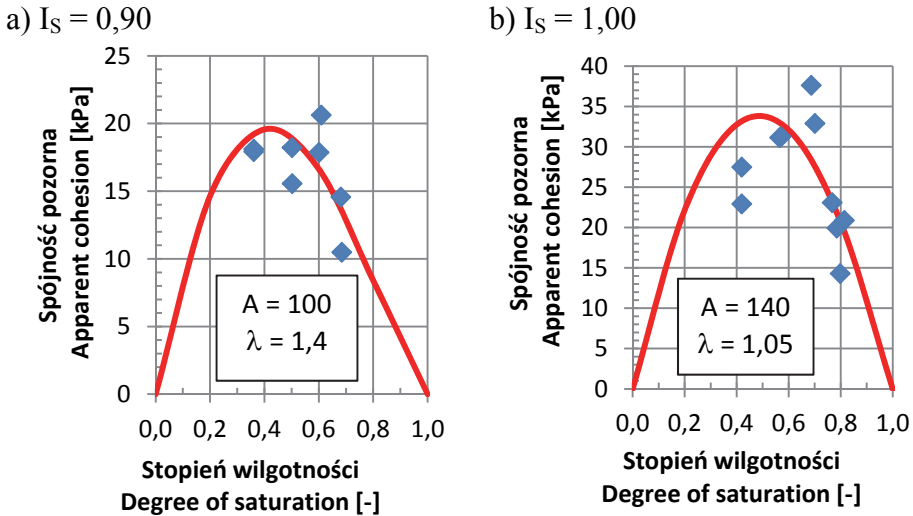
Badania wytrzymałości na ścinanie popioło-żużli przeprowadzono na próbkach o niepełnym nasyceniu jego porów wodą. W związku z tym założono, że spójność popioło-żużla będzie wynikać z działania sił ssania, a do opisu wpływu tych sił wykorzystano równanie empiryczne zastosowane w pracy Montrasio i Valentino [16]:

$$c_{app} = A \cdot S_r \cdot (1 - S_r)^\lambda \quad (1)$$

gdzie:

c_{app} – spójność pozorna,
 S_r – stopień wilgotności,
 A, λ - stałe gruntowe.

Wartości parametrów A i λ określono na zasadzie dopasowywania wartości spójności wyliczanych za pomocą równania (1) do wartości uzyskanych bezpośrednio z badań (rys. 4).



Rys. 4. Zależność spójności pozornej od stopnia wilgotności dla popioło-żużla przy wskaźniku zagęszczenia $I_s = 0,90$ i $0,97$

Fig. 4. Apparent cohesion vs degree of saturation for ash-slag mixture with compaction indexes $I_s = 0.90$ and 0.97

Następnie określono wytrzymałość badanego popioło-żużla korzystając z uproszczonego równania Coulomba:

$$\tau = \sigma \cdot \operatorname{tg} \phi' + c_{app} \quad (2)$$

gdzie:

σ - naprężenie normalne,

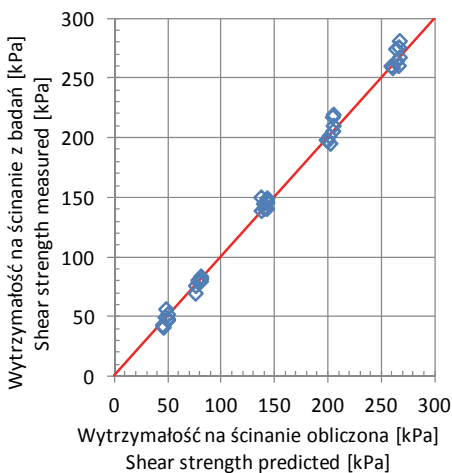
ϕ' - efektywny kąt tarcia wewnętrznego,

c_{app} - jak we wzorze (1).

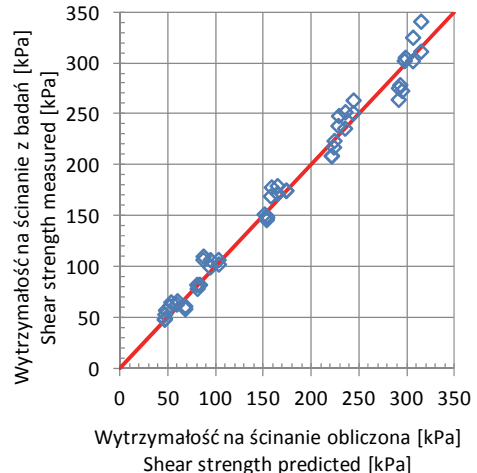
W równaniu (2) niewiadomą stanowi wartość kąta tarcia wewnętrznego, którą ustalono metodą kolejnych przybliżeń dopasowując jego wartość tak, aby wyliczona wartość wytrzymałości na ścinanie była jak najbardziej zbliżona do uzyskanej z badań laboratoryjnych. W wyniku tych obliczeń określono, że efektywne wartości kąta tarcia wewnętrznego popioło-żużla przy wskaźniku zagęszczenia $I_s = 0,90$ i $0,97$ wynosiły odpowiednio $31,8$ i $35,3^\circ$.

Porównanie wytrzymałości na ścinanie obliczonej za pomocą wzoru (2) z wartościami otrzymanymi z badań wykazały dobre dopasowanie dla popioło-żużla przy wskaźniku zagęszczenia $I_S = 0,90$, gdzie odchylenie standardowe wyniosło 4,0 kPa. Z kolei w przypadku popioło-żużla przy wskaźniku zagęszczenia $I_S = 1,00$ dobre dopasowanie wyników obliczeń uzyskano dla niskich wartości naprężeń normalnych (50-200 kPa), gdzie odchylenie standardowe wyniosło tutaj 6,7 kPa. Natomiast odchylenie standardowe dla pełnego zakresu zastosowanych naprężeń normalnych przy tym wskaźniku zagęszczenia wyniosło 9,0 kPa.

a) $I_S = 0,90$



$I_S = 0,97$



Rys. 5. Porównanie wyników obliczeń wytrzymałości na ścinanie z wynikami badań laboratoryjnych popioło-żużla przy wskaźniku zagęszczenia $I_S = 0,90$ i $0,97$

Fig. 5. Comparison of predicted and measured values of shear strength for ash-slag mixture at compaction indexes $I_S = 0.90$ and 0.97

Znajomość wytrzymałości na ścinanie jest podstawą informacją, która wykorzystywana jest do oceny stateczności zboczy i skarp nasypów inżynierskich. Drugim czynnikiem wpływającym w sposób pośredni na zmianę stateczności konstrukcji inżynierskich jest woda, której obieg wpływa na zmiany stanu naprężeń w ośrodku gruntowym. Stąd też rozpatrując stateczność zboczy lub nasypów niezbędna jest również znajomość właściwości hydraulicznych gruntów je budujących. Wodoprze-

puszczalność badanego popioło-żuźla w zależności od zagęszczenia wynosiła od $1,2 \cdot 10^{-7}$ do $3,1 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, ($10,4$ - $26,8 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$). Wartości te oznaczają minimalną intensywność opadu zdolnego do nasycenia analizowanego materiału, a więc do uzyskania najbardziej niekorzystnych warunków stateczności. W przypadku analizy stateczności ośrodka nasyconego możliwe są dwa scenariusze zdarzeń. W pierwszym infiltrująca woda opadowa przemieszcza się pionowo w kolumnie gruntowej powodując redukcję spójności pozornej, a współczynnik stateczności w przypadku modelu zbocza o nieograniczonej długości zgodnie z propozycją Rahardjo i in. [22] można zapisać następująco:

$$FS = \frac{z \cdot \cos^2 \beta \cdot \tan \phi' \cdot \gamma_{\text{sat}} + c'}{z \cdot \gamma_{\text{sat}} \cdot \sin \beta \cdot \cos \beta} \quad (3)$$

gdzie:

z – głębokość infiltracji,

β - kąt nachylenia zbocza,

γ_{sat} – ciężar objętościowy gruntu przy pełnym nasyceniu porów,

c' – efektywna spójność,

ϕ' – efektywny kąt tarcia wewnętrznego.

Drugi możliwy schemat infiltracji wód uwzględnia sytuację, gdy infiltrująca woda natrafia na warstwę nieprzepuszczalną. W takiej sytuacji może nastąpić uruchomienie działania sił ciśnienia spływowego, a stateczność zbocza można opisać równaniem [22]:

$$FS = \frac{z \cdot \cos^2 \beta \cdot \tan \phi' \cdot (\gamma_{\text{sat}} - \gamma_w) + c'}{z \cdot \gamma_{\text{sat}} \cdot \sin \beta \cdot \cos \beta} \quad (4)$$

gdzie:

γ_w – ciężar objętościowy wody,

$z, \beta, \gamma_{\text{sat}}, \phi', c'$ – jak we wzorze (3).

Jeżeli intensywność opadu jest mniejsza niż wodoprzepuszczalność gruntu, to współczynnik stateczności można opisać następująco:

$$FS = \frac{z \cdot \cos^2 \beta \cdot \tan \phi' \cdot (\gamma_{\text{sat}} - \gamma_w) + c' + c_{\text{app}}}{z \cdot \gamma_{\text{sat}} \cdot \sin \beta \cdot \cos \beta} \quad (5)$$

Po uwzględnieniu równania (1) powyższe równanie można sprowadzić do następującej postaci:

$$FS = \frac{z \cdot \cos^2 \beta \cdot \tan \phi' (\gamma_{sat} - \gamma_w) + c' + A \cdot S_r \cdot (1 - S_r)^\lambda}{z \cdot \gamma_{sat} \cdot \sin \beta \cdot \cos \beta} \quad (6)$$

We wzorach (4, 5, 6) głębokość położenia frontu zwilżenia można opisać za pomocą przekształconego wzoru Lumb'a [14]:

$$z = \frac{k \cdot t}{(\theta_{av} - \theta_i) \cdot \cos \beta} \quad (7)$$

gdzie:

k – współczynnik filtracji gruntu,

t – czas trwania opadu,

θ_{av} – wilgotność końcowa (gdy intensywność opadu przewyższa wodoprzepuszczalność gruntu $\theta_{av} = \theta_s$ (θ_s – wilgotność gruntu nasyconego),

θ_i – wilgotność początkowa gruntu,

$\theta_s - \theta_i$ – deficyt wilgotności.

W przypadku występowania opadów o intensywności mniejszej niż wodoprzepuszczalność gruntu podstawowym problemem jest określenie wilgotności gruntu. Według Cho [3] wilgotność ta odpowiada wartości wodoprzepuszczalności gruntu w stanie niepełnego nasycenia, która z kolei w trakcie trwania opadu ustalonego zrównuje się z jego intensywnością. Dla potrzeb niniejszej analizy charakterystykę retencyjną badanego popiołu-żużla określono wykorzystując model Aubertina i in. [1], a następnie opisano równaniem van Genuchtena [27]:

$$\theta = \theta_r + \frac{(\theta_s - \theta_r)}{\left[1 + (a \cdot \psi)^n\right]^m} \quad (8)$$

gdzie:

θ – wilgotność objętościowa gruntu,

θ_s – wilgotność objętościowa gruntu przy pełnym nasyceniu porów gruntowych,

θ_r – rezydualna wilgotność objętościowa gruntu,

ψ – ciśnienie ssania wyrażone w cm słupa wody,

α , n, m – stałe równania ($m=1-1/n$), parametr α może być wyrażany w cm^{-1} .

Parametry uzyskane z równania (8) wykorzystano do opisu zależności wodoprzepuszczalność-ciśnienie ssania posługując się następującym równaniem [27]:

$$k_r(S_e) = \frac{\left[1 - (\alpha \cdot \psi)^{n-1} \cdot \left[1 + (\alpha \cdot \psi)^n\right]^{-m}\right]^2}{\left[1 + (\alpha \cdot \psi)^n\right]^{m/2}} \quad (9)$$

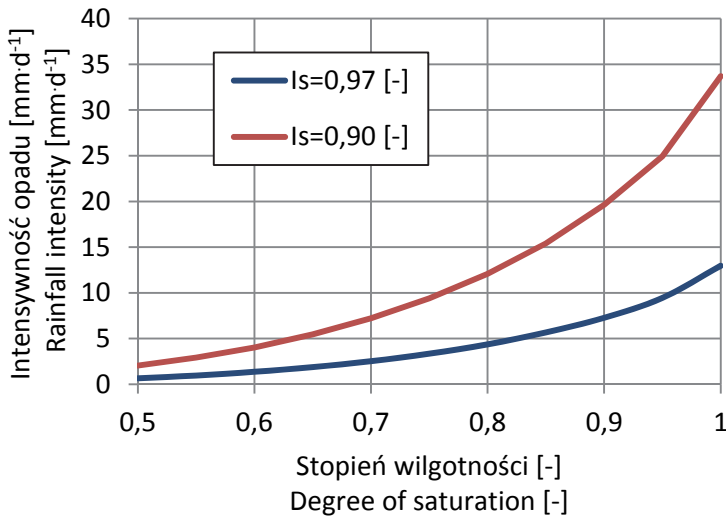
gdzie:

S_e – znormalizowany stopień wilgotności, [-],

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = \left[\frac{1}{1 + (\alpha \cdot \psi)^n} \right]^m \quad (10)$$

Zależności (8) oraz (9) wykorzystano do określenia wartości wilgotności objętościowej mieszaniny jaką ona osiągnie w czasie trwania opadu o intensywności mniejszej od jej wodoprzepuszczalności.

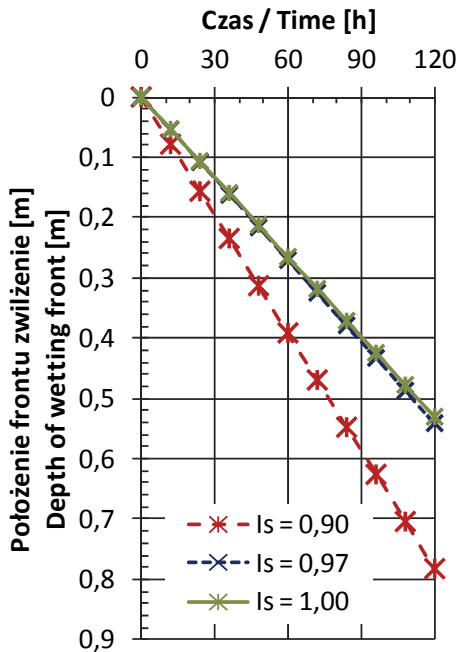
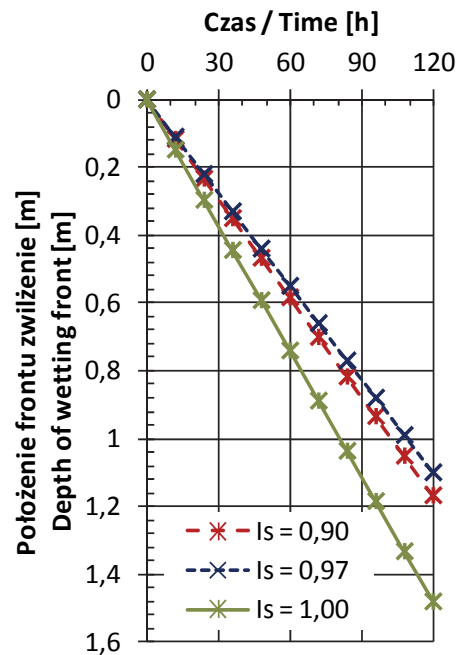
Na rysunku 6 przedstawiono teoretyczne wyniki obliczeń intensywności opadu ustalonego, która jest konieczna do uzyskania odpowiednich wartości stopnia wilgotności badanego popioło-żuźla. Porównując wyniki obliczeń można zauważyć, że dla uzyskania wysokich wartości stopnia wilgotności w przypadku materiału o mniejszym wskaźniku zagęszczenia niezbędne są większe opady niż dla materiału o wysokim zagęszczeniu. Różnica ta wynika ze zmiennej wodoprzepuszczalności popioło-żuźla, która przy wskaźniku zagęszczenia $I_s = 0,90$ jest prawie trzykrotnie większa niż dla materiału przy wskaźniku zagęszczenia $I_s = 0,97$. Należy także zwrócić uwagę na wyraźnie nieliniowy charakter zależności pomiędzy intensywnością opadu ustalonego, a możliwym do uzyskania stopniem wilgotności analizowanego popioło-żuźla. Przykładowo intensywność opadu potrzebna do uzyskania stopnia wilgotności $S_r = 0,90$ popioło-żuźla przy wskaźniku zagęszczenia $I_s = 0,90$ wynosi 20 mm d^{-1} , ale już uzyskanie stopnia wilgotności $S_r = 0,8$ uwarunkowane jest wystąpieniem opadu o intensywności 12 mm d^{-1} .



Rys. 6. Teoretyczne wartości intensywności opadu ustalonego dla popiołu-żuźła, a jego stopień wilgotności

Fig. 6. Theoretical values of threshold steady rainfall intensity necessary to obtain degree of saturation for ash-slag mixture

Na rysunku 7 przedstawiono wyniki obliczeń przemieszczania się frontu zwilżenia dla badanego popioło-żuźła wbudowanego w nasyp o nachyleniu skarp 1:1,5 w zależności od jego zagęszczenia i początkowej wilgotności. W obliczeniach tych założono, że warunki infiltracji odpowiadają infiltracji przy pełnym nasyceniu gruntu. Zauważalne jest, że w przypadku gdy początkowe uwilgotnienie popioło-żuźła odpowiada wilgotności optymalnej rozwój frontu zwilżenia w materiale przy wskaźniku zagęszczenia $I_s = 0,90$ jest bardziej wyraźny stosunku do materiału o większym zagęszczeniu. Różnice te wynikają przede wszystkim ze zmiennej wodoprzepuszczalności popioło-żuźła, gdzie przy wskaźniku zagęszczenia $I_s = 0,90$ jest ona prawie trzykrotnie większa niż przy wskaźnikach zagęszczenia $I_s = 0,97$ i $1,00$. Z kolei w przypadku, gdy wilgotność popioło-żuźła jest większa niż optymalna bardziej istotny wpływ na prędkość przemieszczania się frontu zwilżenia ma wielkość deficytu wilgotności, który dla popioło-żuźła przy wskaźnikach zagęszczenia $I_s = 0,90$ i $1,00$ wyniósł odpowiednio $0,138$ i $0,042$. Rozwój frontu zwilżenia był największy dla materiału o najwyższym zagęszczeniu.

a) $w = w_{opt}$ b) $w = 1,2 \cdot w_{opt}$ 

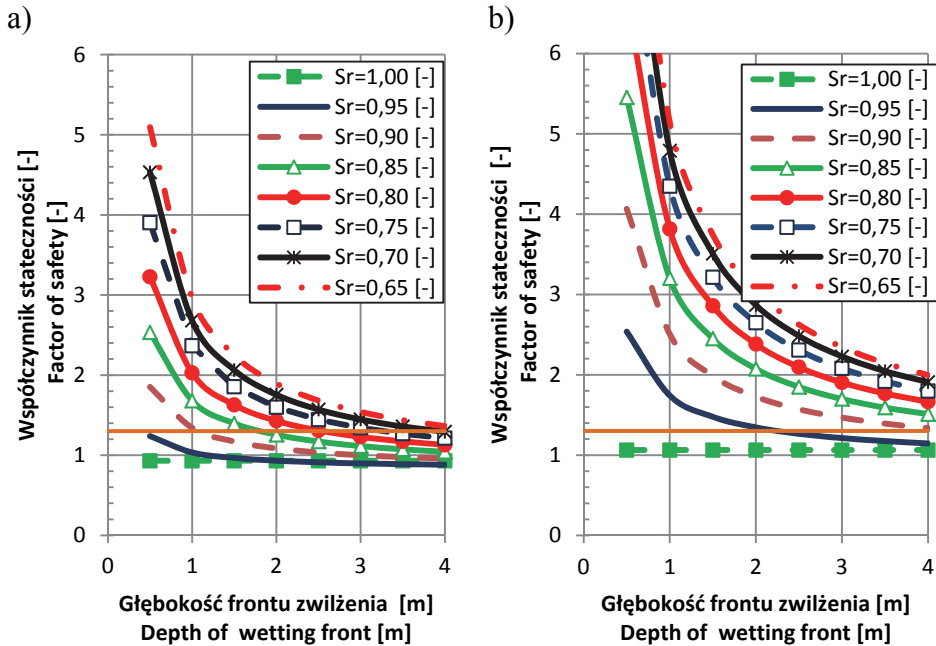
Rys. 7. Wyniki obliczeń przemieszczania się frontu zwilżenia w popioło-żuźlu w zależności od jego zagęszczenia i wilgotności

Fig. 7. Position of wetting front vs time for ash-slag mixture compacted at different compaction indexes at initial moisture content

Wyniki obliczeń wykazały, że w warunkach infiltracji prowadzącej do pełnego nasycenia popioło-żuźła wartości współczynników stateczności obliczone na podstawie wzorów (3) i (4) są niezależne od głębokości infiltracji wody opadowej i wynoszą od 0,33 do 1,06, co pozwala stwierdzić, że nasyp ten nie będzie stateczny. Wyniki badań Kim'a i in. [11] również wykazały pośrednio, że w warunkach infiltracji wymuszonej i zatopionej oraz wzbudzenia sił ciśnienia sphywowego nasypy o nachyleniu 1:1,5 nie gwarantują zachowania stateczności konstrukcji. Z kolei wyniki obliczeń stateczności dla popioło-żuźła o niepełnym nasyceniu (rys 8) wykazały, że współczynniki stateczności w większości przypadków obliczeniowych są wysokie, powyżej 1,3, co pozwoliło stwierdzić, że nasyp wykonany z przedmiotowego materiału będzie sta-

tecny. Ogólnie większe wartości współczynnika stateczności uzyskano dla materiału o większym wskaźniku zagęszczenia.

Otrzymane wyniki wskazują, że dla zachowania stateczności nasypu wykonanego z przedmiotowego popioło-żuźla niezbędne jest zmniejszenie nachylenia skarp nasypu lub zastosowanie systemu odwodnienia, który miałby na celu przejąć wody infiltrujące w obręb popioło-żuźla. Rozwiązanie takim może być drenaż przyporowy, który jest stosunkowo szeroko rozpowszechnionym rozwiązaniem w drogownictwie.



Rys. 8. Wyniki obliczeń stateczności nasypu wykonanego z popioło-żuźla przy wskaźniku zagęszczenia $I_s = 0,90$ (a) i $0,97$ (b)

Fig. 8. Results of slope stability calculations of embankment erected from ash-slag mixture at compaction indexes $I_s = 0,90$ (a) and $0,97$ (b)

4. Podsumowanie

Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, że analizowany popioło-żuźel pochodzący ze składowiska Elektrociepłowni „Kraków” w warunkach niepełnego nasycenia charakteryzuje się wysoką

wytrzymałością na ścinanie. Wyniki badań wykazały, że zwiększenie wilgotności popioło-żuźla wpływa na zmniejszenie jego wytrzymałości na ścinanie, przy czym zakres tych zmian jest szczególnie wyraźny przy wilgotności większej od optymalnej.

Analizując wyniki badań stwierdzono, że w przypadku popioło-żuźli uzyskiwane wartości spójności mogą być dyskusyjne. W związku z tym do opisu wytrzymałości przedmiotowego popioło-żuźla wykorzystano uproszczony model opisu jego wytrzymałość ścinanie. Przyjęto, że materiał ten w stanie nasycenia ma zerową spójność, natomiast uzyskane w badaniach wartości spójności wynikają z działania sił ciśnienia ssania, które są zależne od stopnia wilgotności. Wyniki teoretycznych obliczeń wytrzymałości na ścinanie za pomocą zastosowanego modelu dały stosunkowo dobrą zgodność z bezpośrednimi wynikami badań.

Obliczenia stateczności zintegrowane z obliczeniami infiltracji wykazały istotny wpływ wodoprzepuszczalności gruntów na warunki równowagi skarp. Wyniki analizy wskazują, że typowe nachylenie skarp nasypów 1:1,5 nie gwarantuje zachowania stateczności tego typu konstrukcji w przypadku infiltracji wymuszonej i zatopionej. Z kolei nie dopuszczenie do nasycenia przedmiotowej mieszaniny znacznie poprawia stateczność skarp nasypu. Otrzymane wyniki wskazują zatem, że dla określenia przydatności tego typu materiałów powinna decydować jego wytrzymałość na ścinanie oraz wodoprzepuszczalność. Dlatego podejmując decyzję o przydatności popioło-żuźli do celów budownictwa ziemnego niezbędne jest każdorazowe określenie ich właściwości geotechnicznych.

Praca wykonana w ramach badań statutowych: DS-3322/KIWiG/2013

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. **Baran P., Cholewa M., Zawisza E., Kulasik K.:** *Problem jednoznacznego ustalenia parametrów wytrzymałości na ścinanie odpadów powęglowych i poenergetycznych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection), 15, 2071–2089 (2013).

3. **Cho S.E.:** *Infiltration analysis to evaluate the surficial stability of two-layered slopes considering rainfall characteristics.* Engineering Geology, 105, 32–43 (2009).
4. **Cholewa M., Baran P.:** *Modeling of permeability flow in embankments formed from ash-slag mixture.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection), 15:479–491 (2013).
5. **Filipiak J.:** *Popiół lotny w budownictwie. Badania wytrzymałościowe gruntów stabilizowanych mieszanką popiołowo-cementową.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection), 13:1043–1054 (2011).
6. **Filipiak J.:** *Wykorzystanie ubocznych produktów spalania jako stabilizatora do wzmocniania gruntów organicznych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection), 15, 1153–1163 (2013).
7. **Galos K., Uliasz-Bocheńczyk A.:** *Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgla w Polsce.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 1, 23–42 (2005).
8. **Gruchot A., Łojewska M.:** *Wpływ zagęszczenia, wilgotności i prędkości ścinania na wytrzymałość na ścinanie mieszaniny popiołowo-żużlowej.* Acta Sci. Pol., Formatio Circumiectus 10 (3): 31–38 (2011).
9. **Gruchot A., Zydrón T.:** *Właściwości geotechniczne mieszaniny popiołowo-żużlowej ze spalania węgla kamiennego w aspekcie jej przydatności do celów budownictwa ziemnego.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection), 15, 1719–1737 (2013).
10. **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).
11. **Kim B., Prezzi M., Salgado R.:** *Geotechnical properties of fly and bottom ash mixtures for use in highway embankments.* Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 7, 914–924 (2005).
12. **Kosior-Kazberuk M.:** *Nowe dodatki mineralne do betonu.* Budownictwo i Inżynieria Środowiska, 2, 47–55 (2011).
13. **Lade P.V.:** *The mechanics of surficial failure in soil slopes.* Engineering Geology, 114, 54–64 (2010).
14. **Lee L.M., Gofar N., Rahardjo H.:** *A simple model for preliminary evaluation of rainfall-induced slope instability.* Engineering Geology, 108, 272–285 (2009).

15. **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).
16. **Montrasio L., Valentino R.:** *A model for triggering mechanism of shallow landslides*. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 8: 1149–1159 (2008).
17. **Pachowski J.:** *Badania popiołów lotnych zdeponowanych przez E.C. Siekierki na składowisku „Zawady” w aspekcie ich wykorzystania do budowy nasypów drogowych tras komunikacyjnych w Warszawie*. Sesja Naukowa z okazji Jubileuszu 70-lecia prof. dr hab. inż. Zbigniewa Grabowskiego, Warszawa, 189–194 (2000).
18. **Pachowski J.:** *Badania popiołów lotnych zdeponowanych przez E.C. Siekierki na składowisku „Zawady” w aspekcie ich wykorzystania do budowy nasypów drogowych tras komunikacyjnych w Warszawie*. Sesja Naukowa z okazji Jubileuszu 70-lecia prof. dr hab. inż. Zbigniewa Grabowskiego, Warszawa, 189–194 (2000).
19. **PKN-CEN ISO/TS 17892-10.** *Badania geotechniczne. Badania laboratoryjne gruntów. Część 10. Badanie w aparacie bezpośredniego ścinania*. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.
20. **PN-EN ISO 14668-2:2004.** *Badania geotechniczne. Oznaczanie i klasyfikowanie gruntów. Część 2: Zasady klasyfikowania*. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.
21. **PN-S-02205:1998.** *Drogi samochodowe. Roboty ziemne. Wymagania i badania*. PKN, Warszawa.
22. **Rahardjo H., Lim T.T., Chang M.F., Fredlund D.G.:** *Shear strength characteristics of a residual soil*. *Canadian Geotechnical Journal*, 32: 60–77 (1995).
23. **Rosik-Dulewska Cz., Karwaczyńska U.:** *Metody ługowania zanieczyszczeń z odpadów mineralnych w aspekcie możliwości ich zastosowania w budownictwie hydrotechnicznym*. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection)*, 10, 205–219 (2008).
24. **Sobik-Szołtysek J., Bień J.B., Milczarek M.:** *Analiza współczynnika filtracji w aspekcie możliwości stosowania alternatywnych materiałów do budowy barier izolacyjnych na składowiskach odpadów*. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection)*, 15, 1393–1410 (2013).
25. **Stark, T., Eid, H.:** *Drained residual strength of cohesive soils*. *Journal of Geotechnical Engineering*, 120 (5): 856–871 (1994).

26. **Szczygielski T.:** *Obwodnica Sochaczewa – 259 tys. ton popiołów w nasypie*. XI Międzynarodowa Konferencja „Popioły z energetyki”. Wyd. Ekotech Sp z o.o., 255–266 (2004).
27. **Van Genuchten M.T.:** *A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils*. Soil Science Society American Journal, 44, 892–898 (1980).
28. **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).
29. **Zydroń T., Zawisza E., Cieślik P.:** *Wpływ zagęszczenia i wilgotności na wytrzymałość na ścinanie wybranych odpadów paleniskowych*. Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej, Inżynieria Środowiska, 54, 153–162 (2007).

Influence of Moisture and Compaction on Shear Strength and Stability of Embankments from Ash-Slag Mixture

Abstract

Coal combustion in the heat and power plants causes producing of smoke-box ash, which is generally called fly ash (furnance ash) and ash-slag, which is the result of mixing ash and slag during hydro transport to the landfill. These materials, despite many ways of usage, are still deposited, being a threat to the natural environment. Therefore in order to limit the negative influence of this waste on the environment there are attempts to use them in different fields of industry, for example to produce building materials, hydraulic binding agents, concrete additions or in earthworks for building embankments. However, furnance waste is characterized by a significant diversity of physical and mechanical properties, depending on the coal type, combustion technology, way of transport and depositing, therefore it requires individual evaluation of its geotechnical parameters. Usage of these materials for earthworks means obtaining a proper stability of the construction or its low deformability as a result of loading. Stability of earth constructions depends mainly on the material's shear strength.

The topic of the tests was shear strength of ash-slag from Pleszów landfill of “Kraków” Power Plant in Cracow. The tests were carried out in order to determine the influence of moisture content and compaction on values of angle of internal friction and cohesion. These tests were carried out on samples at the moisture content from the range $(0.6-1.2) \cdot w_{opt}$ and the compaction indexes of $I_s = 0.90, 0.94, 0.97$ and 1.00 .

Based on obtained results it was stated that the unsaturated ash-slag from “Kraków” Power Plant landfill is characterized by high shear strength. Values of angle of internal friction obtained from tests in shear box apparatus were from 31.6 to 38.8° , whereas values of cohesion were from 12.5 to 35.3 kPa. While analyzing tests results it was stated that the increase in ash-slag moisture content influences the decrease in strength parameters of this material, although the changes are not significant.

While analyzing tests results it was stated that in case of this type of materials obtained values of cohesion can be debatable. Hence to describe the strength of the ash-slag a simplified model was used. It was assumed that this material when saturated has a zero cohesion, whereas values of cohesion obtained from testes are the result of forces of suction pressure, which depend on the material's moisture content. The results of theoretical calculations of shear strength gave relatively good compatibility with the direct tests results.

Stability calculations integrated with infiltration calculations showed a significant influence of soils' permeability on slopes equilibrium condition. Analysis results show that typical slopes inclination of $1:1.5$ does not guarantee stability of the embankment in case of forced and drowned infiltration. Whereas not allowing the saturation of the mixture significantly improves slope stability. Obtained results show that in order to determine the usability of this material, apart from shear strength parameters, permeability should also be taken into consideration. Stability calculations results prove that to make a decision about usability of this type of material for earthworks it is necessary to determine their geotechnical parameters each time.

Słowa kluczowe: wytrzymałość na ścinanie, popioło-żużle, stateczność zboczy
Keywords: shear strength, ash-slag, slope stability



Ocena wpływu stężeń zanieczyszczeń powietrza w GOP-ie na jakość powietrza w rejonie Opola i Kędzierzyna-Koźła

Tadeusz Tumidajski^{}, Jarosław Siewior^{**},
Dariusz Foszcz^{*}, Tomasz Niedoba^{*}*

^{}Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków*

*^{**}Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska,
Wydział Inspekcji, Katowice*

1. Wprowadzenie

Jednymi z podstawowych zanieczyszczeń powietrza, podlegającymi szczegółowej analizie są ditlenek siarki (SO₂) oraz pyły zawieszone o rozmiarach cząstek poniżej 10 mikrometrów (PM10), ze względu na ich silny, negatywny wpływ na środowisko, w tym zdrowie ludzi (Juda-Rezler, 2006). Ponadto charakteryzują się one długotrwałymi okresami utrzymywania się w atmosferze i zdolność propagacji ich przez ruchy powietrza (wiatr). Transport tych zanieczyszczeń może dotyczyć sporych odległości. Sposoby badania propagacji wymienionych dwóch zanieczyszczeń mogą być różne. Autorzy w prezentowanym artykule stosują opracowane modele stochastyczne propagacji zanieczyszczeń wykorzystując je do oceny napływu zanieczyszczeń z Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego na rejon Opola i Kędzierzyna-Koźła. Górnośląski Okręg Przemysłowy jest jednym z najbardziej zanieczyszczonych rejonów w Polsce. Ze względu na lokalizację kilkunastu znaczących zakładów produkcyjnych przemysłu ciężkiego zachodzi konieczność ciągłego monitorowania stężeń różnego rodzaju zanieczyszczeń pyłowych i gazowych w tym rejonie. Wykorzystując możliwości stochastycznego modelowania zanieczyszczeń powietrza na podstawie danych zbieranych przez

stacje monitoringu i wykorzystania ich do prognozowania stężeń zanieczyszczeń przez stacje monitoringu można oceniać wpływ poszczególnych zakładów emitujących zanieczyszczenia na średnie stężenia w obszarach przyległych. Generalnie rzecz biorąc propagację zanieczyszczeń powietrza można opisywać za pomocą modeli deterministycznych, wykorzystujących równania różniczkowe fizyki atmosfery lub modeli fenomenologicznych analizujących statystycznie zebrane dane pomiarowe. Zgodność obu typów modeli z danymi rzeczywistymi jest różna, zakres i sens ich stosowalności także są inne i wielokrotnie wybór modelu jest określony celem jego stosowania (Markiewicz, 2004; Namieśnik i Warndencki, 2002; Zwoździak, 1998) oraz posiadanym zbiorem danych.

W przypadku analizy propagacji zanieczyszczeń w dużych aglomeracjach przemysłowych stosowanie modeli deterministycznych jest praktycznie niemożliwe ze względu na potrzeby w zakresie danych (charakterystyka źródeł emisji, topografii terenu, charakterystyk meteorologicznych itp.) i dlatego próbuje się wykorzystać fenomenologiczne podejście do problemu opisu propagacji z zastosowaniem różnych technik obliczeniowych – od prostych metod statystycznych do sieci neuronowych (Bolzern et al., 1982; Bringfelt, 1971; Finzi i Tebaldi, 1982; Holnicki-Szulc, 2006; Markiewicz, 2004; Morawska-Horawska, 1988; Skrzypski, 2001; Zwoździak, 1998).

Istnieje wiele podejść określających postacie modeli statystycznych wiążących stężenia zanieczyszczeń powietrza z warunkami meteorologicznymi i sytuacjami synoptycznymi które były opracowywane dla wielu aglomeracji oraz różne zespoły badawcze (Bolzern et al., 1982; Bringfelt, 1971; Finzi i Tebaldi, 1982; Skrzypski, 2001). Nasz zespół także zajmował się przez lata tym zagadnieniem w odniesieniu do Krakowa i GOP-u (Foszcz et al., 2000; 2006; Tumidajski et al., 2007; 2009; Siewior et al., 2011).

Prezentowany artykuł poświęcony jest próbie wykorzystania modelu opracowanego przez zespół autorów do oceny wpływu zanieczyszczeń powietrza produkowanych w rejonie GOP-u na poziom zanieczyszczeń powietrza w rejonach sąsiednich, tzn. w Kędzierzynie-Koźlu i Opolu. Jest to zarazem próba opracowania metodyki takiej oceny na podstawie analizy różny wiatrów i percentyli zanieczyszczeń powietrza ocenianych przez stacje pomiarowe badanych ośrodków. Ten rodzaj modeli nadaje się najlepiej do realizacji tego typu zadań.

Należy zwrócić także uwagę na fakt, że problematyką praktycznego modelowania propagacji zanieczyszczeń w sposób istotny zajmuje się kilka ośrodków w kraju (m. in. Politechnika Gdańska, Politechnika Warszawska, Politechnika Wrocławska, Politechnika Lubelska) rozwiązując te zagadnienia dla innych obszarów i stosując różne metody matematyczne (Astel et al., 2001; 2002; Juda-Rezler, 2006; Namieśnik i Wardeński, 2002; Markiewicz, 2004; Pawłowski, 2011; Zwoździak, 1998).

2. Przyjęte modele stochastyczne jako baza oceny propagacji zanieczyszczeń – ditlenku siarki i pyłów zawieszonych PM10

Wieloletnie badania średniodobowych stężeń SO₂ mierzonych w stacjach zlokalizowanych w miastach GOP-u doprowadziły do następujących wniosków:

- stężenia SO₂ w dwu kolejnych dobach są ze sobą skorelowane na bardzo wysokim poziomie istotności (Tumidajski et al., 2007; 2009),
- wraz ze wzrostem prędkości wiatru stężenie SO₂ (średniodobowe) spada, co można opisać parabolą lub hiperbolą (Bolzern et al., 1982; Finzi i Tebaldi, 1982; Tumidajski et al., 2005),
- analogicznie zachowuje się zależność między SO₂ i temperaturą.

Te obserwacje pozwalają na zaproponowanie addytywnej postaci zależności SO₂(*t*) i wymienionych wyżej wielkości czyli:

$$\text{SO}_2(t) = a\text{SO}_2(t-1) + b(v - v_0)^2 + c(T - T_0)^2 + d \quad (1)$$

gdzie:

SO₂(*t*), SO₂(*t*-1) – średniodobowe stężenia SO₂ w dniach *t* i *t*-1,
v i *T* – średnie prędkości wiatru i temperatury powietrza w dniu *t*,
*v*₀ i *T*₀ – przyjęte współrzędne (odcięte) wierzchołków parabol.

Analogiczny model został wykorzystany do oceny transportu zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym w rejonie Wiednia, przy czym wykorzystano w nim uogólnione zależności hiperboliczne [Bolzern et al., 1982].

Przykładem zastosowania modelu (1) do opisu zmian średniodobowych zanieczyszczeń SO_2 w okolicach stacji pomiarowej w Zabrze są modele zamieszczone w zestawie 1 [Siewior et al., 2011]. Warto zwrócić uwagę, że współczynniki tych równań (modeli *a posteriori*) są praktycznie stabilne (nie zmieniają się bardzo w kolejnych okresach – sezonach grzewczych branych pod uwagę w trakcie prowadzonych badań (zwłaszcza przy $\text{SO}_2(t-1)$), co może być interpretowane na korzyść poprawności wyboru postaci modelu. Współczynniki wszystkich równań są istotne (ich błędy znajdują się w nawiasach kwadratowych) oraz istotne są także współczynniki korelacji wielokrotnej R .

Zestaw 1. Modele średniodobowych zanieczyszczeń powietrza SO_2 dla Zabrze w sezonach grzewczych 2008/2009, 2009/2010

Zabrze

Sezon 2008/2009

$$S(t) = -13,11 + 0,515 \cdot S(t-1) + 0,091 \cdot (T-5)^2 + 0,982 \cdot (v-6)^2$$

[4,485] [0,0555] [0,0181] [0,1864]

$R^2 = 51,58\%$, $S_r = 13,942$

Sezon 2009/2010

$$S(t) = -21,11 + 0,570 \cdot S(t-1) + 0,075 \cdot (T-5)^2 + 1,334 \cdot (v-6)^2$$

[5,508] [0,0502] [0,0115] [0,2324]

$R^2 = 67,51\%$, $S_r = 14,323$

Biorąc pod uwagę fakt, że punkty o współrzędnych będących wartościami średnimi rozpatrywanych zmiennych spełniają badane równanie regresji można, na podstawie wyznaczonych średnich, stwierdzić że największy wpływ na kształtowanie się stężeń $\text{SO}_2(t)$ ma stężenie $\text{SO}_2(t-1)$ około 40–50%, potem prędkość wiatru około 40–45% i wreszcie temperatura około 5–10%. Wynika z tego też, że współczynnik przy $\text{SO}_2(t-1)$ przejmuję pewien ułamek wpływu temperatury.

Na podstawie uzyskanych danych dla sezonu 2009/2010 wyznaczono modele dla $S(t)$ oraz pyłu zawieszonego poniżej 10 mikrometrów $\text{PM}_{10}(t)$ w obszarze Opola i Kędzierzyna-Koźła. Ze względu na to, że

rozkład prędkości wiatrów w tych miastach był inny niż w miastach GOP-u przyjęto dla v_0 wartość 3 m/s.

Zestaw 2. Modele średniodobowych zanieczyszczeń powietrza SO₂ dla Opola i Kędzierzyna-Koźła w sezonie grzewczym 2009/2010

Opole

Sezon 2009/2010

$$S(t) = 0,089435 + 0,5813 \cdot S(t-1) + 0,0514 \cdot (T-5)^2 + 0,3388 \cdot (v-3)^2$$

$$\begin{matrix} [2,091] & [0,0506] & [0,0071] & [0,4458] \end{matrix}$$

$$R^2 = 69,89\%, S_r = 8,199$$

$$PM10(t) = -3,3344 + 0,4484 \cdot PM10(t-1) + 0,1319 \cdot (T-5)^2 + 5,0237 \cdot (v-3)^2$$

$$\begin{matrix} [6,3642] & [0,0575] & [0,0192] & [1,2403] \end{matrix}$$

$$R^2 = 54,99\%, S_r = 23,849$$

Kędzierzyn-Koźle

Sezon 2009/2010

$$S(t) = -3,71457 + 0,51892 \cdot S(t-1) + 0,04961 \cdot (T-5)^2 + 1,15149 \cdot (v-3)^2$$

$$\begin{matrix} [2,3477] & [0,0597] & [0,0089] & [0,4379] \end{matrix}$$

$$R^2 = 62,55\%, S_r = 9,527$$

$$PM10(t) = -21,2093 + 0,4112 \cdot PM10(t-1) + 0,1874 \cdot (T-5)^2 + 8,5520 \cdot (v-3)^2$$

$$\begin{matrix} [6,9125] & [0,0507] & [0,0226] & [1,2379] \end{matrix}$$

$$R^2 = 66,18\%, S_r = 27,050$$

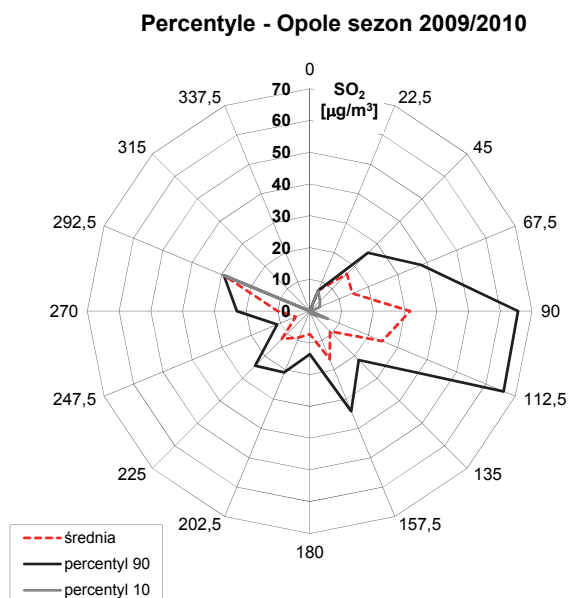
Wszystkie współczynniki regresji w modelach są istotne (z wyjątkiem współczynnika przy prędkości wiatru w Opolu). Błędy estymacji (odchylenie resztkowe S_r) dla SO₂ są porównywalne z błędami dla Zabrze; błędy oszacowania dla pyłu zawieszzonego dla Opola i Kędzierzyna-Koźła są także porównywalne. Warto zwrócić uwagę na to, że efekty zalegania stężeń są wyższe dla SO₂, co oznacza, że przewietrzanie i osia-

danie pyłów jest lepsze w Opolu i Kędzierzynie-Koźlu. Warto zauważyć, że opracowany dla GOP-u (Tumidajski et al., 2007) ogólny model propagacji zanieczyszczeń (1) sprawdza się doskonale dla obszarów przyległych. Można więc stwierdzić, że model (1) ma charakter modelu powszechnie obowiązującego.

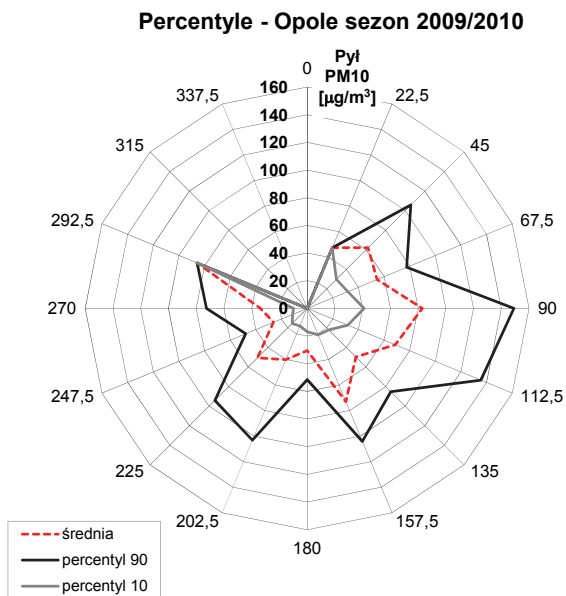
3. Analiza wpływu zanieczyszczeń powietrza w GOP-ie na ich stężenia w rejonach Opola i Kędzierzyna-Koźla

Na podstawie zebranych danych przeprowadzono analizę rozkładu percentyli w obszarze Opola i Kędzierzyna-Koźla, tzn. wyznaczono poziomy osiągnięcia 10% i 90% wartości stężenia zanieczyszczenia na danym kierunku, co zostało przedstawione na rys. 1a, b, c, d. Jak łatwo zauważyć najwyższe wartości percentyli odnotowano na kierunkach związanych z Górnośląskim Okręgiem Przemysłowym (patrz mapa rys. 2), co dowodzi napływu zanieczyszczeń z tego obszaru (na kierunkach 292,5° do 360° nie odnotowano średnich kierunków wiatrów w ciągu doby)

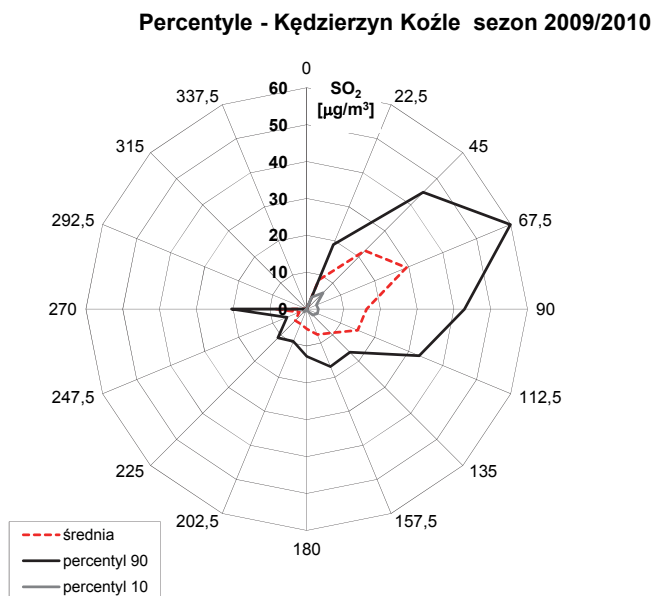
a)



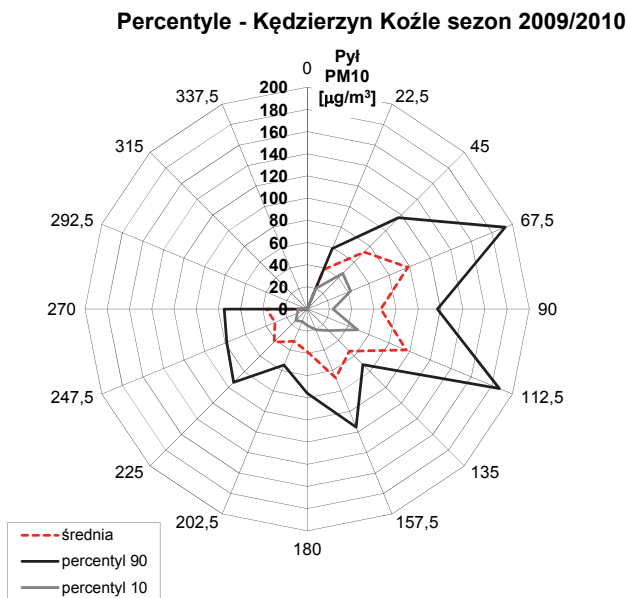
b)



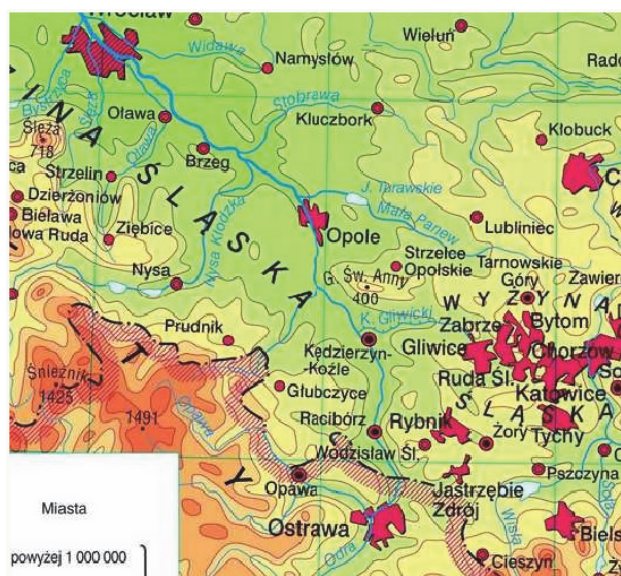
c)



d)



Rys. 1. Percentyle dla miast Opole i Kędzierzyn-Koźle; a) SO₂ – Opole; b) PM10 – Opole; c) SO₂ – Kędzierzyn-Koźle; d) PM10 – Kędzierzyn-Koźle
Fig. 1. Percentiles for cities Opole and Kędzierzyn-Koźle; a) SO₂ – Opole; b) PM10 – Opole; c) SO₂ – Kędzierzyn-Koźle; d) PM10 – Kędzierzyn-Koźle



Rys. 2. Mapa okolic Opola i Kędzierzyna-Koźla;

Źródło: <http://www.swiatpodrozy.pl>

Fig. 2. Map of the area of Opole and Kędzierzyn-Koźle;

Source: <http://www.swiatpodrozy.pl>

Stosując zasadę wprowadzania zmiennych pozornych do równań regresji można uwzględnić kierunki napływu powietrza na badany region. Jeżeli przyjmiemy, że zmienna losowa Q_i przyjmuje wartość 1 gdy wiatr wieje z zadanego kierunku (przyjętego kąta napływu) natomiast wartość 0 dla pozostałych kierunków możemy taką zmienną wprowadzić do równania. W równaniu regresji otrzymujemy współczynnik przy zmiennej Q_1 , który oznacza ilość nanoszonego zanieczyszczenia z wybranego kierunku. Równanie (1) przyjmuje więc postać (Tumidajski et al., 2007).

$$SO_2(t) = aSO_2(t-1) + b(v - v_0)^2 + c(T - T_0)^2 + dQ_i + e \quad (2)$$

gdzie:

Q_1 – kierunki napływu zanieczyszczonego powietrza ($Q_1=1$),

Q_2 – kierunki napływu czystego powietrza ($Q_2=1$)

Zestaw 3. Modele średniodobowych zanieczyszczeń powietrza SO₂ dla Opola i Kędzierzyna-Koźła w sezonie grzewczym 2009/2010, z uwzględnieniem zmiennych pozornych

Opole

Q₁ – od 67,5° do 112,5° – zanieczyszczone powietrze

Q₂ – od 157,5° do 270° – czyste powietrze

$$S(t) = 0,3284 + 0,57474 \cdot S(t-1) + 0,04839 \cdot (T-5)^2 + 0,21225 \cdot (v-3)^2 + 5,0941 \cdot Q_1 \\ [2,0584] \quad [0,0498] \quad [0,0071] \quad [0,4411] \quad [1,9406]$$

$$R^2 = 70,89\%, S_r = 8,062$$

$$S(t) = 1,0269 + 0,58052 \cdot S(t-1) + 0,04975 \cdot (T-5)^2 + 0,45470 \cdot (v-3)^2 - 3,5878 \cdot Q_2 \\ [2,0767] \quad [0,0496] \quad [0,0070] \quad [0,4390] \quad [1,2691]$$

$$R^2 = 71,06\%, S_r = 8,038$$

$$PM10(t) = -3,01865 + 0,44724 \cdot PM10(t-1) + 0,12820 \cdot (T-5)^2 + 4,86048 \cdot (v-3)^2 + 5,76412 \cdot Q_1 \\ [6,3706] \quad [0,0575] \quad [0,0195] \quad [1,2502] \quad [5,6112]$$

$$R^2 = 54,24\%, S_r = 23,846$$

$$PM10(t) = 0,4093 + 0,4308 \cdot PM10(t-1) + 0,1300 \cdot (T-5)^2 + 5,2699 \cdot (v-3)^2 - 10,6673 \cdot Q_2 \\ [6,3679] \quad [0,0566] \quad [0,0188] \quad [1,2181] \quad [3,6829]$$

$$R^2 = 56,06\%, S_r = 23,367$$

Kędzierzyn-Koźle

Q₁ – od 45° do 90° – zanieczyszczone powietrze

Q₂ – od 180° do 270° – czyste powietrze

$$S(t) = -3,03046 + 0,51815 \cdot S(t-1) + 0,03587 \cdot (T-5)^2 + 0,83812 \cdot (v-3)^2 + 10,42709 \cdot Q_1$$

[2,1732] [0,0551] [0,0086] [0,4087] [1,8760]

$$R^2 = 68,01\%, S_r = 8,805$$

$$S(t) = 0,04198 + 0,49863 \cdot S(t-1) + 0,04794 \cdot (T-5)^2 + 0,75361 \cdot (v-3)^2 - 3,74939 \cdot Q_2$$

[2,8354] [0,0596] [0,0088] [0,4659] [1,6278]

$$R^2 = 64,27\%, S_r = 9,412$$

$$PM10(t) = -20,9990 + 0,4114 \cdot PM10(t-1) + 0,1824 \cdot (T-5)^2 + 8,4426 \cdot (v-3)^2 + 3,7454 \cdot Q_1$$

[6,9309] [0,0508] [0,0239] [1,2509] [5,6815]

$$R^2 = 66,83\%, S_r = 26,345$$

$$PM10(t) = -12,8017 + 0,4003 \cdot PM10(t-1) + 0,1820 \cdot (T-5)^2 + 7,7052 \cdot (v-3)^2 - 8,3022 \cdot Q_2$$

[8,2912] [0,0507] [0,0227] [1,3159] [4,5860]

$$R^2 = 66,61\%, S_r = 26,878$$

Uzyskane równania ze zmiennymi pozornymi charakteryzują się następującymi własnościami:

- współczynniki przy zmiennych Q_1 są dodatnie, tzn. odnotowano napływ zanieczyszczeń z GOP-u; stężenie ich rośnie zgodnie z wartością współczynnika (patrz rys. 1 i 2),
- współczynniki przy zmiennych Q_1 dla pyłów są nieistotne; oznacza to, że transport pyłów z terenów GOP-u jest niewielki,
- współczynnik przy Q_1 w równaniu dla $SO_2(t)$ w rejonie Kędzierzyna-Koźła jest około dwa razy większy niż w Opolu, wg autorów jest to spowodowane usytuowaniem, na drodze transportu na teren Opola, Góry św. Anny (patrz mapa, rys. 2),
- współczynniki przy Q_2 we wszystkich równaniach są ujemne oraz istotne, czyli przy napływie czystego powietrza (napływającego z obszarów uprzemysłowionych w niewielkim stopniu – rys. 2) zapylenie i ilość SO_2 w sposób oczywisty spada,
- współczynniki przy Q_2 w równaniach opisujących $SO_2(t)$ są niewielkie, czyli zmiany związane z kierunkiem napływu nie wywołują większych skutków,
- współczynniki przy Q_2 w równaniach opisujących $PM_{10}(t)$ są duże, czyli zmniejszenie ilości pyłu poprzez napływ czystego powietrza jest znaczący. Można postawić hipotezę, że różnice w nanosie zanieczyszczeń (ich zmniejszaniu) dla Opola i Kędzierzyna-Koźła są nieistotne.

5. Wnioski końcowe

Podsumowując zaprezentowane badania należy stwierdzić, że model zaprezentowany (wzory 1 i 2) przez zespół autorów ma charakter uniwersalny i może być z powodzeniem stosowany do opisu średniodobowych stężeń zanieczyszczeń (SO_2 i pyłu zawieszonego PM_{10}) w aglomeracjach miejskich. Rozłożenie wielkości stężeń zanieczyszczeń na trzy składowe reprezentujące zaleganie (inercję) zanieczyszczeń, wpływ temperatury średniej powietrza oraz wiatru w ciągu doby pozwala na ustalenie ich ważności (rangi wpływu). Wprowadzenie zmiennych pozornych charakteryzujących kierunki napływu powietrza pozwala wyznaczyć wielkość średnią ilości nanoszonych zanieczyszczeń z obszarów przylegających. Przedstawiane modele mogą być podstawą organizacji systemu prognozowania poziomów stężeń w danym obszarze, jeżeli

w tych równaniach będą używane prognozy średniej temperatury dobowej w obszarze, średniej prędkości wiatru a także średniego jego kierunku. Należy zwrócić uwagę, że przy występujących bardzo wysokich poziomach stężeń (i przekroczeń ich poziomów dopuszczalnych) pojawia się potrzeba prowadzenia akcji profilaktycznych oraz likwidujących takie stany. Z problemem przekraczania dopuszczalnych stężeń zanieczyszczeń boryka się wiele polskich miast, np. Warszawa, Kraków, Tarnów. Problem ten został zauważony przez odpowiednie organy Unii Europejskiej, które w roku 2013 nakazały złożyć odpowiednie wyjaśnienia i podjąć określone działania w tej kwestii. Przykładem takich działań może być Kraków, w którym ustalono 3 stopnie zagrożenia zanieczyszczeniem powietrza: I – o charakterze informacyjnym, II – informacyjno-ostrzegawczym, III – o charakterze nakazowym. Przy tym ostatnim można by podejmować decyzje ograniczające emisję zanieczyszczeń do atmosfery. Np. dopuszczalne będzie nakazanie ograniczenia produkcji przez firmy wytypowane do redukcji emisji. Już przy II stopniu możliwe byłoby zaś wprowadzenie zakazu wjazdu do centrum miasta wszystkich samochodów poza komunikacją miejską, policją i pogotowiem. Działania o tym charakterze podejmowane są w całej Europie.

Autorzy zamierzają kontynuować prace w omawianej tematyce.

*Artykuł został wykonany w ramach realizacji
pracy statutowej nr 11.11.100.276.*

Literatura

1. **Astel A., Mazerski J., Polkowska Z., Namieśnik J.:** Zastosowanie analizy szeregów czasowych do oceny zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego w rejonie Trójmiasta, Chem. Inż. Ekol., 8, 826–839 (2002).
2. **Astel A., Mazerski J., Polkowska Z., Namieśnik J.:** Wpływ trans regionalnego transportu zanieczyszczeń na stan powietrza atmosferycznego w rejonie Trójmiasta (Polska). Część II. Wykorzystanie analizy wariancji i analizy wiązkowej, Chem. Inż. Ekol., 8, 582–599 (2001).
3. **Bolzern P., Fronza G., Runze E., Uberhuber C.:** *Statistical analysis of winter sulphur dioxide concentration data in Vienna*, Atmosph. Envir., vol. 16 no 8, 1899–1906 (1982).
4. **Bringfelt B.:** *Important factors for the sulphur dioxide concentration in central Stockholm*. Atmosph. Envir. 5, 949–972 (1971).

5. **Finzi G., Tebaldi G.:** *A mathematical model for air pollution forecast and alarm in an urban area.* Atmosph. Envir., vol. 16, no 9, 2055–2090 (1982).
6. **Foszcz D., Niedoba T., Siewior J., Tumidajski T.:** *Stochastic models of air pollutants spreading as the method of emission amount management allowing elimination of high pollution concentrations in ecosystems,* Environmental Management Accounting and Cleaner Production Conference, CD, Graz, Austria, 2006.
7. **Foszcz D., Niedoba T., Siewior J.:** *The methods of forecasting of SO₂ and suspended dust concentrations for warning purposes in the example of selected polluted regions in Poland,* in Ecosystems and Sustainable Development V, red. E. Tiezzi, C.A. Brebbia, S.E. Jorgensen and D. Almorza Gomar, pp. 477-491, WIT Press, Southampton, Boston, Great Britain, 2005.
8. **Holnicki-Szulc P.:** *Modele propagacji zanieczyszczeń atmosferycznych w zastosowaniu do kontroli i sterowania jakością środowiska,* Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa, 2006.
9. <http://www.swiatpodrozy.pl>
10. **Juda-Rezler K.:** *Oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza na środowisko,* Wyd. OWPW, Warszawa, 2006.
11. **Markiewicz M.T.:** *Podstawy modelowania rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym,* Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2004.
12. **Morawska-Horawska M.:** *Stochastyczne modele prognozy średniego dobowego stężenia SO₂ dla Krakowa,* Wiadomości IMGW, t. IX, z. 3, 1988.
13. **Namieśnik J., Wardencki W.:** *Monitoring and analytics of atmospheric air pollution,* Pol. J. Environ. Stud., 11, 211–218 (2002).
14. **Pawłowski L.:** *Rola monitoringu w realizacji zrównoważonego rozwoju,* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection) 13, 333–346 (2011).
15. **Siewior J., Tumidajski T., Foszcz D., Niedoba T.:** *Prognozowanie stężeń zanieczyszczeń powietrza w GOP-ie modelami statystycznymi.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection) 13, 1261–1274 (2011).
16. **Skrzypski J.:** *Analiza i modelowanie pól emisji zanieczyszczeń powietrza w dużych miastach,* Polska Akademia Nauk, Łódź, 2001.
17. **Tumidajski T., Foszcz D., Niedoba T., Siewior J.:** *Modele stochastyczne zanieczyszczeń powietrza w aglomeracjach przemysłowych,* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection) 11, 543–554 (2009).

18. **Tumidajski T., Foszcz D., Niedoba T., Siewior J.:** *Ocena napływu zanieczyszczeń powietrza różnymi metodami statystycznymi*, Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, no 23, Koszalin – Darłowo, Wydawnictwo Uczelniane PK, 2007.
19. **Tumidajski T., Foszcz D., Siewior J.:** *Wpływ lokalizacji stacji pomiarowych na efekty modelowania stochastycznego stężeń SO_2 w Górnośląskim Okręgu Przemysłowym*, Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, no 22, Koszalin – Ustronie Morskie, Wydawnictwo Uczelniane PK, 2005.
20. **Zwoździak J.:** *Prognozy i analizy stężeń zanieczyszczeń w powietrzu w regionie Czarnego Trójkąta*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1998.

Evaluation of Air Pollution Concentrations Influence in Upper Silesia on Air Quality in Area of Opole and Kędzierzyn-Koźle

Abstract

The stochastic models of air pollution spreading may be used as good description of its changeability considering mean daily changes of mean temperature, winds velocity and their directions. Applying the earlier elaborated forms of models (equations 1 and 2) and the collected data the equations for Opole and Kędzierzyn-Koźle were determined. The obtained results were very satisfying (high statistical significance of models and their coefficients) for models a posteriori (equation 1) and models with applied dummy variables (equation 2) describing directions of air flow.

It should be stated that the elaborated type of model is correct for every type of conditions for which it was designed what means evaluation of average daily concentrations of pollution in selected areas.

The correctness of the model form should be verified by the more precise analyzes of this type of modeling conducted for other areas, not necessary located in the neighborhood of such polluted region as Upper Silesia.

Słowa kluczowe: prognozowanie zanieczyszczenia powietrza, modele statystyczne stężeń zanieczyszczeń, monitoring środowiska

Key words: forecasting of air pollution, statistical models of pollution concentrations, environmental monitoring



Rozruch instalacji biogazowej z wykorzystaniem osadu zaszczepowego

Paweł Kogut^{}, Jacek Piekarski^{*}, Katarzyna Ignatowicz^{**}*

^{}Politechnika Koszalińska*

*^{**}Politechnika Białostocka*

1. Wprowadzenie

Odnawialne źródła energii stają się coraz istotniejszym elementem w bilansie energetycznym kraju, stanowiąc charakterystyczną wartość innowacyjnej i perspektywicznej gospodarki. Początki instalacji do produkcji biogazu sięgają roku 1920 w niemieckiej miejscowości Essen. Karl Imhoff zbudował pierwszy zbiornik do pozyskiwania biogazu z osadu nadmiernego. Niestety zainteresowanie biogazem nie cieszyło się wtedy dużą popularnością, ponieważ na masową skalę zaczęto wydobywać węgiel, a następnie ropę naftową, co spowodowało rozwój pozyskiwania energii z konwencjonalnych źródeł [3]. W Europie zachodniej biogazownie na skalę przemysłową budowane są od lat osiemdziesiątych, jednak gwałtowny wzrost liczby instalacji nastąpił dopiero w ostatnim dziesięcioleciu. Stało się tak w wyniku podjęcia przez kraje UE zobowiązań na rzecz redukcji emisji gazów cieplarnianych oraz promocji odnawialnych źródeł energii [2,5,14,15]. W Polsce na chwilę obecną (luty 2014 rok) użytkowanych jest 37 biogazowni, przy czym pierwsza została wybudowana w 2005 roku. Ministerstwo Gospodarki we współpracy z Ministerstwem Rolnictwa i Rozwoju Wsi stworzyło rządowy program pt.: „Kierunki rozwoju biogazowni rolniczych w Polsce”, który został przyjęty przez Radę Ministrów w dniu 13 lipca 2010 roku. Wdrożenie dokumentu jest niezbędnym elementem procesu utworzenia do 2020 roku średnio jednej biogazowni rolniczej w każdej gminie wykorzystującej

biomasę pochodzenia rolniczego, przy założeniu posiadania przez tę gminę odpowiednich warunków do uruchomienia takiego przedsięwzięcia [2,6]. Wynika z tego, że do 2012 r. w Polsce powinno być wybudowanych ok. 2000 biogazowni, co przedstawia się obiecująco dla polskiego budownictwa oraz przemysłu związanego z branżą budowlaną. Potencjał do pozyskania biogazu szacowany jest na poziomie około 1,7 mld m³ rocznie. Dla porównania w ciągu roku w Polsce zużywa się około 14 mld m³ gazu ziemnego [2]. Dlatego w pełni uzasadnione jest projektowanie, budowanie oraz eksploatawanie coraz to nowszych biogazowni zarówno rolniczych jak i utylizacyjnych.

Biogaz powstaje w procesie biologicznym z masy organicznej przy braku obecności tlenu. Ten szeroko rozpowszechniony w przyrodzie proces odbywa się między innymi na torfowiskach, na dnie mórz, w gnojowicy oraz w żwaczach przeżuwaczy. Masa organiczna prawie w całości zmienia się w biogaz. Dodatkowo powstają niewielkie ilości nowej biomasy lub ciepła [1]. Proces fermentacji metanowej, w wyniku której powstaje biogaz składa się z czterech etapów. W pierwszym etapie (hydroliza) spolimeryzowane nierozpuszczalne związki organiczne (węglowodany, białka, tłuszcze), zostają przetworzone przez enzymy odpowiednich szczepów bakterii hydrolizujących, w rozpuszczalne monomery i dimery (cukry proste, aminokwasy, kwasy tłuszczowe). Hydroliza trudno rozkładalnych polimerów (celuloza, ligniny), jak również wrażliwych na rozkład tłuszczów, białek i węglowodanów, jest przyjmowana jako faza limitująca szybkość fermentacji [4,9,13]. Etap drugi (acidogeneza) to faza zakwaszania podczas której, przeważające bakterie acidogenne przetwarzają rozpuszczone w wodzie substancje chemiczne (również produkty hydrolizy) do krótkołańcuchowych kwasów organicznych, alkoholi, aldehydu oraz dwutlenku węgla i wodoru. Podczas acidogenezy ogólna ilość substancji organicznych (wyrażona ChZT) pozostaje niezmienną. Następuje ich podział między różne rodzaje prostych związków organicznych [4,10]. W kolejnym III etapie (acetogeneza) wyspecjalizowane rodzaje bakterii przetwarzają wyższe kwasy organiczne do kwasu octowego, dwutlenku węgla i wodoru, czyli substratów, które mogą być przekształcone w metan. W czwartym etapie (metanogeneza) metan jest produkowany przy udziale bakterii metanogennych. Według stechiometrycznych zależności ustalono, że prawie 70% metanu powstaje w procesie redukcji octanów: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$. Niewiele gatunków bakterii może produkować metan

z tego substratu, podczas gdy prawie wszystkie znane bakterie metanogenne są w stanie produkować metan z wodoru i dwutlenku węgla: $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Etapy hydrolizy i acidogenezy są ze sobą dokładnie związane, nazywa się je „fermentacją kwaśną” gdyż powstające produkty są kwasami (wodór, dwutlenek węgla, alkohol etylowy, kwasy: octowy, masłowy, mlekowy, propionowy, walerianowy). Również związane są ze sobą etapy acetogenezy i metanogenezy, odpowiedzialne za produkcję metanu, zwane „fermentacją metanogeną”. Stąd mówi się często o dwustopniowym przebiegu beztlenowego przekształcania substancji organicznych. Procesu fermentacji przebiega najlepiej, gdy szybkość rozkładu substancji organicznych w fazie fermentacji kwaśnej i metanowej jest taka sama. Zmniejszenie szybkości fermentacji kwaśnej skutkuje ograniczeniem ilości substratów bakterii metanogennych i w konsekwencji spadkiem produkcji metanu [4].

2. Opis układu technologicznego analizowanej biogazowni

Substraty stałe w postaci kiszonki z kukurydzy oraz obornika transportuje się do dozownika, gdzie są mieszane i wstępnie rozdrabniane. Następnie za pomocą podajników ślimakowych substraty są kierowane do fermentatora. Instalacja zawiera również zbiornik buforowy do którego, dostarczane wozami asenizacyjnymi są substraty płynne tj. gnojowica oraz osady ściekowe. W zbiorniku buforowym zachodzi wstępne mieszanie i homogenizacja substratów oraz stabilizacja odczynu i temperatury. Następnie sekwencyjnie rurociągiem tłocznym, substraty zostają przetransportowane do fermentatora. Układ pompowy składa się z trzech niezależnych pomp, pracujących naprzemiennie. Dzięki rozbudowanej sieci rurociągów i zasuw układu pompowego, możliwa jest dowolna kombinacja przepompowywania pomiędzy wszystkimi zbiornikami.

Zjawisko fermentacji metanowej zachodzi w dwóch komorach fermentacji pierwotnej, każda o pojemności czynnej ok. 3500 m^3 . W komorach tych substraty przebywają w temperaturze 38°C przy równoczesnym mieszananiu, za pomocą czterech mieszadeł śmigłowych. Pojemność komór fermentacji umożliwia zatrzymanie powyżej 100 dni. Czas ten zapewnia odgazowywanie substratu, które wg niemieckich danych wynosi ok. 90 dni. Układ posiada komorę fermentacji wtórnej, także o pojemności czynnej ok. 3500 m^3 i temperaturze procesu 38°C , w której

czas zatrzymania wynosi ok. 70 dni (szacowana objętość substratów po procesie fermentacji wynosi ok. 55 t/d). Zbiornik fermentacji wtórnej zwiększa czas zatrzymania materiału oraz w trakcie sezonu zimowego wykorzystywany jest jako zbiornik pozostałości fermentacyjnej. Proces fermentacji realizowany jest quasi-ciągłą metodą kaskadową. Czas magazynowania gazu wynosi ok. 7 h. Biogaz przechowywany jest w zbiornikach membranowych zlokalizowanych nad komorami fermentacji pierwotnej oraz wtórnej, skąd kierowany jest do uzdatniania, i dalej do kogeneratorów produkujących energię elektryczną w ilości ok. 1000 kW oraz energię cieplną ok. 1100 kW.

Pozostałość fermentacyjną z komory fermentacji wtórnej można wykorzystać w celach rolniczych, skierować do instalacji odwadniania a także dalej do procesu kompostowania. [9–12] Pozostałość pofermentacyjna podlega wapnowaniu w celu sanitacji mikrobiologicznej, i następnie składowana celem przechowywania jest na płytach betonowych. Natomiast płynną pozostałość kieruje się ponownie do procesu jako źródło flory bakteryjnej przyspieszającej proces fermentacji metanowej. Ponieważ wykorzystane substraty charakteryzuje niska zawartość siarki, dlatego odsiarczanie prowadzone jest metodą powietrzną. Niemniej jednak dla zwiększenia bezpieczeństwa kogeneratorów oraz wyższej elastyczności pracy instalacji przewidziano w układzie węzeł odsiarczania w procesie adsorpcji za pomocą ziarnistego węgla aktywnego.

Schłodzony i oczyszczony biogaz jest spalany w agregatach kogeneracyjnych. Energia elektryczna trafia w ok. 90% do sieci zewnętrznej (ok. 10% zużywa na potrzeby własne instalacja), ciepło jest wykorzystywane na potrzeby własne procesu, a nadwyżki są sprzedawane do sąsiedniego zakładu przemysłowego. Technologia jest procesem hermetycznym, i tym samym nie generuje odorów.

W praktyce inżynierskiej pojęcie rozruchu instalacji biogazowej jest różnie interpretowane. Część specjalistów uważa, że rozruch instalacji biogazowej jest to czas, w jakim instalacja osiąga planowane parametry pracy (moc elektryczna i cieplna). Natomiast część specjalistów uważa, że rozruch instalacji biogazowej jest to czas potrzebny do uruchomienia generatora. Niemniej jednak ekonomicznie najkorzystniej jest wtedy, gdy czas rozruchu trwa jak najkrócej.

Celem przedstawionych w publikacji badań była analiza wybranych parametrów biogazu, powstającego w wyniku fermentacji metano-

wej, podczas rozruchu instalacji biogazowej, z użyciem jako substratów: wody, gnojowicy, kiszonki z kukurydzy oraz osad zaszczepowego. W publikacji przedstawiono zależności zachodzące pomiędzy rodzajem i ilością dozowanego substratu, a uzyskiwanymi parametrami biogazu i masy fermentacyjnej.

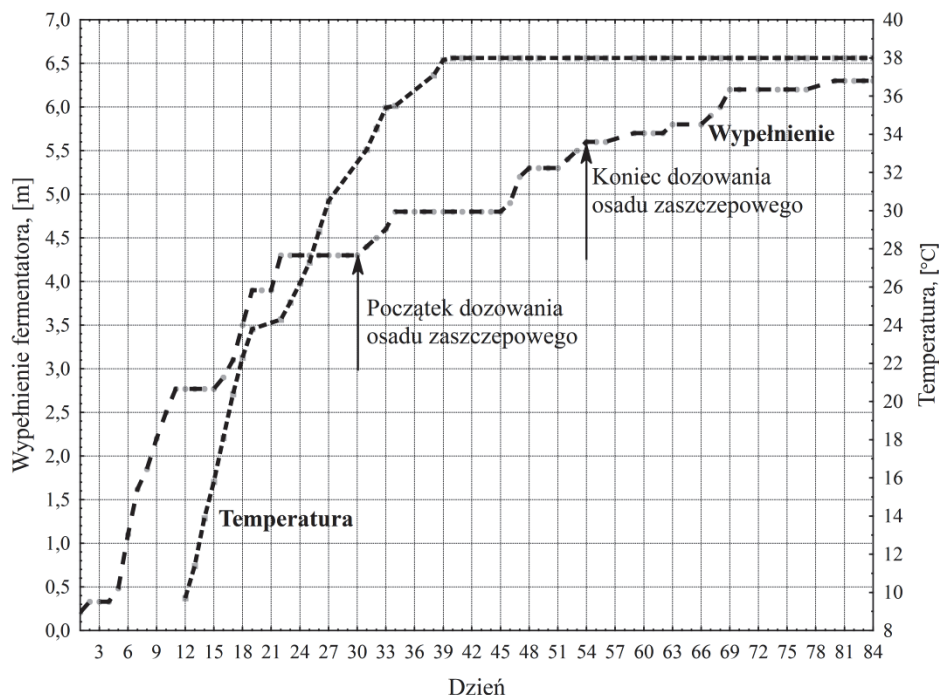
Monitoring wybranych parametrów biogazu prowadzony był za pomocą mobilnego analizatora gazu marki Binder Combimass GA-m Version 2012-03 [7]. Pobór próbek odbywał się bezpośrednio z magazynu biogazu, w miejscu do tego przystosowanym. W biogazie analizowano zawartość metanu CH_4 [%], ditlenku węgla CO_2 [%], tlenu O_2 [%] oraz siarkowodoru H_2S [ppm].

Monitoring parametrów masy fermentacyjnej prowadzony był za pomocą analizatora marki PRONOVA Analysentechnik GmbH & Co KG FOS/TAC 2000 [8]. Próbki pobierano bezpośrednio z fermentatora w miejscu do tego przystosowanym. W próbkach tych badano zawartość lotnych kwasów tłuszczowych LKT [mg HAceq/dm^3] i ogólnego węgla nieorganicznego OWN [$\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$] oraz wykonano pomiar odczynu pH.

3. Opis i analiza wyników badań

Do rozruchu opisywanej instalacji użyto: wodę, kiszonkę z kukurydzy (32% s.m.), mieszankę gnojowicy świńskiej i bydłowej (8% s.m.) oraz osad zaszczepowy (10% s.m.) pełniący funkcję nośnika odpowiedniej flory bakteryjnej, w celu jak najszybszego rozmnożenia się w komorach fermentacji i znacznego przyspieszenia zachodzącego procesu fermentacji metanowej. Podczas rozruchu jako osad zaszczepowy wykorzystano masę ze zbiornika fermentacji wtórnej, pochodzącą z innej funkcjonującej biogazowni, która podczas normalnej pracy zużywała następujące substraty: gnojowicę, kiszonkę z kukurydzy, obornik oraz panierkę rybną.

W początkowej fazie rozruchu (dni 1-11) zrealizowano napełnienie fermentatora substratami płynnymi w postaci mieszaniny wody oraz gnojowicy do poziomu 2,77 m (maksymalna wysokość zainstalowanych węzownic 2,6 m). Dopiero po całkowitym zakryciu węzownic lustrem mieszaniny, rozpoczęto powolne ogrzewanie masy fermentacyjnej.



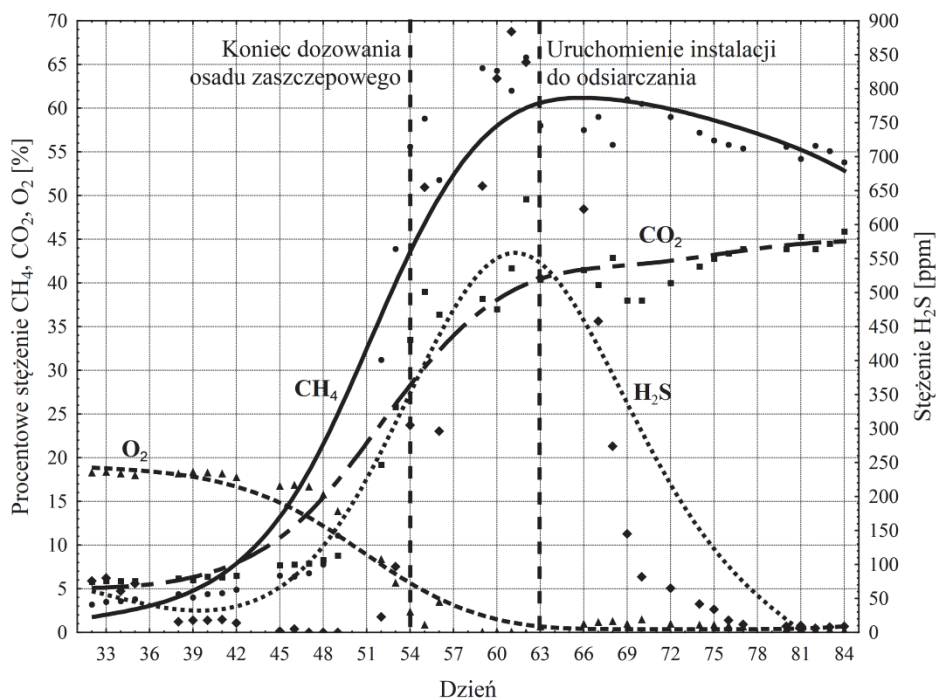
Rys. 1. Wykres wypełnienia fermentatora oraz zmiany temperatury T [°C] w zależności od czasu trwania rozruchu instalacji biogazowej z wykorzystaniem osadu zaszczipowego

Fig. 1. Fermenter filling and temperature change T [°C] depending on duration of start-up of biogas installation with inoculating sludge application

Przyrost temperatury ogrzewanej masy fermentacyjnej nie mógł być większy niż $2^{\circ}\text{C}/\text{dobę}$. Ze względu na powstające naprężenia termiczne betonu, temperatura medium w węzownikach (temperatura zasilania), nie mogła przekraczać różnicy 20°C . Po czterech dniach ogrzewania masy fermentacyjnej (dzień 12-16) od temperatury $9,2^{\circ}\text{C}$ do temperatury 17°C , wznowiono napełnianie zbiornika wodą do poziomu 4,3 m (dzień 22), nie zaprzestając powolnego ogrzewania fermentatora. Po doprowadzeniu masy fermentacyjnej do temperatury $31,5^{\circ}\text{C}$ (dni 31-34) rozpoczęto dozowanie osadu zaszczipowego – rysunek 1.

Doprowadzenie temperatury w fermentatorze do wartości powyżej 30°C , było uwarunkowane temperaturą przywożonego osadu zaszc-

czepowego wynoszącą ok. 30°C. Osad zaszczipowy, który był przywożony z komory pofermentacyjnej innej biogazowni posiadał temperaturę pierwotną ok. 37-39°C, jednak podczas transportu następowało jego ochłodzenie do wartości ok. 30°C. Zbyt duży spadek temperatury byłby niekorzystny dla znajdujących się w osadzie bakterii metanogennych.



Rys. 2. Wykres zmiany wartości procentowego stężenia metanu CH₄, ditlenku węgla CO₂, tlenu O₂ oraz siarkowodoru H₂S w zależności od czasu trwania rozruchu instalacji biogazowej z wykorzystaniem osadu zaszczipowego

Fig. 2. Course of percentage concentration of methane CH₄, carbon dioxide CO₂, oxygen O₂ and hydrogen sulphide H₂S depending on duration of start-up of biogas installation with inoculating sludge application

Następnego dnia po wprowadzeniu pierwszej partii osadu zaszczipowego, rozpoczęto monitoring parametrów biogazu (CH₄, CO₂, O₂, H₂S) – rysunek 2. W pierwszej partii, w przeciągu czterech dni dodano do fermentatora 265 m³ osadu zaszczipowego. Wyniki dokonanych na tym etapie analiz były bardzo podobne i wynosiły średnio: CH₄=3,5%,

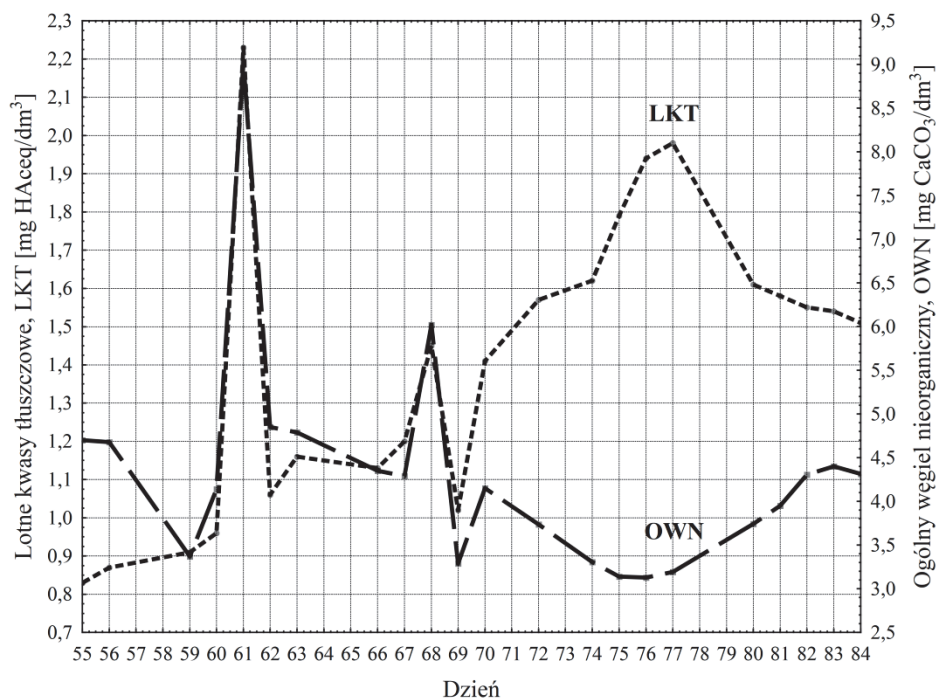
$\text{CO}_2=5,9\%$, $\text{O}_2=18,3\%$, $\text{H}_2\text{S}=72$ ppm. Na tym etapie produkcja metanu, ditlenku węgla oraz siarkowodoru była jeszcze bardzo niewielka. Do tego czasu gazy te powstały w wyniku fermentacji wcześniej dozowanej gnojowicy oraz poprzez dalszą fermentację osadu zaszczipowego. Natomiast wysoka zawartość tlenu była spowodowana obecnością dużej ilości powietrza atmosferycznego w fermentatorze. W fermentatorze, zawartość azotu w biogazie wynosiła ok. 72%.

W trakcie kolejnych dni (dni 35–44) masę fermentacyjną podgrzewano do zakładanej wartości 38°C oraz mieszano, tak aby bakterie znajdujące się w osadzie zaszczipowym rozproszyc po całej objętości komory. Przez dziewięć dni, w przeciągu których nie wprowadzono substratu, parametry biogazu uległy zmianie osiągając następujące wartości: $\text{CH}_4=6,5\%$, $\text{CO}_2=7,7\%$, $\text{O}_2=16,8\%$, $\text{H}_2\text{S}=2$ ppm. Nastąpił wzrost procentowego stężenia: metanu z 3,5% do 6,5% (wzrost o 3%), ditlenku węgla z 5,9% do 7,7% (wzrost o 1,8%), spadek procentowego stężenia tlenu z 18,3% do 16,8% (spadek o 1,5%) oraz spadek zawartości siarkowodoru z 72 ppm do 2 ppm (spadek o 70 ppm). Zmiana wartości przedstawionych wskaźników, wynikała ze zwiększającej się produkcji biogazu, wypierającego powietrze atmosferyczne z komory oraz świadczyła o stopniowym namnażaniu się bakterii.

W dniach od 45 do 48 doprowadzono do komory kolejne 280 m^3 osadu zaszczipowego, a w dniach od 48 do 49 dodano kizsonkę z kukurydzy (łącznie 5 ton), w wyniku czego parametry biogazu uległy znacznej poprawie. Parametry biogazu w dniu 52 wynosiły: $\text{CH}_4=31,2\%$, $\text{CO}_2=19,2\%$, $\text{O}_2=8,4\%$, $\text{H}_2\text{S}=23$ ppm. Nastąpił wzrost procentowego stężenia metanu z 6,5% do 31,2% (wzrost o 24,7%), wzrost procentowego stężenia ditlenku węgla z 7,7% do 19,2% (wzrost o 11,5%), spadek procentowego stężenia tlenu z 16,8% do 8,4% (spadek o 8,4%) oraz wzrost zawartości siarkowodoru z 2 ppm do 23 ppm (wzrost o 21 ppm). Taka znaczna poprawa poszczególnych parametrów była spowodowana dodaniem znacznej ilości bakterii metanogennych zawartych w osadzie zaszczipowym oraz dostarczeniem do komory (dzień 48) kizsonki z kukurydzy, która jest nośnikiem białka i węglowodanów, stanowiących pożywkę dla bakterii.

W dniach od 52 do 54 została dostarczona ostatnia partia osadu zaszczipowego w ilości 105 m^3 . Również od dnia 52 rozpoczęto ciągłe dozowanie kizsonki z kukurydzy, rozpoczynając od niewielkich ilości,

sukcesywnie je zwiększając. W dniu 54 biogaz, pod względem stężenia metanu osiągnął wartość, pozwalającą na spalanie go w generatorach tj. $\text{CH}_4=55,6\%$ (do bezpiecznej eksploatacji silnika metan powinien stanowić min. 50% objętości biogazu). Pozostałe wartości badanych parametrów wyniosły odpowiednio: $\text{CO}_2=33,5\%$, $\text{O}_2=2,4\%$, $\text{H}_2\text{S}=305$ ppm.



Rys. 3. Wykres zmiany wartości wskaźnika lotnych kwasów tłuszczowych LKT oraz ogólnego węgla nieorganicznego OWN w zależności od czasu trwania rozruchu instalacji biogazowej z wykorzystaniem osadu zaszczerpewego

Rys. 3. Course of volatile fatty acids (LKT) and total non-organic carbon (OWN) concentrations depending on duration of start-up of biogas installation with inoculating sludge application

Do bezpiecznej eksploatacji silnika stężenie siarkowodoru powinno być mniejsze niż 200 ppm (najlepiej poniżej 50 ppm). Pomiar analizy biogazu był wykonywany bezpośrednio z magazynu biogazu (dachu membranowego) w miejscu poboru próbek. W chwili prowadzenia pomiarów instalacja biologicznego odsiarczania metodą tlenową, nie była

uruchomiona ze względu na rzetelność pomiarów. Jednocześnie w początkowej fazie rozruchu, objętość wytwarzanego biogazu jest stosunkowo niewielka i nie zapewniłaby ciągłości pracy generatora, dlatego biogaz porcjowo był spalany w pochodni.

W 55 dniu badań rozpoczęto analizę masy fermentacyjnej - rysunek 3. Wraz ze wzrostem ilości dozowanej kiszonki z kukurydzy parametr masy fermentacyjnej LKT/OWN wzrastał od 0,18 (w dniu 55) do 0,34 (w dniu 70) i dążył do ustabilizowania się na stałym poziomie w zakresie 0,3–0,5.

Wraz ze wzrostem ilości dozowanej kiszonki z kukurydzy zwiększała się szybkość produkcji biogazu. Natomiast stężenie metanu ustabilizowało się na poziomie 51,8–65,8%. W dniu 63 została uruchomiana instalacja do biologicznego odsiarczania metodą powietrzną, co skutkowało obniżeniem stężenia siarkowodoru w dniu 70 do wartości 82 ppm. W dniu 70 został również uruchomiony pierwszy agregat kogeneracyjny.

W dniach od 70 do 75 stopniowo zwiększano dozowanie kiszonki z kukurydzy z 20 t/d do 31 t/d. Zaobserwowano wzrost wartości ilorazu LKT/OWN z 0,34 do 0,57. Wartość ilorazu LKT/OWN powinna utrzymywać się w zakresie od 0,3 do 0,5. Ze względu na zbyt duży wzrost wartości ilorazu LKT/OWN zdecydowano zmniejszyć dozowanie kiszonki z kukurydzy z 31 t/d do 27 t/d. Następnie w dniach od 76 do 84 utrzymywano dozowanie tego substratu na poziomie 27 t/d w celu ustabilizowania wartości ilorazu LKT/OWN. Rozpoczęto również przelewanie nadwyżek z komory fermentacji nr 1 do komory fermentacji nr 2, którą uprzednio wypełniono wodą do poziomu 2,5 m, a następnie wprowadzono kolejne partie osadu zaszczepowego, aby zainicjować rozruch komory fermentacji nr 2.

4. Podsumowanie

Na podstawie wyników analiz wykonanych podczas rozruchu instalacji biogazowej z wykorzystaniem osadu zaszczepowego można stwierdzić, że:

- dozowanie osadu zaszczepowego oraz następnie kiszonki z kukurydzy jako źródło białka i węglowodanów, stanowiącej znakomitą pożywkę dla bakterii metanogennych znajdujących się w osadzie zaszczepowym powoduje przyspieszenie procesu fermentacji oraz szyb-

sze uzyskanie właściwych parametrów biogazu. W czasie 26 dni zawartość metanu wzrosła z 3,5% do maksymalnie około 65%. Ostatecznie po około 40 dniach zawartość metanu ustabilizowała się na stałym poziomie około 55%.

- istnieje wyraźna korelacja pomiędzy zmianą wartości metanu oraz ditlenku węgla i tlenu. Wartość ditlenku węgla wzrasta z około 6% do około 46%, natomiast po 84 dniach zawartość tlenu przyjmuje ostateczną wartość około 0,3%.
- wraz ze wzrostem ilości dozowanej kiszonki z kukurydzy wartość ilorazu (parametr masy fermentacyjnej) LKT/OWN wzrasta, aż do momentu ustabilizowania się na stałym poziomie około 0,35.

Literatura

1. **Gattermann H., Kaltschmitt M., Niebaum A., Schattauer A., Scholwin F., Weiland P.:** *Biogaserzeugung und-nutzung*. Institut für Energetik und Umwelt gGMBH, Leipzig 2006.
2. Przewodnik dla Inwestorów zainteresowanych budową biogazowni rolniczych. Praca wykonana na zamówienie Ministerstwa Gospodarki. Instytut Energetyki Odnawialnej, Warszawa 2011.
3. **Jin Yiying, Wen Junjie, Nie Yongfeng, Chen Huanlin, Wang Guicai.:** *Biomass-biogas recycling technique studies of municipal food waste disposal*. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Tsinghua Yuan, Beijing 100084, PR China College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, PR China.
4. **Jędrzak A.:** *Biologiczne przetwarzanie odpadów*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2008.
5. **Kogut P., Piekarski J., Dąbrowski T., Kaczmarek F.:** *Biogazownie utylizacyjne jako propozycja utylizacji osadów ściekowych w odniesieniu do ustawodawstwa polskiego*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 14, 299–313 (2012).
6. **Sidelko R., Chmielińska-Bernacka A.:** *Application of compact reactor for methane fermentation of municipal waste*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 683–693 (2013).
7. <http://www.bindergroup.info/binder/downloads/EN/BIDE-M-D-COMBIMASS-GA-m-EN-R08-Datenblatt-COMBIMASS-GA-m.pdf>
8. <http://www.alternative-energies.fr/site/wp-content/uploads/2012/07/FOS-TAC-2000-EN.pdf>

9. **Dąbrowski W.:** *A study of the digestion process of sewage sludge from a dairy wastewater treatment plant to determine the composition and load of reject water.* Water Practice & Technology. vol. 9, no 1, 2014.
10. **Struk-Sokolowska J., Ignatowicz K.:** *Municipal and Dairy Wastewater Co-treatment Using SBR Technology.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 1881–1898 (2013).
11. **Ignatowicz K., Puchlik M.:** *Rotary Biological Contactor as Alternative for Small Amount of Wastewater Treatment.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 1385–1404 (2011).
12. **Ignatowicz K.:** *Use of natural waste materials as sorbents for limiting the migration of pesticides from graveyards.* Przemysł Chemiczny, Vol. 87, Iss. 5, 2008.
13. **Ignatowicz K.:** *Occurrence Study of Agro-Chemical Pollutants in Waters of Supraśl Catchment.* Archives of Environmental Protection, vol. 35, no. 4, 2009.
14. **Uliasz-Misiak B.:** *Wpływ geologicznego składowania CO₂ na środowisko.* Mineral Resources Management (Gospodarka Surowcami Mineralnymi), IGSMiE PAN, Vol. 27, 2011.
15. **Szurlej A., Janusz P.:** *Gospodarka gazem ziemnym na rynku amerykańskim i europejskim.* Mineral Resources Management (Gospodarka Surowcami Mineralnymi), IGSMiE PAN, Vol. 29 (4), 2013.

Start-up of Biogas Plant with Inoculating Sludge Application

Abstract

Renewable energy sources are becoming increasingly important element in Poland's energy balance, constituting a characteristic value of the innovative and forward-looking economy. The paper presents an analysis of selected parameters of biogas, produced in methane digestion, during start-up of biogas plant with. The following substrates were used: water, slurry, corn silage and inoculating sludge. In addition, relationships between the type and quantity of applied substrate and obtained parameters of biogas and digester mass were presented and explained.

Słowa kluczowe: biogazownia, rozruch instalacji

Key words: biogas installation, start-up of installation



Jakość i walory użytkowe wody małej rzeki fliszowej

*Agnieszka Policht-Latawiec, Andrzej Bogdał, Włodzimierz Kanownik,
Tomasz Kowalik, Krzysztof Ostrowski, Paweł Gryboś
Uniwersytet Rolniczy, Kraków*

1. Wstęp

Jednym z głównych celów Ramowej Dyrektywy Wodnej UE [4] jest osiągnięcie i utrzymanie dobrego stanu ekologicznego wszystkich wód powierzchniowych i podziemnych do roku 2015. Państwa członkowskie Unii Europejskiej są zobowiązane do oceny jakości ekologicznej swoich wód powierzchniowych według pięcioklasowej klasyfikacji [1, 4, 7]. Wody powierzchniowe są najbardziej narażone na zanieczyszczenia zarówno ze strony naturalnych procesów (opady atmosferyczne, erozja, wietrzenie skał), jak i czynników antropogenicznych (miejskich, przemysłowych oraz działalności rolniczej) [2, 3, 6, 8, 10, 14, 15, 17, 25, 26]. Odprowadzane ścieki komunalne i przemysłowe stanowią stałe źródło zanieczyszczenia wody w rzece [11, 16]. Zanieczyszczenia powodują zagrożenie dla prawidłowego funkcjonowania ekosystemów wodnych i od wód zależnych. Jest to ogromny problem środowiskowy na całym świecie [13, 18]. Nadmiar tych substancji powoduje zmiany składu gatunkowego flory i fauny środowiska wodnego, a co za tym idzie pogorszenie stanu ekologicznego oraz chemicznego rzek [24]. Zanieczyszczenie wody utrudnia ich wykorzystanie w przemyśle, rolnictwie i rekreacji oraz do innych celów [5, 9, 12].

Celem pracy była ocena jakości i walorów użytkowych wody rzeki Ropy w dwóch punktach pomiarowo-kontrolnych zlokalizowanych poniżej i powyżej miasta Gorlice w latach 2009–2011.

2. Materiał i metody

2.1. Obiekt badań

Zlewnia rzeki Ropy położona jest w południowej części Polski, tuż przy granicy ze Słowacją. Obejmuje ona swym zasięgiem prawie cały powiat gorlicki oraz nieduży fragment powiatu tarnowskiego w woj. małopolskim, a także niewielką część powiatu jasielskiego w woj. podkarpackim.

Rzeka Ropa ma długość 78,7 km i powierzchnię dorzecza 974,1 km² oraz średni spadek podłużny dna około 6,6‰. Źródła jej wypływają ze stoków góry Jaworzynki na wysokości około 745 m n.p.m. Natomiast ujście Ropy zlokalizowane jest w 105 km biegu Wisłoki na wysokości około 225 m n.p.m. Od źródeł do zbiornika Klimkówka (zlokalizowanego w 54,4 km rzeki) Ropa jest potokiem fliszowym typu 12, natomiast poniżej ma charakter małej rzeki fliszowej typu 14 [21]. Ropa płynąc z najwyższych pasm Beskidu Niskiego przez Obniżenie Gorlickie do Kotliny Jasielsko-Krośnieńskiej przepływa przez kilka mniejszych miejscowości oraz miasto Gorlice (28628 mieszkańców), Biecz (4573) i Jasło (36918).

Zlewnia rzeki Ropy jest bardzo cenna przyrodniczo, ponieważ występują w jej granicach liczne obszary chronione m.in. obszary siedliskowe Natura 2000 – „Ostoja Nietoperzy Powiatu Gorlickiego” i „Ostoja Magurska”, obszar ptasi Natura 2000 o nazwie „Beskid Niski” oraz dwa rezerваты i liczne pomniki przyrody. Ponadto południowa część zlewni położona jest w Południowomałopolskim oraz Ciężkowickim Obszarze Chronionego Krajobrazu, a także niewielka jej część należy do Magurskiego Parku Narodowego. Również sama rzeka na odcinku od ujścia do km 43,9 w miejscowości Ropa (z wyłączeniem odcinka przepływającego przez Gorlice) należy do obszaru siedliskowego Natura 2000 „Wisłoka z dopływami”.

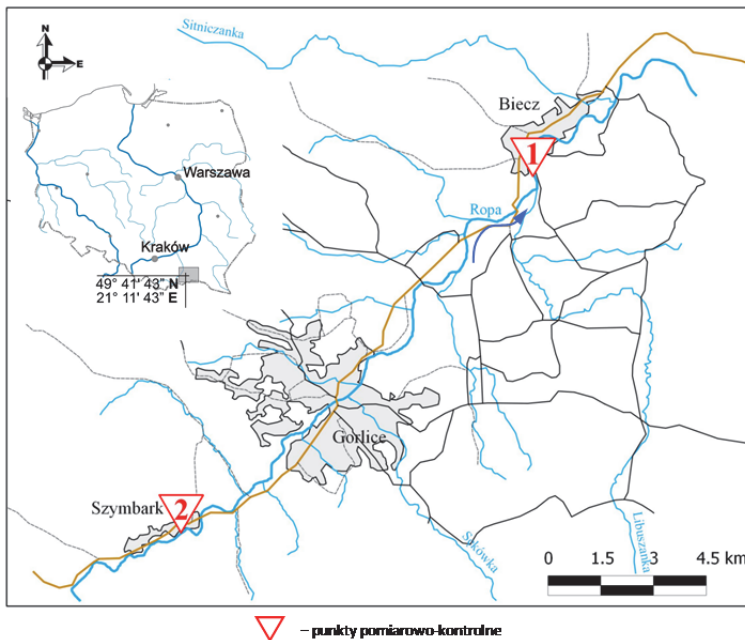
Zlewnia pod względem użytkowania jest obszarem rolniczo-leśnym, ponieważ areału gruntów użytkowanych rolniczo jest około 43%, a lesistość wynosi prawie 44%. Ze względu na mocne urzeźbienie powierzchni terenu oraz duży odsetek gruntów IV i V klasy bonitacyjnej, znaczne tereny są wyłączone z użytkowania.

Gospodarka wodno-ściekowa w zlewni jest obecnie tylko częściowo uregulowana. Procent zwodociągowania wynosi niewiele ponad

30%, natomiast skanalizowania około 37%. Rzeka Ropa jest z jednej strony źródłem wody dla celów komunalnych, z której korzysta m.in. miejscowość Wysowa-Zdrój i miasto Gorlice. Z drugiej strony jest odbiornikiem oczyszczonych ścieków zrzucanych bezpośrednio z 10 oczyszczalni (w tym 4 w Gorlicach) lub pośrednio doprowadzanych ciekami wodnymi będącymi dopływami Ropy.

2.1. Metody badań i opracowania wyników

Przedmiotem analizy były wartości wskaźników jakościowych wody rzeki Ropy, oznaczanych przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Krakowie. Próby wody pobierano w latach 2009–2011 w dwóch punktach pomiarowo-kontrolnych. Pierwszy z nich był usytuowany w miejscowości Biecz, sześć kilometrów poniżej miasta Gorlice w 21,2 kilometrze biegu rzeki, natomiast drugi w miejscowości Szymbark w 40,5 kilometrze rz. Ropy – 3,8 km powyżej Gorlic (rys. 1).



Rys. 1. Usytuowanie punktów pomiarowo-kontrolnych na badanym odcinku rzeki Ropy

Fig. 1. Location of measurement-control points on the analysed river Ropy section

W próbkach wody, metodami referencyjnymi [23] oznaczono raz w miesiącu 24 wskaźniki fizykochemiczne z grupy: fizycznych, tlenowych, biogennych, zasolenia i zakwaszenia oraz dwa indykatory mikrobiologiczne. Wartości 5 wskaźników z grupy specyficznych zanieczyszczeń syntetycznych i niesyntetycznych oraz 10 substancji priorytetowych oznaczano raz na kwartał.

Dla każdego wskaźnika jakości wody, określono wartość minimalną i maksymalną oraz wyliczono średnie arytmetyczne z okresu badań. Ponadto wskaźniki fizykochemiczne, które oznaczano co miesiąc, poddano szczegółowej analizie statystycznej. Polegała ona, po uprzednim sprawdzeniu normalności rozkładów testem Shapiro-Wilka i uwzględnieniu różnych liczebności w próbach, na oszacowaniu nieparametrycznym testem U Manna-Whitney'a (na poziomie istotności $\alpha=0,05$) istotności różnic pomiędzy wartościami poszczególnych wskaźników oznaczonych w 1. i 2. punkcie pomiarowo-kontrolnym. Dla wybranych wskaźników fizykochemicznych wody, istotnie różniących się między punktami, przedstawiono wartości ekstremalne, medianę i rozstęp kwartylny na wykresach typu ramka-wąsy.

Ocenę jakości wody rzeki Ropy, dla każdego punktu pomiarowo-kontrolnego, przeprowadzono zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 roku w sprawie sposobu klasyfikacji jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych [22]. Walory użytkowe wody oceniono na podstawie Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 roku w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia [20] oraz zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 4 października 2002 roku w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody śródlądowe będące środowiskiem życia ryb w warunkach naturalnych [19].

3. Wyniki badań

Temperatura wody badanego odcinka rzeki Ropy, we wszystkich terminach badawczych była niższa od 22°C. Średnie wartości w badanych punktach były niemal identyczne i kształtowały się na poziomie 9,1 i 9,2°C. Z tych względów wodę zaklasyfikowano do pierwszej klasy sta-

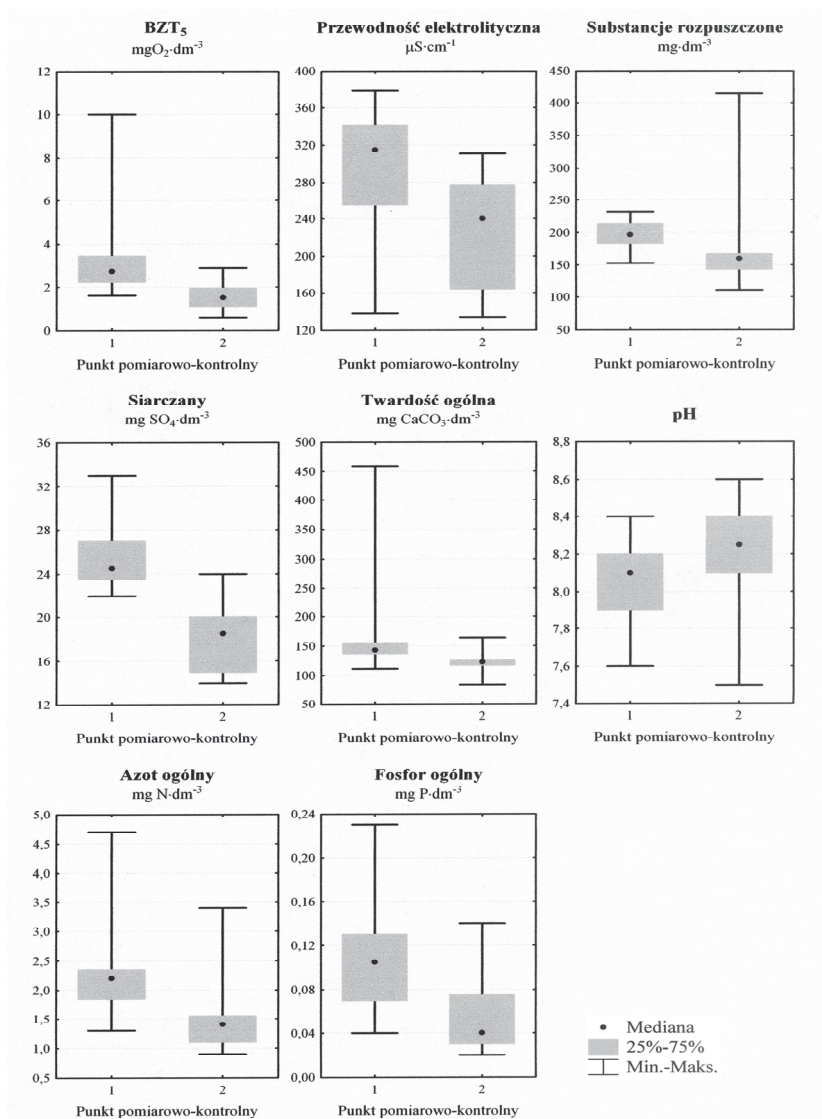
nu ekologicznego (tabela 1). Średnie stężenie zawiesiny ogólnej wyniosło $20 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ poniżej Gorlic i $17 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ w punkcie powyżej miasta, zatem wartości te nie przekroczyły dopuszczalnego normatywu dla wód klasy I tj. $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ [22]. Podobnie jak w przypadku temperatury, wartości zawiesiny ogólnej nie różniły się statystycznie pomiędzy punktami pomiarowo-kontrolnymi.

Stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie na badanym odcinku rzeki Ropy zawierały się w niemal identycznym przedziale $8,6\text{--}16,0 \text{ mg O}_2\cdot\text{dm}^{-3}$. Średnie w punkcie 1. i 2. nieznacznie się różniły i wynosiły odpowiednio $12,1$ i $12,4 \text{ mg O}_2\cdot\text{dm}^{-3}$, były więc większe od $7 \text{ mg O}_2\cdot\text{dm}^{-3}$, czyli spełniały wymagania dla I klasy stanu ekologicznego (tabela 1).

Ze względu na ChZT–Mn oraz ogólny węgiel organiczny (OWO) wody były w pierwszej klasie jakości w obu badanych przekrojach. W przypadku BZT₅ w punkcie 1. wartość średnia przekroczyła o $0,2 \text{ mg O}_2\cdot\text{dm}^{-3}$ dopuszczalną wartość ($3 \text{ mg O}_2\cdot\text{dm}^{-3}$) dla I klasy [22]. W punkcie powyżej Gorlic wartość BZT₅ mieściła się w zakresie dla wód o bardzo dobrej jakości. Analiza statystyczna wykazała, że biochemiczne zapotrzebowanie na tlen było istotnie większe poniżej Gorlic (rys. 2).

Wartości przewodności elektrolitycznej oraz stężenia substancji rozpuszczonych, siarczanów i chlorków kształtowały się na niskim poziomie w odniesieniu do wartości dopuszczalnych dla wód I klasy stanu ekologicznego. Istotnie większe wartości w/w wskaźników notowano poniżej Gorlic, co świadczy o wpływie terenów zurbanizowanych na zasolenie wód (tabela 1, rys. 2).

Wodę płynącą rzeką Ropą można uznać za miękką, ponieważ jej twardość ogólna w zdecydowanej większości terminów badawczych zawierała się w granicach $100\text{--}200 \text{ mg CaCO}_3\cdot\text{dm}^{-3}$ (tabela 1, rys. 2). Średnie z wielolecia 2009–2011 wartości tego wskaźnika zasolenia wynosiły w punkcie poniżej i powyżej miast, odpowiednio 159 i $124 \text{ mg CaCO}_3\cdot\text{dm}^{-3}$. Wartości te różniły się istotnie i w obu przypadkach kwalifikowały wodę do I klasy (tabela 1).



Rys. 2. Wartości ekstremalne, mediana i rozstęp kwartylny wybranych wskaźników jakości wody istotnie różniących się pomiędzy punktami pomiarowo-kontrolnymi

Fig. 2. Extreme conditions, median and interquartile range of water quality indices significantly different between control-measurement points

Tabela 1. Jakość i walory użytkowe wody rzeki Ropy, poniżej (1) i powyżej (2) miasta Gorlice w latach 2009–2011
Table. 1. Quality and usable values of the Ropa river downstream (1) and upstream (2) of Gorlice town in 2009–2011

Grupa wskaźników	Wskaźnik [jednostka]	Zakres		Przydatność wody			
		Średnia (stan jakości)		do zaopatrzenia ludności		jako środowisko życia ryb	
		1	2	1	2	1	2
Fizyczne	Temperatura [°C]	$\frac{1,0-19,0}{9,1(I)}$	$\frac{1,4-16,5}{9,2(I)}$	A1			Tak
	Zawiesina ogólna [mg·dm ⁻³]	$\frac{2,5-194}{20(I)}$	$\frac{2,5-109}{17(I)}$	A3			Tak
	Tlen rozpuszczony [mgO ₂ ·dm ⁻³]	$\frac{8,6-16,0}{12,1(I)}$	$\frac{9,4-15,8}{12,4(I)}$	-			Tak
	BZT ₅ [mgO ₂ ·dm ⁻³]	$\frac{1,6-10,0}{3,2(II)}$	$\frac{0,6-2,9}{1,6(I)}$	A2	A1	Nie	Tak
	ChZT-Mn [mgO ₂ ·dm ⁻³]	$\frac{2-17}{6(I)}$	$\frac{3-9}{5(I)}$	A1			-
Fizykochemiczne	OWO [mgC·dm ⁻³]	$\frac{1-7}{4(I)}$	$\frac{1-6}{3(I)}$	A2			-
	Stopień nasycenia wody tlenem [%]	$\frac{92-107}{107}$	$\frac{97-136}{111}$	A1			-
	Przewodność w 20°C [μS·cm ⁻¹]	$\frac{138-378}{297(I)}$	$\frac{137-311}{241(I)}$	A1			-
Zasolenia	Substancje rozpuszczone [mg·dm ⁻³]	$\frac{153-232}{197(I)}$	$\frac{111-414}{173(I)}$	-			-
	Siarczany [mg SO ₄ ·dm ⁻³]	$\frac{22-33}{25(I)}$	$\frac{14-24}{18(I)}$	A1			-
	Chlorki [mg Cl·dm ⁻³]	$\frac{2,5-10,1}{6,7(I)}$	$\frac{2,5-5,0}{2,5(I)}$	A1			-
	Twardość ogólna [mg CaCO ₃ ·dm ⁻³]	$\frac{111-459}{159(I)}$	$\frac{84-164}{124(I)}$	-			-

Tabela. 1. cd.
Table. 1. cont.

Grupa wskaźników	Wskaźnik [jednostka]	Zakres		Przydatność wody			
		Średnia (stan jakości)		do zaopatrzenia ludności		jako środowisko życia ryb	
		1	2	1	2	1	2
Fizykochemiczne	Odczyn	$\frac{7,6-8,4}{8,0 (I)}$	$\frac{7,5-8,6}{8,3 (I)}$	A1		Tak	
	Amoniak całkowity [mg NH ₄ ·dm ⁻³]	$\frac{0,09-0,77}{0,41}$	$\frac{0,03-1,04}{0,20}$	A2	A1	-	
	Amoniak niejonowy [mg NH ₄ ·dm ⁻³]	$\frac{0,001-0,048}{0,01}$	$\frac{0,001-0,015}{0,004}$	-	-	Nie	Tak
	Azot amonowy [mg N-NH ₄ ·dm ⁻³]	$\frac{0,07-1,04}{0,43 (I)}$	$\frac{0,02-0,81}{0,16 (I)}$	-	-	Tak	
	Azot Kjeldahla [mg N·dm ⁻³]	$\frac{0,3-2,2}{1,0 (I)}$	$\frac{0,22-1,10}{0,45 (I)}$	A2	A1	-	
	Azot azotanowy [mg N-NO ₃ ·dm ⁻³]	$\frac{0,8-3,3}{1,3 (I)}$	$\frac{0,6-2,3}{1,1 (I)}$	-	-	-	
	Azot azotynowy [mg N-NO ₂ ·dm ⁻³]	$\frac{0,01-0,14}{0,04}$	$\frac{0,003-0,032}{0,009}$	-	-	-	
	Azot ogólny [mg N·dm ⁻³]	$\frac{1,3-4,7}{2,3 (I)}$	$\frac{0,9-3,4}{1,5 (I)}$	-	-	-	
	Azotany [mg NO ₃ ·dm ⁻³]	$\frac{3,5-14,6}{6,1}$	$\frac{2,8-10,2}{4,9}$	-	-	-	
	Azotyny [mg NO ₂ ·dm ⁻³]	$\frac{0,02-0,45}{0,12}$	$\frac{0,01-0,11}{0,03}$	-	-	Nie	
	Fosforany [mg PO ₄ ·dm ⁻³]	$\frac{0,03-0,50}{0,17 (I)}$	$\frac{0,01-0,18}{0,04 (I)}$	A1	-	-	
	Fosfor ogólny [mg P·dm ⁻³]	$\frac{0,04-0,23}{0,11 (I)}$	$\frac{0,02-0,14}{0,06 (I)}$	-	-	Nie	Tak

Tabela. 1. cd.
Table. 1. cont.

Grupa wskaźników	Wskaźnik [jednostka]	Zakres		Przydatność wody			
		Średnia (stan jakości)		do zaopatrzenia ludności		jako środowisko życia ryb	
		1	2	1	2	1	2
Syntetyczne i niesyntetyczne. Specyficzne zanieczyszczenia	Chrom ogólny [mg Cr·dm ⁻³]	$\frac{0,001-0,002}{0,002}$ (I)	$\frac{0,001-0,019}{0,005}$ (I)	A1		-	
	Cynk [mg Zn·dm ⁻³]	$\frac{0,004-0,008}{0,006}$ (I)	$\frac{0,005-0,035}{0,011}$ (I)	A1		Tak	
	Miedź [mg Cu·dm ⁻³]	$\frac{0,001-0,015}{0,004}$ (I)	$\frac{0,001-0,005}{0,003}$ (I)	A1		Tak	
	Fenole lotne [mg·dm ⁻³]	$\frac{0,001-0,004}{0,002}$ (I)	$\frac{0,001-0,004}{0,002}$ (I)	A2		-	
Węglowodory ropo. (indeks olejowy)	<0,13 (I)	<0,05 (I)	-		Tak		
Antracen [μg·dm ⁻³]	<0,005 (db)	<0,006 (db)	-		-		
Kadm i jego związki [μg·dm ⁻³]	<0,4 (pdb)	$\frac{0,2-0,4}{0,3}$ (pdb)	A1		-		
Ołów i jego związki [μg·dm ⁻³]	<2,0 (db)	$\frac{1,0-2,2}{1,6}$ (db)	A1		-		
Rtęć i jej związki [μg·dm ⁻³]	<0,05 (db)	$\frac{0,02-0,20}{0,12}$ (pdb)	A1		-		
Nikiel i jego związki [μg·dm ⁻³]	$\frac{4,0-4,3}{4,1}$ (db)	$\frac{2,0-4,5}{3,0}$ (db)	A1		-		

Tabela. 1. cd.
Table. 1. cont.

Grupa wskaźników	Wskaźnik [jednostka]	Zakres		Przydatność wody					
		Średnia (stan jakości)		do zaopatrzenia ludności		jako środowisko życia ryb łososiowatych		karpiowatych	
		1	2	1	2	1	2	1	2
Substancje priorytetowe	Benzo(a)piren [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$]	<0,005 (db)	<0,005 (db)	-	-	-	-	-	-
	Benzo(b)fluoranten [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$]	<0,005 (db)	<0,005 (db)	-	-	-	-	-	-
	Benzo(k)fluoranten [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$]	<0,005 (db)	<0,005 (db)	-	-	-	-	-	-
	Benzo(g,h,i)perylen [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$]	<0,001 (db)	<0,001 (db)	-	-	-	-	-	-
	Indeno(1,2,3-cd)piren [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$]	<0,001 (db)	<0,001 (db)	-	-	-	-	-	-
Mikrobiologiczne	Bakterie grupy coli [w 100 ml wody]	$\frac{9300-230000}{55992}$	$\frac{93-23000}{5160}$	NON	A3	-	-	-	-
	Bakterie grupy coli typu kałowego [w 100 ml wody]	$\frac{4300-93000}{22925}$	$\frac{43-9300}{1866}$	NON	A3	-	-	-	-

Oznaczenia: I – stan ekologiczny bardzo dobry (klasa I); II – stan ekologiczny dobry (klasa II); db – stan chemiczny dobry; pdb – stan chemiczny poniżej dobrego; A1 – woda wymagające prostego uzdatniania fizycznego; A2 – woda wymagająca typowego uzdatniania fizycznego i chemicznego; A3 – woda wymagająca wysokosprawnego uzdatniania fizycznego i chemicznego; NON – nie odpowiada normatywowi dla wody przeznaczonej do zaopatrzenia ludności; Tak lub Nie – odpowiednio spełnione lub niespełnione wymogi dla ryb

Na podstawie rozstępu wartości ekstremalnych pH kształtujących się w przedziałach 7,6–8,4 i 7,5–8,6, odpowiednio w pierwszym i drugim punkcie pomiarowo-kontrolnym, można uznać, że badane wody miały odczyn od obojętnego do lekko zasadowego. W wyniku testowania statystycznego stwierdzono, że wartości tego wskaźnika zakwaszenia w wodach powyżej miasta były istotnie większe, jednak w obu punktach spełniały wymogi stanu ekologicznego bardzo dobrego (tabela 1, rys. 2).

Poniżej miasta Gorlice średnie stężenia wszystkich wskaźników biogennych były większe od odnotowanych w punkcie 2. (tabela 1). Jednak w przypadku azotu azotanowego i azotanów wartości te były tylko o 18 i 24% większe (brak istotnych statystycznych różnic), natomiast w przypadku pozostałych wskaźników stężenia były istotnie większe od odnotowanych w punkcie 1. – od 1,8 (fosfor ogólny) do 4,4 razy (azot azotynowy). Pomimo dużych różnic występujących między punktami, woda w obu przypadkach miała stan ekologiczny bardzo dobry, ponieważ średnie wartości azotu ogólnego, amonowego, Kjeldahla, azotanowego oraz fosforanów i fosforu ogólnego nie przekraczały normatywów I klasy.

Niewielkie stężenia specyficznych zanieczyszczeń syntetycznych i niesyntetycznych tj. chromu ogólnego, cynku, miedzi, fenoli lotnych oraz węglowodorów spełniały wymogi dla wód powierzchniowych o stanie ekologicznym dobrym i wyższym niż dobry (tabela 1).

Oceniając stan chemiczny wody rzeki Ropy na podstawie 10 substancji priorytetowych stwierdzono, że jest on poniżej stanu dobrego ze względu na podwyższone stężenie kadmu w obu punktach i rtęci w punkcie 2. Wartości pozostałych badanych wskaźników wskazywały na dobry stan chemiczny wody (tabela 1).

Woda w punkcie pomiarowo-kontrolnym poniżej Gorlic nie może być wykorzystana do zaopatrzenia ludności (NON) ze względu na zbyt wysoką liczebność w niej bakterii grupy coli oraz coli typu kałowego – wartości dopuszczalne dla kategorii A3 tj. 50000 i 20000 jednostek w 100 ml wody zostały przekroczone odpowiednio w 33 i 42% prób. Ponadto walory użytkowe pogarszały stężenia zawiesiny ogólnej, kwalifikując wody do kategorii A3 [20]. Natomiast ze względu na wartości BZT₅, ogólnego węgla organicznego (OWO), amoniaku całkowitego, azotu Kjeldahla i fenoli lotnych wody rzeki Ropy powinny zostać poddane typowemu uzdatnianiu fizycznemu i chemicznemu właściwemu dla

kategorii A2. Pozostałe wzięte do analizy wskaźniki nie przekraczały w tym punkcie wartości dopuszczalnych dla wód powierzchniowych o najlepszej jakości tj. kategorii A1. Natomiast w punkcie powyżej Gorlic, woda może być wykorzystana dla celów komunalnych, jednak wymaga wysokosprawnego uzdatniania fizycznego i chemicznego (A3), ze względu na oba wskaźniki mikrobiologiczne oraz zawiesinę ogólną, których wartości przekroczyły dopuszczalne normatywy dla wód kategorii A2 – odpowiednio w 22 i 13% prób. Również walory użytkowe nieznacznie pogarszały (A2) stężenia ogólnego węgla organicznego i fenoli lotnych (tabela 1).

Woda badanego odcinka rzeki Ropy jest nieodpowiednia do bytowania ryb łososiowatych i karpiovatych w warunkach naturalnych, ze względu na wysokie stężenia azotynów – w punkcie 1. wartości dopuszczalne ($0,01$ i $0,03 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) zostały przekroczone odpowiednio w 100 i 67% prób, natomiast w punkcie 2. w 75 i 15% prób. Również ze względu na wysokie stężenia amoniaku niejonowego w obu punktach pomiarowo-kontrolnych oraz duże wartości BZT₅ i fosforu ogólnego poniżej Gorlic, badane wody nie stwarzają korzystnych warunków dla ryb łososiowatych. Wartości temperatury, zawiesiny ogólnej, tlenu rozpuszczonego pH, azotu amonowego, cynku, miedzi oraz węglowodorów ropopochodnych spełniały wymagania [19], jakim powinny odpowiadać wody śródlądowe będące środowiskiem życia ryb łososiowatych i karpiovatych w warunkach naturalnych (tabela 1).

4. Wnioski

Na podstawie wyników badań sformułowano następujące wnioski:

1. Powyżej miasta Gorlice woda rzeki Ropa spełniała wymagania stanu ekologicznego bardzo dobrego, co oznacza, że wartości fizykochemicznych wskaźników jakości są zgodne z wartościami tych elementów w warunkach niezakłóconych. Natomiast poniżej Gorlic woda została zaklasyfikowana do stanu dobrego (tylko ze względu na BZT₅). Stan chemiczny wód na badanym odcinku był poniżej dobrego. Spośród 10 wskaźników priorytetowych tylko stężenie kadmu w obu punktach oraz rtęci powyżej miasta nie osiągało zgodności ze środowiskowymi normami jakości.

2. Ze względu na zbyt wysoką liczebność bakterii grupy coli oraz coli typu kałowego woda poniżej miasta nie spełniała wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia. Powyżej Golic wodę można wykorzystać do zaopatrzenia ludności, ale z uwagi na dużą ilość bakterii grupy coli oraz wysokie stężenie zawiesiny ogólnej, należy zastosować wysokosprawne procesy uzdatniania (kategoria A3) w celu uzyskania wody przeznaczonej do spożycia.
3. Woda na badanym odcinku rzeki Ropy nie spełniała wymagań dla naturalnego środowiska życia ryb łososiowatych, należącej do rodziny Salmo spp., rodziny Coregonidae (*Coregonus*) lub gatunku lipień (*Thymallus thymallus*) oraz ryb należących do rodziny karpiowatych Cyprinidae lub innych gatunków takich jak szczupak (*Esox Lucius*), okoń (*Perca fluviatilis*) oraz węgorz (*Anguilla anguilla*) ze względu na wysokie stężenia azotynów.
4. Na podstawie nieparametrycznego testu U Manna-Whitney'a dla prób niezależnych stwierdzono, że wartości 16 z 24 badanych wskaźników fizykochemicznych były istotnie wyższe w wodzie Ropy poniżej miasta. Uzyskane wyniki potwierdzają niekorzystny wpływ czynników antropogenicznych na jakość powierzchniowych wód płynących.

Literatura

1. **Albrecht J.:** *The Europeanization of water law by the Water Framework Directive: A second chance for water planning in Germany.* Land Use Policy, 30, 381–391 (2013).
2. **Al-Shami S.A., Rawi Ch.S.M., Ahmad A.H., Hamid S.A., Nor S.A.M.:** *Influence of agricultural, industrial, and anthropogenic stresses on the distribution and diversity of macroinvertebrates in Juru River Basin, Penang, Malaysia.* Ecotoxicology and Environmental Safety, 74, 1195–1202 (2011).
3. **Brankov J., Miličević D., Milanović A.:** *The Assessment of the Surface Water Quality Using the Water Pollution Index: A Case study of the Timok River (the Danube River Basin), Serbia.* Archives of Environmental Protection, 38, 2, 49–61 (2012).
4. *Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for Community action in the field of water policy.* OJ L 327, 21.12.2000.

5. **Domagała J., Czerniawski R., Pilecka-Rapacz M.:** *Charakterystyka chemiczna i fizyczna wód środkowej i dolnej Drawy w cyklu rocznym 2007/2008*. Annual Set The Environment Protection (Rocznik Ochrona Środowiska), 11, 675–686 (2009).
6. **Getirana A.C.V., Espinoza J.C.V., Ronchail J., Rotunno Filho O.C.:** *Assessment of different precipitation datasets and their impacts on the water balance of the Negro River basin*. Journal of Hydrology, 404, 304–322 (2011).
7. **Grindlaya A.L., Zamoranob M., Rodriguez M.I., Moleroa E., Urrea M.A.:** *Implementation of the European Water Framework Directive: Integration of hydrological and regional planning at the Segura River Basin, southeast Spain*. Land Use Policy, 28, 242–256 (2011).
8. **Hutchins M.G.:** *What impact might mitigation of diffuse nitrate pollution have on river water quality in a rural catchment?* Journal of Environmental Management, 109, 19–26 (2012).
9. **Kanownik W., Kowalik T., Bogdał A., Ostrowski K.:** *Quality categories of stream waters included in the small retention programme in the Malopolska province*. Polish Journal of Environmental Studies, 22 (1), 159–165 (2013).
10. **Kupiec J.:** *Porównanie wyników bilansu fosforu w aspekcie monitorowania zanieczyszczeń ze źródeł rolniczych*. Annual Set The Environment Protection (Rocznik Ochrona Środowiska), 12, 785–804 (2010).
11. **Lai Y.C., Tu Y.T., Yang C.P., Surampalli R.Y., Kao C.M.:** *Development of a water quality modeling system for river pollution index and suspended solid loading evaluation*. Journal of Hydrology, 478, 89–101 (2013).
12. **Liberacki D., Szafranski Cz.:** *Contents of Biogenic Components in Surface Waters of Small Catchments in the Zielonka Forest*. Annual Set The Environment Protection (Rocznik Ochrona Środowiska), 10, 181–192 (2008).
13. **Liu X., Li G., Liu Z., Guo W., Gao N.:** *Water Pollution Characteristics and Assessment of Lower Reaches in Haihe River Basin*. Procedia Environmental Sciences, 2, 199–206 (2010).
14. **Mouri G., Shinoda S., Oki T.:** *Assessing environmental improvement options from a water quality perspective for an urbanerural catchment*. Environmental Modelling & Software, 32, 16–26 (2012).
15. **Paredes J., Andreu J., Solera A.:** *A decision support system for water quality issues in the Manzanares River (Madrid, Spain)*. Science of the Total Environment, 408, 2576–2589 (2010).
16. **Policht-Latawiec A., Kapica A.:** *Wpływ kopalni węgla kamiennego na jakość wody rzeki Wisły*. Annual Set The Environment Protection (Rocznik Ochrona Środowiska), 15, 2640–2651 (2013).

17. **Razmkhah H., Abrishamchi A., Torkian A.:** *Evaluation of spatial and temporal variation in water quality by pattern recognition techniques: A case study on Jajrood River (Tehran, Iran)*. Journal of Environmental Management, 91, 852–860 (2010).
18. **Roslia N.A., Zawawib M.H., Bustamia R.A.:** *Salak River Water Quality Identification and Classification According to Physico-Chemical Characteristics*. Procedia Engineering, 50, 69–77 (2012).
19. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 października 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody śródlądowe będące środowiskiem życia ryb w warunkach naturalnych. Dz. U. Nr 176, poz. 1455.
20. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia. Dz. U. Nr 204, poz. 1728.
21. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego jednolitych części wód powierzchniowych. Dz. U. Nr 258, poz. 1549.
22. Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych. Dz. U. Nr 257, poz. 1545.
23. Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 15 listopada 2011 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych. Dz. U. Nr 258, poz. 1550.
24. **Sojka M., Murat-Błażejewska S.:** *Stan fizykochemiczny i hydromorfologiczny małej rzeki nizinnej*. Annual Set The Environment Protection (Rocznik Ochrona Środowiska), 11, 727–737 (2009).
25. **Sultan K., Shazili N.A., Peiffer S.:** *Distribution of Pb, As, Cd, Sn and Hg in soil, sediment and surface water of the tropical river watershed, Terengganu (Malaysia)*. Journal of Hydro-environment Research, 5, 169–176 (2011).
26. **Theodoropoulos Ch., Iliopoulou-Georgudaki J.:** *Response of biota to land use changes and water quality degradation in two medium-sized river basins in southwestern Greece*. Ecological Indicators, 10, 1231–1238 (2010).

Quality and Usable Values of Small Flysch River Water

Abstract

An assessment of the quality and usable values of water from the Ropa river – a left bank tributary to the Wisłok was made in the paper. Its catchment is situated in the south-eastern part of the Malopolska region (Poland) in the Gorlice county. The analyses were conducted in two measurement-control points – point 1. located downstream of Gorlice town at the Ropa river kilometer 20.2, in Biecz and 2. upstream of Gorlice, at the river kilometer 40.5, in Szymbark. 41 river quality parameters were tested in 2009–2011 using reference methods. Water for majority of analyses was sampled once a month, except the specific synthetic and non-synthetic pollutants, priority substances and microbiological indices, whose values were assessed once in three months.

On the basis of analysis of the obtained results it was demonstrated that water downstream of Gorlice was classified to the second class of ecological state, only due to BOD₅. The other indices were within the first class. On the other hand, upstream of the town, water satisfied the requirements of I class purity. Chemical state of the analyzed waters was below good – among 10 priority indices only cadmium concentration in both points and mercury content in 2. did not meet the environmental quality standards.

Water in point 1. cannot be used for water supply to people because of too numerous coliform and faecal coliform bacteria. On the other hand, water in point 2. was qualified to A3 category due to microbiological indices. Water along the analyzed section of the Ropa river did not meet the requirements for the natural habitat for the salmonid or cyprinid fish because of high nitrite concentrations.

Basing on the analysis of results from conducted statistical testing, it was stated that the values of 16 out of 24 tested physicochemical indices significantly differed between the control- measurement points. For example, markedly higher values of BOD₅, electrolytic conductivity, total soluble solids, sulphates, general hardness, total nitrogen and total phosphorus were registered in water downstream of Gorlice, whereas pH values were lower.

Obtained results confirm a negative effect of urbanized areas on the quality of running surface waters.

Key words: quality water, coliform and faecal coliform bacteria, physicochemical indices

Słowa kluczowe: jakość wody, bakterie grupy coli oraz coli typu kałowego, wskaźniki fizykochemiczne



Zmiany rzeźby terenu obszaru pogórniczego

Anna Oliskiewicz-Krzywicka, Piotr Stachowski
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań

1. Wstęp

Rzeźba terenu jest istotnym czynnikiem wpływającym na zagospodarowanie terenu. Na gruntach, gdzie nie zachodzi ingerencja człowieka, rzeźba terenu pozostająca nie ulega większym zmianom na przestrzeni lat. Inaczej rzecz ma się z gruntami zwałowanymi. Według Woźniaka [16], osiadanie gruntów zwałowanych stanowi kompilację szeregu wzajemnie nakładających się na siebie procesów, głównie o charakterze strukturalnym, takich jak: przegrupowywanie (przemieszczanie), kruszenie okruchów i brył, zgniatanie i deformowanie plastyczne, kontaktowe zlepianie (spajanie), konsolidacja oraz pełzanie. Wyróżnia on osiadanie natychmiastowe, opóźnione oraz długotrwałe [16]. Wszystkie opisane osiadania zakładają, że na całej badanej powierzchni osiadanie przebiega równomiernie. Celem badań było sprawdzenie czy rzeczywiście osiadanie gruntów zwałowanych ma charakter równomierny. Badania czyli pomiar rzeźby terenu polega na wyznaczeniu wysokości punktów znajdujących się na badanym obszarze. Ocena zmiany rzeźby terenu jest możliwa na podstawie porównania wyników pomiarów wysokościowych w wybranych okresach czasowych. Wysokości poszczególnych punktów określa się przez pomiar różnic wysokości – niwelację. Wysokości punktów pozyskać można za pomocą różnych sposobów niwelacji. W zależności od celu, stopnia zróżnicowania form terenowych, sposobu wykonania, jak i instrumentów wykorzystywanych podczas pomiaru geodezyjny wysokościowy pomiar terenowy dotyczący ukształtowania terenu można wykonywać sposobem niwelacji punktów rozproszonych, niwelacji profilów, niwelacji siatkowej lub tachimetrii. Wynikiem pomiaru

rzeźby terenu jest zilustrowanie jej na mapie w postaci warstw lub utworzenie numerycznego modelu terenu, zdefiniowanego przez Gaździckiego [2], jako „numeryczną reprezentację powierzchni terenowej, utworzonej poprzez zbiór odpowiednio wybranych punktów leżących na tej powierzchni oraz algorytmów interpolacyjnych umożliwiających jej odtworzenie w określonym obszarze”

W literaturze przedmiotu dotyczącej antropogenicznych zmian rzeźby terenu [8,9] brak pozycji dotyczących zmiany rzeźby terenu gruntów pogórnich, co skłoniło autorów do podjęcia takich badań. Zarys historii tworzenia i charakterystyka złóż antropogenicznych KWB Konin przedstawiona jest w pracy Widery i Szczurka [15]. Grunty pogórnice poddawane są rekultywacji technicznej i w zależności od przeznaczenia często również rekultywacji rolniczej oraz zagospodarowaniu rolnicze-
mu. Zagadnienie dotyczące sposobu ustalenia użytkowania gruntów pogórnich przy zastosowaniu różnych kryteriów i atrybutów przedstawione jest w pracy Bangian i in. [1]. Z publikacji dotyczących rekultywacji gruntów pogórnich wymienić można m.in.: na terenach KWB w Koninie – Gilewską i Otrembę [3,4,11] a na terenie województwa lubuskiego – Kołodziejczyk [7].

2. Cel, zakres i metody badań

Celem pracy było badanie zmiany rzeźby terenu na wybranym fragmencie gruntu pogórnich. W pracy przyjęto założenie, że na gruntach zwałowych, które zostały poddane rekultywacji technicznej a następnie rolniczej osiadanie ma charakter równomierny. Założono zgodnie z *Polską Normą PrPN-G-07800* [10], że optymalne spadki w mikrorzeźbie zwałowiska powinny wynosić do 3%, przy rolniczym kierunku zagospodarowania.

Teren badań stanowił fragment zwałowiska wewnętrznego odkrywki Kazimierz Północ” Kopalni Węgla Brunatnego w Koninie, położonego na Pojezierzu Kujawskim. Zgodnie z *poz. 2.12.1.a ww. Normy* [10], z uwagi na lokalizację względem wyrobiska eksploatacyjnego i położenia wysokościowego jego wierzchołki teren zalicza się do II typu zwałowisk wewnętrznych o wierzchołku leżącej na poziomie terenów przyległych. Po zakończonej w 1998 roku rekultywacji technicznej, przeprowadzonej przez KWB ”Konin” na badanym zwałowisku rol-

nicy indywidualni rozpoczęli rekultywację rolniczą. W 2000 roku na potrzeby Instytutu Melioracji, Kształtowania Środowiska i Geodezji, wytyczono na tym obszarze 8 powierzchni doświadczalnych. Powierzchnie te wydzielono z istniejących pól, zlokalizowanych prostopadle do przebiegającej drogi. Wytyczone powierzchnie doświadczalne stanowiły przylegające do siebie cztery pola o wymiarach 32 x 100 m i cztery pola o szerokości 24 x 100 m. Właściciel gruntów rolnik, który nabył i uprawiał te grunty od 1998 roku informował, że od momentu prowadzenia rekultywacji rolniczej miał problemy z nierównomiernym osiadaniem gruntu na uprawianych polach i tworzeniu się zastoisk wodnych (fot. 1). Pomiary terenowe przeprowadzono na 8 powierzchniach doświadczalnych i przylegającym do nich rowie odwadniającym.



Fot. 1. Fragment zwałowiska z występującymi zastoiskami wodnymi
Photo 1. Dump section with isolated still water pools

Badania terenowe obejmujące pomiary rzeźby terenu polegały na wyznaczeniu wysokości punktów za pomocą niwelacji powierzchniowej. Niwelację przeprowadzono w trzech okresach czasowych w 2000, 2005 i 2010 roku. Dla zachowania dokładności pomiarów i eliminacji ewentualnych błędów związanych techniką pomiaru jak i instrumentów wykorzystywanych podczas pomiaru we wszystkich okresach zastosowano ten sam sposób niwelacji.

Do dokładnego pomiaru rzeźby na terenach otwartych i poziomych takich jak tereny sztucznie wyrównane, posłużyła niwelacja siatkowa. Polegała na określeniu wysokości punktów terenowych, stanowiących wierzchołki regularnych figur geometrycznych i dodatkowych punktów wewnątrz oczek siatki, charakteryzujących rzeźbę mierzonego

obszaru. Zaletą niwelacji geometrycznej jest jej duża dokładność, wadą pracochłonność pomiaru i ograniczenia długości celowych do 100 m.

Do wyznaczenia różnic wysokości w założonym okresie czasowym oprócz punktów kontrolowanych, zakładane zostały punkty odniesienia. Były one usytuowane poza terenem badań, czyli poza zasięgiem przewidywanych zmian, co daje nadzieję zachowania przez nie stałości. W celu wyznaczenia przemieszczania punktów kontrolnych, w określonym przedziale czasowym, dokonano na początku i na końcu analizowanego przedziału pomiarów geodezyjnych, zwanych pomiarem wyjściowym i aktualnym obejmujących oba rodzaje punktów. Zgodność wyników pozwoliła na potwierdzenie stałości punktów odniesienia i wyznaczenie bezwzględnych wartości przemieszczeń punktów kontrolowanych rozmieszczonych na badanym zwałowisku. Ponieważ obszar przyległy do terenu badań był również gruntem zwałowym, nie założono na nim punktów odniesienia, gdyż nie było gwarancji zachowania ich stałości. W tej sytuacji w każdej sesji pomiarowej dowiązано się do osnowy wysokościowej klasy II dwóch reperów o wysokościach: 108.223 m i 108.046 m, znajdujących się w odległej o 2 km miejscowości Jabłonki.

Prace terenowe i kameralne w każdej sesji pomiarowej polegały na:

1. założeniu w terenie siatki złożonej z figury podstawowej i figur uzupełniających wraz z zamarkowaniem wierzchołków, założeniu reperu roboczego
2. niwelacji ciągów z dowiązaniem się do istniejącej osnowy wysokościowej klasy II dla określenia wysokości reperu roboczego i wierzchołków figur podstawowych
3. niwelacji wierzchołków figur zapełniających i charakterystycznych punktów rzeźby terenu położonych wewnątrz figur zapełniających
4. wyrównaniu i obliczeniu wysokości reperu roboczego i wierzchołków figury podstawowej, obliczeniu wysokości wierzchołków figur zapełniających i punktów dodatkowych przez wyrównanie i obliczenie ciągów dwustronnie nawiązanych (wysokości punktów terenowych względem geodezyjnej osnowy wysokościowej określono z dokładnością do 1 cm).
5. zaimportowaniu do programów komputerowych (Mikromap, C-Geo, ArcGis) współrzędnych punktów terenowych, wygenerowanie warstwic, numerycznego modelu terenu i mapy spadków
6. analizie zmiany rzeźby terenu.

Pomiary terenowe i obliczenia przeprowadzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w instrukcji technicznej G-4 „*Pomiary sytuacyjne i wysokościowe*” [6] i wytycznych technicznych G-4.3 „*Bezpośrednie pomiary wysokościowe*”, które obowiązywały w czasie kiedy przeprowadzono pomiary [19].

Jako metodę interpolacji Numerycznego Modelu Terenu (NMT), w pracy zastosowano wektorowy model TIN, w którym siatka trójkątów powstaje na podstawie oryginalnie pomierzonych punktów. Model trójkątowy uznawany jest za najlepszy w opracowaniach inżynierskich. Niewątpliwym jego atutem według Hejmanowskiej [5] jest bazowanie na oryginalnie pomierzonych wartościach wysokości. Metodę TIN wybrano także dlatego, że wartości w punktach pomiarowych pozostają niezmiennione w przeciwieństwie do innych metod interpolacji, choć jak twierdzi Wyczałek [18], niekorzystną cechą TIN jest jego surowa, płaskościenna struktura.

2. Wyniki badań

We wszystkich okresach czasowych (sesjach pomiarowych) sposób przeprowadzania prac terenowych był taki sam.

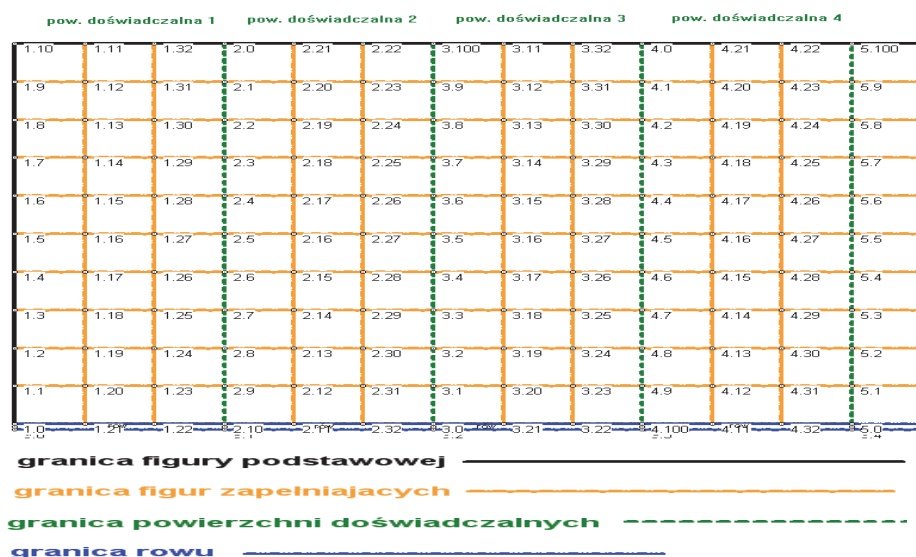
Ponieważ powierzchnia badanego obszaru wynosiła 2,24 ha zaprojektowano jedną figurę podstawową obejmującą wszystkie powierzchnie doświadczalne. Figury wypełniające zaprojektowano tak aby pełna ich liczba stanowiła pola poszczególnych powierzchni doświadczalnych. Ponieważ mierzone powierzchnie doświadczalne położone były prostopadle do przebiegającej obok drogi, zrzucono na jej krawędź granice poszczególnych pól. Punkty te zamarkowano w terenie i dokonano pomiaru uzupełniającego do innych szczegółów sytuacyjnych, aby było możliwe ich odtworzenie.

Wielkość figur wypełniających wyniosła 10 x 10 m dla powierzchni doświadczalnych 1–4 (rys. 1) i 12 x 10 m dla powierzchni doświadczalnych 5–8.

Wierzchołki figury podstawowej i figur wypełniających zamarkowane zostały w terenie palikami zgodnie z wytycznymi technicznymi G-4.3 [19]. Ponieważ w pobliżu wierzchołków figury podstawowej brak było utrwalonych punktów osnowy wysokościowej w każdej sesji pomiarowej założono na przylegającej obok drodze reper roboczy, który wraz z wierzchołkami figury podstawowej stanowił wysokościową osnowę pomiarową.

Dla uzyskania wysokiej dokładności pomiary niwelacyjne przeprowadzono dwukrotnie. Wpierw przeprowadzono niwelację ciągów z dowiązaniem się do istniejącej osnowy wysokościowej klasy II dla określenia wysokości reperu roboczego i wierzchołków figur podstawowych. W dalszej kolejności wykonano niwelację wierzchołków figur uzupełniających i charakterystycznych punktów rzeźby terenu położonych wewnątrz figur uzupełniających.

W programie WinKalk wyrównano i obliczono ciągi dwustronnie nawiązane. Odchyłki zamknięcia ciągów nie przekroczyły wartości 20 mm (przyjęto średni błąd niwelacji 15 mm/1 km). W dalszej kolejności wyrównano i obliczono wysokość reperu roboczego i wierzchołków figury podstawowej oraz obliczono wysokości wierzchołków figur uzupełniających i punktów dodatkowych. Wysokości punktów terenowych względem geodezyjnej osnowy wysokościowej określono z dokładnością do 1 cm.

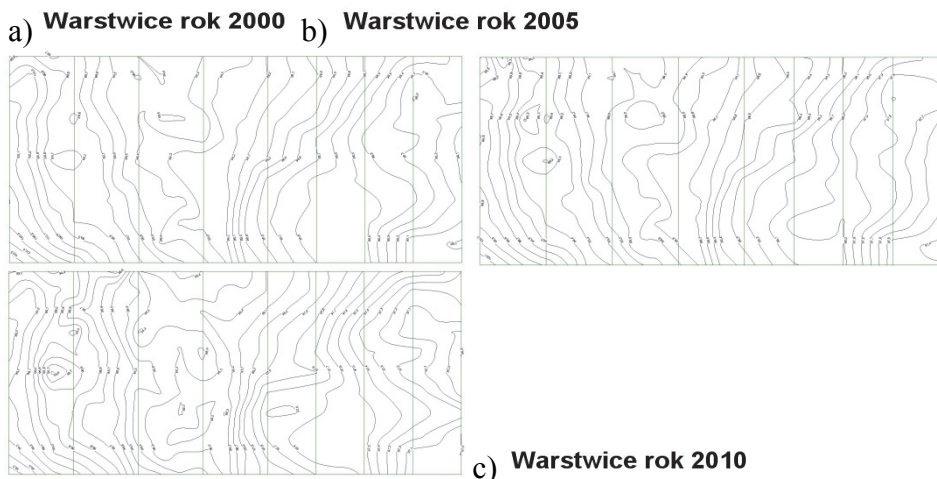


Droga rekultywacyjna

Rys. 1. Podział na figury uzupełniające w niwelacji siatkowej dla powierzchni doświadczalnych 1–4

Fig. 1. Division into filling figures in the trigonometric leveling of the test areas 1–4

Do obliczeń wysokości punktów jak również do określenia ich współrzędnych x , y , wykorzystano program WinKalk. Na ich podstawie w programie MicroMap zostały wygenerowane warstwy terenu dla każdej sesji pomiarowej (rys. 2).



Rys. 2. Warstwy wygenerowane w programie MicroMap przedstawiające rzeźbę terenu dla badanego obszaru w roku a) 2000, b) 2005, c) 2010

Fig. 2. Contour lines generated in the MicroMap program presenting the landscape of the area examined in a) 2000, b) 2005, c) 2010

Na podstawie wygenerowanych warstw widać że w roku 2000 warstwy na danym terenie były najbardziej regularne i w największym stopniu współkształtne, o łagodnym przebiegu (rys. 2a). W okresie tym najbardziej nieregularny przebieg warstw był na powierzchni doświadczalnej nr 3. W okresie tym na całym obszarze badań występowało jedno obniżenie o łagodnym zboczu (na granicy powierzchni doświadczalnej nr 1 i 2). Na podstawie wyinterpolowanych warstw z pomiarów w roku 2005 zauważyć można, że na powierzchniach doświadczalnych numer 4,5,7,8 układ warstw jest bardzo podobny jak w roku 2000 (rys. 2b). Zmiany przebiegu warstw widać na powierzchni doświadczalnej nr 6 (dolna część powierzchni) i powierzchni doświadczalnej numer 3 (górną część powierzchni). Na powierzchni doświadczalnej nr 1 pojawiło się drugie obniżenie terenu o łagodnym zboczu. Warstwy wyinterpolowane na podstawie pomiarów z 2010 roku wykazują najbardziej nieregularny

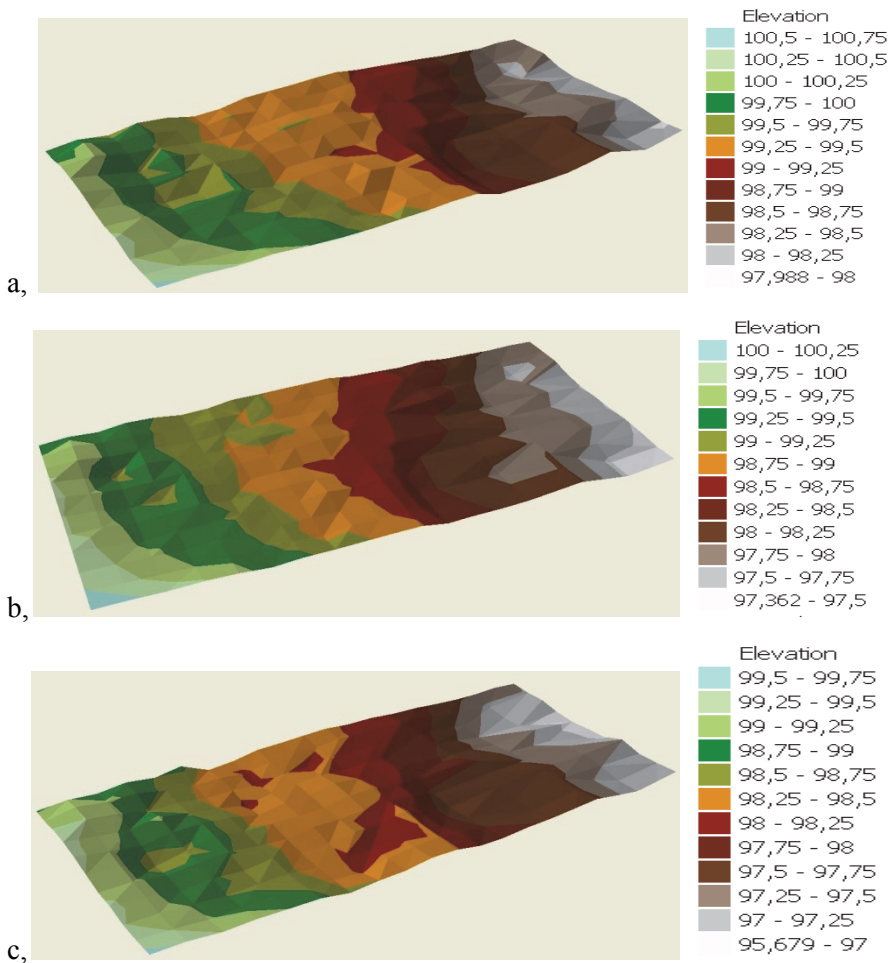
przebieg (rys. 2c). W porównaniu z rokiem 2005 górnej części powierzchni doświadczalnych nr 6 i 7 i dolnej części powierzchni doświadczalnej nr 1 układ warstwic uległ zmianom. Zmieniły się również odległości pomiędzy warstwicami, co świadczy o zmianie rzeźby terenu wierzchowiny zwałowiska. W 2010 roku na badanym obszarze występowały cztery obniżenia, w tym jedno o stromym zboczu (powierzchnia doświadczalna nr 1).

Dla szczegółowej analizy zmian rzeźby terenu obszaru zwałowiska pogórniczego, wygenerowano dla każdej z 3 sesji pomiarowych NMT. W tym celu współrzędne punktów zostały zaimportowane (przy użyciu programu C-Geo) do programu ArcGis jako pliki shape. Na ich podstawie wygenerowano dla każdej sesji pomiarowej numeryczne modele terenu. Modele TIN zostały utworzone w ArcMap a następnie zostały zaimportowane w ArcScene (rys. 3). W pracy TIN wygenerowano w oparciu o dane punktowe – czyli węzły, na których zbudowane zostały trójkąty.

Analiza NMT potwierdziła, że pomiędzy rokiem 2000 a 2005, jak i 2005 a 2010 nastąpiła zmiana kształtowania terenu. Wizualizacja za pomocą palety barw ukazała, że grunt osiadł nierównomiernie. Wykształciły się pod wpływem osiadania lokalne obniżenia terenowe, zwłaszcza porównując NMT z 2005 i 2010 roku. Dla ilościowego określenia nierównomierności osiadania gruntów, na poszczególnych modelach wysokościowych, obliczono powierzchnie terenu na określonych wysokościach (z interwałem 0,25 m) (tabela 1).

W tabeli 2 zestawiono obliczone różnice wysokości minimalną (Δh_{\min}), maksymalną (Δh_{\max}) oraz średnia (Δh_{sr}) dla punktów analizowanych powierzchni doświadczalnych.

Dla okresie od 2000 do 2005 roku średnia różnica zmiany wysokości na powierzchniach doświadczalnych wahała się od 0,40 m do 0,56 m. Dla okresu 2005–2010 różnice te były większe i wyniosły 0,49 m do 0,66 m. W okresie 2000–2005 wartości Δh_{\min} wynosiły od 0,38 m do 0,46 m. W okresie 2005–2010 ich zróżnicowanie było większe i wyniosło od 0,19 do 0,44 m.



Rys. 3. Numeryczne Modele Terenu, utworzone w ArcScene dla roku: a) 2000, b) 2005, c) 2010

Fig. 3. Digital Elevation Models created in ArcScene for: a) 2000, b) 2005, c) 2010

Tabela 1. Powierzchnie terenu o określonych rzędnych n.p.m. (z interwałem 0,25 m) dla analizowanych sesji pomiarowych

Table 1. Land areas with specific AMSL coordinates (with 0,25 m interval) for the measurement series analyzed

Rzędna n.p.m.	Powierzchnia [m ²]		
	2000r.	2005r.	2010r.
100,50–100,75	15		
100,25–100,50	244		
100,00–100,25	1138	74	
99,75–100,00	2281	493	
99,50–99,75	2310	1304	13
99,25–99,50	4706	2751	377
99,00–99,25	2142	2634	1504
98,75–99,00	1777	3110	2139
98,50–98,75	3162	2139	1670
98,25–98,50	2897	2137	4362
98,00–98,25	1702	2647	2439
97,75–98,00	26	3119	1849
97,50–97,75		1581	3165
97,25–97,50		412	2249
97,00–97,25			2326
96,89–97,00			306
Suma	22400	22400	22400

Maksymalne różnice wysokości punktów w latach 2000–2005 dla poszczególnych powierzchni doświadczalnych wyniosły od 0,5 m do 0,65 m. Różnice Δh_{\max} dla poszczególnych powierzchni doświadczalnych w okresie 2005–2010 były mniejsze i wyniosły 0,65–0,78 m. W okresie 2000–2005 największe zróżnicowanie pomiędzy Δh_{\min} a Δh_{\max} było na powierzchni doświadczalnej nr 8 a najmniejsze na powierzchni doświadczalnej nr 1. W latach 2005–2010 również na powierzchni doświadczalnej nr 8 było największe zróżnicowanie pomiędzy Δh_{\min} a Δh_{\max} a najmniejsze na powierzchni doświadczalnej nr 7.

Tabela 2. Różnice wysokości (m) minimalne, maksymalne i średnie dla analizowanych powierzchni doświadczalnych w latach 2000–2005, 2005–2010 i 2000–2010

Table 2. Minimum, maximum and average elevation variations for the test areas analyzed in 2000–2005, 2005–2010 and 2000–2010

nr pow. dośw.	różnice wysokości [m]								
	2000–2005			2005–2010			2000–2010		
	Δh_{\min}	Δh_{\max}	$\Delta h_{\text{śr}}$	Δh_{\min}	Δh_{\max}	$\Delta h_{\text{śr}}$	Δh_{\min}	Δh_{\max}	$\Delta h_{\text{śr}}$
1	0,38	0,54	0,40	0,25	0,70	0,52	0,80	1,10	0,92
2	0,38	0,50	0,42	0,19	0,67	0,54	0,58	1,11	0,96
3	0,38	0,50	0,45	0,44	0,78	0,66	0,90	1,21	1,11
4	0,43	0,55	0,51	0,37	0,68	0,51	0,89	1,15	1,02
5	0,49	0,55	0,52	0,41	0,65	0,51	0,90	1,15	1,04
6	0,43	0,59	0,51	0,40	0,71	0,49	0,90	1,15	0,99
7	0,44	0,55	0,51	0,44	0,73	0,53	0,98	1,20	1,04
8	0,46	0,65	0,56	0,26	0,74	0,51	0,91	1,20	1,07
średnia	0,43	0,55	0,49	0,34	0,71	0,53	0,86	1,16	1,02

Średnie Δh_{\min} , Δh_{\max} i $\Delta h_{\text{śr}}$ nie dają poglądu na ukształtowania terenu – lepiej nierównomierność osiadania charakteryzują różnice pomiędzy Δh_{\min} , Δh_{\max} dla poszczególnych powierzchni doświadczalnych w poszczególnych przedziałach czasowych.

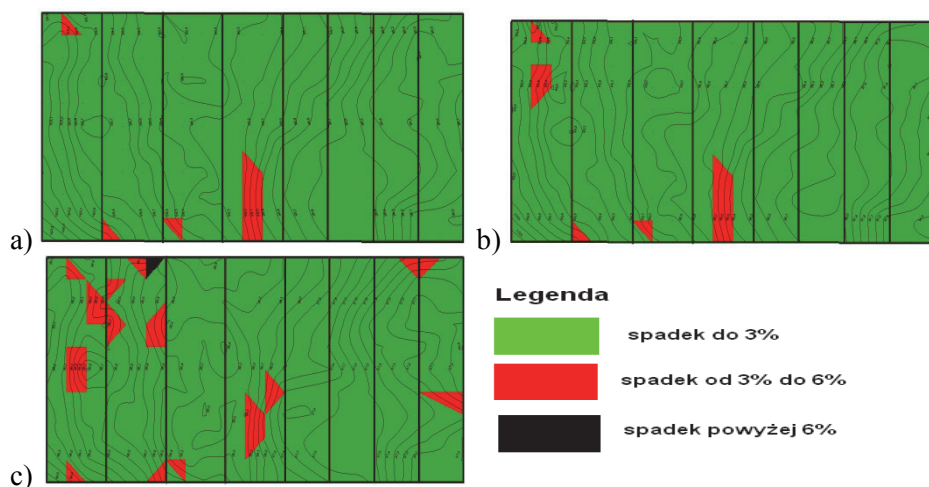
Przeprowadzona analiza wykazała, że różnice wysokości (Δh_{\min} , Δh_{\max} i $\Delta h_{\text{śr}}$), nie dają poglądu na ukształtowanie terenu, a lepiej nierównomierność osiadania charakteryzują różnice pomiędzy Δh_{\min} , Δh_{\max} .

Tabela 3. Średnie spadki (%) pomiędzy granicami powierzchni doświadczalnych w roku 2000, 2005, 2010

Table 3. Average subsidence values between the borders of test areas in 2000, 2005, 2010

rok	Nr 1	2	3	4	5	6	7	8
2000	-1,14	-1,03	-0,45	-1,24	-0,92	-0,82	-1,11	-0,47
2005	-1,22	-1,11	-0,62	-1,33	-0,87	-0,78	-1,26	-0,67
2010	-1,21	-1,62	-0,18	-1,30	-0,69	-1,00	-1,26	-0,49

Średnie spadki na szerokościach poszczególnych powierzchni doświadczalnych wyniosły w roku 2000 od -0,45 % do -1,24 % (tab. 3). W roku 2005 wynosiły od -0,62% do -1,33%. Zróżnicowanie spadków średnich dla poszczególnych powierzchni doświadczalnych było największe w 2010 roku i wynosiło od -0,18% do -1,62%.



Rys. 4. Mapy spadków terenu dla NMT w roku: a) 2000 b) 2005, c) 2010

Fig. 4. Land subsidence maps for the digital elevation model in: a) 2000 b) 2005, c) 2010

Wszystkie obliczone wielkości spadków średnich mieściły się w dopuszczalnych granicach spadków optymalnych, dla mikrorzeźby zwałowiska przeznaczonego do rolniczego kierunku zagospodarowania wynoszących, zgodnie z PrPN-G-07800 [10] do 3%.

Dla dokładniejszej analizy spadków na badanym terenie dla każdego okresu badań wygenerowano na podstawie NMT mapy spadków.

W roku 2000 powierzchnia wierzchowiny zwałowiska o spadkach większych od zalecanych w *Normie* [10], wynosiła 2,4% całego analizowanego obszaru. W roku 2005 powierzchnia ta zwiększyła się do 3,1%. W roku 2010 stanowiła ona już 7,2% całości obszaru. W tym roku pojawiły się obszary o spadkach powyżej 6%, które stanowiły 0,2% całości obszaru.

Analiza profilu podłużnego rowu odwadniającego powierzchnię zwałowiska, przylegającego do badanych powierzchni doświadczalnych, potwierdziła nierównomierność osiadania powierzchni zwałowiska.

W pierwszej sesji pomiarowej (2000 r.) średni spadek tego rowu wynosił -1,5% i był jednolity na całej jego trasie, przy średniej głębokości rowu 1,70 m. Natomiast po 10 latach użytkowania i w wyniku osiadania dna spadek zmniejszył się do -1,0%, a głębokość zmniejszyła się średnio o 0,4m. Poza tym na długości rowu: 0+96 m nastąpiło spłylenie cieku odwadniającego do głębokości 1,0 m, przy spadku 0,72%). W 2010 roku na długości rowu 0+176 m, stwierdzono ponowne spłylenie dna rowu do głębokości 0,8 m, z wyraźnym wypiętrzeniem dna rowu przy spadku 1,8%. Jednocześnie uległo zmianie odchylenie skarpy rowu od krawędzi (stopy) z nachylenia 1:1 (w 2000 r.) do 1:1,5 w 2010 roku.

3. Podsumowanie

W pracy przedstawiono szczegółową analizę zmian rzeźby terenu na 8 powierzchniach doświadczalnych, stanowiących fragment zwałowiska wewnętrznego odkrywki „Kazimierz Północ”, KWB „Konin” o wierzchowinie leżącej na poziomie przyległych terenów.

Po przeprowadzonej przez Kopalnię, a zakończonej w 1998 roku rekultywacji technicznej, polegającej na m.in. na kształtowaniu rzeźby terenu zdewastowanego gruntu, regulację stosunków wodnych, poprzez budowę niezbędnych rowów odwadniających, nabywca tego terenu pogórniczego prowadził rekultywację i zagospodarowanie rolnicze.

Pomiary rzeźby terenu, polegające na wyznaczeniu wysokości punktów, przeprowadzono w 3 sesjach: w 2000 roku w czasie trwania rekultywacji rolniczej, po jej zakończeniu (2005 r.) oraz w czasie trwania zagospodarowania rolniczego (2010 r.).

Analiza NMT wykazała, że pomiędzy rokiem 2000 a 2005 jak i rokiem 2005 i 2010, nastąpiła zmiana ukształtowania terenu wierzchowiny zwałowiska. Tym samym potwierdziły się spostrzeżenia innych autorów [13,17], że po usypaniu docelowej rzędnej zwałowiska, zrównanej z rzędną otaczającego terenu, nastąpił proces samoistnego zagęszczenia materiału zwałowego czyli komprymacja. Sprzyja temu zjawisku, stwierdzone w pracach Gilewskiej i Otremby [3], Otremby i innych [11] oraz Stachowskiego [12] zróżnicowanie przestrzenne zwałowanego materiału, budującego wierzchnią warstwę zwałowisk. Duże zróżnicowanie gruntów pogórnicznych wpływa na charakter procesu osiadania, które cechuje się przestrzenną nieregularnością. Jak podano w *Zasadach do-*

kumentowania warunków geologiczno-inżynierskich dla celów likwidacji kopalń [20], rozmiar deformacji powstających na powierzchni zwałowiska w wyniku osiadania, zależy od składu granulometrycznego utworów nadkładowych. Wyniki badań potwierdziły, że analizowany grunt pogórnicy osiadł nieregularnie, nierównomiernie. W jednym miejscu osiadanie było znaczące, podczas gdy w miejscu sąsiednim niewielkie. W wyniku tego na powierzchni zwałowiska powstały nierówności – obniżenia poprzedzielane wzniesieniami.

Wygenerowana mapa spadków obszaru pogórniczego dla NMT wykazała, że mikrorzeźbie zwałowiska obliczone wielkości spadków średnich mieszczą się w przewidzianych *Normą* [10] spadkach optymalnych (do 3%), dla wierzchowin zwałowisk przeznaczonych pod rolnicze zagospodarowanie. Stało się tak w wyniku prac wyrównujących powierzchnie zwałowiska, prowadzonych przez właściciela terenu w pierwszych latach prowadzenia działalności rolniczej na tym terenie. Na podstawie sporządzonej mapy spadków, wyznaczono powierzchnie o spadkach większych od przyjętych ww. *Normie* [10] od 2,4% (w 2000 r.) do 7,2% (w 2010 r.) w stosunku do całego niewielkiego obszaru (2,24 ha) zwałowiska.

Przedstawione w pracy zjawisko nieregularnego osiadania terenów pogórnicznych oraz jego skala, praktycznie eliminuje możliwość prowadzenia działalności rolniczej, bez bieżącego wyrównywania powierzchni przez użytkownika, szczególnie w pierwszych latach po zwałowaniu terenu. Rezultaty osiadania zwałowanego gruntu mają duże znaczenie przy projektowaniu docelowej wysokości zwałowisk różnych typów oraz bilansowania dysponowanej i wymaganej objętości zwałowanych mas gruntowych.

Przedstawione w pracy wyniki stanu zwałowiska w okresie po zakończeniu rekultywacji, stanowią przyczynek do stwierdzenia, że grunty poeksploatacyjne nie są i nie mogą być wykorzystywane do prowadzenia działalności rolniczej, bezpośrednio po przeprowadzonej rekultywacji technicznej (podstawowej). Co najmniej dyskusyjny z punktu obowiązujących przepisów *Ustawy o ochronie gruntów rolnych i leśnych* [14], jest problem rekultywacji w polskim górnictwie odkrywkowym węgla brunatnego. Ustawowy obowiązek kopalń o zakończeniu rekultywacji w ciągu 5 lat od zaprzestania działalności wydobywczej jest zbyt krótki. Gilewska i inni [4] proponują, na podstawie wieloletnich badań na

gruntach pogórnich Konińskiego Zagłębia Węgla Brunatnego, wydłużyć ten okres do co najmniej 10 lat. W tym czasie sprawca dewastacji przestrzeni produkcyjnej, powinien wykonać zarówno rekultywację techniczną jak i w pełni rekultywację rolniczą. Obecnie kopalnie główny nacisk kładą na właściwe wykonanie rekultywacji technicznej, a w ramach obowiązkowej rekultywacji rolniczej wprowadzają na grunt pogórnicy szatę roślinną (obsiew powierzchni roślinnością zielną w KWB „Adamów” lub jak w KWB „Konin” obsiew lucerną z trawami) i pozbywają się gruntu. Dalsze zabiegi właściwej rekultywacji rolniczej, a także zagospodarowania rolniczego, na przykład w oparciu o koncepcję gatunków docelowych, przewidziane w *Ustawie* [14], przejmuje nabywca gruntów pogórnich. Stwierdzone w pracy osiadanie po wykonanej kilka lat temu rekultywacji technicznej również prowadzi użytkownik tych gruntów. Wynika to z nieprecyzyjnych zapisów *Ustawy* [14], która nie określa jasno, kiedy kończy się rekultywacja a zaczyna zagospodarowanie rolnicze. Ten brak jednoznaczności wywołuje liczne nieporozumienia, umożliwia stosowanie lokalnych rozwiązań, zazwyczaj korzystnych dla kopalń. Branża górnictwa węgla brunatnego jest gałęzią gospodarki, której działalność rekultywacyjna jest dobrze oceniana, prowadzona na dużą skalę (w Konińskim Zagłębiu Węgla Brunatnego zrekultywowano ponad 6000 ha gruntów pogórnich), nieporównywalną do innych sektorów gospodarki. Jest więc całkowicie zasadne i pilne, aby przepisy *Ustawy o ochronie gruntów rolnych i leśnych* [14] dostosować w taki sposób, aby przystawały do rzeczywistości górniczej.

Literatura

1. **Bangian A.H., Ataei M., Sayadi A., Gholinejad A.:** *Fuzzy analytical hierarchy processing to define optimum post mining land use for pit area to clarify reclamation costs.* Mineral Resources Management (Gospodarka Surowcami Mineralnymi), IGSMiE PAN, Vol. 27, issue 2, 145–168 (2011).
2. **Gądzicki J.:** *Systemy informacji przestrzennej*, PPWK, Warszawa-Wrocław 1990.
3. **Gilewska M., Otremba K.:** *Seed Quality of Rapeseed Plants Obtained from Cultivations on Post-mining Areas in the Region of Konin.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15. 505–515 (2013).

4. **Gilewska M., Otremba K., Zajac W.:** *Kształtowanie funkcjonalnej przestrzeni produkcyjnej na gruntach pogórnich KWB „Konin” i KWB „Adamów”*. Zesz. Nauk. UP - Wrocław. Rolnictwo XCVI, nr 576. 33–43 (2010).
5. **Hejmanowska B.:** *Analiza DTM w postaci GRID i TIN na przykładzie danych z OKI*, Mat. IV Ogólnopolskiego Sympozjum Geoinformacyjnego, Dobczyce 2007.
6. Instrukcja techniczna G-4. *Pomiary sytuacyjne i wysokościowe*, GUGIK, Warszawa 1983.
7. **Kołodziejczyk U.:** *Hydrological, geological and geochemical conditions determining reclamation of post – mine land in the region of Łęknica*. Mineral Resources Management (Gospodarka Surowcami Mineralnymi), IGSMiE PAN, Vol. 25, issue 3, 189–201 (2009).
8. **Podgórski Z.:** *Antropogeniczne zmiany rzeźby terenu na obszarze Polski*, Przegląd Geograficzny, T. 73, z. 1–2 (2001).
9. **Podgórski Z.:** *Uwagi o procedurach stosowanych w badaniach bezpośredniego oddziaływania człowieka na rzeźbę terenu Polski*, Landform Analysis, vol. 12, 87–98 (2010).
10. Polska Norma PrPN-G-07800 *Górnictwo odkrywkowe, rekultywacja – Ogólne wytyczne projektowania*. nr 227. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2002.
11. **Otremba K., Gilewska M., Owczarzak W.:** *Wpływ rolniczego użytkowania na wybrane właściwości gleby rozwijającej się z gruntów pogórnich KWB Konin*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15. 1834–1862 (2013).
12. **Stachowski P.:** *Ocena suszy meteorologicznej na terenach pogórnich w rejonie Konina*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 12. 587–606 (2010).
13. **Uberman R., Naworyta W.:** *Dyskusja na temat podatków lokalnych od gruntów poeksploatacyjnych poddanych rekultywacji*. Zesz. Nauk. Inst. Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, nr 85, 325–334 (2013).
14. Ustawa z dnia 3 lutego 1995r. *o ochronie gruntów rolnych i leśnych*. tekst jednolity Dz. U. z 2004 r. nr 121, poz. 1266.
15. **Widera M., Szczurek M.:** *Złoża antropogeniczne w wielkopolskich kopalniach węgla brunatnego – aktualny stan badań*. Mineral Resources Management (Gospodarka Surowcami Mineralnymi), IGSMiE PAN, Vol. 30, issue 1, 21–37 (2014).
16. **Woźniak H.:** *Osiadanie spoistych gruntów zwałowanych pod obciążeniem własnym-opis procesu w świetle badań modelowych*, Geologos, 11, 401–409 (2007).

17. **Woźniak H., Borecka A., Kaczmarczyk R.:** *Osiadanie gruntów zwalowych w poeksploatacyjnym wyrobisku odkrywkowym w wyniku odbudowy zwierciadła wody gruntowej*. Geologia, tom 34, zesz. 1, 69–83 (2008).
18. **Wyczalek I.:** *Nowa metoda modelowania powierzchni terenu dla potrzeb analiz i symulacji przestrzennych*, Arch. Fotogrametrii, Kartografii i Teledetekcji, vol. 21, 447–457 (2010).
19. Wytyczne techniczne G-4.3. *Bezpośrednie pomiary wysokościowe*, GUGIK, Warszawa 1981.
20. *Zasady dokumentowania warunków geologiczno-inżynierskich dla celów likwidacji kopalń*. Praca wykonana na zlecenie Ministerstwa Środowiska, Warszawa 2009.

Landscape Change in a Post-mining Area

Abstract

The work presents a detailed analysis of landscape changes in 8 test areas constituting part of the internal dump of the “Kazimierz Północ” of the “Konin” open-pit brown coal mine with the top part of the land at the level of the adjacent areas.

After technical rehabilitation performed by the Mine and completed in 1998, which involved, among others, leveling the landscape of the devastated area, regulation of the hydrographic conditions by building the necessary drains, the purchaser of the post-mining area performed rehabilitation and agricultural land planning.

Landscape measurements involving determination of the elevation of selected points were performed in three sessions: in 2000 during agricultural rehabilitation, after the rehabilitation was completed (2005) and during agricultural land planning (2010).

During all of those three time periods, leveling was performed with reference to the existing vertical control of the landscape. Land measurements and calculations were performed in accordance with the recommendations provided in the technical instructions *G-4 “Topographic surveys”* and *G-4.3 “Direct elevation surveys”*, which were valid at the time when the measurements were performed. The WinKalk program was used for the purpose of calculating the elevation of the points as well as for determining their x,y coordinates. On the basis of the results, the area contour lines were generated for every measurement session in the MicroMap program. The coordinates of the points were then imported (with the use of the C-Geo program) into the ArcGis program as shape files. On their basis, numeric terrain models were generated for every measure-

ment session. The TIN model as the best one for engineering applications was selected as the interpolation method. For the purpose of quantitative specification of land subsidence irregularities, terrain surface areas on particular elevation levels (with the interval of 0,25 m) were calculated on individual elevation models. Next, average subsidence values generated on the subsidence map between particular pickets in every one of the test areas were calculated for every one of the 8 test areas.

The results of the analyses confirmed that the analyzed post-mining area subsided in an irregular, uneven manner. Subsidence was significant in one of the areas and slight in a different, adjacent area. As a result, irregularities formed in the dump area – depressions separated with high grounds.

In the period between 2000 and 2005, the average variation of elevation changes reached up to 0,56 m, and for the following period (2005–2010) variations were greater and reached up to 0,7 m.

The subsidence map of the post-mining area generated for the digital elevation model showed that the average subsidence values calculated for the micro-landscape of the dump are within the standard tolerance (Pr-PN-G-07800) of optimal subsidence (up to 3%), assumed for agricultural management dumps. This resulted from the dump leveling works conducted by the land owner over the first years of their agricultural activity. On the basis of the subsidence map prepared, areas with subsidence values higher than the values assumed in the standard were determined (2002) from 2,4% (in 2000) to 7,2% (in 2010) in relation to the whole small dump land area (2,24 ha).

The dump soil subsidence results are of great significance while designing the target elevation of different types of dumps as well as for balancing the available dump soil volume in relation to the volume required.

The phenomenon of irregular land subsidence of post-mining areas presented in the work as well as its scale practically eliminates the possibility of conducting agricultural activity without ongoing land leveling by the user, in particular during the first years after dump soil deposition.

Słowa kluczowe: górnictwo odkrywkowe, zwałowiska pogórniczne, osiadanie gruntu zwałowego

Key words: opencast mining, post mining dumping, settlement of dump soil



Zmienność przestrzenna uwilgotnienia hydrofobowej gleby organicznej w warunkach przepływu preferencyjnego

*Edyta Hewelke, Jan Szatyłowicz,
Tomasz Gnatowski, Ryszard Oleszczuk
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Warszawa*

1. Wstęp

Celem prezentowanych badań jest próba oceny zmienności przestrzennej uwilgotnienia gleb torfowo-murszowych w warunkach występowania przepływu preferencyjnego wywołanego hydrofobowością [1, 20]. Badania prowadzono na obiekcie Kuwasy położonym w Środkowym Basenie Biebrzy, gdzie wykonane ponad 50 lat temu melioracje spowodowały obniżenie uwilgotnienia występujących tu gleb torfowych intensyfikując proces murszenia oraz wzrost hydrofobowości. Istotnymi efektami hydrofobowości jest niestabilny front zwilżania, powiększenie zmienności przestrzennej uwilgotnienia gleby, przepływ preferencyjny oraz kumulacja i emisja gazów biogenych. Zjawiska te niekorzystnie wpływają na bilans wodny gleby prowadząc do postępującej degradacji środowiska. Właściwe rozpoznanie procesów przestrzennych stanowi kluczowy warunek do podejmowania racjonalnych działań rekultywacyjnych i zrównoważonego użytkowania gleb [12, 14, 19]. Z powyższych względów ocena hydrofobowości i jej wpływ na zmienność przestrzenną uwilgotnienia jest ważnym obszarem badań zarówno z punktu ochrony zasobów naturalnych jak i produkcji rolniczej [4, 7, 10, 22].

Zagadnienia związane ze zmiennością przestrzenną właściwości fizycznych gleb torfowo-murszowych były prowadzone m. in. przez Brandyka i in. [2], Gnatowskiego i in. [6], Oleszczuka [17], Szatyłowicza i in. [21] i Waniek i in. [23].

2. Materiał i metodyka badań

Badania zmienności przestrzennej uwilgotnienia przeprowadzono w glebie torfowo–murszowej występującej na obiekcie Wykowo (Kuwasy) – łąka zagospodarowana, Mt III cb. Szczegółowy opis właściwości fizycznych badanego profilu wraz z oceną zwilżalności przedstawiono w tabeli 1. Właściwości fizyczne gleby są porównywalne z parametrami odwodnionych gleb torfowych w Polsce [18]. Wartości kąta zwilżania dla wybranych utworów określono metodami pośrednimi [11, 13, 24, 25].

Badania zmienności uwilgotnienia gleby przeprowadzono na obszarze o powierzchni 1 m^2 w dwóch terminach pomiarowych.

Zarówno w pierwszym, jak i w drugim terminie pomiarowym obszar objęty badaniami podzielono na regularną siatkę kwadratów. W pierwszym, na powierzchni gleby zainstalowano metalową ramę ($1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$) i wykonano nawodnienie powierzchniowe o dawce wody wynoszącej 60 mm. Po dwóch godzinach procesu infiltracji pobrano próbki gleby w węzłach siatki o wymiarach 12,5 na 12,5 cm z pięciu następujących poziomów: 5–10; 15–20; 25–35; 35–40 i 45–50 cm. Z każdej warstwy pobrano 64 próbki, a łączna ilość pobranych próbek wynosiła 320. W drugim terminie na powierzchni 1 m^2 pobierano próbki w węzłach siatki o wymiarach 10 na 10 cm z czterech głębokości: 5–10, 15–20, 25–30 i 45–50 cm. Z każdej warstwy pobrano po 100 próbek, a ich łączną ilość wynosiła 400. Pomiary wykonane w drugim terminie poprzedziły intensywne opady deszczu, które wystąpiły po uprzednim przesychnieniu profilu. W obydwu terminach pomiarowych próbki pobierano do metalowych cylindrów o objętości 100 cm^3 . Wilgotność objętościową gleby określono metodą suszarkowo-wagową.

Tabela 1. Charakterystyka badanych warstw glebowych
Table. 1. Characteristic of measured soil layers

Głębokość [cm]	Rodzaj murszu/torfu	St. Rozkładu	Gęstość [g cm ⁻³]	Popielność [%sm]	Porowatość [% obj]	Kąt zwilżania [°]	
						Letey	Malik
0–10	mursz darniowy	Z ₃	0,338	16,0	79,5	74,35	89,16
10–40	mursz gruzełkowaty	Z ₂	0,270	15,3	83,7	71,71	88,47
40–50	torf olesowy	R ₃	0,156	11,8	90,2	74,10	88,83
50–80	torf szuwarowy	R ₃	0,127	11,8	92,2	69,04	87,95

Do analizy zmienności uwilgotnienia w profilu gleby torfowo-murszowej zastosowano procedury geostatystyczne. W badaniach gleboznawczych przyjmuje się na ogół pewien stopień stacjonarności zmiennej Z , zwany stacjonarnością wewnętrzną (intrinsic hypothesis). W takim przypadku zakłada się, że nawet jeżeli wariancja Z nie jest skończona, to wariancja przyrostów Z jest skończona i przyrosty te mają stacjonarność drugiego rzędu [3]:

$$E[Z(x+h) - Z(x)] = m(h) \quad (1)$$

$$\text{var}[Z(x+h) - Z(x)] = 2\gamma(h) \quad (2)$$

gdzie:

m i γ – funkcje odległości h pomiędzy dwoma punktami (nie są funkcjami x),

E – operator wartości oczekiwanej,

var – operator wariancji.

W geostatystyce funkcja γ zwana jest wariogramem lub semiwariogramem i można ją zdefiniować w przypadku badań prowadzonych w przekroju pomiarowym, jako [26]:

$$\gamma(h) = 0.5 E[Z(x+h) - Z(x)]^2 \quad (3)$$

Funkcja semiwariancji jest miarą podobieństwa lub różnicy pomiędzy wartościami w punktach obserwacji przy danej odległości x . Relacje pomiędzy parami wartości w punktach oddalonych o h są wyrażone, jako wariancje różnic pomiędzy tymi parami wartości (rys. 1):

$$\hat{\gamma}(h) = \frac{1}{2(n-h)} \sum_{i=1}^{n-h} \{Z(x_i) - Z(x_i + h)\}^2 \quad (4)$$

gdzie:

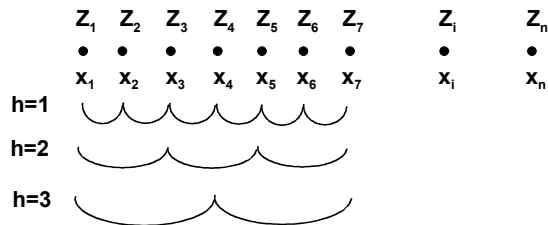
γ – semiwariancja,

n – liczba obserwacji,

h – odległość pomiędzy obserwacjami,

Z – wartość zmiennej.

Wartość semiwariancji jest podstawowym parametrem określającym zróżnicowanie przestrzenne pomiędzy dowolną parą punktów w odległości h .



Rys. 1. Ocena semiwariancji na podstawie pomiarów wzdłuż przekroju pomiarowego między punktami

Fig. 1. Score semivariance as measured along the measuring section (Z – value characteristic, x – position along the cross section, h – the distance between the points)

W celu określenia zależności przestrzennej dwóch regionalizowanych cech stosuje się kroswariogram, którego estymację, w przypadku pomiarów prowadzonych wzdłuż przekroju, dokonuje się na podstawie formuły [27]:

$$\hat{\gamma}(h)_{12} = \hat{\gamma}(h)_{21} = \frac{1}{2N(h)} \left\{ \sum_{i=1}^{N(h)} [z_1(x_i) - z_1(x_i + h)] [z_2(x_i) - z_2(x_i + h)] \right\} \quad (5)$$

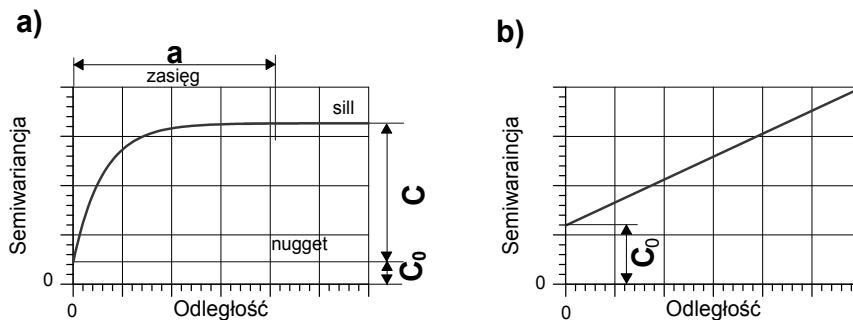
gdzie:

$z_1(x_1), z_1(x_2), \dots, z_1(x_n)$ – pomierzone wartości cechy pierwszej zlokalizowane w punktach pomiaru x_1, x_2, \dots, x_n ,

$z_2(x_1), z_2(x_2), \dots, z_2(x_n)$ – pomierzone wartości cechy drugiej zlokalizowane w punktach pomiaru x_1, x_2, \dots, x_n .

Umieszczając na osi rzędnych wartości γ , a na osi odciętych h , uzyskujemy wykres zwany semiwariogramem. Istnieją dwa zasadnicze rodzaje wariogramów [3]. Pierwszy z nich charakteryzuje się tym, że wartość wariancji γ rośnie wraz ze wzrostem odległości h do pewnej wartości maksymalnej, przy której pozostaje stała wraz ze wzrostem h . Wariogram taki pokazany jest na rys. 2a. Po początkowym wzroście wartości γ , osiąga ona dla odległości a – wartość stałą odpowiadającą wariancji $C_0 + C$ („sill”). Odległość ta zwana jest zasięgiem wariogramu i określa

limit korelacji przestrzennej zmiennej $Z = C_0 + C$. Zmienna Z mająca wariogram tego rodzaju jest nie tylko stacjonarna wewnątrznie, lecz również sama ma stacjonarność drugiego rzędu. Z definicji semiwariogramu wynika, że $\gamma(0) = 0$, lecz przy wyrównywaniu danych eksperymentalnych często zdarza się, że dla wartości h bliskich zeru równa jest wartości C_0 (rys. 2a). Jest to tzw. efekt samorodka („nugget effect”) wynikający z nieciągłości zmiennej Z (w przypadku pobrania samorodka do próbki, inne próbki nawet pobrane blisko siebie będą różniły się stopniem koncentracji danego składnika).



Rys. 2. Wariogram ze zdefiniowanym zakresem korelacji przestrzennej (a) i bez zdefiniowanego zakresu korelacji przestrzennej (b)

Fig. 2. Variogram of the spatial correlation of the defined range (a) and without a defined range of spatial correlation (b)

Efekt samorodka może również powstać w przypadku, gdy zmienność przestrzenna wartości cechy Z występuje na odległościach znacznie mniejszych niż najmniejsza odległość, na jakiej pobierane były próbki, bądź też wynika z dokładności wykonywania pomiarów danej charakterystyki. W drugim typie wariogramów wariancja $\gamma(h)$ jest funkcją rosnącą bez ograniczeń (rys. 2b). W tym przypadku trudno określić zasięg korelacji przestrzennej danej cechy.

W praktyce punkty wariogramu obliczone na podstawie danych pomiarowych wykazują pewien rozrzut i powinny być wyrównane jedną z przyjętych klas funkcji. Funkcję semiwariancji można opisać różnymi modelami [15], z których najczęściej wykorzystuje się model sferyczny:

$$\begin{aligned}\gamma(h) &= C_0 + C \left[\frac{3h}{2a} - \frac{1}{2} \left(\frac{h}{a} \right)^3 \right] & 0 < h \leq a \\ \gamma(h) &= C_0 + C & h > a \\ \gamma(0) &= 0\end{aligned}\tag{6}$$

oraz model liniowy:

$$\begin{aligned}\gamma(h) &= C_0 + C \left(\frac{h}{a} \right) & 0 < h \leq a \\ \gamma(h) &= C_0 + C & h > a \\ \gamma(0) &= 0\end{aligned}\tag{7}$$

W przypadku pomiarów wykonywanych w siatce pomiarowej, funkcję semiwariancji oblicza się z następujących wzorów [26]:

$$\hat{\gamma}(p, q) = \frac{1}{2(m-p)(n-q)} \sum_{i=1}^{m-p} \sum_{j=1}^{n-q} \{z(i, j) - z(i+p, j+q)\}^2\tag{8a}$$

$$\hat{\gamma}(p, -q) = \frac{1}{2(m-p)(n-q)} \sum_{i=1}^{m-q} \sum_{j=q+1}^n \{z(i, j) - z(i+p, j-q)\}^2\tag{8b}$$

gdzie:

m – liczba wierszy,

n – liczba kolumn,

p, q – odległość między punktami pomiarowymi odpowiednio w wierszach i kolumnach,

z(i, j) – wartość badanej cechy w i-tym wierszu i j-tej kolumnie.

Podobne wzory wykorzystuje się w przypadku kroswariogramów, które opisują zależność pomiędzy dwiema właściwościami gleby.

3. Wyniki badań uwilgotnienia i zapasów wody

Wyniki pomiarów wilgotności opracowano statystycznie, obliczając wartość minimalną, maksymalną, średnią arytmetyczną, środkową, wariancję, współczynnik zmienności CV (procentowy stosunek odchylenia standardowego do wartości średniej arytmetycznej), [28]. Obliczone wartości dla poszczególnych warstw zestawiono w tabelach 2 i 3 odpowiednio w pierwszym pomiarze po nawodnieniu powierzchniowym i w drugim terminie pomiarowym mającym miejsce po naturalnych opadach deszczu. Analizując wyniki pomiarów z pierwszego terminu, można stwierdzić, że największe uwilgotnienie gleby (71,7%) obserwowano w warstwie 45–50 cm, a najniższe (54%) w warstwach 15–20 i 25–30 cm. Największą zmiennością uwilgotnienia (największe wartości CV) charakteryzowały się warstwy murszu na głębokości 15–30 cm.

W przypadku pomiarów wykonanych w drugim terminie uwilgotnienie warstwy torfu olesowego (45–50 cm) było największe, a warstwy murszu znajdujące się na głębokości 15–30 cm charakteryzowały się najmniejszą wilgotnością. Z wyjątkiem warstwy torfu (45–50 cm) uwilgotnienie profilu glebowego w I terminie było większe od uwilgotnienia pomierzonego w II terminie (tabela 2 i 3). Porównując wartości współczynnika zmienności (CV) zestawione w tabelach 2 i 3, można stwierdzić, że zmienność uwilgotnienia w profilu po intensywnych opadach deszczu była większa w porównaniu ze zmiennością, jaką zarejestrowano po nawodnieniu. Badania przepływu preferencyjnego występującego po deszczu poprzedzonego okresem suszy przedstawiono w pracy Hewelke i in. 2014. Największą zmienność uwilgotnienia na rozpatrywanym obiekcie wykazywała warstwa druga (15–20 cm), dla której wartości CV wyniosły odpowiednio 10,04% i 25,70%. Oceniając zmienność uwilgotnienia na podstawie klasyfikacji zaproponowanej przez Marcinka [14] można stwierdzić, że uwilgotnienie warstw murszu w badanym profilu glebowym jest średnio i mało zmienne ($CV \leq 30\%$), natomiast warstwy torfu wykazują małą zmienność ($CV \leq 10\%$).

Tabela 2. Wyniki badań wilgotności w węzłach siatki (I termin)**Table 2.** The results of measurement of the soil moisture in the grid nodes (I term)

Statystyka	Jednostki	Głębokość [cm]				
		5–10	15–20	25–30	35–40	45–50
Liczba próbek		64	64	64	64	64
Średnia	[% _{obj}]	66,66	54,37	54,54	60,86	71,73
Mediana	[% _{obj}]	67,40	53,67	55,14	60,93	72,61
Minimum	[% _{obj}]	58,73	35,96	40,57	46,14	59,46
Maksimum	[% _{obj}]	69,78	71,11	67,47	67,68	78,19
Wariancja	[% _{obj}] ²	6,96	102,35	42,30	20,55	16,98
CV	[%]	2,62	10,04	6,45	4,50	4,08

Tabela 3. Wyniki badań wilgotności w węzłach siatki (II termin)**Table 3.** The results of measurements of the soil moisture in the grid nodes (II term)

Statystyka	Jednostki	Głębokość [cm]			
		5–10	15–20	25–30	45–50
Liczba próbek		100	100	100	100
Średnia	[% _{obj}]	52,12	42,16	51,91	73,73
Mediana	[% _{obj}]	54,31	38,27	51,57	74,81
Minimum	[% _{obj}]	27,24	29,38	41,19	49,11
Maksimum	[% _{obj}]	68,51	73,17	65,47	83,32
Wariancja	[% _{obj}] ²	125,70	117,10	28,90	34,70
CV	[%]	21,50	25,70	10,40	8,00

Obliczenia zapasów przeprowadzono dla poszczególnych punktów pomiarowych zlokalizowanych w węzłach siatki, a ich wyniki wraz z podstawowymi miarami statystycznymi przedstawiono w tabeli 4. Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że wielkość zapasów wody w 0,5 m warstwie gleby charakteryzuje się dużą zmiennością przestrzenną, np. różnica pomiędzy wartością maksymalną i minimalną zapasów dla pomiarów wykonanych w I terminie przekracza 66 mm. Obserwowana zmienność może mieć istotne znaczenie przy ocenie aktualnych zasobów wodnych profilu glebowego.

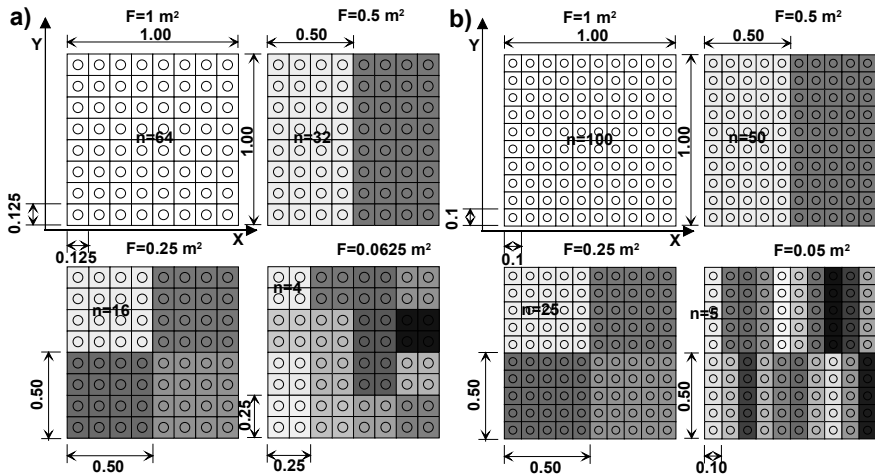
Tabela 4. Wyniki obliczeń zapasów wody w 0.5 m warstwie gleby
Table 4. The results of calculations of water supplies in the 0.5 m soil layer

Statystyka	Jednostki	I termin	II termin
Liczba próbek		64	100
Średnia	[mm]	239,6	277,4
Mediana	[mm]	272,1	330,7
Minimum	[mm]	176,7	227,8
Maksimum	[mm]	242,9	272,7
Wariancja	[mm] ²	573,1	568,6
CV	[%]	9,99	8,59

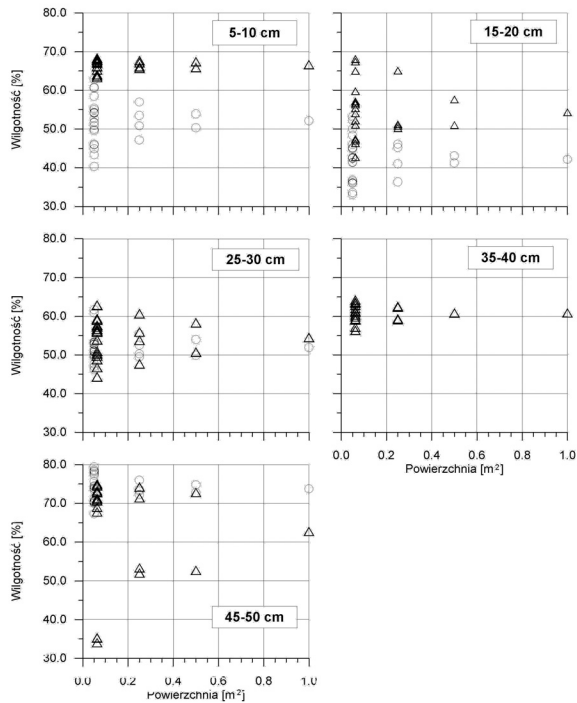
4. Wpływ wielkości obszaru próbkowania na ocenę zmienności uwilgotnienia

W celu oceny wpływu wielkości obszaru próbkowania na zmienność uwilgotnienia przeprowadzono obliczenia, które polegały na podzieleniu całkowitej powierzchni próbkowania na szereg mniejszych obszarów, o różnych powierzchniach, według schematów przedstawionych na rys. 3. W obrębie mniejszych powierzchni obliczono wilgotność średnią i współczynnik zmienności (CV), wykorzystując dane pochodzące z punktów pomiarowych objętych odpowiednią powierzchnią obszaru próbkowania.

Obliczenia przeprowadzono dla danych pochodzących z obu terminów pomiarowych. Wyniki obliczeń zależności wilgotności średniej oraz współczynnika zmienności (CV) od powierzchni obszaru próbkowania przedstawiono na rys. 4 i 5.

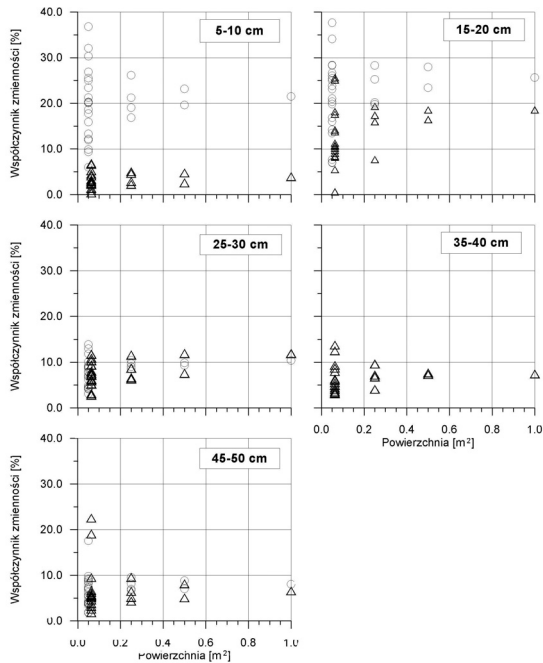


Rys. 3. Podział obszaru próbkowania na mniejsze powierzchnie dla I (a) i II terminu pomiarowego (b) (wymiary w m, F – powierzchnia, n – liczba próbek)
Fig. 3. Division of the area into smaller sampling areas for I (a) and II measuring period (b) (dimensions in meters, F – surface, n – number of samples)



Rys. 4. Zależność uwilgotnienia w badanych warstwach gleby od powierzchni próbkowania dla dwóch terminów pomiarowych: O – I, Δ – II

Fig. 4. Soil moisture in the layers for the soil sampling surface for the two measurement terms: O – I, Δ – II



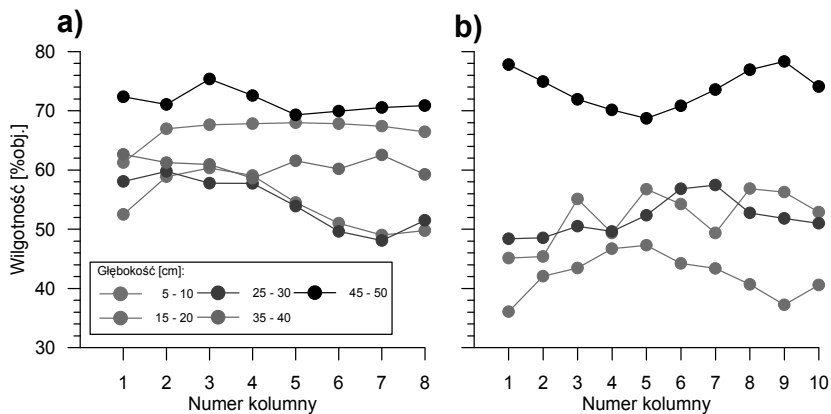
Rys. 5. Zależność współczynnika zmienności uwilgotnienia w badanych warstwach gleby od powierzchni próbkowania dla dwóch terminów pomiarowych: O – I, Δ – II

Fig. 5. Dependence of the coefficient of variation in the analyzed soil moisture from the layers of soil sampling surface for the two measurement terms: O – I, Δ – II

Zależność pomiędzy wilgotnością a powierzchnią próbkowania (rys. 4) wykazuje, że wraz ze wzrostem powierzchni próbkowania dyspersja wyników pomiaru ulega zmniejszeniu, a rozrzuty są symetryczne. Zależności pomiędzy współczynnikiem zmienności wilgotności a powierzchnią próbkowania (rys. 5) wykazują, że największe wartości zmienności obserwowano w wierzchnich warstwach gleby (CV ok. 40% dla warstwy 5–10 cm). Porównując zmienności pomiędzy pomiarami zaobserwowano większe wartości CV dla wariantu z nawodnieniem w dwóch wierzchnich warstwach.

5. Ocena zmienności przestrzennej uwilgotnienia

Do prawidłowego oszacowania semiwariancji niezbędne jest zapewnienie stacjonarności zmiennych, czego kryterium jest stałość właściwości zmiennej przy zmianie początku skali przestrzennej. Aby zagwarantować stacjonarność zmiennych, konieczne jest zapewnienie ich rozkładu normalnego i homogeniczności wariancji [8]. W celu sprawdzenia warunków stacjonarności dla wyników pomiarów uwilgotnienia, przeprowadzono analizę trendu (zmienności systematycznej).



Rys. 6. Średnie wartości wilgotności gleby w poszczególnych kolumnach dla pomiarów wykonanych w terminie I (a) i w II terminie (b)

Fig. 6. Average soil moisture values in related columns for measurements made within I (a) and II (b) term

W analizie tej dla danej wilgotności objętościowej (Z) w punkcie pomiarowym (węzle siatki) przydzielono dwa następujące identyfikatory: indeks i charakteryzujący dany numer kolumny oraz indeks j charakteryzujący dany numer wiersza. Następnie obliczono wartości średnie wilgotności dla poszczególnych kolumn, dla dwóch terminów pomiarowych (rys. 6), które wskazują, że istnieje liniowa zależność pomiędzy średnimi wartościami wilgotności w kolumnach, a numerem kolumny, co sugeruje występowanie systematycznej zmienności. Występowanie trendu szczególnie widoczne jest w warstwach 5–20 i 25–30 cm w pomiarach wykonanych w terminie I (rys. 6a), oraz w warstwach 5–10 i 25–30 cm (rys. 6b) w terminie II. W celu eliminacji trendu wykorzystano nieparame-

tryczną analizę danych [5]. Obliczenia polegały na określeniu tzw. wartości resztkowych. W pierwszym etapie obliczono wartości resztkowe pierwszego rodzaju, korzystając z następującej formuły:

$$r_{(i,j)} = z_{(i,j)} - z_{m(\dots,j)} \quad (9)$$

gdzie:

$r_{(i,j)}$ – wartość resztkowa w punkcie (i, j),

$z_{(i,j)}$ – wartość pomiarowa wilgotności objętościowej w punkcie (i, j),

$z_{m(\dots,j)}$ – środkowa wartość w danym wierszu j.

Następnie obliczono nowe wartości resztek (resztki drugiego rodzaju), jako:

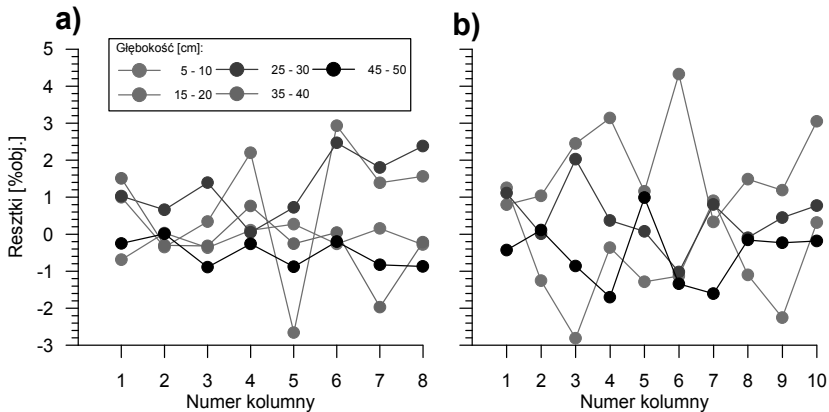
$$s_{(i,j)} = r_{(i,j)} - r_{m(i,\dots)} \quad (10)$$

gdzie:

$s_{(i,j)}$ – nowa wartość resztkowa w punkcie (i, j),

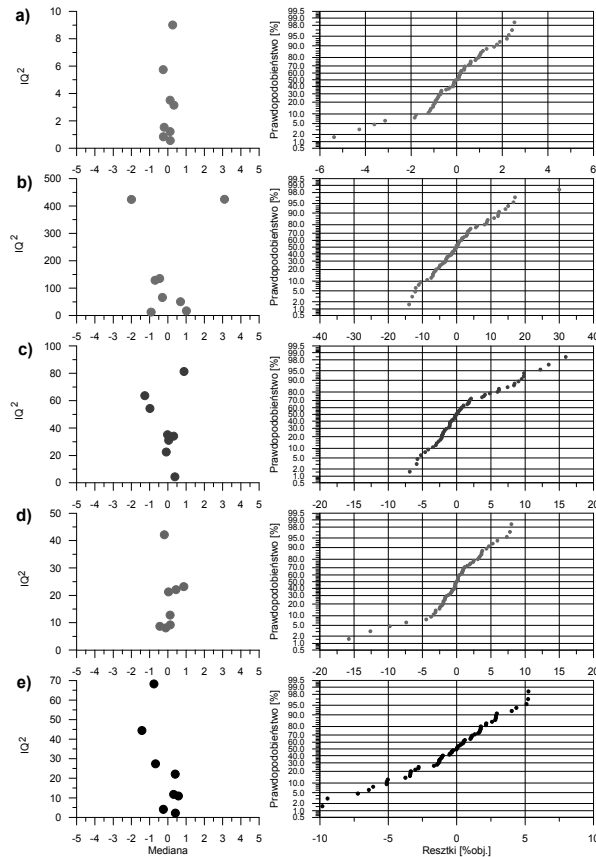
$r_{m(i,\dots)}$ – środkowa wartość w kolumnie i poprzednio obliczonych wartości resztkowych $r_{(i,j)}$.

Obliczone średnie wartości resztek (drugiego rodzaju, $s_{(i,j)}$) dla poszczególnych kolumn dla dwóch terminów pomiarowych (rys. 7), pozwalają stwierdzić, że nie występuje zmienność systematyczna wartości resztek, co świadczy o tym, że metoda eliminacji trendu [5] okazała się skuteczna. Sprawdzenie warunku stacjonarności zmiennych przeprowadzono za pomocą metody „split - window” [16]. Metoda ta polega na sprawdzeniu korelacji pomiędzy wartościami median i kwadratami różnic 75% i 25% kwartyli (IQ2) określonych w tzw. „oknach” (ciągach o mniejszej liczbie wyrazów). Brak zależności pomiędzy wartościami median w poszczególnych „oknach”, a wartościami IQ2 świadczy o stacjonarności badanej zmiennej (braku trendu). W celu sprawdzenia warunku stacjonarności siatkę pomiarową podzielono na „okna”, do których należały obserwacje wykonane w poszczególnych kolumnach. W każdym (terminie I i terminie II) oknie dla wartości resztkowych drugiego rodzaju ($s_{(i,j)}$) obliczano wartości mediany oraz IQ2, dla których opracowano równania regresji.



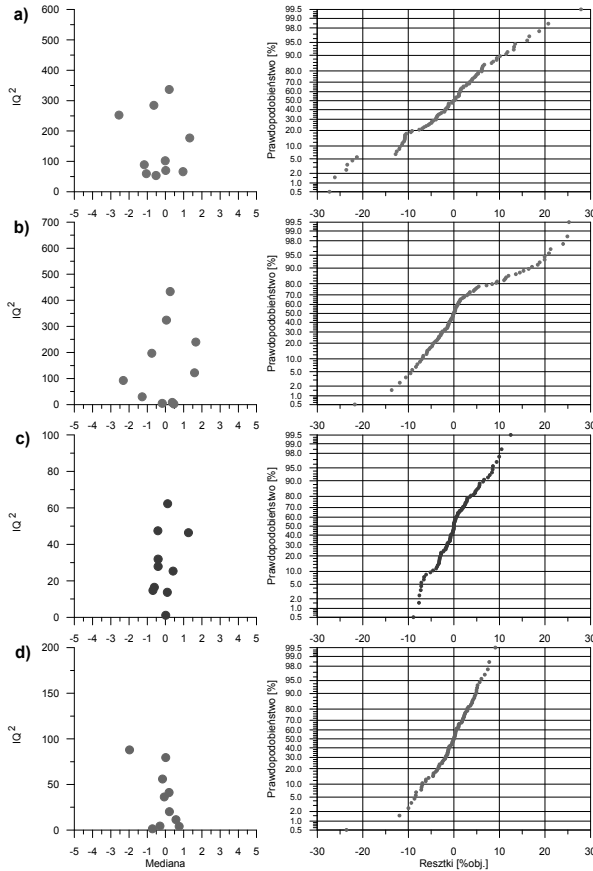
Rys. 7. Średnie wartości resztek wilgotności gleby w poszczególnych kolumnach dla pomiarów wykonanych w terminie I (a) i terminie II (b)
Fig. 7. Mean values of residual soil moisture in related columns for measurements made within I (a) and II (b) term

Badania stacjonarności resztek metodą „split - window” oraz dys-trybuanty rozkładu normalnego (rys. 8 i 9) wykazują, że po dokonaniu eliminacji trendu obserwuje się stosunkowo słabą zależność pomiędzy wartościami mediany i wartościami IQ^2 , co świadczy o spełnieniu warunku stacjonarności. Wykonana eliminacja trendu zapewniła również rozkład normalny wartości resztek uwilgotnienia. Semiwariancję i kroswariancję dla wartości resztek uwilgotnienia obliczono, korzystając ze wzorów (8a) i (8b), a następnie wyrównano je modelem sferycznym (6) lub liniowym (7). Parametry modeli semiwariogramów i kroswariogramów określono wyrównując obliczone wartości semiwariancji i kroswariancji metodą najmniejszych kwadratów z wykorzystaniem wag do oceny, których wykorzystano liczbę par obserwacji. Zestawione wyniki badań pozwoliły wnioskować, że pomiary uwilgotnienia gleby wykonane po nawodnieniu wykazują znacznie lepszą korelację przestrzenną (tabela 5) w porównaniu z wynikami badań wykonanymi po opadach deszczu (tabela 6). W przypadku pomiarów wykonanych w I terminie jedynie dla warstwy 35–40 cm nie udało się określić limitu korelacji przestrzennej (a), natomiast uwilgotnienie gleby mierzone w II terminie wykazywało korelację przestrzenną jedynie w warstwie 15–20 cm.



Rys. 8. Zależności pomiędzy wartością środkową resztek uwilgotnienia, a kwadratem różnicy górnego i dolnego kwartyła (IQ^2) oraz rozkłady prawdopodobieństwa wartości resztek uwilgotnienia w warstwach: 5–10 cm (a), 15–20 cm (b), 25–30 cm (c), 35–40 cm (d) i 45–50 cm (e) na podstawie wyników pomiarów wykonanych w terminie I

Fig. 8. The relation between the middle residual moisture of the value and the square of the difference of the upper and lower quartiles (IQ^2) and the probability distributions of the residual moisture value in the layers: 5–10 cm (a), 15–20 cm (b), 25–30 cm (c), 35–40 cm (d) and 45–50 cm (e) based on the results of I term



Rys. 9. Zależności pomiędzy wartością środkową resztek uwilgotnienia, a kwadratem różnicy górnego i dolnego kwartyla (IQ^2) oraz rozkłady prawdopodobieństwa wartości resztek uwilgotnienia w warstwach: 5–10 cm (a), 15–20 cm (b), 25–30 cm (c) i 45–50 cm (d) na podstawie wyników pomiarów wykonanych w terminie II

Fig.9. The relation between the middle residual moisture of the value, and the square of the difference of the upper and lower quartiles (IQ^2) and the probability distributions of the residual moisture value in the layers: 5–10 cm (a), 15–20 cm (b), 25–30 cm (c) and 45–50 cm (d) based on the results of II term

Tabela 5. Wartości współczynników modeli semiwariogramów opisujących wartości resztek uwilgotnienia dla pomiarów wykonanych w terminie I

Table 5. Coefficients describing the model semivariograms of the residual moisture value for I term

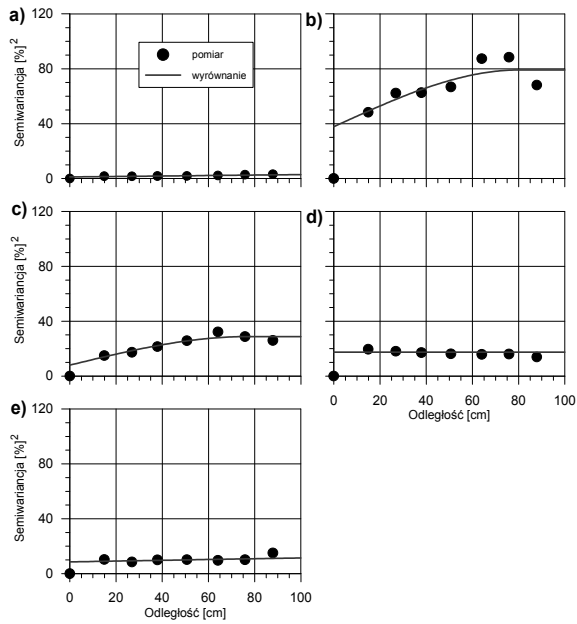
Głębokość [cm]	Typ semiwariogramu	Parametry		
		C_0 [%obj] ²	C [%obj] ²	a [cm]
5–10	liniowy	1,19	2,71	158,0
15–20	sferyczny	37,80	41,40	80,5
25–30	sferyczny	7,98	20,80	76,2
35–40	liniowy	17,50	–	–
45–50	liniowy	8,57	5,44	189,0

Tabela 6. Wartości współczynników modeli semiwariogramów opisujących wartości resztek uwilgotnienia dla pomiarów wykonanych w terminie II

Table 6. Coefficients describing the model semivariograms of the residual moisture value for II term

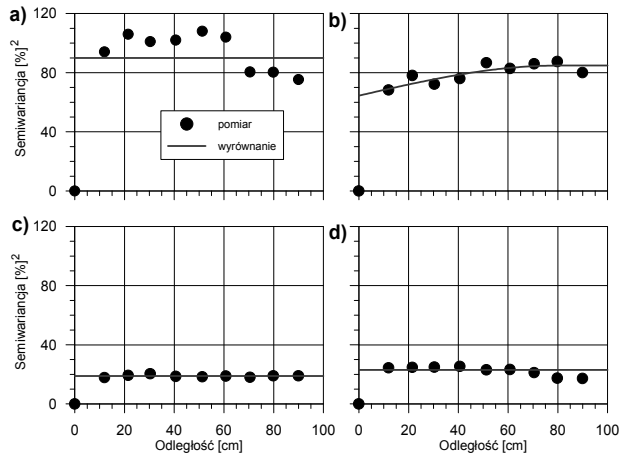
Głębokość [cm]	Typ semiwariogramu	Parametry		
		C_0 [%obj] ²	C [%obj] ²	a [cm]
5–10	liniowy	90,00	–	–
15–20	sferyczny	64,50	20,30	79,3
25–30	liniowy	18,80	–	–
45–50	liniowy	23,00	–	–

Dla niektórych wartości semiwariancji wyrównanych modelem liniowym nie było możliwe określenie limitu korelacji przestrzennej, co oznacza, że dla wilgotności aktualnej semiwariancja jest stała i jest niezależna od odległości (rys. 10 i 11).



Rys. 10. Pomierzone i wyrównane modelami semiwariogramy wartości uwilgotnienia w warstwach: 5–10 cm (a), 15–20 cm (b), 25–30 cm (c), 35–40 cm (d) i 45–50 cm (e) na podstawie wyników pomiarów wykonanych w terminie I

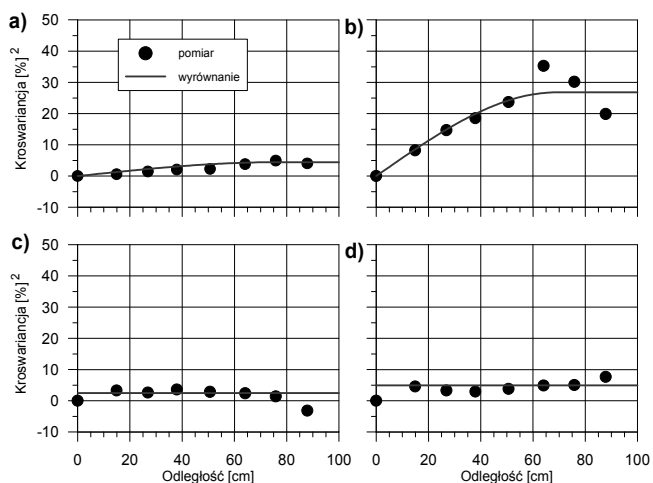
Fig. 10. Measured and leveled by semivariogram models values of moisture in the layers of 5–10 cm (a), 15–20 cm (b), 25–30 cm (c), 35–40 cm (d), and 45–50 cm (e) the from measurements made within the I term



Rys. 11. Pomierzone i wyrównane modelami semiwariogramy wartości uwilgotnienia w warstwach: 5–10 cm (a), 15–20 cm (b), 25–30 cm (c) i 45–50 cm (d) na podstawie wyników pomiarów wykonanych w terminie II
Fig. 11. Measured and leveled by semivariogram models values of moisture in the layers of 5–10 cm (a), 15–20 cm (b), 25–30 cm (c), 45–50 cm (d) the from measurements made within the II term

Pomierzone i wyrównane modelami kroswariogramy, określone dla wartości resztek wilgotności objętościowej między poszczególnymi warstwami, przedstawiono na rys. 12 i 13, a obliczone parametry kroswariogramów w tabelach 7 i 8.

Z prezentowanych danych wynika, że zarówno po nawodnieniu, jak i po intensywnych opadach deszczu istnieje zależność rozkładu uwilgotnienia między poszczególnymi warstwami murszu (do 30 cm) i może być opisana przy pomocy modelu sferycznego. Limit korelacji przestrzennej uwilgotnienia w tych warstwach zawiera się w przedziale od 54,3 cm do 75,8 cm. W badanym profilu glebowym nie zaobserwowano korelacji przestrzennej pomiędzy uwilgotnieniem w warstwach murszu i torfu.



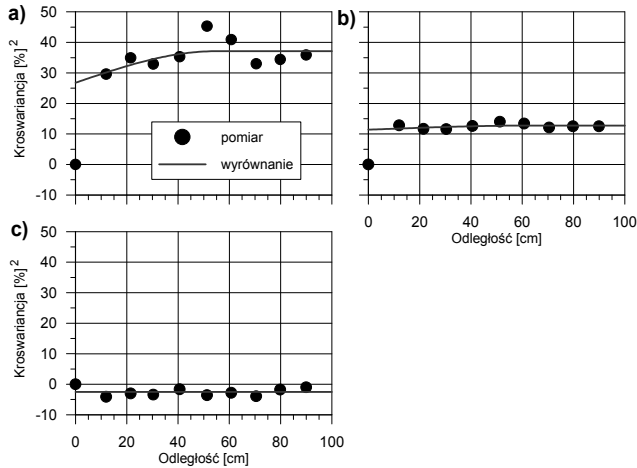
Rys. 12. Pomierzone i wyrównane modelami kroszwariogramy wartości uwilgotnienia w warstwach: 5–10 i 15–20 cm (a), 15–20 i 25–30 cm (b), 25–30 i 35–40 cm (c), 35–40 i 45–50 cm (d) na podstawie wyników pomiarów wykonanych w I terminie

Fig. 12. Measured and corrected by cross variogram models values of moisture in layers 5–10 and 15–20 cm (a), 15–20 and 25–30 cm (b), 25–30, and 35–40 cm (c), 35–40, and 45–50 cm (d) based on the results carried out in I term

Tabela 7. Wartości współczynników modeli kroszwariogramów opisujących wartości resztek uwilgotnienia dla pomiarów wykonanych w I terminie

Table. 7. Cross variogram model coefficients describing the value of residual moisture for the I term

Warstwy [cm]	Typ semiwariogramu	Parametry		
		C_0 [% _{obj}] ²	C [% _{obj}] ²	a [cm]
5–10 i 15–20	sferyczny	0,00	4,44	75,8
15–20 i 25–30	sferyczny	0,00	26,80	68,9
25–30 i 35–40	liniowy	2,50	–	–
35–40 i 45–50	liniowy	5,00	–	–



Rys. 13. Pomierzone i wyrównane modelami kroszwariogramy wartości uwilgotnienia w warstwach: 5–10 i 15–20 cm (a), 15–20 i 25–30 cm (b), 25–30 i 45–50 cm (c) na podstawie wyników pomiarów wykonanych w II terminie

Fig. 13. Measured and corrected by cross variogram models values of moisture in layers 5–10 and 15–20 cm (a), 15–20 and 25–30 cm (b), 25–30 and 45–50 cm (d) based on the results carried out in II term

Tabela 8. Wartości współczynników modeli kroszwariogramów opisujących wartości resztek uwilgotnienia dla pomiarów wykonanych w II terminie

Table. 8. Cross variogram model coefficients describing the value of residual moisture for the II term

Warstwy [cm]	Typ semiwariogramu	Parametry		
		C_0 [% _{obj}] ²	C [% _{obj}] ²	a [cm]
5–10 i 15–20	sferyczny	26,80	10,30	54,3
15–20 i 25–30	sferyczny	11,40	1,35	62,3
25–30 i 45–50	liniowy	-2,50	–	–

6. Wnioski

1. Zmienność przestrzenna uwilgotnienia gleby po nawodnieniu i po intensywnych opadach poprzedzonych okresem suszy, w profilu hydrofobowej gleby torfowo-murszowej z obiektu Wykowo wykazała stosunkowo słabą korelację przestrzenną. Maksymalny zasięg korelacji przestrzennej (189 cm) wilgotności gleby obserwowano w warstwie torfu dla wyników pomiarów wykonanych po nawodnieniu. Obserwuje się stosunkowo duży udział zmienności losowej w całkowitej wariancji uwilgotnienia oraz słabą korelację przestrzenną uwilgotnienia pomiędzy poszczególnymi warstwami profilu glebowego. Uzyskane wyniki świadczą o tym, że w hydrofobowej glebie torfowo-murszowej, w warunkach wystąpienia preferencyjnego przepływu wody, przestrzenny rozkład uwilgotnienia ma charakter losowy.
2. Analiza współczynnika zmienności CV pozwala stwierdzić, że zmienność uwilgotnienia po intensywnych opadach deszczu, które wystąpiły po długim okresie bezopadowym była większa niż po nawodnieniu. Obserwowana zmienność jest związana z hydrofobowością murszu klasyfikowanego przy wilgotności mniejszej niż 50% jako mocno niezwilżalny.
3. Analiza zależności pomiędzy wilgotnością a powierzchnią próbkowania wykazuje, że wraz ze wzrostem powierzchni próbkowania dyspersja wyników ulega zmniejszeniu, a rozrzuty są symetryczne. Zależność pomiędzy współczynnikiem CV a powierzchnią próbkowania wykazuje, że największe wartości zmienności wystąpiły w wierzchniej warstwie badanej gleby (CV =40%).

Zgodnie z zaleceniami hydrofobowość powinna być brana pod uwagę przy symulacji przepływu wody w glebie i transporcie substancji rozpuszczonej, koniecznością więc staje się dalsze rozpoznanie zjawiska hydrofobowości w glebach organicznych.

Literatura

1. **Berglund K., Persson L.:** *Water repellence of cultivated organic soils.* Acta Agriculture Scandinavica. Section B Soil and Plant Science 46. 145–152 (1996).
2. **Brandyk T., Gnatowski T., Szatyłowicz J.:** *Spatial variability of some physical properties of decomposed lowland peat soil.* Proceedings of 10th International Peat Congress, 27 May–2 June, Bremen (ed. G.W. Luttig), vol. 2, 294–305 (1996).
3. **Brandyk T., Skąpski K., Szatyłowicz J.:** *Zmienność przestrzenna właściwości fizycznych gleby.* W: „Współczesne problemy melioracji” (red. C. Somorowski), Wyd. SGGW, 140–151 (1993).
4. **Comas, X., Slater L., Reeve A.:** *Spatial variability in peat soils is revealed by ground penetrating radar (GPR).* Geophysical Research Letters. 32: L08401. 2005.
5. **Emerson J.D., Wong G.Y.:** *Resistant non-additive fit for two way tables.* In: Exploring Data Tables, Trends and Shapes. John Wiley and Sons. N.Y. 67–83 (1985).
6. **Gnatowski T., Szatyłowicz J., Brandyk T., Oleszczuk R.:** *Spatial variability of hydraulic properties in moorsh layer.* Proceedings of the 11th International Peat Congress. Quebec. August 6–12, v. 2, 575–584 (2000).
7. **Goebel M., O., Bachmann J., Reichstein, M. Janssens I. A., Guggenberger G.,** *Soil water repellency and its implications for organic matter decomposition—is there a link to extreme climatic events?* Global Change Biology. 17: 2640–2656 (2011).
8. **Hamlett J.M., Horton R., Cressie N.A.C.:** *Resistant and exploratory techniques for use in semivariogram analysis.* Soil Sci. Soc. Am. J., 50. 868–875 (1986).
9. **Hewelke E., Szatyłowicz J., Gnatowski T., Oleszczuk R.:** Effects of soil water repellency on moisture patterns in a degraded Sapric Histosol. Land Degradation & Development. 2014. DOI: 10.1002/ldr.2305
10. **Jordán A., Zavala L. M., Mataix-Solera J., Doerr S. H.:** *Soil water repellency: Origin, assessment and geomorphological consequences.* Catena, 108, 1–5 (2013).
11. **Letey J., Osborn J., Pelishek R.E.:** *Measurement of liquid-solid contact angles in soil and sand.* Soil Sci. 93: 149–153 (1962).
12. **Liberacki D.:** *Dynamika zmian stanów wód gruntowych i uwilgotnienia gleb siedlisk leśnych w zlewni ciek Hutka,* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13. 1927–1942 (2011).

13. **Malik R.S., Kumar S., Dahiya I.S.:** *An approach to quick determination of some water transmission characteristics of porous media.* Soil Sci., 137: 395–400 (1984).
14. **Marcinek J.:** *Parametryzacja środowiska glebowego w aspekcie gospodarki wodnej gleb.* Problemy Agrofizyki, z 67: 20–52 (1992).
15. **McBratney A.B., Webster R.:** *Choosing functions for semi-variograms of soil properties and fitting them to sampling estimates.* J. Soil. Sci., 37: 617–639 (1986).
16. **Mohanty B.P., Kanwar R.S., Horton R.:** *A robust-resistant approach to interpret spatial behavior of saturated hydraulic conductivity of a Glacial till soil under no-tillage system.* Water Resour. Res., 27: 2979–2992 (1991).
17. **Oleszczuk R.;** Gnatowski, T.; Brandyk, T., Szatyłowicz, J.: *Calibration of TDR for moisture content monitoring in moorsh layers.* In “Wetlands: Modeling, Monitoring, Management” (ed. by T. Okruszko, E. Maltby, J. Szatyłowicz, D. Świątek, W. Kotowski, pp. 121–124. Taylor & Francis Group. London 2007.
18. **Oleszczuk R., Truba M.:** The analysis of some physical properties of drained peat-moorsh soil layers. *Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW. Land Reclamation* 45: 41–48. 2013. DOI: 10.2478/ssgw-2013-0004
19. **Piecuch T.,** *Równanie Darcy jako podstawa analizy teoretycznej szczególnych przypadków procesu filtracji.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 11, 299–319 (2009).
20. **Ritserma C.J., Dekker L.W.:** *Influence of sampling strategy on detecting preferential flow paths in water repellent sand.* J. Hydrol., 177, 33–45. (1996).
21. **Szatyłowicz J., Gnatowski T., Szejba D., Oleszczuk R., Brandyk T., Kechavarzi C.:** *Moisture content variability in drained fen soil.* In “Wetlands: Modeling, Monitoring, Management” (ed. by T. Okruszko, E. Maltby, J. Szatyłowicz, D. Świątek, W. Kotowski, 113–120. Taylor & Francis Group. London 2007.
22. **Täumer K, Stoffregen H, Wessolek G.:** *Determination of repellency distribution using soil organic matter and water content.* Geoderma 125, 107–115 (2005).
23. **Waniek E., Szatyłowicz J., Brandyk T.:** *Moisture patterns In water repellent peat-moorsh soil.* Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu CCCX: 199–209 (1999).

24. **Waniek E., Sztyłowicz J., Brandyk T.:** *Determination of soil-water contact angles in peat-moorsh soils by capillary rise experiments.* *Suo* 51 (3): 149–154 (2000).
25. **Waniek E.:** *Wpływ zwilżalności na uwilgotnienie gleby torfowo-murszowej. Praca doktorska. SGGW. Warszawa 2002.*
26. **Webster R.:** *Quantitative spatial analysis of soil in the field.* *Advances in soil science*, 3: 1–70 (1985).
27. **Webster R., Oliver M.A.:** *Statistical methods in soil and land resource survey.* Oxford University Press. 316 (1990).
28. **Wójcik A.R.:** *Statystyka matematyczna z elementami rachunku prawdopodobieństwa.* Wyd. SGGW, Warszawa 1993.

Spatial Variability in Soil Moisture Content under Preferential Flow in Hydrophobic Organic Soil

Abstract

Wettability is one of the most important peculiarities of soil and it directly influences their physical, mechanical, chemical, properties biological and their fertility. Soil water repellency can lead to the development of unstable wetting and preferential flow paths. Water flow and solute transport patterns are complex under such conditions. The existence of the water repellent layer can have negative influence on soil moisture content because it reduces the amount of water supplied from ground water level by capillary rise, infiltration from the soil surface and also for retention and therefore acts as a constraint in the restoration of drained peatlands by rewetting. That means that repellency can have significant influence on restoration, conservation and management of the peat resources. The paper presents the result of the spatial variability of soil moisture in a small area in a hydrophobic peat-muck profile located within Kuwasy drainage-subirrigation system at the Biebrza River Valley. Soil moisture variability study was carried out on an area of 1 m² and 0.5 depth in the two measurement periods. The measurements were made in two versions: the first after artificial irrigation (60 mm) and the second after an intense rain. In both of measuring periods the study area was divided into a regular grid of squares. Spatial variability of the investigated traits was evaluated using parameters of the theoretical variogram and cross variogram models. The variability of soil moisture in the profile after intense rainfall was higher than after irrigation. The maximum range of the spatial correlation (189 cm) soil moisture was observed in the alder peat layer for measurements made after irrigation. The observed

variability is associated with high hydrophobicity of studied soil. The observed variability may be important in the assessment of current water resources of the soil profile. The relationship between water content and the surface of the sampling indicates that, following the increase of the sampling surface the dispersion of results gets smaller, and the distributions are symmetric. The relationship between the coefficient of variation CV and the surface sampling shows that most of the variability occurred in the top moorsh layer of soil tested (CV = 40%). To check the stationary conditions for soil moisture measurements, the analysis of the trend were made. Elimination of the trend also provided a normal distribution of residual moisture values. Semivariance and cross variance for residual moisture values were calculated, and then were leveled with spherical or linear model. From the presented data results that after irrigation as well as heavy rain falls there exists the relationship between the distribution of moisture muck individual layers (up to 30 cm) and can be described using a spherical model. The results show large spatial variability of the total variance of soil moisture and poor soil moisture spatial correlation between the different layers of the soil profile.

Słowa kluczowe: semiwariogram, hydrofobowość, gleba torfowo-murszowa

Key words: semivariogram, hydrophobisity, peat-muck soil



Analiza przeciążeń kanalizacji deszczowej na osiedlu Rakowiec we Wrocławiu wywołanych zmianami klimatu

Andrzej Kotowski, Bartosz Kaźmierczak, Monika Nowakowska
Politechnika Wrocławska

1. Wstęp

Bezpieczne działanie systemów kanalizacyjnych ma na celu zapewnienie odpowiedniego standardu odwodnienia terenu, który definiuje się jako przystosowanie systemu do przyjęcia prognozowanych strumieni wód opadowych z częstością równą dopuszczalnej częstości wystąpienia ich wylania na powierzchnię terenu. Przykładowo, na terenach mieszkaniowych norma PN-EN 752:2008 ogranicza częstość wylewów z kanałów deszczowych do 1 raz na 20 lat [10, 19]. Z powodu globalnych zmian klimatycznych będzie zmieniać się wysokość i intensywność opadów regionalnych. Stąd też w przyszłości wystąpi więcej zdarzeń ekstremalnych opadów, które mogą powodować powodzie, a więc szkody zwłaszcza na obszarach zurbanizowanych. Kwantyfikacja problemu, jak również odpowiednie planowanie zaradcze, w celu zminimalizowania negatywnych skutków takich zdarzeń w horyzoncie czasowym 2100 roku, są więc już dziś pilnie potrzebne.

W istniejących czy nowoprojektowanych systemach kanalizacyjnych zaleca się obecnie weryfikację częstości wylewów z kanałów na drodze symulacji hydrodynamicznych, przy różnych scenariuszach obciążenia zlewni opadami. Scenariuszami tymi mogą być zmierzone serie intensywnych opadów z wielolecia, które są na ogół trudnodostępne, bądź częściej opady modelowe Eulera typu II, tworzone z lokalnych krzywych intensywności (IDF – *Intensity-Duration Frequency*) bądź

wysokości (DDF – *Depth-Duration Frequency*) opadów [4, 12, 21, 22, 24]. Modele hydrodynamiczne do opisu działania systemów odwodnień terenów umożliwiają bowiem uwzględnienie zmiennych w czasie i przestrzeni rzeczywistych spływów wód opadowych (ilościowo i jakościowo), a także zmiennego i nieustalonego przepływu ścieków w kanałach [8, 20, 26, 30, 31].

Biorąc pod uwagę obecną wiedzę na temat trendów zmian klimatu do 2100 roku, dostosowanie typowych scenariuszy opadów do projektowania i modelowania działania odwodnień terenów (wg obecnych standardów PN-EN 752:2008 i DWA-A118:2006) można dokonać poprzez zwiększenie intensywności opadów o obecnych częstościach występowania, lub zmniejszając ich obecne częstości występowania. Oznacza to w pierwszym przypadku, wg pracy [28], że, dzisiejsze intensywności opadów należałoby zwiększyć od ok. 1,2 przy $C = 1$ rok do ok. 1,5 przy $C = 10$ lat. W drugim przypadku, częstości występowania dzisiejszych opadów należałoby zmniejszyć około 2 razy. Trendy takie stwierdzono w wielu regionach Europy [16, 17, 23, 27], a także potwierdzono w badaniach we Wrocławiu [7]. Na tej podstawie zostały zmienione wytyczne do identyfikacji przyszłych przeciążeń hydraulicznych w miejskich systemach kanalizacyjnych we Flandrii [28] czy w Północnej Nadrenii-Westfalii [1], a także zaproponowane dla Wrocławia [13]. Przykładowo, dla terenów mieszkaniowych przyjęto scenariusz opadów o częstości występowania $C = 5$ lat, zamiast dotychczasowego $C = 3$ lata (wg DWA-A118:2006), do weryfikacji braku napięć do poziomu terenu w kanałach dla zachowania dopuszczalnej obecnie częstości wylewów – 1 raz na 20 lat (wg PN-EN 752:2008), także w przyszłości.

W pracach [8, 14], na drodze symulacji hydrodynamicznych w programie SWMM 5.0 (Storm Water Management Model) wykazano, że kanalizacja deszczowa na osiedlu Rakowiec we Wrocławiu nie spełnia standardów PN-EN 752:2008 i DWA-A118:2006 odnośnie występowania napięć i wylewów dla $C = 3$ lata. Badania wykonane były przy założeniu swobodnego odpływu z kolektora deszczowego do Odry. W niniejszej pracy, dokonano oceny działania przedmiotowej kanalizacji przy prognozowanym wzroście obciążenia zlewni opadami w przyszłości. Mianowicie, przyjęto scenariusz opadów o częstości występowania $C = 5$ lat do weryfikacji przyszłych napięć do poziomu terenu i określenia na tej podstawie objętości wylewów z kanałów, które należy

zretencjonować. Dodatkowo uwzględniono przypadki podtopienia i zatopienia odpływu z kolektora deszczowego przez wody w Odrze, które zależą od spiętrzenia na jazach elektrowni wodnych w Śródmiejskim Węźle Wodnym Wrocławia (ŚWVW).

ŚWVW w swojej obecnej postaci został uformowany w 1925 roku. Składa się z dwóch stopni piętrzących: górnego i dolnego [15]. Stopień górny, bardzo rozbudowany, tworzą m.in. jazy „Maciej” i „Klara”. Rzędna normalnego poziomu piętrzenia (NPP) wynosiła 115,37 m n.p.m. (wzgl. Kronsztad) – dla jazu „Macieja” i 115,52 m n.p.m. - dla jazu „Klara”. Stopień dolny tworzą m.in. jazy Elektrowni Południowej „Wrocław I” oraz Elektrowni Północnej „Wrocław II”. Do przebudowy w 1959 roku, stopień dolny piętrzył wodę Odry do rzędnej 114,69 m n.p.m. Po przebudowie, piętrzenie (NPP) jazów Elektrowni podniesiono o 0,96 m, tj. do rzędnej 115,65 m n.p.m. (powyżej poziomu piętrzenia jazów „Maciej” i „Klara”). Amplituda rocznych wahań tzw. wody górnej na jazach elektrowni wodnych wynosi 0,80 m: od 115,90 (max) do 115,10 m n.p.m. (min), co wynika głównie ze zmiennych potrzeb energetycznych, a także żeglugowych (tabela 1).

Tabela 1. Roczne charakterystyki stanów wód w Odrze na jazach elektrowni wodnych ŚWVW w okresie: 1.04.2007–31.03.2008 r.

Table 1. Yearly characteristics of water states in the Odra River on weirs of ŚWVW water power stations in the period of: 1.04.2007–31.03.2008.

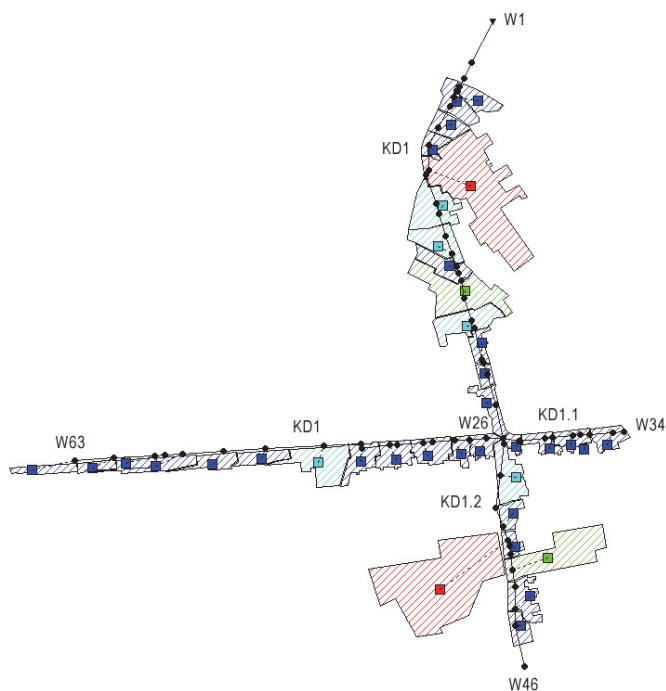
Wodowskaz - godzina pomiaru	Maksimum	Minimum	Średnia	Amplituda	Odchylenie standardowe	Mediana
	m n.p.m. (m n.Kronsztad 86)			m	m	m n.p.m.
Woda górna - godz. 8	115,90	115,10	115,56	0,80	0,11	115,60
Woda górna - godz. 15	115,75	115,10	115,56	0,65	0,10	115,60
Woda dolna - godz. 8	111,30	109,90	110,27	1,40	0,16	110,30
Woda dolna - godz. 15	111,40	109,90	110,26	1,50	0,17	110,25

Stany wody w Odrze na wysokości wylotu kolektora deszczowego z przedmiotowego osiedla, utrzymywane są w ciągu roku na w miarę stabilnym poziomie: od 116,20 (max) do 115,40 m n.p.m. (min). Dno

wylotu kolektora (o średnicy 0,60 m) położone jest na rzędnej 115,88 m n.p.m. Tak więc, okresowo występuje podtopienie kolektora na wylocie do Odry - o 0,32 m. Stan alarmowy dla wody powodziowej kształtuje się na poziomie 117,40 m n.p.m. Wówczas występuje zatopienie wylotu – z napiętrzeniem 1,52 m względem dna kolektora.

2. Przedmiot i metoda badań

Osiedle Rakowiec położone jest w centralnej części Wrocławia. Od północnego-wschodu graniczy z terenem rozlewiszkowym Odry, a od zachodu i południa z rzeką Oławą. Zajmuje powierzchnię około 40 ha, przy czym do kanalizacji deszczowej trafiają spływy wód opadowych z powierzchni około 10 ha (rys. 1). Na zagospodarowanie przestrzenne osiedla składa się głównie pasmowa zabudowa mieszkaniowa oraz ogrody działkowe i boiska sportowe – położone w nieckach terenowych.



Rys. 1. Schemat zlewni kanalizacji deszczowej osiedla Rakowiec

Fig. 1. The scheme of drainage area of rainwater sewerage on Rakowiec estate

Kanały deszczowe, zbudowane z rur betonowych o średnicach 0,3, 0,5 i 0,6 m, mają łączną długość 1809 m. Na sieci zlokalizowane są 62 studzienki kanalizacyjne i umocniony wylot do Odry. Kolektor deszczowy KD1 ma długość 1305 m (rys. 1). Rozpoczyna się w węźle W63 – w ulicy Na Niskich Łąkach i przebiega do węzła W26, a następnie wzdłuż ulicy Rakowieckiej i dalej pod wałem przeciwpowodziowym do węzła W1 – wylotu do rzeki Odry. Kanał boczny KD1.1 ma długość 170 m i przebiega od węzła W34 do W26 – w ulicy Na Niskich Łąkach. Kanał boczny KD1.2, o długości 334 m, przebiega od węzła W46 do W26 – w ulicy Rakowieckiej. W obrębie osiedla regularnie, do kilku razy w roku, mieszkańcy stwierdzają zastój wód opadowych na jezdniach wymienionych ulic.

W programie SWMM 5.0 zlewnia cząstkowa jest reprezentowana przez prostokąt o zadanej powierzchni i szerokości hydraulicznej. Rozróżnia się zasadniczo dwa rodzaje powierzchni: przepuszczalną – na której występuje infiltracja, oraz nieprzepuszczalną – bez infiltracji. W opisie zlewni cząstkowej niezbędne jest określenie udziału powierzchni nieprzepuszczalnej w łącznej powierzchni zlewni (stopnia uszczelnienia) oraz współczynników charakteryzujących straty hydrologiczne – różne dla obu rodzajów powierzchni. W szczególności należy rozróżnić powierzchnie: przepuszczalne – z retencją powierzchniową, oraz nieprzepuszczalne – z retencją i bez retencji powierzchniowej. Spływ wody opadowej liczony jest oddzielnie dla każdej z powierzchni, a następnie sumowany. Odpływ ze zlewni cząstkowej do węzła obliczeniowego sieci obliczany jest z zastosowaniem modelu zbiornika nieliniowego – z układu równań:

$$\begin{cases} Q = W \frac{(h - h_p)^{5/3}}{n_p} i_p^{1/2} \\ \frac{dV}{dt} = F \frac{dh}{dt} = FI - Q \end{cases} \quad (1)$$

gdzie:

Q – strumień objętości odpływu ze zlewni, m^3/s ,

W – szerokość hydrauliczna zlewni, m,

h – wysokość opadu, m,

h_p – wysokość retencji powierzchniowej, m

n_p – zastępczy współczynnik szorstkości powierzchni zlewni, $\text{s/m}^{1/3}$,

i_p – średni spadek powierzchni zlewni, -,

V – objętość wody opadowej ($V = Fh$), m^3 ,

t – czas, s,

F – uszczelniona powierzchnia zlewni (z uwzględnieniem współczynnika spływu), m^2 ,

I – efektywna intensywność opadu (z uwzględnieniem strat), m/s.

Tworzenie modelu hydrodynamicznego kanalizacji w programie SWMM rozpoczęto od budowy grafu obliczeniowego sieci w oparciu o dane inwentaryzacyjne kanałów oraz ustalone parametry podzlewni cząstkowych. Z uwagi na fakt, że wszystkie kanały są betonowe, przyjęto współczynnik szorstkości Manninga na poziomie $n = 0,013 \text{ s/m}^{1/3}$ [3, 8, 9, 10]. Zlewnię kanalizacji deszczowej, o powierzchni 10,1 ha, podzielono na 37 podzlewni cząstkowych, o powierzchniach $F_i \in [0,014; 1,96]$ ha (rys. 1), uwzględniając wszystkie średnice kanałów [25, 29]. Dla stopnia uszczelnienia powierzchni cząstkowych $\psi_i \in [0,25; 1,0]$, powierzchnia zredukowana (szczelna) zlewni wynosi 6,1 ha. Następnie, dla poszczególnych podzlewni cząstkowych określono ich szerokość hydrauliczną $W_i \in [4; 66]$ m oraz średni spadek powierzchni $i_p \in [0,1; 0,8]\%$. Dla powierzchni nieprzepuszczalnych (w zależności od stanu technicznego ulic) przyjęto wysokość retencji powierzchniowej $h_p \in \{1,5; 3,0\}$ mm i zastępczy współczynnik szorstkości $n_p \in \{0,015; 0,020\} \text{ s/m}^{1/3}$, a dla powierzchni przepuszczalnych - $h_p = 6,0$ mm i $n_p = 0,30 \text{ s/m}^{1/3}$. Odnośnie parametrów infiltracji (dla powierzchni przepuszczalnych), do modelu Hortona przyjęto: początkową intensywność infiltracji 75 mm/h, końcową 10 mm/h oraz stałą recesji $4,0 \text{ h}^{-1}$. Założono, że czas schnięcia w pełni nasyconego gruntu wynosi 7 dni – na podstawie danych literaturowych [8, 18].

Jako obciążenie zlewni zastosowano opady modelowe Eulera typu II, zalecane do modelowania kanalizacji m.in. w Niemczech [4, 21, 22], a także w Polsce [8, 10, 13]. Model Eulera oparty jest na spostrzeżeniu, iż największa 5-cio minutowa intensywność deszczu występuje na końcu trzeciej części czasu trwania opadu. Czas trwania opadu modelowego (t) powinien co najmniej dwukrotnie przewyższać czas przepływu (t_p) ścieków w kolektorze. Z badań symulacyjnych wykonanych w mo-

nografii [8] wynika, że w warunkach hydrologicznych Wrocławia, wydłużanie czasu trwania opadu modelowego do czterokrotnej wartości czasu przepływu powodować może istotny wzrost objętości wylewów z sieci. Średnią prędkość przepływu ścieków w kolektorze deszczowym KD1 (o długości 1305 m) określono na 0,7 m/s, co wynika z małych, a w części kanałów mniejszych od minimalnych (wg formuły $1/D$) spadków dna. Stąd, czas przepływu ścieków w kolektorze oszacowano na poziomie $t_p = 30$ min. Na tej podstawie przyjęto opady modelowe Eulera o $t = 4t_p = 120$ min. Do ich tworzenia zastosowano probabilistyczny model na maksymalną wysokość (h w mm) opadów we Wrocławiu – o prawdopodobieństwie wystąpienia $p = 1/C \in [1; 0,01]$ i czasie trwania $t \in [5; 4320]$ minut, postaci (DDF) [11, 12]:

$$h = -4,58 + 7,41t^{0,242} + (97,11t^{0,0222} - 98,68)(-\ln p)^{0,809} \quad (2)$$

Pierwszym etapem do identyfikacji przeciążeń kanałów w przyszłości powinna być symulacja działania istniejącej kanalizacji odnośnie nadpiętrzeń. Jak już wspomniano, dla zlewni w zabudowie mieszkaniowej, zgodnie z dotychczasowymi zaleceniami wg DWA-A118:2006 [4], należało obciążyć kanalizację deszczem o częstości występowania $C = 3$ lata. Obecnie zaleca się, aby symulacje dotyczyły przyszłych scenariuszy obciążenia kanalizacji. Dla zlewni mieszkaniowej są to dzisiejsze opady o $C = 5$ lat - do weryfikacji braku nadpiętrzeń [1, 13]. Parametrami kryterialnymi do wykazania konieczności dostosowania badanego systemu odwodnienia do zmian klimatycznych mogą być: objętość właściwa wylewów (OWW) i stopień zatopienia studzienek (SZS). OWW (w m^3/ha) dotyczy obliczonej objętości wylań z kanałów (V w m^3) względem uszczelnionej powierzchni zlewni (F w ha) [13, 23]:

$$OWW = \sum V / \sum F \quad (3)$$

SZS ujmuje stosunek liczby zalanych studzienek kanalizacyjnych (N_z) do ogólnej liczby studzienek (N) danego systemu:

$$SZS = \sum N_z / \sum N \quad (4)$$

Wg [23], wartości parametrów: $OWW > 13 \text{ m}^3/\text{ha}$ i $SZS > 0,3$ wskazują na wysoką potrzebę dostosowania (przebudowy) systemu kanalizacyjnego do zmian klimatu.

Jako kryterium wystąpienia istotnego wylania z danego węzła sieci (wpustu deszczowego lub studzienki), przyjęto wypływ o objętości $> 10 \text{ m}^3$, jako mogący powodować lokalne spiętrzenia wody na jezdniach (powyżej wysokości krawężników), prowadzące już do utrudnień komunikacyjnych czy wtargnięcia wody na tereny przyległych posesji i do piwnic budynków.

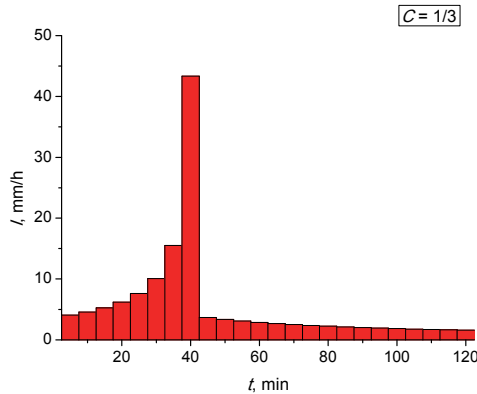
3. Symulacje dla opadów o częstości występowania trzy razy w roku ($C = 0,33$)

Teżę, że badana kanalizacja deszczowa nie spełnia wymagań normy PN-EN 752:2008 odnośnie dopuszczalnej częstości wylewów z kanałów, można wykazać w badaniach symulacyjnych już przy opadach występujących statystycznie kilka razy w roku. Zostanie to udowodnione dla opadów modelowych występujących trzy razy w roku ($C = 0,33$), zarówno w warunkach swobodnego odpływu z kolektora deszczowego KD1, jak i przy podtopieniu oraz zatopieniu odpływu przez wody Odry.

Dotychczas opracowane probabilistyczne modele opadów maksymalnych (DDF bądź IDF) nie nadają się do oceny zjawisk powodowanych przez deszcze występujące częściej niż raz w roku, np. wylewów z kanałów [8, 14] czy częstości działania przelewów burzowych w ciągu roku [5]. Przykładowo, ogólnopolski model opadów maksymalnych Bogdanowicz-Stachy z 1998 r. [2] ma zastosowanie dla częstości występowania deszczów $C \geq 2$ lata, a modele probabilistyczne opracowane dla Wrocławia w 2010 r. - np. postaci (2) - dla $C \geq 1$ rok [11, 12]. Do symulacji działania kanalizacji, dla opadów zdarzających się kilka razy w roku nadaje się natomiast, sformułowany w pracy [6], model fizyczny na maksymalną wysokość opadów (h w mm) we Wrocławiu – dla częstości występowania $C \in [0,1; 1]$ rok i czasu trwania $t \in [5; 360]$ min, o postaci (DDF):

$$h = -4,58 + 7,41t^{0,242} + 1,47t^{0,330} \ln C \quad (5)$$

Na podstawie (5) sporządzono opad modelowy Eulera typu II o częstości występowania $C = 0,33$ roku i czasie trwania $t = 120$ min, przedstawiony na rysunku 2.



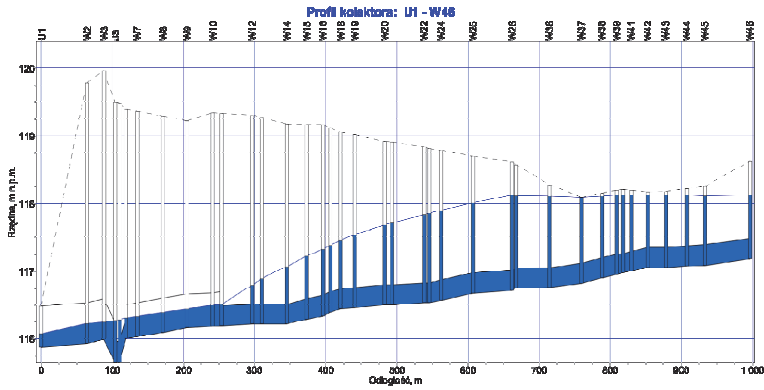
Rys. 2. Histogram deszczu Eulera typu II o $C = 0,33$ roku i $t = 120$ min dla Wrocławia

Fig. 2. Histogram of Euler type II precipitation with $C = 0,33$ of a year and $t = 120$ min for Wrocław

Opracowany opad modelowy (rys. 2) charakteryzuje się maksymalną intensywnością $I = 43,3$ mm/h występującą pomiędzy 35-tą a 40-tą minutą. Wysokości opadu $h = 11,2$ mm.

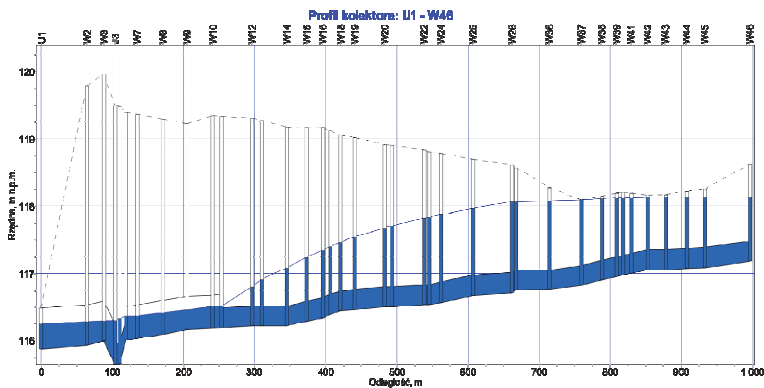
Na rysunku 3 przedstawiono profil kanału KD1.2 i kolektora KD1 (na długości 996 m), działającego w warunkach swobodnego odpływu do odbiornika, w 47. minucie trwania opadu modelowego (tj. występowania największych napięć i przepływów w sieci) o statystycznej częstości występowania trzy razy w roku i czasie trwania 120 min. Strumień objętości przepływu na ostatnim odcinku kolektora wynosi $0,11$ m³/s.

Na długości kolektora występują napięcia powyżej sklepień kanałów, w tym również do poziomu terenu (rys. 3). Wylew ścieków opadowych, o objętości 11 m³ i o czasie trwania $0,17$ h, wystąpił w węźle W37 na kanale bocznym KD1.2. Węzeł ten okazał się być krytycznym dla badanej kanalizacji deszczowej (najniższa rzędna terenu – $118,09$ m n.p.m).



Rys. 3. Profil kanału KD1.2 i kolektora KD1 w 47. minucie trwania opadu modelowego ($C = 0,33$ roku, $t = 120$ min) – swobodny odpływ do odbiornika
Fig. 3. The section of KD1.2 and KD1 in the 47th minute of a model precipitation ($C = 0,33$ of a year, $t = 120$ min) – free outflow into the receiver

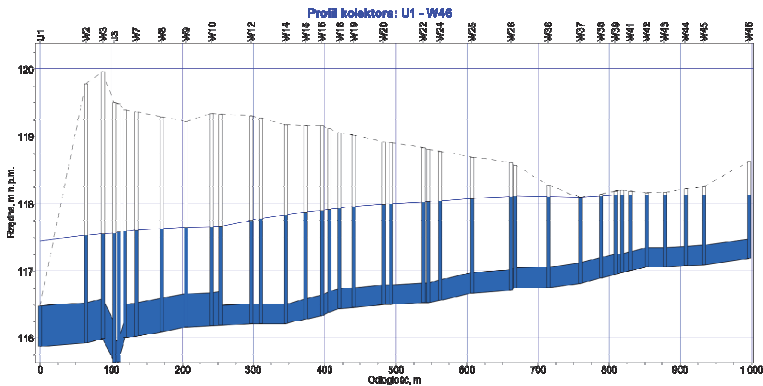
Na rysunku 4 przedstawiono profil kanału KD1.2 i kolektora KD1, w warunkach podtopienia odpływu do odbiornika, w 47. minucie trwania opadu modelowego o statystycznej częstotliwości występowania trzy razy w roku i czasie trwania 120 min.



Rys. 4. Profil kanału KD1.2 i kolektora KD1 w 47. minucie trwania opadu modelowego o $C = 0,33$ roku i $t = 120$ min – podtopiony odpływ do odbiornika
Fig. 4. The section of KD1.2 and KD1 in the 47th minute of a model precipitation ($C = 0,33$ of a year, $t = 120$ min) – partly-sunk outflow into the receiver

Obraz działania kanału deszczowego (rys. 4) odnośnie napiętrzeń nie ulega praktycznie zmianom, poza ostatnimi trzema odcinkami kolektora KD1 – działającymi ze swobodnym zwierciadłem o wyższym wypełnieniu kanału (w porównaniu z rys. 3), spowodowanym podtopieniem wylotu przez spiętrzone na jazach wody Odry (do poziomu 116,2 m n.p.m.).

Na rysunku 5 przedstawiono profil kanału KD1.2 i kolektora KD1, w warunkach zatopienia odpływu do odbiornika, w 49. minucie trwania symulacji dla opadu modelowego o $C = 0,33$ roku i $t = 120$ min.



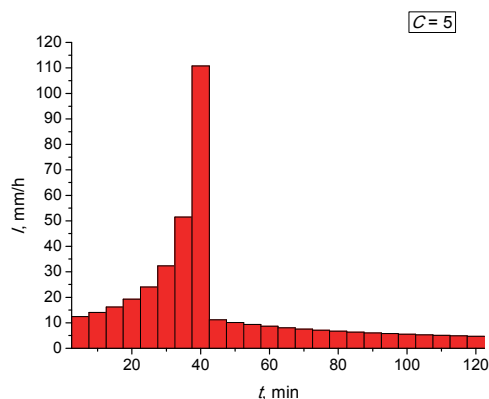
Rys. 5. Profil kanału KD1.2 i kolektora KD1 w 49. minucie trwania opadu modelowego o $C = 0,33$ roku i $t = 120$ min - zatopiony odpływ do odbiornika
Fig. 5. The section of KD1.2 and KD1 in the 49th minute of a model precipitation ($C = 0,33$ of a year, $t = 120$ min) – sunk outflow into the receiver

W przypadku zatopionego odpływu ścieków opadowych z kolektora KD1 do Odry, obraz działania kanału (rys. 5) odnośnie napiętrzeń i wylewów ulega już istotnej zmianie. Wszystkie odcinki sieci działają z napiętrzeniem od 1,0 do 2,0 m (względem dna). Wymuszone jest to spiętrzeniem wody w Odrze do poziomu stanu alarmowego (117,4 m n.p.m.). Wylew ścieków opadowych w krytycznym węźle W37 wzrasta do objętości 27 m^3 i trwa przez 0,44 h.

Symulacje dla deszczu modelowego występującego cztery razy w roku ($C = 0,25$) i $t = 120$ min nie wykazały już wylewów z węzła W37, zarówno dla warunków swobodnego, podtopionego i zatopionego odpływu z kolektora do odbiornika.

4. Symulacje dla opadów o częstości występowania raz na pięć lat ($C = 5$)

Na podstawie (2) opracowano opad modelowy Eulera typu II o częstości występowania $C = 5$ lat ($p = 0,2$) i czasie trwania $t = 120$ min, przedstawiony na rysunku 6.



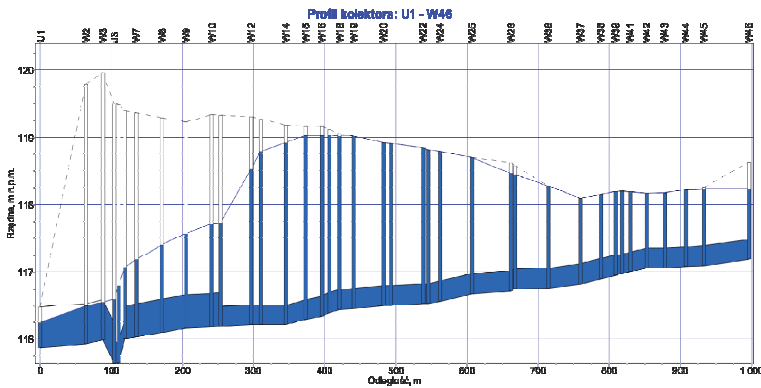
Rys. 6. Histogram deszczu Eulera typu II o $C = 5$ lat i $t = 120$ min dla Wrocławia

Fig. 6. Histogram of Euler type II precipitation with $C = 5$ years and $t = 120$ min for Wrocław

Opracowany opad modelowy (rys. 6) charakteryzuje się maksymalną intensywnością $I = 110,9$ mm/h występującą pomiędzy 35. a 40. minutą. Wysokości opadu $h = 32,7$ mm.

Dla warunków swobodnego odpływu do odbiornika, symulację działania kanału KD1.2 i kolektora KD1 w 40. minucie trwania opadu modelowego, o statystycznej częstości występowania 1 raz na 5 lat i czasie trwania 120 min, przedstawiono na profilu na rysunku 7.

Na znacznej długości kolektora występują duże nadpiętrzenia powyżej sklepień kanałów, w tym wiele do poziomu terenu – wylania (rys. 7). Podobna sytuacja występuje w kanałach bocznych. Strumień objętości przepływu na ostatnim odcinku kolektora wynosi $0,30$ m³/s. Sumaryczna objętość ścieków, które podczas trwania deszczu modelowego wylały się z sieci wynosi 677 m³ (tabela 2).



Rys. 7. Profil kanału KD1.2 i kolektora KD1 w 40. minucie trwania opadu modelowego ($C = 5$ lat, $t = 120$ min) – swobodny odpływ do odbiornika
Fig. 7. The section of KD1.2 and KD1 in the 40th minute of a model precipitation ($C = 5$ years, $t = 120$ min) – free outflow into the receiver

Łącznie, wylania zanotowano w 20 węzłach (tabela 2). Ekstremalne objętości wylewów wystąpiły w 4 węzłach – o najniższych rzędnych terenu, w kolejności: W37 (232 m^3), W42 (149 m^3), W57 (94 m^3) i W50 (77 m^3), a znaczne wylewy - o objętości $\geq 10 \text{ m}^3$ stwierdzono w 9. węzłach. Wartości wskaźników: $OWW = 677/6,1 = 111,0 \text{ m}^3/\text{ha}$ oraz $SZS = 20/62 = 0,32$, wskazują na dużą potrzebę dostosowania badanej kanalizacji do zmian klimatu.

Tabela 2. Miejsca i objętości wylewów z kanalizacji dla $C = 5$ lat i $t = 120$ min – swobodny odpływ do odbiornika

Table 2. The breakdown of flooding volumes from the sewerage for $C = 5$ years and $t = 120$ min – free outflow into the receiver

Lp.	Węzeł obliczeniowy	Czas trwania wylewów, h	Objętość wylewów, m^3
1	W19	0,06	5
2	W20	0,09	4
3	W21	0,11	10
4	W23	0,11	4
5	W24	0,11	4
6	W25	0,10	2
7	W28	0,11	3
8	W29	0,15	12
9	W30	0,16	4

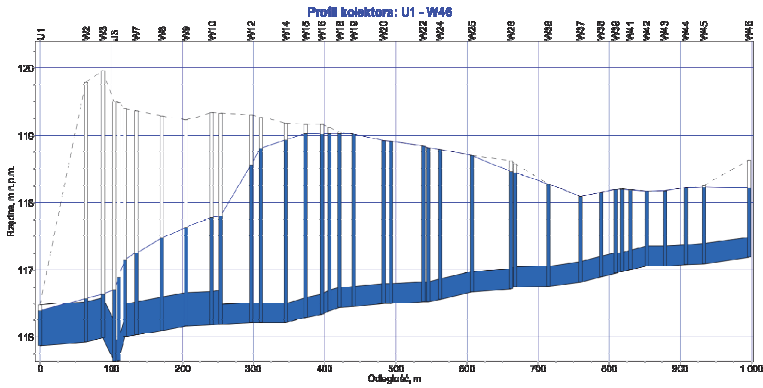
Tabela 2. cd.

Table 2. cont.

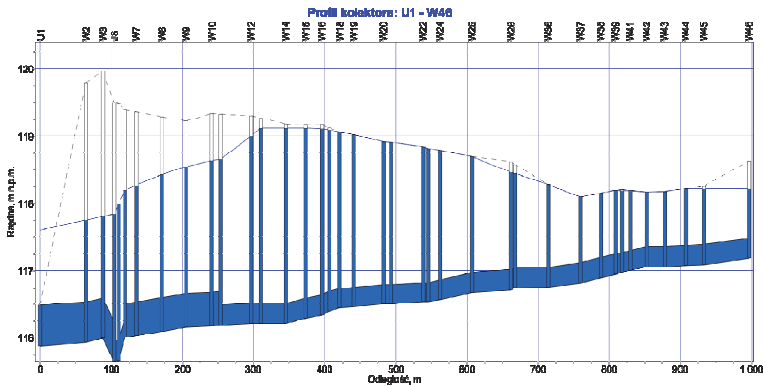
Lp.	Węzeł obliczeniowy	Czas trwania wylewów, h	Objętość wylewów, m ³
10	W31	0,19	9
11	W36	0,15	11
12	W37	1,54	232
13	W38	0,29	5
14	W39	0,35	27
15	W42	1,21	149
16	W43	0,24	8
17	W44	0,09	2
18	W50	0,32	77
19	W54	0,15	15
20	W57	0,47	94
Suma objętości wylewów:		677	

Dla warunków podtopionego odpływu z kolektora, działanie kanału KD1.2 i kolektora KD1, w 40. minucie trwania opadu o $C = 5$ lat i $t = 120$ min, podano na rysunku 8. Praktycznie, na całej długości kolektora występują znaczne nadpiętrzenia powyżej sklepień kanałów i wiele do poziomu terenu - wylania (rys. 8). Objętość ścieków, które wylały się z sieci nieznacznie wzrosła - z 677 m^3 do 685 m^3 . Wylania zanotowano w tych samych 20 węzłach. Podobnie, ekstremalne wylewy wystąpiły w 4. węzłach: W37 (237 m^3), W42 (149 m^3), W57 (95 m^3) i W50 (78 m^3), a znaczne wylewy - o objętości $\geq 10 \text{ m}^3$ stwierdzono w 9 węzłach. Wartości wskaźników: $OWW = 685/6,1 = 112,3 \text{ m}^3/\text{ha}$ oraz $SZS = 20/62 = 0,32$.

W warunkach zatopienia odpływu z kolektora, działanie kanalizacji w 40. minucie trwania opadu o $C = 5$ lat i $t = 120$ min, przedstawiono na rysunku 9. Na całej długości kolektora występują już znaczne napiętrzenia, a do poziomu terenu i wylania występują również w tych samych 20 węzłach (tabela 2). Objętość wylewów z sieci znacznie wzrosła – do 747 m^3 . Ekstremalne wylewy wystąpiły również w 4 węzłach: W37 (263 m^3), W42 (149 m^3), W57 (100 m^3) i W50 (89 m^3), a znaczne wylewy – o objętości $\geq 10 \text{ m}^3$ stwierdzono już w 11 węzłach. Wartości wskaźników $OWW = 747/6,1 = 122,5 \text{ m}^3/\text{ha}$ i $SZS = 20/62 = 0,32$ potwierdzają również potrzebę dostosowania badanej sieci do zmian klimatu.



Rys. 8. Profil kanału KD1.2 i kolektora KD1 w 40. minucie trwania opadu modelowego o $C = 5$ lat i $t = 120$ min - podtopiony odpływ do odbiornika
Fig. 8. The section of KD1.2 and KD1 in the 40th minute of a model precipitation ($C = 5$ years, $t = 120$ min) – partly-sunk outflow into the receiver



Rys. 9. Profil kanału KD1.2 i kolektora KD1 w 40. minucie trwania opadu modelowego o $C = 5$ lat i $t = 120$ min - zatopiony odpływ do odbiornika
Fig. 9. The section of KD1.2 and KD1 in the 40th minute of a model precipitation ($C = 5$ years, $t = 120$ min) – sunk outflow into the receiver

5. Podsumowanie i wnioski

W pracy dokonano oceny niezawodności działania kanalizacji deszczowej na osiedlu Rakowiec we Wrocławiu, przy obecnym, jak i prognozowanym w przyszłości, obciążeniu zlewni opadami.

W symulacjach, w programie SWMM 5.0 przy zastosowaniu opadów modelowych Eulera typu II w warunkach hydrologicznych Wrocławia, wykazano, że wylewy z kanałów występują już dla obecnych deszczy o częstości występowania 3 razy w roku. Przedmiotowa kanalizacja deszczowa ma więc zbyt małą przepustowość, co wynika głównie ze zbyt małych średnic i spadków kanałów.

Dla scenariusza obciążenia zlewni opadami o częstości występowania raz na 5 lat, dla której nie powinny wystąpić przeciążenia kanałów w przyszłości, wykazano znaczną objętość wlewów z sieci: od 677 do 747 m³ – w zależności od warunków hydraulicznych odpływu do Odry. Objętość właściwa wylewów (*OWW*) wynosi od 111,0 do 122,5 m³ na hektar powierzchni szczelnej, a stopień zatopienia studzienek (*SZS*) kanalizacyjnych wynosi 0,32. Wyniki dokonanej oceny wskazują jednoznacznie na pilną potrzebę modernizacji przedmiotowej kanalizacji w dostosowaniu do wymagań PN-EN 752:2008.

W celu odciążenia hydraulicznego sieci należy rozważyć zastosowanie otwartych zbiorników retencyjnych, zlokalizowanych na terenach zielonych – w rejonach występowania znacznych wylewów z kanałów, które należy zwymiarować dla częstości opadów $C = 5$ lat, wg metodyki podanej w pracach [8, 14].

Badania zrealizowano ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego przeznaczonych na działalność statutową Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej w 2013 r.

Literatura

1. BLFU: *Bemessung von Misch- und Regenwasserkanälen. Teil 1: Klimawandel und möglicher Anpassungsbedarf*. Referat 66 des Bayerischen Landesamtes für Umwelt, Merkblatt Nr. 4.3/3, 2009.
2. **Bogdanowicz E., Stachý J.:** *Maksymalne opady deszczu w Polsce. Charakterystyki projektowe*. Materiały badawcze IMGW, Seria Hydrologia i Oceanologia nr 23. Warszawa 1998.
3. **Dąbrowski W.:** *Oddziaływanie sieci kanalizacyjnych na środowisko*. Wyd. Politechniki Krakowskiej, Kraków 2004.
4. DWA-A118: *Hydraulische Bemessung und Nachweis von Entwässerungssystemen*. DWA, Hennef 2006.

5. **Kaźmierczak B.:** *Modelowanie matematyczne przelewu burzowego z cylindrycznym regulatorem wirowym odpływu*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set of Environment Protection). Vol. 15, 2158–2174 (2013).
6. **Kaźmierczak B., Kotowski A.:** *Depth-Duration-Frequency rainfall model for dimensioning and modelling of Wrocław drainage systems*. Environment Protection Engineering. Vol. 38, nr 4, 127–138 (2012).
7. **Kaźmierczak B., Kotowski A.:** *Trendy zmian wysokości i intensywności opadów maksymalnych do modelowania kanalizacji we Wrocławiu*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna. Vol. 87, nr 5, 113–119 (2013).
8. **Kaźmierczak B., Kotowski A.:** *Weryfikacja przepustowości kanalizacji deszczowej w modelowaniu hydrodynamicznym*. Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2012.
9. **Kotowski A.:** *Analiza hydrauliczna zjawisk wywołujących zmniejszenie przepływności rurociągów*. Ochrona Środowiska. Vol. 32, nr 1, 27–32 (2010).
10. **Kotowski A.:** *Podstawy bezpiecznego wymiarowania odwodnień terenów*. Wyd. Seidel-Przywecki, Warszawa 2011.
11. **Kotowski A., Kaźmierczak B.:** *Probabilistic models of maximum precipitation for designing sewerage*. Journal of Hydrometeorology. (2013), DOI: 10.1175/JHM-D-13-01.1 (w druku).
12. **Kotowski A., Kaźmierczak B., Dancwicz A.:** *Modelowanie opadów do wymiarowania kanalizacji*. Monografie Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN. Studia z zakresu inżynierii nr 68. Warszawa 2010.
13. **Kotowski A., Kaźmierczak B., Nowakowska M.:** *Analiza obciążenia systemu odwodnienia terenu w przypadku zwiększenia częstości i intensywności deszczów z powodu zmian klimatu*. Ochrona Środowiska. Vol. 35, nr 1, 25–32 (2013).
14. **Kotowski A., Kaźmierczak B., Wartalski A., Cieślík W.:** *Modelowanie hydrodynamiczne kanalizacji deszczowej na osiedlu Rakowiec we Wrocławiu*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna. Vol. 87, nr 3, 113–119 (2013).
15. **Kotowski A., Worsa-Kozak M., Wartalski A., Wartalski J.:** *O prognozowaniu środowiskowych skutków obniżenia piętrzenia w Śródmiejskim Węźle Wodnym Wrocławia*. Problemy Ocen Środowiskowych. Vol. 41, nr 2, 28–36 (2008).
16. **Larsen A.N., Gregorsen I.B., Christensen O.B., Linde J.J., Mikkelsen P.S.:** *Potential future increase in extreme one-hour precipitation events over Europe due to climate change*. Water Science Technology. Vol. 60, 2205–2216 (2009).
17. **Olsson J., Berggren K., Olofsson M., Viklander M.:** *Applying climate model precipitation scenarios for urban hydrological assessment: a case study in Kalmar City Sweden*. Atmospheric Research. Vol. 92, 364–375 (2009).

18. **Pit R.:** *Infiltration through disturbed urban soils and compost-amended soil effects on runoff quality and quantity.* United States Environmental Protection Agency, Washington 1999.
19. PN-EN 752: *Drain and sewer systems outside buildings.* PKN, Warszawa 2008.
20. **Rossman L.A.:** *Storm Water Management Model. User's Manual. Version 5.0.* United States Environmental Protection Agency, Cincinnati 2010.
21. **Schmitt T.G.:** *Kommentar zum Arbeitsblatt A 118 "Hydraulische Bemessung und Nachweis von Entwässerungssystemen".* DWA, Hennef 2000; Wyd. Seidel-Przywecki, Warszawa 2007.
22. **Schmitt T.G., Thomas M.:** *Rechnerischer Nachweis der Überstauhäufigkeit auf der Basis von Modellregen und Starkregenserien.* KA - Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall. Vol. 47, nr 1, 63–69 (2000).
23. **Siekmann M., Pinnekamp J.:** *Indicator based strategy to adapt urban drainage systems in regard to the consequences caused by climate change.* 12th International Conference on Urban Drainage, Porto Alegre (Brazil), 2011.
24. **Skotnicki M., Sowiński M.:** *Analiza wpływu parametrów deszczu syntetycznego na maksymalny przepływ w kanałach deszczowych.* Mat. konf. „INFRAEKO”, Oficyna Wyd. Politechniki Rzeszowskiej 2012, 259–268.
25. **Skotnicki M., Sowiński M.:** *Weryfikacja metody wyznaczania szerokości hydraulicznej zlewni cząstkowych na przykładzie wybranej zlewni miejskiej.* Mat. konf. „POLKAN”, Komitet Inżynierii Środowiska PAN, Lublin 2008.
26. **Słyś D., Stec A.:** *Hydrodynamic modeling of the combined sewage system for the city of Przemyśl.* Environment Protection Engineering. Vol. 38, nr 4, 99–112 (2012).
27. **Staufer P., Leckebusch G., Pinnekamp J.:** *Die Ermittlung der relevanten Niederschlags - charakteristik für die Siedlungsentwässerung im Klimawandel.* KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall. Vol. 57, nr 12 (2010).
28. **Willems P.:** *Revision of urban drainage design rules based on extrapolation of design rainfall statistics.* 12th International Conference on Urban Drainage, Porto Alegre (Brazil), 2011.
29. **Zawilski M.:** *Integracja zlewni zurbanizowanej w symulacji splywu ścieków opadowych.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna. Vol. 84, nr 6, 28–32 (2010).
30. **Zawilski M., Sakson G.:** *Modelowanie splywu ścieków opadowych ze zlewni miejskiej przy wykorzystaniu programu SWMM.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna. Vol. 84, nr 11, 32–36 (2010).
31. **Zawilski M., Sakson G.:** *Ocena emisji zawieszin odprowadzanych kanalicją deszczową z terenów zurbanizowanych.* Ochrona Środowiska. Vol. 35, nr 2, 33–40 (2013).

Analysis of Rainwater Sewerage Systems Overloads on Rakowiec Estate in Wrocław Caused by Climate Changes

Abstract

In the thesis an assessment of operational reliability of a rainwater sewerage system on Rakowiec housing estate in Wrocław was made by the current and predicted drainage area precipitation load. As a result of the conducted hydrodynamic simulations in SWMM 5.0 program with the use of precipitation model of Euler type II it has been proved that it does not meet the requirements of PN-EN 752 standard concerning the frequency of channel outflows. It has been demonstrated that channel outflows are already present for current precipitation with occurrence frequency of 3 times a year. For the scenario of drainage area precipitation load with occurrence frequency of once per 5 years, for which there should not occur channel overloads in the future, significant outflows from the system were demonstrated. The specific volume of outflows ranges from 111 to 122.5 m³ for a hectare of impervious surface (depending on hydraulic conditions on the Odra River estuary), and the degree of flooding amounts to 0.32. The results of the assessment unequivocally indicate that the modernization of the aforementioned sewage system is urgent in order to meet the requirements of PN-EN 752:2008 standard.

In order to hydraulically unload the system it is crucial to consider application of storage reservoirs, located in the areas of significant channel outflows occurrence. The reservoirs should be designed for the precipitation frequency of $C = 5$ years, according to methodology provided in theses [8, 14].

Słowa kluczowe: systemy kanalizacji deszczowej, symulacja hydrodynamiczna, niezawodność kanalizacji deszczowej

Key words: rainwater sewerage systems, hydrodynamic simulation, reliability of rainwater



Effectiveness of the Use of Recycling Aggregate Concrete for Sustainable Building Structures

Andrzej Łapko, Robert Grygo
Białystok University of Technology

1. Introduction

Rapid economic development processes began to bring attention to recycling of construction waste. After demolition of building structures the construction wastes can be recycled and can again "change" for a new type of energy-saving building materials. Recovery of construction waste after it is dismantled in the crushing process, will create special material production out of the building materials.

One of the possible use of recycling is to replace natural aggregate with the recycled aggregate in the concrete constructions. It is estimated, that the global world concrete construction industry needs a huge volume of natural aggregates (about 10 billion ton per year). It is very harmful to the environment unless some drastic action is taken to make widespread use of recycled aggregates. For several years construction debris has been put to use, usually as a road base or for levelling the ground. It seems that a better solution would be to use such an recycling aggregate to produce concrete structures [5, 8].

From an economic point of view, there is no better construction material like concrete. For example, the environmental impact of a reinforced concrete beam and a steel I-beam designed for the same engineering function was estimated using a computer program, see Rahal [10] or Struble and Godfrey [14]. Based on this estimation, production of the concrete beam required much less energy and had a lower net environmental impact than production of the steel beam.

Content of coarse aggregate in concrete mix is about 60-80% amount of all the aggregate. The best concept would be to replace the natural aggregate with recycled aggregate. The biggest problem is however the lack of guidelines concerning the use of secondary aggregates for construction and the lack of principles of segregation of materials already at the stage of demolition. Such debris, even after being processed into aggregates is most often contaminated with parts of bricks, wood and tar paper, which significantly hinders its reuse. In western countries, such as, the USA the segregation process is started in the place of building demolition. Construction industry waste in the form of demolition debris, because of its volume is a significant problem for environmental protection.

The problems arise mainly due to:

- Total or partial demolition of existing buildings,
- Construction of new buildings,
- Modernization and renovation of existing buildings.

It is estimated that European Union produced about 120 million tons of construction waste annually of which the largest share falls on Germany (60 million tons), Britain (30 million tons) and France (14 million tons). According to European statistics on an inhabitant of the EU has a ton of construction and demolition waste annually, which is becoming a serious concern. In among the construction waste constitutes the largest part of concrete – 40%, mortar 30%. Estimated percentage composition of construction waste in Europe is presented in Fig. 1.

It is expected that soon will overtake ceramic concrete in the amount of construction waste, because nowadays it will demolish more and more buildings [2, 4].

Building materials may retain a structural or aesthetic value beyond their lifespan in a given building. This value is captured through material reuse, a practice that can occur independently from or in conjunction with deconstruction and other lifecycle construction activities. The concept of “Reduce, Reuse, Recycle” identifies reuse as midway between initial reduction of resource use and resource recycling in a hierarchy of limiting environmental impact. Similar to deconstruction, the major benefit of material reuse is the resource and energy use that is avoided by reducing the production of new materials.

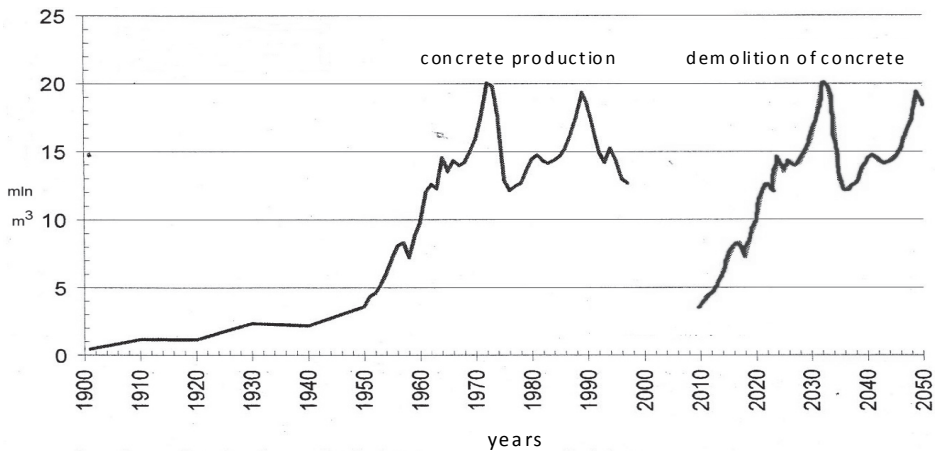


Fig. 1. Amount of produced concrete and the estimated amount of concrete subjected to demolition in million m^3 by Hoffmann [5]

Rys. 1. Ilość wyprodukowanego betonu oraz szacunkowa ilość elementów z betonu poddanych rozbiórce w mln m^3 wg Hoffmanna [5]

The research concerning concrete made with the use of secondary aggregates has been conducted for years in many countries. In 1977, Japan developed the first standard for concrete made of recycled aggregates. In 1985, the first international conference on problems with production of this concrete was organized in Rotterdam. The problems with the use of secondary aggregates for constructions were noticed in the available literature, see e.g. [10, 13, 15].

There are also several publications concerning the properties of concrete made of aggregates from recycling of concrete for production of structural elements, such as beams, walls or slabs, [10, 15]. Some of this research was conducted in Poland by Ajdukiewicz and Kliszczewicz [1] at the Silesian Technical University and by the research team from Białystok University of Technology [6, 7, 9, 12]. The problem of application of coarse ceramic waste from construction industry for structural concrete members was analysed in the papers of Correia et al [2, 3] and recently in Poland by Domski and Katzer [4]. The authors of this paper dealt with the issue of evaluating the suitability of recycled aggregates for structural concrete. One of the ideas is to use concrete waste directly on site [8].

2. Investigation on deformability and carrying capacity of RC beams made of RAC

The research team of Building Structures Department of Białystok University of Technology (Poland) conducted studies on the behavior of model RC beams made of recycling aggregate concrete (RAC). Some results of experimental studies conducted by authors on the model RC beams made of RAC under short time as well as long term load were presented previously in the papers [6, 7].

In this paper there are presented the results of experimental investigation on large-scale RC beams made of RAC under short time load compared to results of reference beams made of similar concrete class with natural coarse aggregate. More detailed data about this research the authors presented in [9].

Two Series of RC beams were prepared with the effective span of 2950 mm and the cross-section 120×200 mm. In each Series the following two types of large-scale beams were prepared:

- RC beams type R (made of coarse recycled aggregate concrete),
- RC control beams type N (made of natural aggregate concrete).

Table 1. Data of concrete compositions used in the tested large scale beams
Tabela 1. Skład mieszanki betonowej użytej w belkach w skali naturalnej

Concrete type	Ratio w/c	Cement [kg]	Water [l]	Sand [kg] (0–2 mm)	Coarse aggregate [kg]	
					2–4 mm	4–8 mm
RAC	0,70	270	189	575	481 recycl.	759 recycl.
Normal Concrete	0,70	270	190	575	480	760
Recycling aggregate concrete ($f_{cm,cube} = 32,5$ MPa), Modulus of elasticity: $E_{cm,rec} = 27,2$ GPa)						
Natural aggregate concrete ($f_{cm,cube} = 34,2$ MPa), Modulus of elasticity ($E_{cm,n} = 30,8$ GPa)						

The data of concrete compositions and properties of hardened concretes used in research are presented in the Table 1. The main assumption was to keep the same concrete compression strength for recycling aggregate concrete (RAC) and natural aggregate concrete.

Table 2. Characteristics of beams of Series 1 and 2**Tabela 2.** Charakterystyka belek w seriach 1 i 2

Type of beam		Beam cross-section [mm]	Bottom flexural rebar RB500	Reinforcement ratio [%]
Series 1	S1-N1, S1-N2	120x200	2Ø10+1Ø8	1,00%
	S1-R1, S1-R2			
Series 2	S2-N1, S2-N2	120x200	2Ø14+1Ø12	2,00%
	S2-R1, S2-R2			

The RC beams were tested in four point bending scheme. The loading force was exerted by the hydraulic device gradually every 5 kN until the failure. During the tests the following structural parameters of the beams were recorded:

- Beam deflections measured in the mid-span of the beam and on the two supports,
- Concrete strains measured at three levels in the three vertical cross sections (see Fig. 2).
- Flexural steel strains in the centre of the beams.
- Crack widths at the whole beam span.

The view of tested beam is presented in the Fig. 2 and the details of inductive indicators after the failure of the beam are shown in the Fig. 3.

The measurement of beam deflections were performed using inductive indicators produced by Megatron Muenchen having the measuring base 25 and 50 mm and the accuracy 0,001 mm (see Fig. 3). The registration was done continuously using diagnostic registrator type KSR-32 produced by *Sensor* with the frequency sampling equal to 2s. For the configuration system and the preliminary data processing the program LAB-View was used and then the results were catalogued and processed in the program Microsoft Excel. Flexural steel strains were measured using electric resistance gauges with the base 12 mm type EA-06-240LZ-120 done by Micro-Measurements Division.



Fig. 2. The view of tested large scale beam made of RAC

Rys. 2. Widok badanej belki z betonu recyklingowego w skali naturalnej

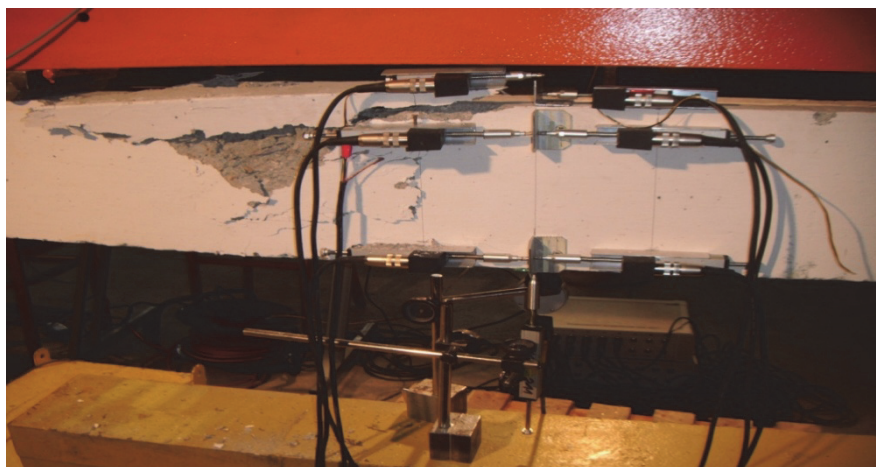


Fig. 3. Inductive indicators measuring concrete strains

Rys. 3. Czujniki do pomiaru odkształceń betonu

The registered deflections of the all the tested beams of Series S1 for the chosen values of loading forces are presented in the table 3 and for the beams for Series S2 are given in the table 4. The diagrams of beam deflections for the Series S-2 are presented in the Fig. 4.

Table 3. Deflections of the beams for Series S1**Tabela 3.** Ugięcia belek serii S1

Loading force F [kN]	Deflections of tested beams [mm]			
	S1-N1	S1-N2	S1-R1	S1-R2
0	0,00	0,00	0,00	0,00
5	5,20	6,18	7,58	7,32
10	7,10	7,84	10,77	10,26
15	9,21	12,88	14,04	13,72
20	12,87	15,15	17,58	18,25
25	17,57	19,34	22,18	24,19
30	21,46	29,40	–	–

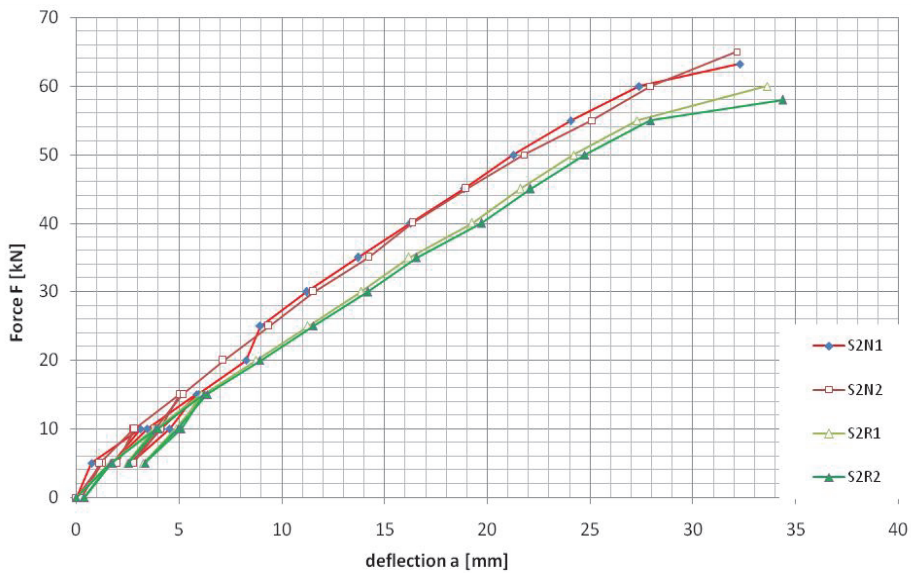
**Fig. 4.** Loading force versus beam deflections for the beam Series S2**Rys. 4.** Zależność: obciążenie – ugięcia belek serii S2

Table 4. Deflections of the beams for Series S2**Tabela 4.** Ugięcia belek serii S2

Loading force F [kN]	Beam deflection a [mm]			
	S2-N1	S2-N2	S2-R1	S2-R2
5	2,69	2,77	3,26	3,30
10	4,14	3,85	4,85	4,96
15	5,93	5,18	6,23	6,37
20	8,26	7,14	8,74	8,94
25	8,95	9,37	11,26	11,52
30	11,20	11,55	13,85	14,17
35	13,69	14,21	16,18	16,55
40	16,25	16,35	19,25	19,69
45	18,85	18,98	21,60	22,10
50	21,26	21,78	24,19	24,75
55	24,07	25,10	27,30	27,93
60	27,39	27,95	33,60	–

Table 5. Quantitative comparison of deflections for the beams for Series S1**Tabela 5.** Ilościowe porównanie średnich wartości ugięć dla belek serii S1

	P=5 [kN]		P=10 [kN]		P=15 [kN]		P=20 [kN]		P=25 [kN]	
Beams S1-R	7,45	1,31	0,52	1,41	3,88	1,26	7,91	1,28	3,18	1,26
Beams S1-N	5,69		7,47		1,05		4,01		8,45	

The mean values of tested beam deflections are presented in the table 5 (for Series S1) and in the table 6 (for Series 2). As we can see, for each level of loading force the deflections are greater for the beams made of recycling aggregate concrete (RAC) compared to the deflections of the beams made of natural aggregate (type N). The mean value of magnifying deflection coefficient for the beams S1 (reinforcement ratio 1%) is equal to 1,30, whereas for the S2 (reinforcement ratio 2%) the magnify-

ing coefficient equals to 1,18. These results clearly shows the stiffness decrease of beams made of RAC. This effects was probably caused by reduced value of RAC modulus of elasticity (see table 1), by about 13%.

Table 6. Quantitative comparison of deflections for the beams for Series S2

Tabela 6. Ilościowe porównanie średnich wartości ugięć dla belek serii S2

	P=10 [kN]		P=20 [kN]		P=30 [kN]		P=40 [kN]		P=50 [kN]	
Beams S2-R	3,30	1,21	8,84	1,15	14,01	1,23	19,47	1,19	24,47	1,14
Beams S2-N	2,73		7,70		11,37		16,30		21,52	

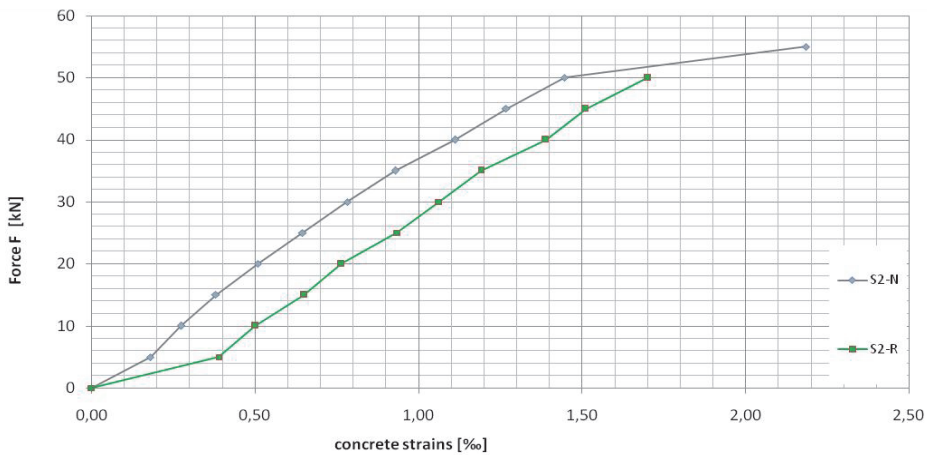


Fig. 5. Loading force versus concrete compressive strains for the beam Series S2

Rys. 5. Zależność obciążenie – odkształcenia betonu ściskanego w belce serii S2

The comparison of mean values of compressive concrete strains for the beams from Series S1 are presented in table 7. It can be seen visible differences between strains measured for the beams made of RAC and control beams with natural aggregate. The differences become larger for smaller levels of loading. The concrete strain magnifying coefficients vary from 1,30 (for the initial cracks) up to 1,25 (for the state of failure).

The comparison of loading critical forces for all the tested beams (for Series 1 and 2) under bending are presented in table 8.

As expected, the beams made of RAC revealed slightly lesser flexural capacity compared to the beams with natural aggregate. The

mean value of reduction coefficient of critical force for the beams from Series 1 equals 0,84, whereas for the beams from Series 2 equals to 0,96.

Table 7. Comparison of concrete compressive strains for beams of Series S-2
Tabela 7. Porównanie odkształceń betonu w strefie ściskanej belek serii S-2

	P = 5 [kN]		P = 10 [kN]		P = 15 [kN]		P = 20 [kN]		P = 25 [kN]	
Beams S1-R	7,45	1,31	10,52	1,41	13,88	1,26	17,91	1,28	23,18	1,26
Beams S1-N	5,69		7,47		11,05		14,01		18,45	

Table 8. Critical loading forces for tested beams for Series 1 and 2

Tabela 8. Siły niszczące w badanych belkach serii 1 i 2

Type of beam	Critical loading forces P_R [kN]			
Series S1	S1-N1	S1-N2	S1-R1	S1-R2
	33,5	32,1	28,5	26,6
	Mean value: 32,8 kN		Mean value: 27,6 kN	
Series S2	S2-N1	S2-N2	S2-R1	S2-R2
	57,2	56,9	55,1	54,2
	Mean value: 57,1 kN		Mean value: 54,65 kN	

3. Conclusions

Demolition of old concrete constructions gives an opportunity for the use of crushed concrete wastes for recycling aggregate concrete (RAC), what is a new type of energy-saving building material, as it is required for environmental protection in the light of sustainable construction.

The result of tests conducted on large scale RC beams made of RAC revealed shape of failure and critical values of loading forces being similar to control beams made of natural aggregate concrete, however the deformability parameters (deflections, concrete strains and widths of cracks) in the two types of tested beams were differed.

The short time tests on beams made of RAC revealed an increase of beam deflections in the range of 18% to 30%. Also the concrete strains in the zone of compression were increased in about 30% compared to the beams made of natural aggregate concrete.

The results confirmed the possibility of application of good quality aggregate made of crushed concrete wastes for production of structural concrete used for construction like RC beams or slabs, what is very important for the needs of environmental protection.

References

1. **Ajdukiewicz A., Kliszczewicz A.:** *Comparative tests of beams and columns made of recycled aggregate concrete and natural aggregate concrete*, Journal of Adv. Concrete Techn. 5(2), 259–273 (2007).
2. **Correia J.R., de Brito J., Pereira A.S.:** *Effects on concrete durability of using recycled ceramic aggregates*. Materials and Structures. Vol. 39, 169–177 (2006).
3. **de Brito J., Pereira A.S., Correia J.R.:** *Mechanical behaviour of non-structural concrete made with recycled ceramic aggregates*. Cement and Concrete Composites. Vol. 27 (4), 429–433 (2005).
4. **Domski J., Katzer J.:** *Load – deflection characteristic of Fibre Concrete Based on Waste Ceramic Aggregate*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 213–230 (2013).
5. **Hoffmann.C.:** *Recyclingbeton aus Beton und Mischabbruchgranulat Sachstandsbericht*. EMPA, Juli (2007).
6. **Grygo R., Lapko A.:** *Flexural capacity and deformability of RC beams with the use of recycled aggregate concrete*, Sbornik Naučnyh Trudov. MGSU, Moskva 3, 53–57 (2011).
7. **Lapko A., Grygo R.:** *Long term deformations of recycled aggregate concrete (RAC) beams made of recycled concrete*, Modern building materials, structures and techniques: the 10th International Conference, Vilnius, Lithuania, May 19–21. 367–372 (2010).
8. **Lapko A., Grygo R.:** *Beton z recyklingu jako wartościowy materiał na konstrukcje żelbetowe*. Ekologia i Technika, 3/2011. 139–144 (2011).
9. **Lapko A., Grygo R.:** *Studies of RC beams Made of Recycling Aggregate Concrete Strengthened with the HSC-HPC Inclusions*. Procedia Engineering. Edit. By Elsevier. Vol. 57. 678–686 (2013).
10. **Rahal K.:** *Mechanical properties of concrete with recycled coarse aggregate*. Building and Environment, 42 (1), 407–415 (2007).
11. **Rahlwes K.:** *Recycling von Stahlbeton- und Stahlverbund-konstruktionen – Ansätze zu einer umweltökonomischen Bewertung*. Vortrag auf dem Deutschen Betontag in Berlin (1991).
12. **Sadowska Buraczewska B., Rutkowski P.:** *Betony z użyciem kruszywa recyklingowego wysokiej wytrzymałości*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 2175–2184 (2013).

13. **Shayan A., Xu Aimin.:** *Performance and properties of structural concrete made with recycled concrete aggregate.* ACI Structural Journal, September–October 2003, 371–380 (2003).
14. **Struble L, Godfrey J.:** *How sustainable is concrete?* International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology (2006).
15. **Xiao J., Lia J., Zhang Ch.:** *Mechanical properties of recycled aggregate concrete under uniaxial loading.* Cement and Concrete Research, Vol. 35, 1187–1194 (2005).

Acknowledgement

The authors are grateful for the financial support provided in the frame of Grant NCBiR NR04-0012-10/2010.

Efektywność zastosowania betonu recyklingowego w konstrukcjach budownictwa zrównoważonego

Streszczenie

W artykule przedyskutowano narastający problem zagospodarowania gruzu betonowego z rozbiórek budynków na potrzeby recyklingu betonów konstrukcyjnych, w świetle ochrony środowiska i wymagań budownictwa zrównoważonego. Przedstawiono wyniki badań doświadczalnych żelbetowych elementów belkowych wykonanych z betonów na kruszywach wtórnych. Omówiono wybrane wyniki badań doświadczalnych w zakresie doraźnej odkształcalności i nośności belek żelbetowych wykonanych w skali naturalnej o zróżnicowanym stopniu zbrojenia na zginanie. Wyniki badań porównano z rezultatami badań belek referencyjnych z betonów tej samej klasy. Wykazano, że zastosowanie betonu wykonanego z dobrej jakości kruszyw wtórnych, w porównaniu do elementów referencyjnych wykonanych z betonów tej samej klasy na kruszywach naturalnych, pozwala uzyskać elementy konstrukcyjne o podobnych parametrach wytrzymałościowych lecz nieco zwiększonych odkształceniach. Daje to szansę na zagospodarowanie olbrzymiej ilości gruzu budowlanego dla potrzeb wytwarzania nowych elementów konstrukcji spełniających wymagania budownictwa zrównoważonego.

Słowa kluczowe: beton na kruszywie z recyklingu, belki żelbetowe, nośność na zginanie, odkształcalność konstrukcji

Key words: recycled aggregate concrete, RC beams, flexural capacity, structural deformability



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

Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Volume/Tom 16. Year/Rok 2014

ISSN 1506-218X

639-649

Kontrowersje – co publikować i jak publikować w Roczniku Ochrona Środowiska

Tadeusz Piecuch

Redaktor Naczelny Rocznika Ochrona Środowiska

Decyzją Sądu Wojewódzkiego w Koszalinie Wydział Cywilny zarejestrowane zostało w dniu 04.05.1998 r. z mojej inicjatywy Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska z siedzibą w Koszalinie pod patronatem Polskiej Akademii Nauk. Praktycznie jedynym celem Stowarzyszenia było wydawanie dobrego czasopisma w szerokorozumianej problematyce ochrony środowiska. Oczywiście, z góry założyłem, jako inicjator tego przedsięwzięcia, że będzie je się wytwarzać społecznie i wydawać je w oparciu o składki członkowskie, ale przede wszystkim o zewnętrzne dotacje pozyskiwane z różnych źródeł.

Jest sprawą zrozumiałą, iż w tej sytuacji nie dysponując żadnymi etatami ze względu na ekonomiczne i fizyczne możliwości logistyczne, czasopismo to może być tylko rocznikiem, a nie czasopismem o większej częstotliwości.

Inżynieria ochrony środowiska to dyscyplina (a precyzyjnie dyscypliny – oddzielnie ochrona i oddzielnie inżynieria) niezwykle pojemne merytorycznie, tym bardziej, iż mówiąc o szerokorozumianej ochronie środowiska musimy nie tylko uwzględnić technikę i technologię z nim związane, ale także ekonomię i marketing środowiska, prawo środowiska oraz edukację środowiska.

W związku powyższym podjęliśmy decyzję, iż wydajemy właśnie Rocznik Ochrona Środowiska o takim szerokim spektrum, lecz z ukierunkowaniem w pierwszym rzędzie na publikowanie prac w zakresie badań procesowych oraz badań całych technologii uzdatniania wody, oczyszczania ścieków komunalnych i przemysłowych, przeróbki mecha-

nicznej i fizykochemicznej, chemicznej, a w szczególności termicznej odpadów, oczyszczania spalin, a więc i ochrony atmosfery w tym także przed odorami jako prace najbardziej twórcze i w konsekwencji mające szanse na aplikacje. Oczywiście, do pierwszoplanowych prac akceptowanych do druku są także wysublimowane prace teoretyczne opisujące zjawiska, ujmujące te zjawiska w matematyczne formuły fizykalne lub matematyczne formuły analityczno-empiryczne i wyjaśniające przyczynowo-skutkowe mechanizmy stwierdzonego przebiegu procesu.

W drugim rzucie prac akceptowanych do opublikowania są prace w zakresie ochrony przyrody, przed skutkami rozwoju technologicznego społeczeństw. Prace te, które nadsyłają głównie przyrodnicy są oceną stanu przykładowo wód (rzek, jezior, mórz), gleby i roślin – a więc są diagnozą danego stanu w oparciu o pobrane próbki – gdy zespół autorski dysponuje często wysokiej klasy aparaturą analityczną. Jest to więc diagnoza stanu – która jednak najczęściej nie kończy się propozycją leczenia środowiska, lecz po prostu narzekaniem na zły stan przyrody, porównując otrzymane wyniki badań analitycznych do norm.

Wreszcie trzecia grupa prac, które dopuszczamy do druku – starając się jednak zachować określone priorytety i proporcje, są to prace w zakresie ekonomii, marketingu, prawa i edukacji o środowisku tj. edukacji ekologicznej.

Jest sprawą także oczywistą, że zależnie od problematyki danej publikacji określona praca jest bardziej lub mniej konkretna, a więc bardziej naukowa lub bardziej gazetowa i tu powstaje pierwszy problem natury tzw. poziomu naukowego i merytorycznego nadesłanych prac.

Otóż, nasze czasopismo *Rocznik Ochrona Środowiska* z biegiem lat jego wydawania uzyskiwał coraz większą punktację zarówno w rankingu MNiSzW jak i w rankingach instytucji zagranicznych Międzynarodowej Informacji Naukowej.

Z chwilą wejścia naszego czasopisma na tzw. listę filadelfijską zostaliśmy „zalani” nieprawdopodobną ilością publikacji, z których ogromna część jest po prostu szczerze mówiąc bardzo słaba.

Pierwszą grupą tych beznadziejnych prac są publikacje, które omawiają problem na poziomie gazetowym (popularyzatorsko naukowym) w których nie ma błędów ani zapisów kontrowersyjnych – poza tym, że dla nauki prace te nic nie wnoszą i mogą być co najwyżej referatami otwarcia, jako wprowadzenie np. do konferencji.

Drugą grupę prac marnych stanowią nadesłane publikacje o charakterze badawczym, ale zakres przytoczonych badań w danym procesie może odpowiadać laboratorium w tym procesie na zajęciach studentów lub może dwóch tzw. laberek ujętych jednym sprawozdaniem.

Trzecią grupę nadsyłanych marnych prac są tzw. opisy stanu np. w zakresie problematyki ochrony powierzchni ziemi, często bez badań geologicznych i mają tryb ostrzegania potencjalnego czytelnika przed negatywnymi skutkami robót eksploatacyjnych (w szczególności tzw. odkrywek). Dla zatuszowania marnej jakości treści tych prac zawierają one najczęściej mapki terenowe, zdjęcia (często nieczytelne) oraz diagramy, które często wynikają z przytaczania danych z Roczników Statystycznych.

Największym kłopotem dla naszej redakcji, a przede wszystkim dla mnie osobiście, jako Prezesa Zarządu naszego Środkowo-Pomorskiego Towarzystwa Naukowego Ochrony Środowiska jak i Redaktora Naukowego jest fakt, iż autorami, a głównie współautorami tych marnych (w większości odrzucanych) nadesłanych publikacji są niestety wielkie i znaczące w danej branży nazwiska profesorów.

Jako Redaktor Naczelny Rocznika podlegam naciskom z jednej strony o przyjęcie pracy do druku, a jednocześnie z drugiej strony nie działam w próżni i w oderwaniu od całego systemu promocji nauki, przez różnego rodzaju powiązania, układy nieformalne tzw. towarzyskie różnego rodzaju grup interesów, grup karier gdy przecież jednak pozycja danych osób lub zespołu w dużej mierze zależy od tego, kto gdzie i w jakich gremiach zasiada i jaką wytwarza opinię – tu przykładowo o mnie prof. Tadeuszu Piecuchu, o Zespole moich współpracowników na Uczelni i wreszcie o Wydawnictwie Rocznika Ochrona Środowiska, które stworzyłem z grupą zaprzyjaźnionych profesorów, którego jestem Wydawcą oraz Redaktorem Naczelnym.

Wiem, i zdaję sobie sprawę z faktu, że publikacje, które zostały zakwalifikowane do druku, a więc ukazały się w naszym Roczniku Ochrona Środowiska też reprezentują różny poziom naukowy, lecz do prawdy bardzo trudno jest ocenić, od którego miejsca jest to już praca dobra, bardzo dobra, a może nawet wybitna oraz jak daleko jest praca dobra od pracy ledwie dostatecznej, a ta dostateczna od beznadziejnej. Nie są to oceny 0 – 1 (biało-czarne) i doskonale zdaje sobie sprawę, że niektóre prace, które ukazały się w ROŚ mogą wzbudzać różne oceny

i różne odczucia, a czasem nawet poczucie krzywdy czytelnika, którego praca została przez nas odrzucona.

Jeżeli tak jest – to wszystkie te osoby bardzo przepraszam i proszę, aby uwierzyły, że z mojej strony i całej Redakcji nie ma w żadnym przypadku złych intencji, a wręcz odwrotnie zależy nam na bardzo dobrych pracach.

Zatem, poruszanie się w tych powyższych strukturach i układach które w przenosi można nazwać „składem porcelany” jest piekielnie trudne, gdy przykładowo z jednej strony nie chce się nikogo urazić, nie chce się mnożyć wrogów, a jednocześnie chce się zachować przynajmniej w jakimś przyzwoitym zakresie uczciwość oceny, obiektywność wobec nadsyłanych często słabych prac za którymi nie tak rzadko kryją się znaczące i wpływowe nazwiska.

Biorąc powyższe wyjaśnienia pod uwagę i problemy, które muszę codziennie rozwiązywać przedstawię Państwu poniżej oto przykład takiej mojej mitręgi Redaktora Naczelnego Rocznika Ochrona Środowiska – a więc przykładu kłopotów, które mnie spotkają w trakcie procedury wydawania publikacji, jako przykładu szczególnie trudnego.

Otóż, w roku 2012 wpłynęła do naszej Redakcji publikacja pt. „Metoda utylizacji odpadów metalurgicznych” autorstwa aż 8. osób – pracowników AGH Kraków (Rok 2012, Tom 14) a mianowicie: prof. Andrzej Łędzki, prof. Stanisława Sanak-Rydlewska, prof. AGH Barbara Tora, prof. Maciej Mazurkiewicz, dr Ryszard Stachura, dr Zygmunt Wcisło, dr Arkadiusz Klimczyk, dr Mikołaj Bernasowski – można w przybliżeniu zauważyć, że to prawie „książka telefoniczna”. Takie sytuacje rozbudowywania listy autorów mają obecnie coraz częściej miejsce, gdyż chodzi po prostu o to, aby „nabijać punkty”, które są preferowane przy wnioskach o nagrody, a jednocześnie czasem są ważne przy przedłużaniu zatrudnienia itp. daje się to zauważyć szczególnie w takiej sytuacji, gdy zakres badań w pracy jest mizerny, a lista autorów bardzo długa.

Zaznaczam, iż w zgłoszeniu przewodnim do Redakcji nie podano przed nazwiskami stopni i tytułów naukowych (co dla celów druku w ROŚ nie jest wymagane) i dlatego w grupie 8. ww. autorów znane mi były od bardzo wielu lat (gdy jeszcze były magistrami, a potem doktorami nt.) osoby prof. Stanisławy Sanak-Rydlewskiej i prof. AGH Barbary Tora.

Pani prof. AGH Barbary Tora była także kilkukrotnym recenzentem publikacji do naszego Rocznika oraz współautorką kilku innych nadesłanych publikacji (skład międzynarodowy tj. Czesi i Słowacy).

Pani prof. AGH Barbara Tora była także wielokrotnie gościem naszych dużych konferencji naukowych pt. „Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska”. Znamy się z obydwoma Paniami od około trzydziestu lat.

Odnosna publikacja wpłynęła do naszej Redakcji bardzo późno (dot. składu komputerowego Tomu 14 Rok 2012) i trudno było zmieścić się w czasie normalnej typowej procedury redakcyjnej (skierowanie do recenzji, poprawki autorów, powrót pracy do Redakcji, wprowadzenie w skład komputerowy itd., itd.).

Pani prof. AGH Barbara Tora zwróciła się do mnie telefonicznie, aby umieścić tę publikację jeszcze w roku 2012, gdyż Autorom ogromnie zależało na opublikowaniu tego artykułu.

Zwróciłem wówczas uwagę prof. AGH Barbarze Torze, będąc przekonany, iż występuje w imieniu wszystkich autorów, iż ogólnie nadesłana publikacja jest słaba merytorycznie, bowiem od strony teoretycznej nie wnosi żadnych nowych wartości. Natomiast od strony badawczej, a potem aplikacyjnej nie odnosi się zupełnie do moich wcześniejszych prac sprzed około 30 lat w tej samej problematyce i dokładnie w tej samej koncepcji wdrożeniowej. Zakres badań jest niewielki – jak to powyżej klasyfikując nadesłane do Redakcji prace omówiłem. Takie badania w większości od kilkudziesięciu lat jest w stanie przeprowadzić każde laboratorium funkcjonujące przy zakładzie przeróbki mechanicznej węgla naszych kopalń (dot. analizy sitowej oraz składu ziarnowego), natomiast każde uczelniane laboratorium analityczne – składu chemicznego. Informowałem wówczas prof. AGH Barbarę Torę, iż należy zapoznać się z tymi moimi pracami i mojego Zespołu, gdyż trudno traktować Ich publikację jako określone *novum* skoro to już było robione, a Ich publikacja napisana jest tak, że ten pomysł jest Ich oryginalnym pomysłem – a to przecież nieprawda.

Oznaczało to dla tych 8. Autorów konieczny niemały czas na przestudiowanie moich prac, potem ich streszczenie w swojej publikacji w części wstępnej, a to oznaczało, że w żadnym przypadku nie zmieszczą się czasowo w wydaniu Rocznika w 2012 roku. Zwróciłem też uwagę, że nawiązanie do moich artykułów podniesie wartość tej publikacji przynajmniej o ten aspekt, iż Autorzy orientują się w dotychczasowych pracach w tej problematyce – tym, bardziej, że wygłaszałem je osobiście także na konferencji w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

W tej sytuacji prof. AGH Barbara Tora zaproponowała, a więc uzgodniła ze mną, abym w części wstępnej Ich pracy streścił to co robiłem z moim Zespołem przed 30. laty, a tym samym wskazał na mitręgę wdrożeniową, która jest jakże typowa dla naszych polskich warunków i wynikająca wprost z naszych przywar. Właśnie w tej długiej rozmowie – w tej sytuacji przedstawiłem jak wyglądały te badania sprzed około 30 lat i na jakie opory natrafiałem. Zwróciłem uwagę, że tego typu dodatkowa informacja na pewno zwiększy zainteresowanie potencjalnego czytelnika (odbiorcy). Zaproponowałem równocześnie, iż prześlę prof. AGH Barbarze Torze kserokopie moich publikacji oraz sprawozdania z moich badań i Zespołu, aby je dla siebie skserowała, a potem zwróciła do mnie do Koszalina. Tak też się stało.

Dystrybucja Rocznika Ochrona Środowiska nie jest łatwa dla naszej Redakcji no i oczywiście kosztowna, dlatego wymaga czasu – chociaż na stronie redakcyjnej w Internecie ukazuje się stosunkowo szybko (około 2–3 miesiące po wydrukowaniu) i dlatego dopiero w maju 2013 roku został przekazany poprzez uczestnika konferencji z AGH Autorem publikacji ROŚ Tom 14 Rok 2012 do Krakowa.

Oczywiście w tej publikacji „Metoda utylizacji odpadów metalurgicznych” Tom 14 Rok 2012 s.772 do 789 wprowadziłem uzupełnienia tej pracy jako zarówno recenzent tej publikacji oraz także w pewnym zakresie Redaktor Naczelny ROŚ, ale co podkreślam cały czas w tym tekście w porozumieniu z Panią prof. AGH Barbarą Torą.

W tym miejscu zwracam się do czytelnika zainteresowanego tą problematyką, jak i szerzej tą sprawą, aby koniecznie zapoznał się z tą publikacją. „Metoda utylizacji odpadów metalurgicznych” w której punkt 2 „Badania prof. Tadeusza Piecucha nad możliwością wykorzystania pyłów pohutniczych metalurgii czarnej do budowy zawieszinowych cieczy ciężkich pod kątem zastosowania w przeróbce mechanicznej węgla” został przeze mnie wprowadzony. Proszę także czytelnika o zwrócenie uwagi na stosowne zwroty w tekście, powołujące się nie tylko na moje prace i Zespołu, lecz także na moje wypowiedzi.

Kiedy fizycznie ROŚ Tom 14 Rok 2012 dotarł do Krakowa – do Redakcji – do wszystkich członków Komitetu Redakcyjnego Rocznika wpłynęło następujące pismo, które na życzenie 8. Autorów tej publikacji drukuje w całości.

Kraków, 24 czerwca 2013 r.

Redakcja

oraz

Członkowie Komitetu Redakcyjnego Czasopisma

Rocznik Ochrony Środowiska

Wydawnictwo Środkowo-Pomorskie

Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska

ul. Kollątaja 1/1

75-44 Koszalin

W związku opublikowaniem w czasopiśmie Rocznik Ochrona Środowiska (123. T 14, s. 727–789) artykułu „Metoda utylizacji odpadów metalurgicznych” autorstwa: Andrzej Łędzki, Stanisława Sanak-Rydlewska, Barbara Tora, Maciej Maurkiewicz, Ryszard Stachura, Zygmunt Wcisło, Arkadiusz Klimczyk, Mikołaj Bernasowski, w wersji istotnie odmienionej od przekazanej Redakcji domagamy się zamieszczenia w najbliższym numerze Rocznika następującego sprostowania:

Autorzy artykułu „Metoda utylizacji odpadów metalurgicznych” opublikowanego w Roczniku Ochrony Środowiska – 2012, t. 14, s. 727–789 oświadczają, że znajdujący się w publikacji podrozdział pt. „Badania prof. Tadeusza Piecucha nad możliwością wykorzystania pyłów pohutniczych metalurgii czarnej do budowy zawieszinowych cieczy ciężkich pod kątem zastosowania w przeróbce mechanicznej węgla” (punkt 2, ok. 8 stron) nie jest naszego autorstwa. Został zamieszczony bez naszej zgody i wiedzy. Poza tym bez naszej zgody zostały wprowadzone zmiany w anglojęzycznej wersji abstraktu oraz dopisanie w spisie literatury pozycje literaturowe od 1 do 11. Treści podane w tym punkcie nie były umieszczone w pracy przesłanej do redakcji w celu opublikowania w Roczniku Ochrona Środowiska.

W związku z tym niżej podpisani autorzy nie ponoszą żadnej odpowiedzialności za treści i stwierdzenia zawarte w punkcie 2.

W przypadku nie spełnienia naszej prośby podejmiemy dalsze kroki prawne w tej sprawie.

Z wyrazami szacunku

Andrzej Łędzki

Stanisława Sanak-Rydlewska

AGH Barbara Tora

Maciej Mazurkiewicz

Ryszard Stachura

Zygmunt Wcisło

Arkadiusz Klimczyk

Mikołaj Bernasowski

W wyniku nadesłanego powyżej zacytowanego pisma zwróciłem się do Jego Autorów, aby w świetle powyżej przytoczonych faktów odstąpić od publikowania powyższego listu i zamknięcia tej sprawy na tym etapie.

Niestety, Autorzy pismem z dnia 04 września 2013 r. podtrzymali swoje stanowisko zamieszczenia ich pisma w tej sprawie w Roczniku Ochrona Środowiska co niniejszym czynię.

Pragnę nadmienić, że dopiero po otrzymaniu pisma, które wyżej w całości przedstawiłem w rozmowie telefonicznej z Panią prof. AGH Barbarą Torą dowiedziałem się, że obok Jej osoby i prof. Stanisławy Sanak-Rydlewskiej w tej 8. Autorów tej publikacji jest jeszcze 2. Profesorów, a mianowicie prof. Andrzej Łęcki oraz prof. Maciej Mazurkiewicz, którzy nie są specjalistami od przeróbki mechanicznej surowców mineralnych, a tu konkretnie wzbogacania węgla w zawiesinowej cieczy ciężkiej w tzw. separatorach i po prostu przypuszczałem, że są to młodszy pracownicy naukowcy podlegli i działający w Zespole Pań tj. prof. Stanisławy Sanak-Rydlewskiej oraz prof. AGH Barbary Tory. Moje zaskoczenie było ogromne i trudno było mi w to uwierzyć.

Wreszcie w zakończeniu zwracam uwagę zainteresowanym czytelnikom na zakres operacyjny 8.osobowego Zespołu Autorskiego w tym 4. Profesorów w odniesieniu do pozyskiwanych środków oraz patentów na coś, co było przeze mnie i mój Zespół przed około 30 laty w dużej mierze zrobione! Oczywiście, można tu dyskutować już bardzo szczegółowo i precyzyjnie o stopniu podobieństwa tych moich prac sprzed 30. laty i tych prac 8. osobowego Zespołu z AGH Kraków; udowodniać sobie wzajemnie różnice i podobieństwa, ale generalnie ja na takie możliwości wskazałem przed 30. laty, wystarczająco to rozpracowałem, a gdyby ktoś chciał dalej dążyć temat to można zapytać za jakie pieniądze powstały te moje i mojego Zespołu opracowania przed ponad 30. laty, a za jakie pieniądze Zespół 8. Autorów realizował swój Grant lub Granty w tej problematyce i czy efekty tych badań wniosły coś nowego realnie dla praktyki lub nauki.

Mimo wszystko, przepraszam i zapewniam ww. 8. Autorów, iż z mojej strony nie było w żadnym przypadku złej woli, ani też próby dokuczenia komukolwiek, a wręcz odwrotnie okazałem Wam życzliwość.

Ukazałem jedynie przy okazji na jakie kłopoty natrafia proste wdrożenie, gdy na wierzch wychodzą takie przywary jak zawiść i brak życzliwości, a w konsekwencji nazywając to bez zbędnej dyplomacji w pewnym stopniu sabotaż gospodarczy byłego ważnego i byłego funkcyjnego pracownika tegoż instytutu resortowego w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku.

Controversy – What to Publish and How to Publish in the Annual Set of the Environment Protection

Abstract

As a result of my initiative Middle Pomeranian Scientific Society of Environment Protection in Koszalin under auspices of the Polish Academy of Sciences was registered by Regional Court in Koszalin Civil Division on April 5th 1998. Generally the only goal of the Society was to publish a good journal in widely understood environmental issues. Of course, I assumed in advance, as the initiator of this project, it will be to published socially and on the basis of membership fees, but mainly using external grants obtained from various sources.

It is understandable that in such situation, without employees due to the economic and physical logistic capabilities, this journal can only be an annual publication, not a journal published with higher frequency.

Environmental protection engineering is a discipline (disciplines to be precise - separately protection and engineering) extremely capacious factually, the more so that talking about widely understood environmental protection we must not only take into account technique and technology associated with it, but also economics and marketing of the environment, law and education concerning the environment.

Taking into consideration above mentioned, we decided to issue *Rocznik Ochrona Środowiska ROS* (Annual Set of the Environment Protection) with such broad spectrum, but with a focus primarily on publishing papers concerning research on processes and research on full technologies of water treatment, domestic and industrial wastewater treatment, mechanical and physico-chemical, chemical, and in particular, thermal waste processing, exhaust after-treatment and thus protection of the atmosphere including odors. These are the works most creative and consequently having a chance to be applied. Of course, among foreground papers accepted for publication there are also sophisticated theoretical works describing phenomena, endearing these phenomena in mathematical physical formulas or mathematical analytical and empirical formulas and explaining the causal mechanisms identified process run.

In the second group of works accepted for publication there are papers in the field of nature protection against the effects of technological development of societies. Such papers, which are mainly prepared naturalists concern the assessment of, for example, water (in rivers, lakes, oceans), soil and plants – are therefore the diagnosis of the condition of state based on samples – when the team of authors has often high-end analytical equipment. It is therefore a diagnosis of the state – which, however, usually do not end up with treatment of environment proposition, but just complaining on the poor state of nature, comparing obtained results of the analytical tests with standards.

Finally, the third group of works that we accept for publication, still trying to keep the priorities and proportions, are papers concerning economics, marketing, law, and education on the environment, that is environmental education.

It is also obvious that, depending on the issues of the given publication in may be more or less specific, and therefore more scientific or more newspaper type and here arises the problem of so-called scientific and factual levels of submitted works.

Our journal *Rocznik Ochrona Środowiska ROS* (Annual Set of the Environment Protection) over the years of its publication was obtaining higher and higher rank both on Polish Ministry of Science and Higher Education list as well as lists of foreign institutions of the International Scientific Information.

With the entry of our journal onto the so-called Philadelphia list we have been "inundated" with incredible amount of publications of which large part is, just to be honest, hopelessly poor.

The first group of these hopeless works are publications that discuss the problem at the newspaper level (popularizing science) in which there are no errors or controversial entries – except that for science of these works contribute nothing and can be at most opening lecture of an excellent professor as the introduction for a conference.

The second group of poor works are submitted publications with research character, but scope of these studies of a given process may correspond to a student laboratory exercises of this the process included a single report.

The third group of submitted poor works are so-called descriptions of the state for example in the range of issues of protection of the earth's surface, often without geological studies and have a mode of warning the reader against negative effects of mining operations (in particular, so-called pits). To cover up the poor quality of such works, they contain most often terrain maps, images (often illegible) and diagrams, which often result from citing data from the Statistical Yearbooks.

The biggest problem for our editorial board, and most of all for me personally, as Chairman of the Board of our Middle Pomeranian Scientific Society of Environment Protection and the Scientific Editor is the fact that the authors and mainly co-authors of those poor (mostly rejected) submitted publications are, unfortunately, great and significant names in a given branch.

As Editor-in-Chief of ROS I am leveraged from one side to accept a manuscript for publication, while on the other hand, I do not act in a vacuum and in isolation from the whole system of science promotion, through different types of connections, informal pacts so-called social of different kinds of interest groups, careers groups when, however, the position of people or team largely depends on who, where and in which committees they sit and what produces they give – here, for example, about me – prof. Tadeusz Piecuch, about my team of my co-workers at the University and finally, about the ROS, which I created with a group of amicable professors, of which I am the Publisher and the Editor-in-Chief.

I know, and I am aware of the fact that publications that were accepted for publication, and therefore were published in our ROS also present a different scientific level, but it is very difficult to assess from which level the work is already good, very good and maybe even outstanding, and how far is good publication from hardly sufficient, and this sufficient from hopeless. The notes are not 0 - 1 (black or white) and I am well aware that some papers published in ROS may be differently assessed and cause different different feelings, and sometimes even reader's sense of injustice, whose work was rejected by us.

If it is the case – I apologise for that all those people and ask them to believe that from my side and the entire Editorial Board there are no bad intentions, but on the contrary, good works are important for us.

Therefore moving within the above mentioned structures and pacts which may be called a “china shop” is fiendishly difficult, when for example from one side you do not want to offend anyone, and multiply enemies, and at the same time you want to keep at least at a decent level fairness of assessment, objectivity towards submitted often poor works which often are supported by significant and influential names.

Taking into account given above clarifications and problems that I have to solve every day I present here an example of such my drudgery as a Editor in Chief of ROS – and therefore the example of problems that I will encounter during procedure of publication, as a particularly difficult example.

Addresses of Editorial Committee members

Section's Editors

Chairman,

Professor Tadeusz Piecuch,

Head of the Department of Water-Sludge

Technology and Waste Utilization,

Koszalin University of Technology,

Śniadeckich 2,

75-453 Koszalin

Tel. +48943478525,

mobile +48609800439

Editor-in-Chief,

Water-Sludge Technology

and Waste Utilization

Vice-Chairman,

Professor Wojciech Piotrowski,

Head of Department of Biological Agriculture

Fundamentals, Koszalin University of Technology,

Raławicka 15-17,

75-620 Koszalin

Tel. +48943478301

Associate Editor,

Ecological Agriculture

Vice-Chairman,

Professor Aleksander Szkarowski

St. Petersburg State Polytechnical University

29 Polytechnicheskaya st.,

St. Petersburg 195251, Russia

Head of Department of Networks and Sanitary

Installations Koszalin University of Technology,

Śniadeckich 2,

75-453 Koszalin

Tel. +48943478588

Associate Editor,

Power Industry, Networks

and Installations

Professor Włodzimierz Deluga

Head of Department of Marketing and Service,

Koszalin University of Technology,

Kwiatkowskiego 6E,

75-620 Koszalin

Tel. +48943439149

Associate Editor,

Economics of

Environment Protection

Professor Józef Domagała

Head of Department of General Zoology,
University of Szczecin,
Felczaka 3C,
71-412 Szczecin
Tel. +48914441616

Associate Editor,
Nature Reserves,
Protection
of Life and Health
of Animals

PhD, Eng Tomasz Dąbrowski

Department of Water-Sludge Technology
and Waste Utilization,
Koszalin University of Technology,
Śniadeckich 2,
75-453 Koszalin
Tel. +48943486712

Associate Editor,
International Co-operation

Professor Jan Hehlmann

Department of Chemical Engineering
and Process Design,
Silesian University of Technology,
M. Strzody 7,
44-101 Gliwice
Tel. +48322313050

Associate Editor,
Chemical Engineering
and Equipment

Professor Renata Krzyżyńska

Vice Head of Institute of Air Conditioning
and District Heating,
Wrocław University of Technology,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław
Tel. +48713203743

Associate Editor,
Air Protection, Gas
Neutralization
and De-Dusting

Professor Hanna Obarska-Pempkowiak

Head of Department of Water and Sewage
Technology,
Gdańsk University of Technology,
Narutowicza 11/12,
80-233 Gdańsk
Tel. +48583472319

Associate Editor,
Biotechnology

Professor Janusz Pempkowiak,
Corresponding Member of PAS
Head of Institute of Oceanology
Polish Academy of Sciences,
Powstańców Warszawy 55,
81-712 Sopot
Tel. +48585517281

Associate Editor,
Sea, Lake and River
Chemistry and
Biochemistry

Professor Czesława Rosik-Dulewska
Head of Department of Land Protection
University of Opole
Oleska 22,
45-052 Opole
Tel. +48774016020

Associate Editor,
Land Surface Protection

Professor Kazimierz Szymański
Vice Rector for Students' Affairs,
Koszalin University of Technology,
Head of Division of Waste Management
Śniadeckich 2,
75-453 Koszalin
Tel. +48943478570

Associate Editor,
Chemistry

Technical Editors

PhD, Eng Janusz Dąbrowski, PhD, Eng Tomasz Dąbrowski
Division of Water-Sludge Technology and Waste Utilization,
Koszalin University of Technology,
ul. Śniadeckich 2,
75-453 Koszalin
Tel. +48 94 3486712

Adresy kontaktowe członków Komitetu Redakcyjnego

Redaktorzy Działowi

Przewodniczący

prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch

Kierownik Katedry Techniki Wodno-Mułowej

i Utylizacji Odpadów Politechniki

Koszalińskiej,

ul. Śniadeckich 2,

75-453 Koszalin

tel. służbowy +943478525,

tel. kom. 609800439

Redaktor działu – technika
wodno-ściekowa i utylizacja
odpadów

Z-ca Przewodniczącego

prof. dr hab. inż. Wojciech Piotrowski

Kierownik Katedry Biologicznych Podstaw

Rolnictwa Politechniki Koszalińskiej,

ul. Raławicka 15-17,

75-620 Koszalin

tel. służbowy +943478301

Redaktor działu – rolnictwo
ekologiczne

Z-ca Przewodniczącego

prof. dr hab. inż. Aleksander Szkarowski

St. Petersburg State Polytechnical University

29 Polytechnicheskaya st.,

St. Petersburg 195251, Russia

Kierownik Katedry Sieci i Instalacji

Sanitarnych Politechniki Koszalińskiej,

ul. Śniadeckich 2,

75-453 Koszalin

tel. służbowy +943478588

Redaktor działu – energetyka,
sieci i instalacje

Prof. dr hab. Włodzimierz Deluga

Kierownik Zakładu Marketingu i Usług

Politechniki Koszalińskiej,

ul. Kwiatkowskiego 6e,

75-343 Koszalin

tel. służbowy +943439149

Redaktor działu – ekonomika
ochrony środowiska

Prof. dr hab. Józef Domagała
Kierownik Katedry Zoologii Ogólnej
Uniwersytetu Szczecińskiego,
ul. Felczaka 3C,
71-412 Szczecin
tel. służbowy +914441616

Redaktor działu – rezerwy
przyrody – ochrona życia
i zdrowia zwierząt

dr inż. Tomasz Dąbrowski
Katedra Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji
Odpadów Politechniki Koszalińskiej,
ul. Śniadeckich 2,
75-453 Koszalin
tel. służbowy +943486712

Redaktor działu – współpraca
z zagranicą

Prof. dr hab. inż. Jan Hehlmann
Katedra Inżynierii Chemicznej
i Projektowania Procesowego
Politechniki Śląskiej,
ul. M. Strzody 7,
44-100 Gliwice
tel. służbowy +322313050

Redaktor działu – inżynieria
i aparatura chemiczna

Prof. dr hab. inż. Renata Krzyżyńska
Z-ca Dyrektora Instytutu Klimatyzacji
i Ogrzewnictwa Politechniki Wrocławskiej,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław
tel. służbowy +713203743

Redaktor działu – ochrona
powietrza, neutralizacja
i odpylanie gazów

Prof. dr hab. inż. Hanna Obarska-Pempkowiak
Kierownik Katedry Technologii Wody
i Ścieków Politechniki Gdańskiej,
ul. Narutowicza 11/12,
80-233 Gdańsk
tel. służbowy +583472319

Redaktor działu –
biotechnologia

Prof. dr hab. Janusz Pempkowiak

Członek korespondent PAN
Dyrektor Instytutu Oceanologii PAN,
ul. Powstańców Warszawy 55,
81-712 Sopot
tel. służbowy +585517281

Redaktor działu – chemia
i biochemia morza, jezior
i rzek

Prof. dr hab. inż. Czesława Rosik-Dulewska

Kierownik Samodzielnej Katedry Ochrony
Powierzchni Ziemi
Uniwersytetu Opolskiego
ul. Oleska 22,
45-052 Opole
tel. służbowy +774016020

Redaktor działu – ochrona
powierzchni ziemi

Prof. dr hab. Kazimierz Szymański

Prorektor ds. Studenckich
Politechniki Koszalińskiej
Kierownik Katedry Gospodarki Odpadami
ul. Śniadeckich 2,
75-453 Koszalin
tel. służbowy +943478570

Redaktor działu – chemia

Redaktorzy techniczni

dr inż. Janusz Dąbrowski, dr inż. Tomasz Dąbrowski

Katedra Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów
Politechniki Koszalińskiej,
ul. Śniadeckich 2,
75-453 Koszalin
tel. służbowy +943486712

The list of Institutions – Libraries where this publication has been forwarded

Thomson Reuters
500 Spring Garden Street, 4th Floor, Pa 19130, Philadelphia, USA

St. Petersburg State University of Architecture
and Civil Engineering
2-nd Krasnoarmeiskaia St. 4, 190005 St. Petersburg, Russia

Universitaetsbibliothek Hannover und
Technische Informationsbibliothek (UB/TIB)
East-European Department/Exchange
Welfengarten 1B
30167 Hannover

Polish National Library
Al. Niepodległości 213, 02-086 Warszawa

Library of Institute of Environmental Engineering
of the Polish Academy of Sciences
M. Curie Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze

Library of Białystok University of Technology
Zwierzyniecka 16, 15-333 Białystok

Library of Czestochowa University of Technology
Aleja Armii Krajowej 36, 42-200 Częstochowa

Library of Gdańsk University of Technology
G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

Library of Koszalin University of Technology
Raławicka 15/17, 75-620 Koszalin

Library of Cracow University of Technology
Warszawska 24, 31-155 Kraków

Library of Lublin University of Technology
Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin

Library of Łódź University of Technology
Wólczańska 223, 90-924 Łódź

Library of Poznan University of Technology
Piotrowo 2, 61-139 Poznań

Library of Szczecin University
Mickiewicza 16, 70-384 Szczecin

Library of West Pomeranian University of Technology
Ku Słońcu 140, 71-073 Szczecin

Library of Silesian University of Technology in Gliwice
Kaszubska 23, 44-100 Gliwice

Library of Silesian University of Technology branch in Katowice
Kraśińskiego 8, 40-019 Katowice

Library of Warsaw University of Technology
Pl. Politechniki 1, 00-661 Warszawa

Library of Wrocław University of Technology
Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Wykaz Instytucji – Bibliotek, do których zawsze przekazywano wydawnictwo

- Thomson Reuters
500 Spring Garden Street, 4th Floor, Pa 19130, Philadelphia, USA
- St. Petersburg State University of Architecture
and Civil Engineering
2-nd Krasnoarmejskaia St. 4, 190005 St. Petersburg, Russia
- Universitaetsbibliothek Hannover und
Technische Informationsbibliothek (UB/TIB)
East-European Department/Exchange
Welfengarten 1B
30167 Hannover
- Biblioteka Narodowa
Al. Niepodległości 213, 02-086 Warszawa
- Biblioteka Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk
ul. M. Curie Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze
- Biblioteka Politechniki Białostockiej
ul. Zwierzyniecka 16, 15-333 Białystok
- Biblioteka Politechniki Częstochowskiej
Aleja Armii Krajowej 36, 42-200 Częstochowa
- Biblioteka Politechniki Gdańskiej
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk
- Biblioteka Politechniki Koszalińskiej
ul. Raclawicka 15/17, 75-620 Koszalin
- Biblioteka Politechniki Krakowskiej
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
- Biblioteka Politechniki Lubelskiej
ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin
- Biblioteka Politechniki Łódzkiej
ul. Wólczańska 223, 90-924 Łódź
- Biblioteka Politechniki Poznańskiej
ul. Piotrowo 2, 61-139 Poznań
- Biblioteka Uniwersytetu Szczecińskiego
ul. Mickiewicza 16, 70-384 Szczecin
- Biblioteka Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego
ul. Ku Słońcu 140, 71-073 Szczecin
- Biblioteka Politechniki Śląskiej w Gliwicach
ul. Kaszubska 23, 44-100 Gliwice
- Biblioteka Politechniki Śląskiej filia w Katowicach
ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice
- Biblioteka Politechniki Warszawskiej
Pl. Politechniki 1, 00-661 Warszawa
- Biblioteka Politechniki Wrocławskiej
Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław